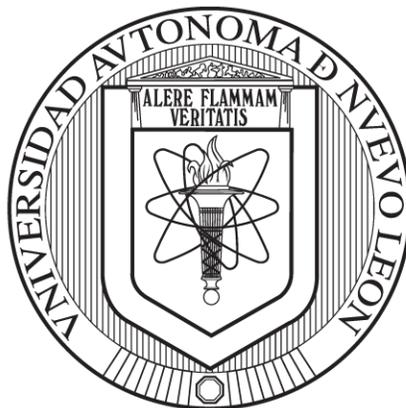


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**“SÍNTESIS POR MICROONDAS DE NUEVOS MATERIALES
LUMINISCENTES DE BORO DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF
PARA LA POTENCIAL FABRICACIÓN DE UN DISPOSITIVO
ELECTROLUMINISCENTE”**

POR

ARELI ABIGAIL MOLINA PAREDES

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA
DE LOS MATERIALES**

DICIEMBRE, 2015

RESUMEN

Areli Abigail Molina Paredes

Fecha de graduación: Diciembre 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Síntesis por microondas de nuevos materiales luminiscentes de boro derivados de bases de Schiff para la potencial fabricación de un dispositivo electroluminiscente.

Número de páginas: 108

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Área de estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método de estudio: La síntesis de compuestos orgánicos derivados de bases de Schiff, es hoy en día un método importante de síntesis, debido a su relación con la química verde, gracias a la obtención de sub-productos amigables al medio ambiente como lo es el agua, así como la reacción por multicomponentes en microondas. Por lo cual estamos interesados en la obtención de compuestos de boro luminiscentes derivados de bases de Schiff como posible aplicación en dispositivos electroluminiscentes.

Conclusiones y contribuciones: Se realizó la síntesis de cinco nuevos compuestos de boro; por método de microondas y tradicional. Los cuales algunos de estos compuestos presentaron propiedades peculiares y muy interesantes; como fue el observar el fenómeno de la termoluminiscencia al ser sometidos a un cambio de temperatura menor a 75°C. La termoluminiscencia se pudo analizar mediante técnicas fotofísicas para observar sus cambios en el rendimiento cuántico a temperatura ambiente a -25°C en donde se comprobó el aumento de dicho rendimiento a una temperatura menor. Así mismo se obtuvo el análisis de rayos X de monocristal para algunos de los compuestos de boro, en el cual se comprobó la estructura de los compuestos, presentando al boro tetracoordinado; además de la presencia de un enlace de coordinación N→B.

FIRMA DEL ASESOR:

Dra. Blanca M. Muñoz Flores

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Materiales III, en el área de posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección de la Dra. Blanca M. Muñoz Flores.

Este proyecto fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) 304610 y fue complementado con una estancia corta con la colaboración de la Dra. Ivana Moggio con el proyecto de infraestructura CONACyT convocatoria INFR-2014-02, número 229761.

DIVULGACIÓN DEL PROYECTO Y ESTANCIA REALIZADA

El estudio realizado en esta tesis fue presentado en un congreso Internacional y uno más en un congreso Nacional:

Areli Abigail Molina Paredes, Blanca M. Muñoz Flores, Víctor M. Jiménez Pérez, Rosa Santillán, Ivana Moggio, Eduardo Arias, Noemí Waksman, Rosalba Ramírez. Thermoluminescent Boron Compounds: Synthesis, Characterization and Photophysical Properties. 249th American Chemical National Meeting, Denver, CO, USA, realizada a cabo del **22-26 de marzo de 2015**.

Areli Abigail Molina Paredes. Compuestos Luminiscentes de Boro: Síntesis, Caracterización y Propiedades Fotofísicas. III Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde, realizada a cabo del **22-24 de abril de 2015**.

Congreso en colaboración:

Areli Abigail Molina Paredes, Blanca M. Muñoz Flores, Ma. Concepción García, Víctor M. Jiménez Pérez, Rodrigo Chan Navarro, Arturo Chávez Reyes, Rosa L. Santillán Baca. Fluorescent Organotin Compounds Derived of Schiff Bases: Synthesis, Photophysical Characterization, and Fluorescent Bioimaging. XXIV International Materials Research Congress, Cancún, México, realizada los días **16-20 de agosto de 2015**.

Se realizó una estancia corta:

19 de mayo – 10 de julio 2015 en el laboratorio de Materiales Avanzados del Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) Saltillo, Coahuila. Bajo la dirección de la Dra. Ivana Moggio.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por haberme guiado y apoyado en cada decisión y proyecto durante mi vida profesional y personal.

Agradezco a la Dra. Blanca M. Muñoz Flores directora de tesis, por la oportunidad de formar parte de grupo de investigación, por su apoyo, y el tiempo brindado.

Así mismo al Dr. Víctor M. Jiménez Pérez por transmitirme sus conocimientos y experiencias para aprender de la ciencia, por su apoyo y entusiasmo para seguir a delante y seguir superándome profesionalmente.

De igual manera agradezco a la Dra. Ivanna Moggio y al Dr. Eduardo Arias por el tiempo brindado durante mi estancia en el Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA).

Gracias al Comité de Tesis, Dra. Perla Elizondo Martínez, M. C. Nancy Pérez Rodríguez y a la Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada por su tiempo otorgado, por sus correcciones, sugerencias y por el interés para la revisión de este trabajo.

A mis amigos y compañeros de laboratorio de materiales III por las experiencias vividas y por el apoyo brindado.

A mi FAMILIA y a Jesús, mi futuro esposo, por su apoyo y cariño incondicional para poder lograr una meta más.

DEDICATORIA

Dedico de manera especial a mis padres Araceli Paredes y Francisco Molina por su apoyo, sacrificios, paciencia y amor en todos estos años de estudio. Gracias a ellos he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy.

A mis abuelitos por su cariño, apoyo y motivación para poder superarme personal y profesionalmente.

A Jesús, mi amigo y futuro esposo, por el tiempo y apoyo brindado.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	2
2. ANTECEDENTES.....	11
2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE BORO	13
2.1.1. <i>Compuestos con anillos de cinco miembros: Tipo N,N</i>	13
2.1.2. <i>Compuestos con anillos de seis miembros: Tipo N,N</i>	15
2.1.3. <i>Compuestos con anillos de cinco miembros: Tipo N,O</i>	19
2.1.4. <i>Compuestos con anillos de seis miembros: Tipo N,O</i>	23
2.2. FLUORESCENCIA EN SOLUCIÓN	25
2.3. DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES	27
2.4. OTRAS APLICACIONES.....	28
2.5. SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE BORO POR MICROONDAS	30
2.6. GRUPO DE INVESTIGACIÓN	31
3.1. HIPÓTESIS	35
3.2. OBJETIVO GENERAL.....	36
3.2.1. <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	36
4. METODOLOGÍA GENERAL	38
4.1. MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS PARA LOS COMPUESTOS DE BORO	39
4.2. SÍNTESIS GENERAL.....	42
4.2.1. <i>Síntesis del ácido difenilborónico</i>	44
4.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	46
4.3.1. <i>Síntesis de compuestos de boro</i>	46
4.4. DISPOSICIÓN DE RESIDUOS	51
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	53
5.1. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA.....	53
5.1.1. <i>Caracterización de los compuestos de boro por Resonancia Magnética Nuclear</i>	53
5.1.2. <i>Espectroscopia de IR</i>	57

5.2. CARACTERIZACIÓN DE ESPECTROMETRÍA	59
5.2.1. <i>Espectrometría de masas de alta resolución</i>	59
5.3. ANÁLISIS DE LOS DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL	62
5.4. PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE LOS COMPUESTOS DE BORO	69
5.5. RENDIMIENTO CUÁNTICO.....	72
5.6. PROPIEDADES ÓPTICAS A TEMPERATURA BAJA	74
5.7. APLICACIÓN	77
6. CONCLUSIONES.....	82
7. SECCIÓN EXPERIMENTAL DETALLADA.....	85
7.1 SÍNTESIS DEL COMPUESTO DE BORO.....	86
7.1.1. <i>Síntesis del compuesto de boro 1</i>	86
7.1.2. <i>Síntesis del compuesto de boro 2</i>	87
7.1.3. <i>Síntesis del compuesto de boro 3</i>	88
7.1.4. <i>Síntesis del compuesto de boro 4</i>	89
7.1.5. <i>Síntesis del compuesto de boro 5</i>	90
8. REFERENCIAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Compuestos de boro tetracoordinados 1-3.	XIV
Figura 2. Compuestos de boro tetracoordinados 4 y 5.....	XV
Figura 3. Ligantes bidentados L4 y L5.	XV
Figura 4. Físico Alemán Eilhard Wiedemann.....	2
Figura 5. Diagrama de Jablonski.....	3
Figura 6. Típica configuración del OLED. ¹¹	5
Figura 7. Configuración de celda electroluminiscente del primer OLED. ¹²	5
Figura 8. Comparación de la síntesis por microondas vs tradicional.	6
Figura 9. Diagrama de reacción por multicomponentes.	7
Figura 10. Compuestos de boro derivados de bases de Schiff.....	8
Figura 11. Configuración de ligantes para los compuestos de boro.	12
Figura 12. Modelo de quelato N,N.	12
Figura 13. Modelo de quelato N,O	12
Figura 14. Compuestos de boro sintetizados por Hohaun <i>et al.</i>	13
Figura 15. Compuestos de boro con anillo de cinco miembros.	14
Figura 16. Preparación de compuestos de boro.	17
Figura 17. Síntesis de compuestos de boro aplicados a un OLED.	27
Figura 18. Compuestos de boro termocrómico.	28
Figura 19. Compuestos derivados de bases de Schiff.....	29
Figura 20. Compuesto de boro y la desviación del átomo de boro fuera del plano del ligante.....	32
Figura 21. Compuestos de boro derivados de bases de Schiff.....	32
Figura 22. 2-aminoetil difenilborinato en solución con MeOH.....	44
Figura 23. Solución “lechosa”.	44

Figura 24. Extracción del Ph ₂ BOH.....	45
Figura 25. Espectro de RMN de ¹ H en CDCl ₃ para el compuesto 2.....	54
Figura 26. Espectro de RMN de ¹³ C en CDCl ₃ para el compuesto 2.....	55
Figura 27. Espectro de RMN de ¹¹ B en CDCl ₃ para el compuesto 2.....	56
Figura 28. Espectro de IR para el compuesto 2 en un ATR (FT-IR).....	58
Figura 29. Fragmentación del compuesto 2.	61
Figura 30. Estructura de rayos X de monocristal del compuesto 1.....	62
Figura 31. Estructura de rayos X de monocristal del compuesto 2.....	63
Figura 32. Interacciones intermoleculares para el compuesto 1.	63
Figura 33. Planos de la moléculas 1 y 2.....	64
Figura 34. Longitudes de enlaces de la molécula 1.	65
Figura 35. Longitudes de enlaces de la molécula 2.	66
Figura 36. Espectros de absorción UV-Vis.....	70
Figura 37. Espectros de fluorescencia.....	71
Figura 38. Curvas de decaimiento de fluorescencia.	71
Figura 39. Compuestos de boro a diferente temperatura.	73
Figura 40. Espectros de fluorescencia del compuesto 1 a temperatura ambiente y a -25°C.	74
Figura 41. Posibles confórmeros del compuesto de boro 3.	76
Figura 42. Spin coater WS-400Mz-6NPP.....	77

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis de compuestos de boro por el procedimiento de Fischer.....	14
Esquema 2. Síntesis de compuesto de boro para la fabricación de dispositivos.....	15
Esquema 3. Síntesis de compuestos de boro de seis miembros.	15
Esquema 4. Preparación de compuestos de boro.	16
Esquema 5. Ruta de síntesis de ligantes y compuestos de boro.....	18
Esquema 6. Síntesis de ligantes bidentados y compuestos de boro.	19
Esquema 7. Síntesis de ligantes bidentados y compuestos de boro con ácido difenilborónico en acetato de etilo.	20
Esquema 8. Síntesis del compuesto y copolímero de boro.	21
Esquema 9. Síntesis de compuesto y polímero de boro.....	21
Esquema 10. Síntesis de polímeros de boro luminiscentes descrito por Chujo <i>et al.</i> ^[36]	22
Esquema 11. Síntesis de compuestos de boro tipo N,O.....	23
Esquema 12. Síntesis de compuestos diboro tipo N,O.	24
Esquema 13. Síntesis de compuestos de boro.....	26
Esquema 14. Compuestos de boro por síntesis de microondas.	30
Esquema 15. Síntesis de los ligantes y compuestos de boro. ^[44]	31
Esquema 16. Mecanismo de reacción para la formación del enlace imínico.	39
Esquema 17. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto de boro.	40
Esquema 18. Mecanismo de reacción para la formación de ligante L4 – L5.	40
Esquema 19. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto de boro.	41
Esquema 20. Ruta de síntesis de los compuestos de boro por método microondas.	42
Esquema 21. Ruta de síntesis de los compuestos de boro por método tradicional.	43
Esquema 22. Síntesis de compuesto de boro 1.	46
Esquema 23. Síntesis de compuesto de boro 2.	47

Esquema 24. Síntesis de compuesto de boro 3.	48
Esquema 25. Síntesis de ligante L4.	49
Esquema 26. Síntesis de ligante L5.	49
Esquema 27. Síntesis de compuesto de boro 4 y 5.	50
Esquema 28. Fragmentación de los compuestos 1-3.	60
Esquema 29. Fragmentación del compuesto 4.	60
Esquema 30. Compuestos derivados de curaminas y la presencia de un ion metálico Mg (II).	72

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rendimiento cuántico de compuestos de boro en solución y en estado sólido.	26
Tabla 2. Lista de Equipos y su ubicación.	38
Tabla 3. Disposición de residuos generados.	51
Tabla 4. Desplazamientos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B (ppm) de los compuestos 1-3.	53
Tabla 5. Datos de infrarrojo en cm^{-1} para los compuestos de boro.	57
Tabla 6. Datos de infrarrojo en cm^{-1} para los compuestos de boro.	59
Tabla 7. Datos cristalinos y paramétricos de colección del compuesto 1 y 2.	67
Tabla 8. Datos de las propiedades fotofísicas de los compuestos de boro.	70
Tabla 9. Rendimiento cuántico de los compuestos de boro a baja temperatura.	75

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Abreviatura	Significado	Abreviatura	Significado
O-Me	Oxígeno- Metilo	°C	Grados Celcius
mL	Mililitros	ppm	Partes por millón
H	Horas	min	Minutos
Ph	Fenilos	Φ	Rendimiento Cuántico
m/z	Relación masa-carga	Δ	Diferencia
IR	Infrarrojo	λ	Longitud de onda
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	F	Área
CDCl ₃	Tricolometano deuterado	Ar	Aromático
K	Kelvin	MW	Microondas
Ems.	Emisión	MeOH	Metanol
Abs.	Absorción	UV-Vis	Ultravioleta visible
Ph ₂ BOH	Ácido difenilborónico	cm	Centímetros
rpm	Revoluciones por minuto	HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
MRC	Reacción por multicomponentes	Å	Angstrom

ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

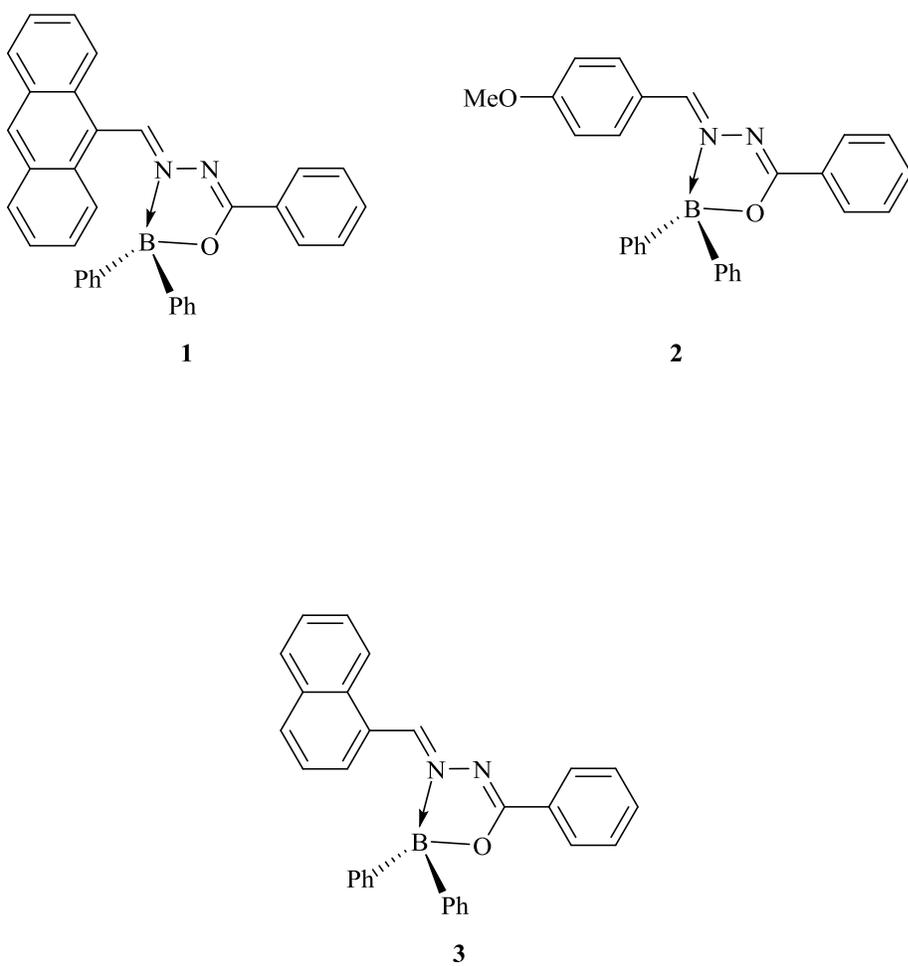
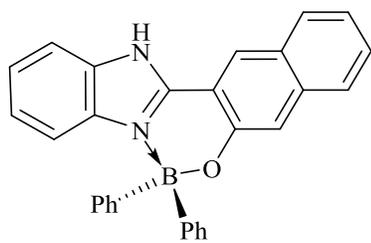
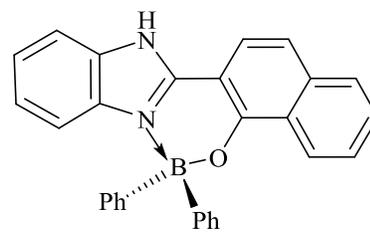


Figura 1. Compuestos de boro tetracoordinados **1-3**.

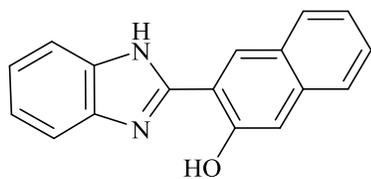


4

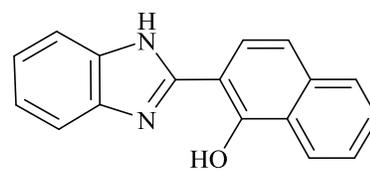


5

Figura 2. Compuestos de boro tetracoordinados **4** y **5**.



L4



L5

Figura 3. Ligantes bidentados **L4** y **L5**.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La luminiscencia, viene de origen latín (lumen = luz), el primero en introducir este término fue por el físico e historiador alemán Eilhard Wiedemann en 1888 (Figura 4). El cual es el proceso de emisión de luz cuyo origen no radica en las altas temperaturas en comparación con la incandescencia, ya que es una forma de “luz fría” en la que la emisión de radiación es provocada en condiciones de temperatura ambiente o baja.¹ El fenómeno consiste en que el material absorbe energía lo que le permite pasar de un estado basal a un estado excitado generando con ello la emisión de radiación.



Figura 4. Físico Alemán Eilhard Wiedemann

Para poder apreciar un poco más el fenómeno de la luminiscencia, lo podemos encontrar ilustrado en el Diagrama de Jablonski nombrado así en honor al físico polaco Aleksander Jabłonski, quien es considerado como el padre de la espectroscopia de fluorescencia, el cual es un diagrama que ilustra los estados electrónicos de una molécula y las transiciones que se pueden producir entre esos estados (Figura 5). Este proceso se produce entre la absorción y la emisión de luz. Existe una variedad de formas para ilustrar diversos procesos moleculares que pueden ocurrir en estados excitados.^{2, 3}

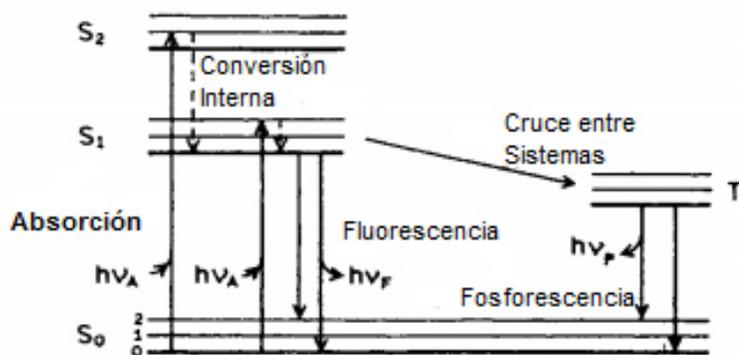


Figura 5. Diagrama de Jablonski.

Un típico diagrama de Jablonski muestra el proceso de emisión de luz por moléculas que son excitadas con una radiación. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones. Una de las características más atractivas de los métodos de fluorescencia es su sensibilidad, la cual es, con frecuencia de uno a tres órdenes de magnitud mayor que la de la espectroscopia de absorción. Normalmente el tiempo de vida media de una especie excitada es breve porque hay diversas formas en las cuales un átomo o una molécula excitada liberan su exceso de energía y se relajan a su estado fundamental. Dos de los mecanismos de relajación más importantes son la relajación o desactivación no radiante (incluye la relajación vibracional y conversión interna) y la relajación fluorescente. En el diagrama se ilustra los diferentes procesos de desactivación de los estados excitados.

La relajación vibracional, tiene lugar durante las colisiones entre moléculas excitadas y las moléculas del disolvente. Durante estas colisiones el exceso de energía vibracional se transfiere a las moléculas del disolvente en una serie de etapas como se indica en la Figura 5. La ganancia de energía vibracional del disolvente se refleja en un ligero incremento de la temperatura del medio. La relajación vibracional es un proceso tan eficiente que el tiempo de vida promedio de un estado vibracional excitado es de 10-15 segundos aproximadamente.

La fluorescencia, es un proceso radiativo de relajación que en la Figura 5 se ilustra con flechas sólidas. Se puede observar que las bandas de emisión son producidas cuando las moléculas excitadas electrónicamente se relajan a cualquiera de los estados vibracionales del estado electrónico fundamental.

La conversión interna, es un proceso no radiativo de relajación que ocurre, a través del disolvente, entre niveles excitado y basal. Este tipo de relajamiento también puede ocurrir entre el nivel vibracional inferior de un estado electrónico excitado y el nivel vibracional superior de otro estado electrónico excitado.

Así mismo existen diferentes tipos de luminiscencia, los cuales se clasifican conforme al modo de excitación.⁴ Existe la fluorescencia, fosforescencia, quimioluminiscencia, fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, radioluminiscencia, termoluminiscencia, triboluminiscencia, electroluminiscencia, etc. La termoluminiscencia es un fenómeno de la luminiscencia que se puede observar cuando un sólido se estimula térmicamente.⁵ Por otra parte la electroluminiscencia es un fenómeno óptico y eléctrico de un material que emite luz en respuesta de una corriente eléctrica que fluye a través de él, o a causa de una fuerza de un campo eléctrico. Los dispositivos electroluminiscentes se fabrican a partir de materiales inorgánicos u orgánicos. Estos dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED por sus siglas en inglés; *organic light emitting diode*)^{6,7} presentan grandes ventajas frente a los inorgánicos como: flexibilidad, tiempos de vida más largos, mejor brillo y contraste, ya que los píxeles de un OLED emiten luz directamente. Además de presentar un ahorro de energía respecto a un diodo emisor de luz (*LED light emitting diode*). Existen otros tipos de compuestos para OLED, unos pueden ser con iridio,⁸ platino⁹ y aluminio.¹⁰

La configuración del OLED tiene una estructura en forma de sándwich, como se muestra en la Figura 6, donde los electrones son inyectados desde un cátodo (usualmente un metal con una función de trabajo bajo como el Mg, Al, Ca) y transportados en la capa de transporte de electrones ETL, (*electron transport layer*), al mismo tiempo los huecos se inyectan desde un ánodo (por lo general es una capa

trasparente la cual es una mezcla de óxidos de titanio e indio ITO, (*indium tin oxide*) y transportadas en la capa de transporte de huecos HTL, (*hole transport layer*) bajo un campo eléctrico aplicado.¹¹

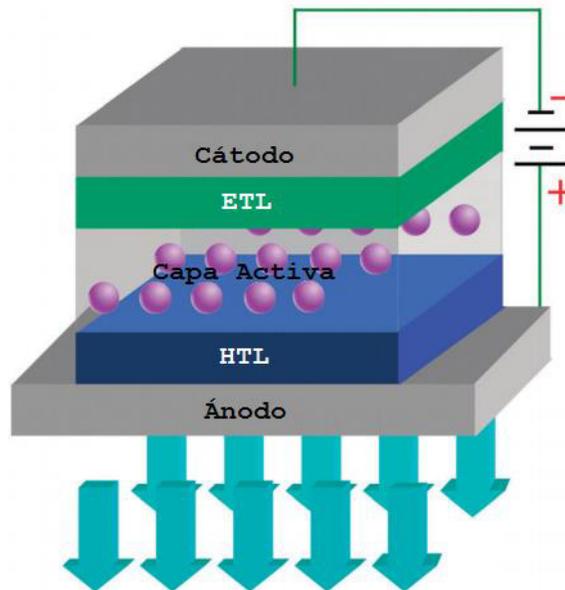


Figura 6. Típica configuración del OLED.¹¹

El primer material fabricado para ser utilizado en un OLED fue de aluminio, el cual fue reportado por Tang y Van Slyke en 1987.¹² Demostrando que los materiales orgánicos tiene alternativas viables para aplicaciones optoelectrónicas como son en las pantallas.¹³ La configuración de la celda electroluminiscente se puede observar en la Figura 7.

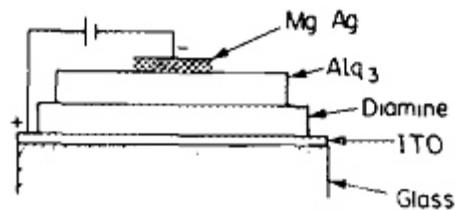


Figura 7. Configuración de celda electroluminiscente del primer OLED.¹²

De igual manera hay un interés considerable en la síntesis y caracterización de compuestos de organoboro debido a sus aplicaciones interesantes como agentes antibacterianos.¹⁴ Por otra parte, también muestran una amplia gama de aplicaciones en síntesis orgánica, como materiales con fluorescencia,¹⁵ electro-óptica y propiedades ópticas no lineales,¹⁶ entre otras.

Es importante mencionar que la síntesis de algunos de los compuestos de boro para esta tesis se realizó por multicomponentes en microondas, ya que es un método con varias ventajas a comparación del método tradicional. Las ventajas al realizar la síntesis en microondas son: menos tiempo de reacción, el uso de menos disolvente, siendo este uno de los doce principios de la química verde; ya que se reduce el uso de sustancias auxiliares como son los solventes (Figura 8). Así mismo realizando métodos de síntesis que tienen una alta economía atómica, es decir que el método de síntesis incorpore al máximo sus materiales en el producto final, y se vea minimizada la formación de subproductos, el cual de igual manera es un principio de la química verde en donde se obtiene la eficiencia de una reacción.

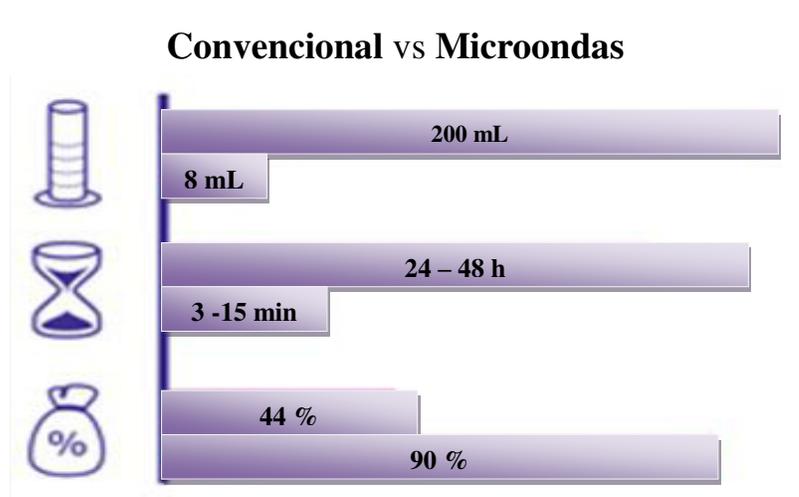


Figura 8. Comparación de la síntesis por microondas vs tradicional.

Las reacciones por multicomponentes MRC; (*Multi-component reactions*) se han convertido en una herramienta eficaz y poderosa en la química orgánica sintética moderna debido a sus características valoradas, como la economía atómica, mencionada anteriormente, diseño de reacción directa y la oportunidad para obtención de compuestos de interés por la introducción de varios elementos de diversidad en un solo evento químico. Típicamente, la purificación de los productos resultantes de MCRs también es simple ya que todos los reactivos orgánicos empleados se consumen y se incorporan en el compuesto.¹⁷ (Figura 9)

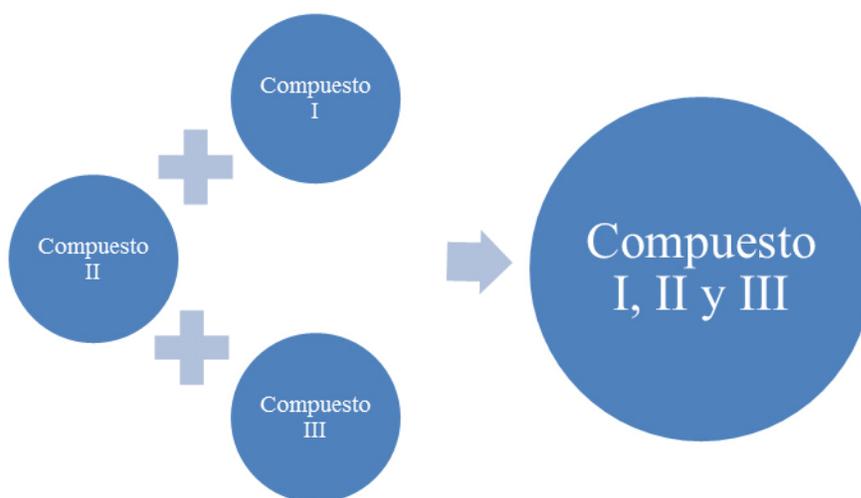


Figura 9. Diagrama de reacción por multicomponentes.

En base a lo anterior, esta investigación se enfocó a la obtención de nuevos compuestos de boro tetracoordinados derivados de bases de Schiff con potenciales propiedades de luminiscencia.

Se logró sintetizar y caracterizar cinco compuestos de boro derivados de bases de Schiff (Figura 10); algunos de estos compuestos se llevaron a cabo en reacciones por multicomponentes en microondas y otros de manera tradicional, partiendo de ligantes bidentados, observando la obtención de sólidos amarillos, blancos y cafés.

A tres de los cinco compuestos de boro, se les midieron sus propiedades fotofísicas a diferente temperatura; encontrándose resultados interesantes, como lo fue su termoluminiscencia y el incremento del rendimiento cuántico.

Se logró obtener cristales adecuados de los compuestos **1** y **2** para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, mostrando la estructura del compuesto y la formación del boro tetrecoordinado.

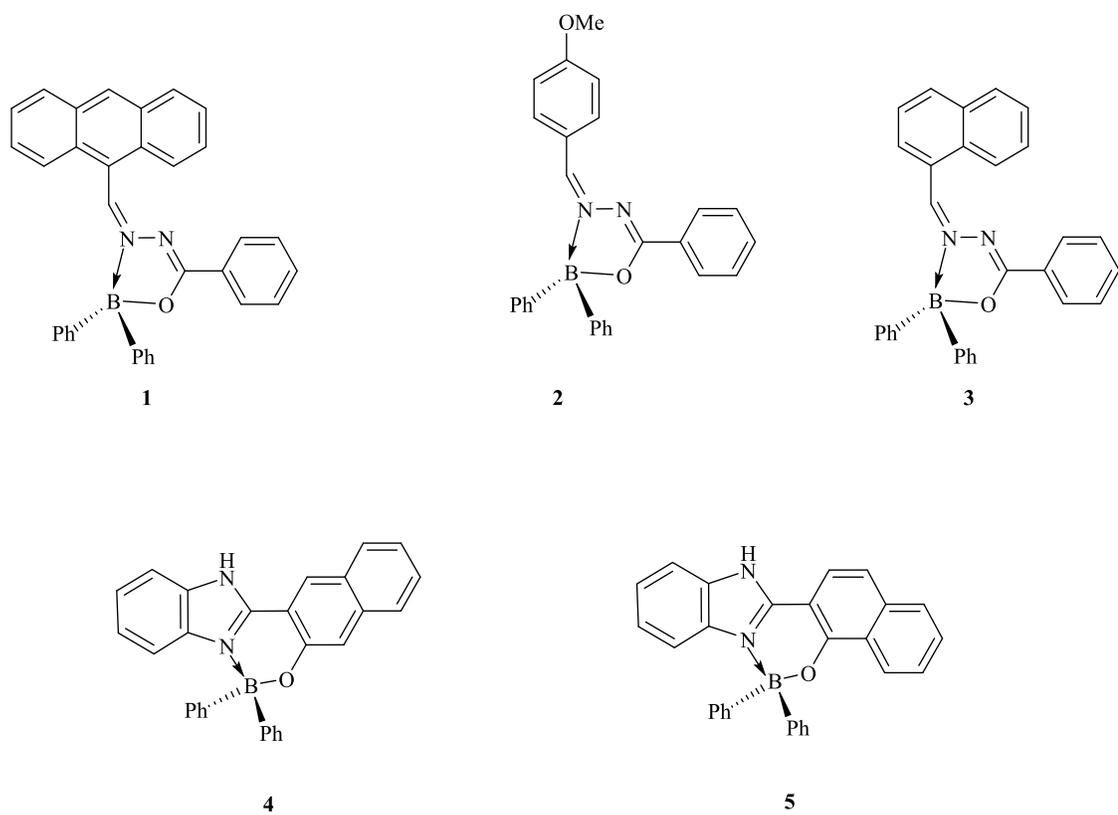


Figura 10. Compuestos de boro derivados de bases de Schiff

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2. Antecedentes

El continuo desarrollo de los sistemas de compuestos fluorescentes es el resultado de un intenso interés de químicos, físicos y bioquímicos, que están motivados por sus diversas aplicaciones, como lo es en ciencia de los materiales.

Los compuestos de organoboro tienen un interés considerable debido a sus interesantes aplicaciones, una de ellas, como materiales con propiedades ópticas de fluorescencia. La historia de los compuestos sintéticos se extiende hacia unos 150 años atrás, con un interés primordial en la búsqueda de moléculas con química excepcional, fotoquímica y estabilidad térmica, permitiendo así su exposición a luz solar y a calor.

Las principales aplicaciones en el campo de la electrónica orgánica y la fotónica implican pantallas de cristal líquido, OLEDs,^{18,19} dispositivos fotovoltaicos orgánicos, concentradores de energía solar,²⁰ bioimágenes²¹ y nanoemisores.²²

La búsqueda de nuevos compuestos de boro se centra en el uso del átomo del boro tetracoordinado con ligantes bidentados enlazados con un N, N y N, O, induciendo así la rigidez del núcleo. Los papeles fundamentales del boro son: estabilizar el ligante por la coordinación e imponga el plano del sistema π , mejorando así la conjugación y transferencia de carga a lo largo del eje molecular principal con sustituyentes adecuados.

Los ligantes para los compuestos de boro están generalmente enlazados con O- y/o N- y con dos aniones adicionales, que por lo general con el F- o Ar-, permitiendo garantizar su neutralidad (Figura 11). Todas estas características son beneficiosas para las propiedades espectroscópicas que inducen transiciones bien definidas, altos rendimientos cuánticos y tiempos de vida en estado excitado adecuados.

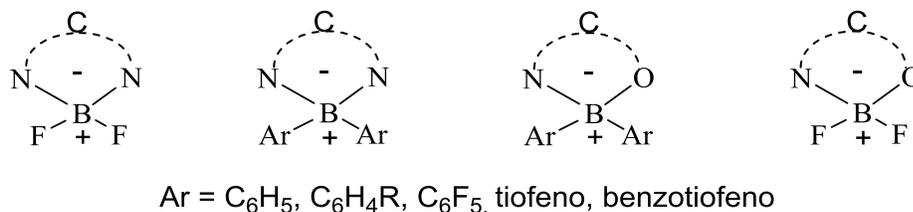


Figura 11. Configuración de ligantes para los compuestos de boro.

A continuación se presenta la clasificación de los compuestos de boro de cinco y seis miembros de ligantes bidentados, los cuales presenta una similitud en sus estructuras en comparación a los compuestos sintetizados en esta tesis.

Estas clasificaciones de los compuestos de boro, están de acuerdo al número de átomos presentes en el anillo, así como el tipo de ligante (Figura 12 y 13). Cabe mencionar que algunos de estos compuestos muestran sus propiedades ópticas en solución y/o en estado sólido. Así mismo con sus aplicaciones potenciales.

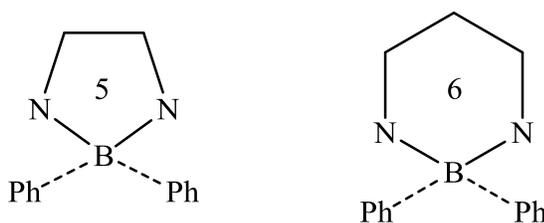


Figura 12. Modelo de quelato N,N.

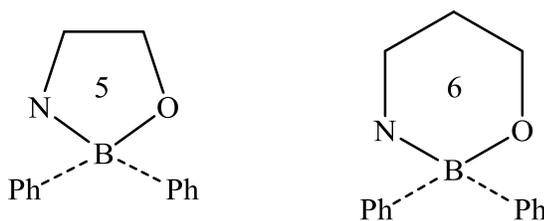


Figura 13. Modelo de quelato N,O

2.1 Clasificación de los compuestos de boro

2.1.1. Compuestos con anillos de cinco miembros: Tipo N,N

Existe una serie de reportes de moléculas que presentan al boro tetracoordinado con la conjugación de cinco anillos en los cuales se han reportado diversas rutas de síntesis para la formación de compuestos de boro; en la Figura 14 Hohaun *et al.*²³ a finales de los sesenta fueron los primeros en reportar la formación de un compuesto de boro con fluorescencia alta, derivado de quinolina.

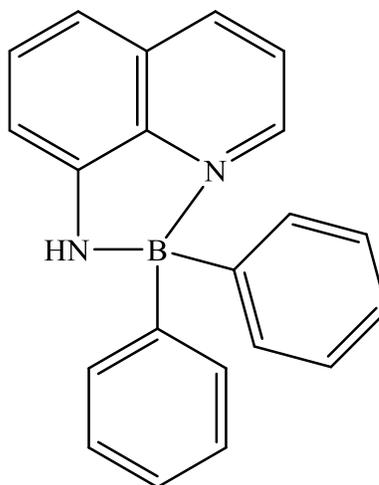


Figura 14. Compuestos de boro sintetizados por Hohaun *et al.*

Posteriormente Chujo *et al.* sintetizaron polímeros de organoboro tipo cadena los cuales exhibieron fotoluminiscencia intensa verde, verde-azul y azul; cabe mencionar que estos compuestos se propusieron para evaluarse en OLEDs.²⁴

D. Suresh *et al.* sintetizaron y caracterizaron compuestos de boro tetracoordinados, mostrando propiedades fluorescentes intensas en estado sólido y en solución (Figura 15) . Estos compuestos fueron utilizados para fabricar dispositivos electroluminiscentes los cuales exhiben alto brillo y eficiencia; este trabajo es una nueva vía hacia los dispositivos tipo OLEDs basados en compuestos de boro, con potenciales aplicaciones en pantallas.²⁵

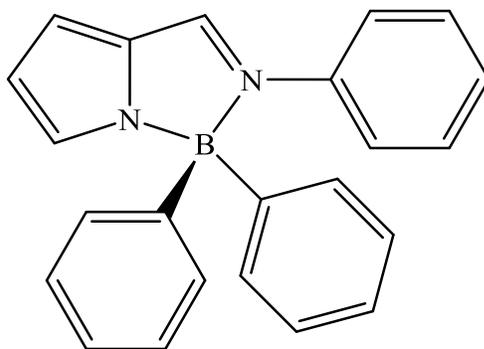
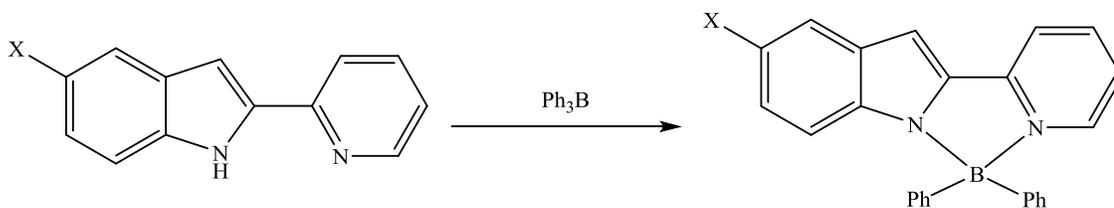


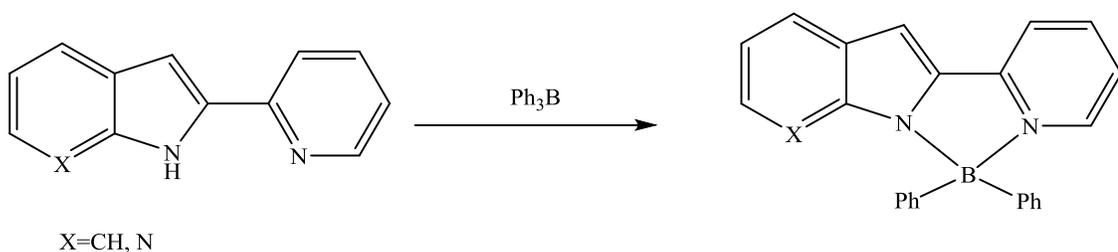
Figura 15. Compuestos de boro con anillo de cinco miembros.

S. Wang *et al.* sintetizaron y caracterizaron compuestos de boro tetraédricos con dos fenilos (Esquema 1), los cuales fueron sintetizados por el procedimiento de Fischer en dos etapas, estos compuestos presentan una luminiscencia entre azul/verde, además de que estos compuestos tienen una eficiencia del 22 al 33%, lo cual los hace prometedores como emisores electroluminiscentes para la fabricación de pantallas.²⁶



Esquema 1. Síntesis de compuestos de boro por el procedimiento de Fischer.

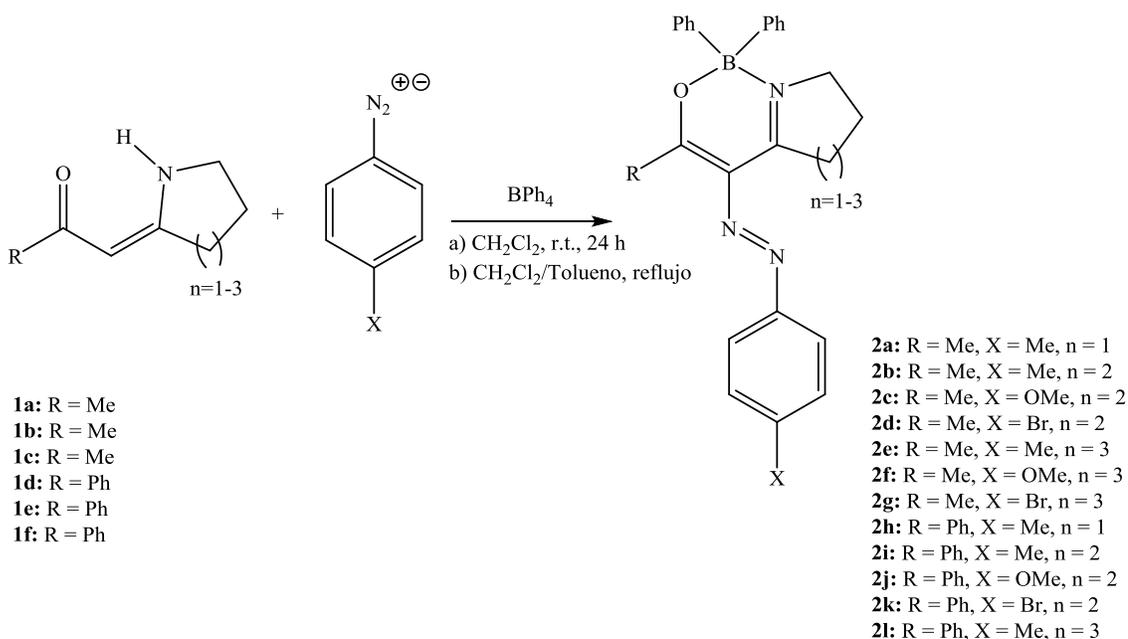
S. Liu *et al.* obtuvieron compuestos de boro derivados de ligantes, utilizando como catalizador paladio (Esquema 2), estos compuestos presentaron estabilidad con el aire y con puntos de fisión arriba de 250 °C, además de que se utilizaron para realizar un dispositivo electroluminiscente, dando como resultado una eficiencia de 2.34 cd/Å, demostrando que son prometedores para fabricación de dispositivos.²⁷



Esquema 2. Síntesis de compuesto de boro para la fabricación de dispositivos.

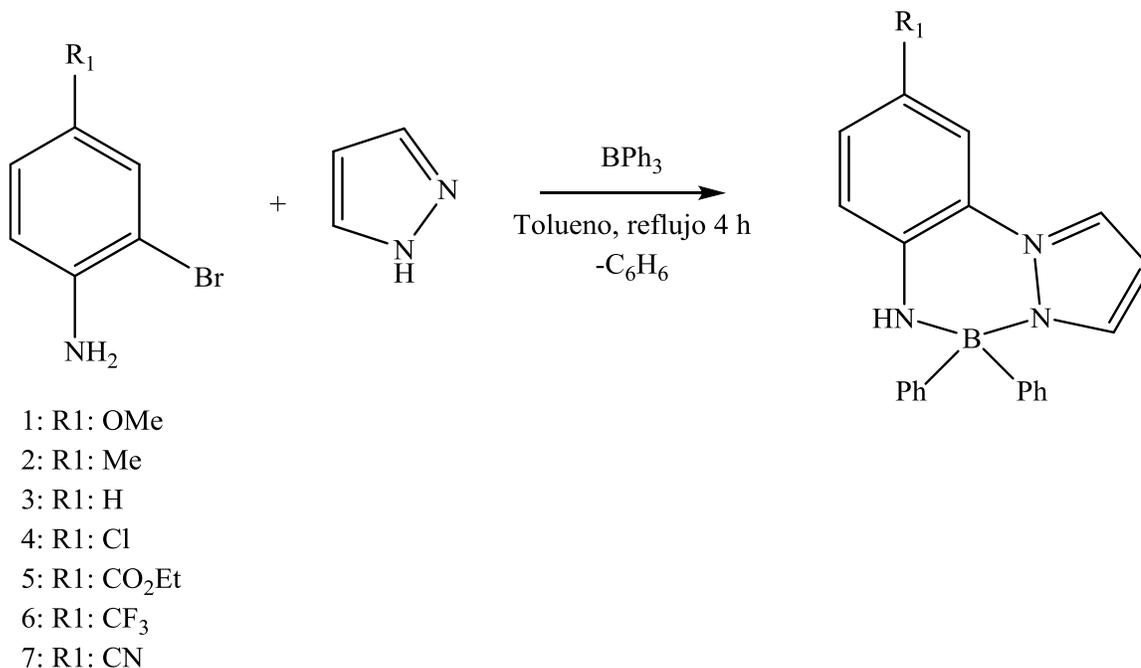
2.1.2. Compuestos con anillos de seis miembros: Tipo N,N

Entre los compuestos de boro con anillo de seis miembros, algunos son resultados de una reacción de condensación, para la formación de una base de Schiff y otros se basan en la formación de un ligante como su paso clave. Svobodová *et al.* describen la formación de oxazaborines que exhiben propiedades de fluorescencia a baja temperatura tanto en solución como en estado sólido (Esquema 3).²⁸



Esquema 3. Síntesis de compuestos de boro de seis miembros.

J. R. Gardinier *et al.* Sintetizaron compuestos de boro con difenilboro teniendo diferentes sustituyentes como aceptores de electrones para tener anillos quelatos planos y así tener una mayor estabilidad química (Esquema 4), teniendo como resultado compuestos azules cambiando su intensidad de acuerdo al sustituyente.²⁹



Esquema 4. Preparación de compuestos de boro.

S. Wang *et al.* Prepararon compuestos luminiscentes de boro, encontrando que la luminiscencia se debe a las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ en el ligante (Figura 16). Estos compuestos presentaron alto rendimiento cuántico del 14 al 65%.³⁰

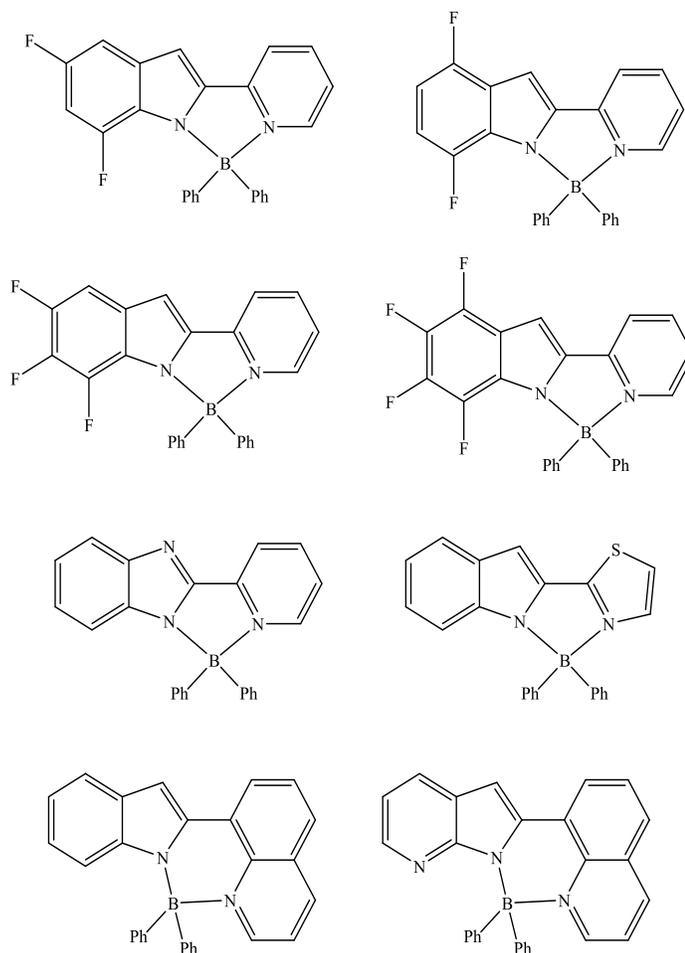
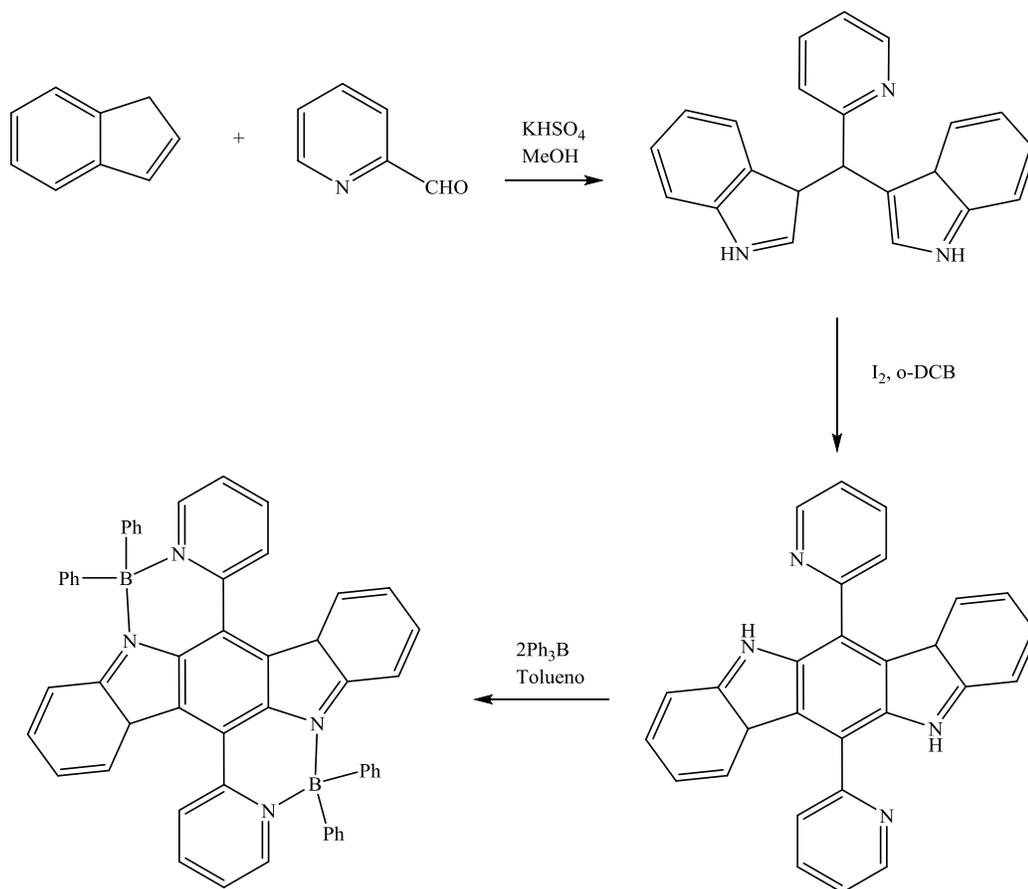


Figura 16. Preparación de compuestos de boro.

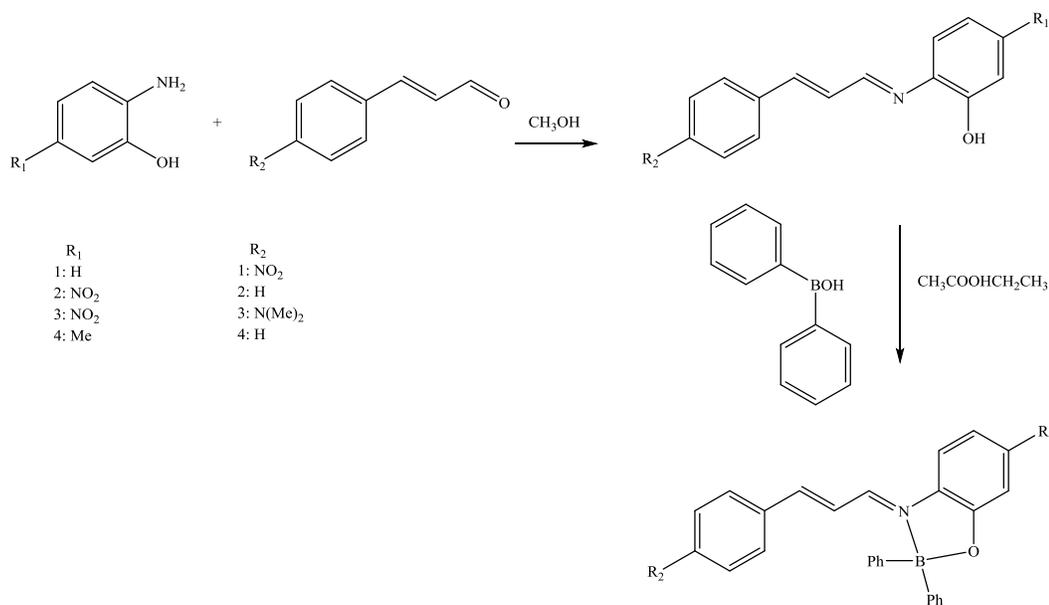
D. Curiel *et al.* desarrollaron ligantes basados en indolocarbazol para la coordinación eficiente del fragmento de difenilboro (Esquema 5), mostrando un sistema π -conjugado con la formación del boro tetracoordinado, exhibiendo resultados adecuados para la implementación eficiente en dispositivos optoelectrónicos.³¹



Esquema 5. Ruta de síntesis de ligantes y compuestos de boro.

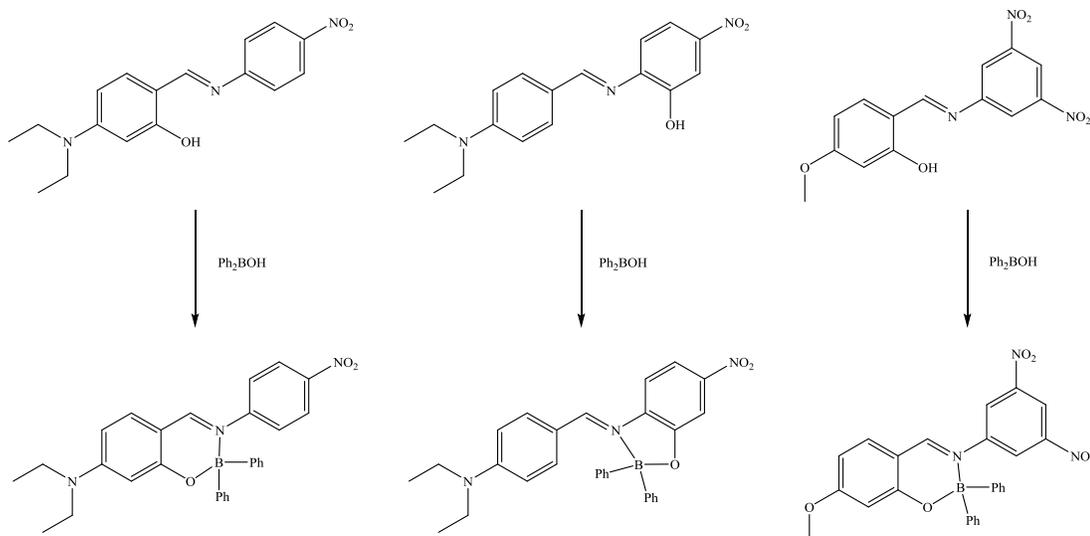
2.1.3. Compuestos con anillos de cinco miembros: Tipo N,O

Los compuestos con anillos de cinco miembros han sido estudiados por diferentes grupos de investigación de los cuales han obtenido resultados interesantes, como es la aplicación de dispositivos electroluminiscentes. Hasta ahora, se han sintetizado algunos compuestos de boro con derivados de un aldehído por una reacción de condensación. J. L. Maldonado *et al.* sintetizaron compuestos de boro tetracoordinados con propiedades ópticas no lineales, con un carácter push-pull, realizando primero la síntesis de los ligantes, para posteriormente hacer la adición del ácido difenilborónico (Esquema 6). Los estudios estructurales mostraron efectos significativos sobre la deslocalización de los sistemas aromáticos, en donde se mostró la planalidad de la estructura por el uso del ácido difenilborónico.³²



Esquema 6. Síntesis de ligantes bidentados y compuestos de boro.

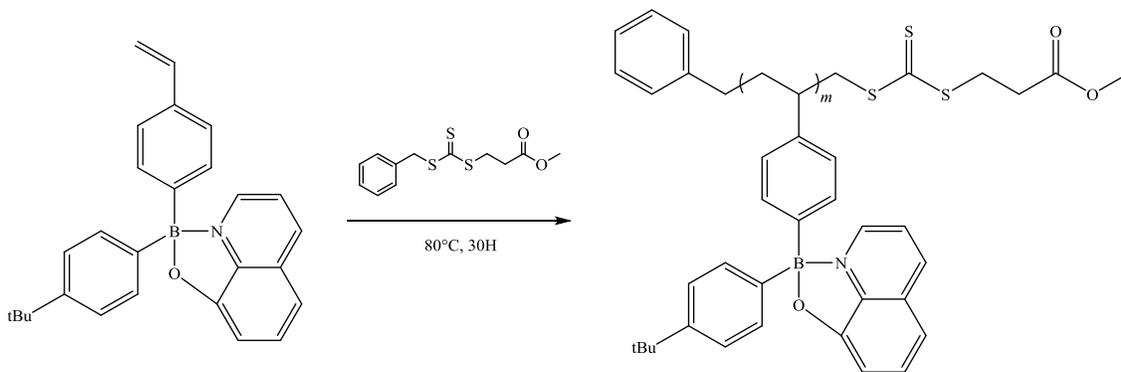
Así mismo, este grupo de investigación realizó otra serie de compuestos de boro partiendo de ligantes bidentados los cuales presentan una planalidad con respecto al boro (Esquema 7), lo cual fue comprobado con los datos de rayos X.³³



Esquema 7. Síntesis de ligantes bidentados y compuestos de boro con ácido difenilborónico en acetato de etilo.

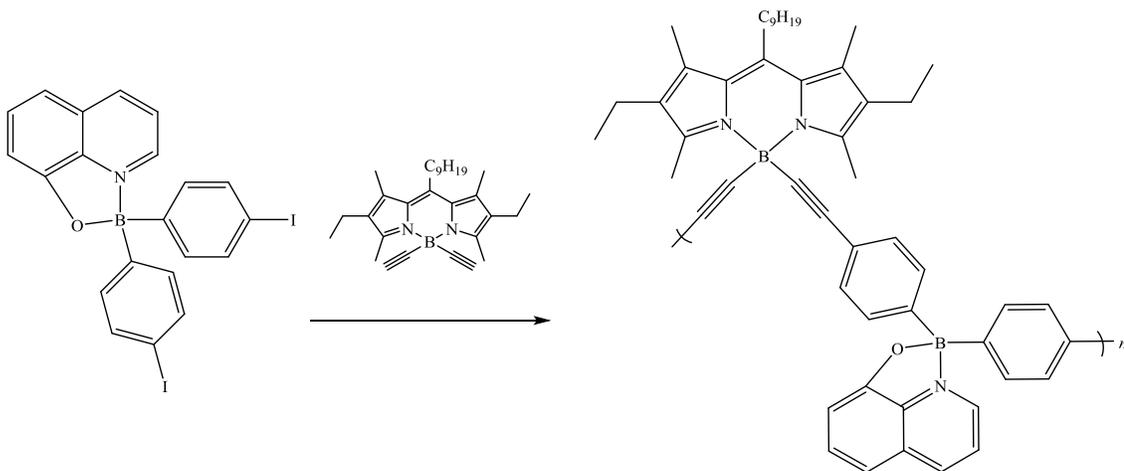
Cabe mencionar que la buena estabilidad química de estos compuestos permiten realizar una modificación estructural para sintonizar sus propiedades físicas (solubilidad, polaridad, quiralidad, cristalinidad, etc.) y sus propiedades ópticas, así como la inserción en polímeros.

F. Jäkle *et al.* prepararon un compuesto organoboro luminiscente y un copolímero en bloque de una quinolina de alto peso molecular derivado del mismo compuesto de boro (Esquema 8). Las propiedades fotofísicas de estos compuestos fueron estudiados por UV-Vis y por espectroscopia de fluorescencia, los cuales mostraron un rendimiento cuántico del 39%.³⁴



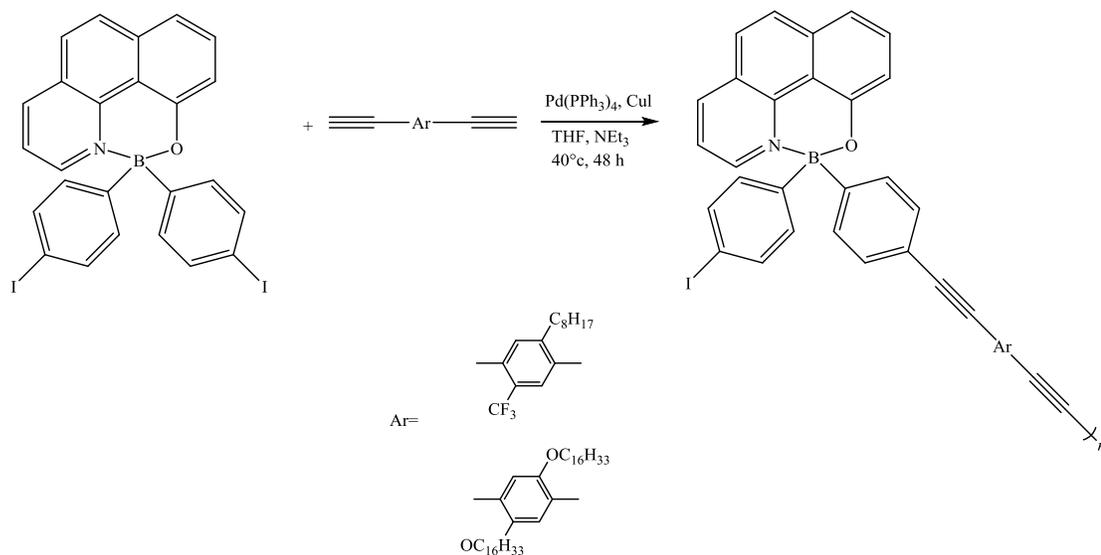
Esquema 8. Síntesis del compuesto y copolímero de boro.

P. Hewavitharange *et al.* obtuvieron compuestos mediante un sistema polimérico electro- donador, presentando un rendimiento cuántico de fluorescencia alta, permitiendo tener potencial aplicación en celdas solares (Esquema 9).³⁵ Cabe destacar que este tipo de compuestos son interesantes para trabajos futuros al realizar síntesis de compuestos de boro similares para ser aplicados en celdas solares.



Esquema 9. Síntesis de compuesto y polímero de boro.

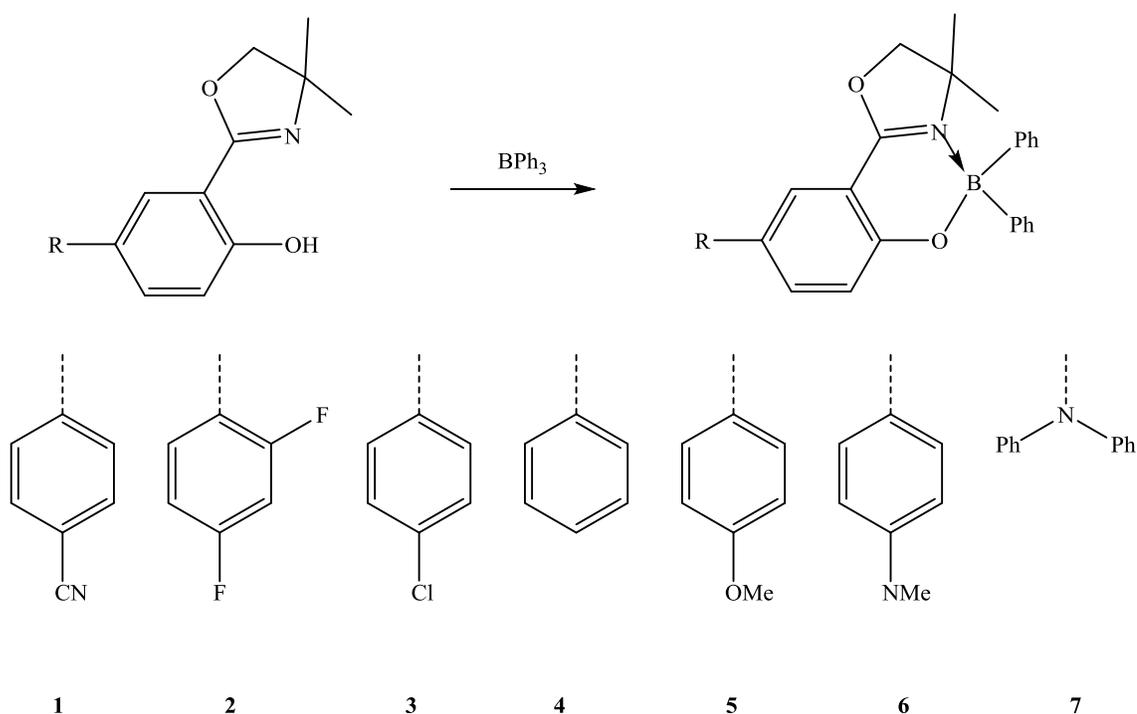
Y. Chujo *et al.* describen compuestos de boro que llevan grupos yodofenil que pueden utilizarse para ensamblar un polímero por una reacción de acoplamiento de Sonogashira-Hagihara catalizada por paladio (Esquema 10). Estos compuestos presentaron rendimientos moderados de 10 a 18%.³⁶



Esquema 10. Síntesis de polímeros de boro luminiscentes descrito por Chujo *et al.*^[36]

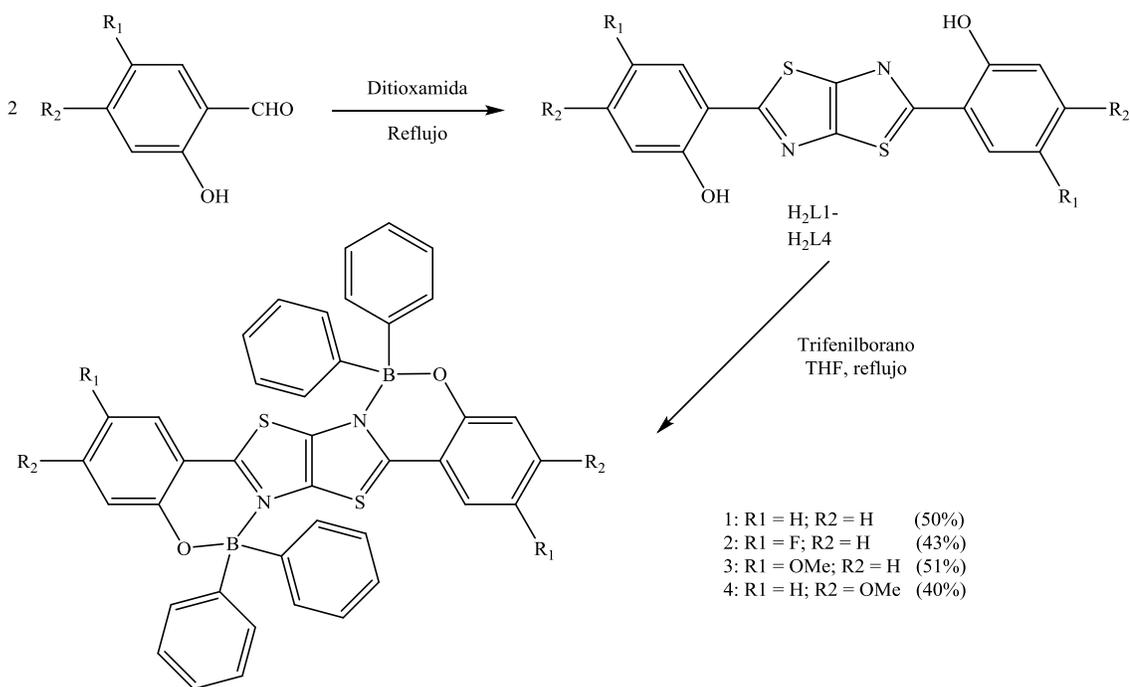
2.1.4. Compuestos con anillos de seis miembros: Tipo N,O

S. O. Kang *et al.* sintetizaron una serie de compuestos de boro del tipo N,O con BPh_3 , mostrando un desplazamiento hacia el rojo (Esquema 11). El rendimiento cuántico de los compuestos fue de 34% utilizando tolueno como disolvente, el compuesto 7 se utilizó para la fabricación de un dispositivo emisor de electroluminiscencia con un brillo máximo de 2.905 cd/m^2 a 13 V y una eficiencia de corriente de 1.63 cd/A° en 6 mA/cm^2 con un encendido de 4.3 V.³⁷



Esquema 11. Síntesis de compuestos de boro tipo N,O.

H. Zhang *et al.* diseñaron y sintetizaron compuestos diboro con puentes moleculares, obteniendo rendimiento cuántico de fluorescencia de 38 a 82% (Esquema 12). Los cuales fueron empleados en diodos orgánicos dando como resultado emisores eficientes.³⁸



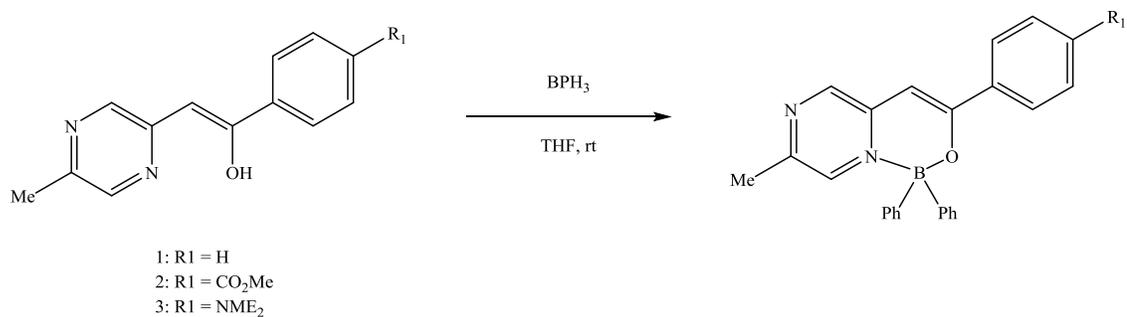
Esquema 12. Síntesis de compuestos diboro tipo N,O.

2.2. Fluorescencia en solución

En la mayoría de los casos, la fluorescencia de estas moléculas presenta transición localizada en la parte principal del quelante. Cuando los núcleos orgánicos incorporan un donante/receptor (tipo push/pull) en un estado de transferencia de carga. Los tiempos de vida permanecen cortos pero los desplazamientos de Stokes aumentan notablemente con la polaridad del disolvente. Así mismo la rigidez de un compuesto de boro conduce a bandas de absorción y emisión altamente estructuradas. Esta inmovilización de la estructura conduce a rendimientos cuánticos de fluorescencia altos. Los compuestos de boro con ligantes iminoenamina a menudo son débilmente fluorescentes por la rotación de los grupos secundarios.

Es de destacar que algunos de los compuestos de boro mencionados anteriormente muestran fluorescencia interesante en el estado sólido y solución. Varias familias de compuestos de boro de seis miembros en el anillo que han sido descritos anteriormente, exhiben interesantes propiedades de fluorescencia y rendimientos cuánticos interesantes, de los cuales, algunos de ellos, se llevaron a la aplicación de algún dispositivo electroluminiscente. La mayoría de estos compuestos son asimétricos lo cual ha favorecido grandes desplazamientos de Stokes.

Y. Kubota *et al.* sintetizaron compuestos de boro mediante el uso de reacción en dos etapas simples (Esquema **13**). Estos compuestos exhiben fluorescencia en solución y en estados sólido. Mostrando rendimientos cuánticos de 28 al 71% (Tabla **1**).³⁹

**Esquema 13.** Síntesis de compuestos de boro.**Tabla 1.** Rendimiento cuántico de compuestos de boro en solución y en estado sólido.

Compuesto	λ_{max}	λ_{max}	ϕ solución CH ₂ Cl ₂	λ_{max}	ϕ sólido
	abs	ems		ems	
1	427	520	0.7	553	0.27
2	429	520	0.71	540	0.18
3	474	583	0.28	624	0.03

2.3. Dispositivos electroluminiscentes

Algunos de los compuestos de boro mencionados anteriormente, fueron empleados en dispositivos electroluminiscentes. Por ejemplo T. R. Chen *et al.* sintetizaron dos nuevos compuestos de boro luminiscentes, del cual el compuesto 1 obtuvo mejores propiedades para la fabricación del dispositivo con un brillo máximo de 320 cd/m^2 del cual se obtuvo un OLED con emisión de luz blanca. Así mismo demostraron que ligantes bidentados son capaces de quelar al átomo de boro y los centros de los compuestos resultantes poseen una eficacia fotoluminiscente apreciable y altas estabilidades térmicas (Figura 17).⁴⁰

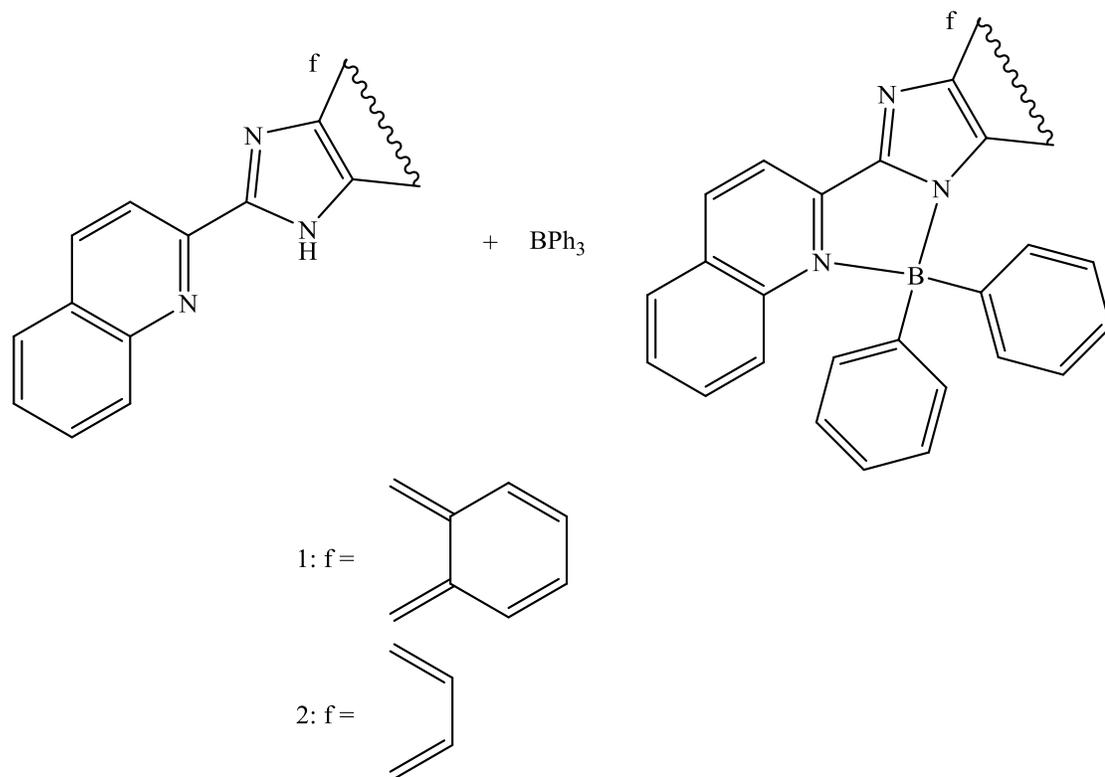


Figura 17. Síntesis de compuestos de boro aplicados a un OLED.

2.4. Otras aplicaciones

G. Yang *et al.* sintetizaron un compuesto triarilboro, exhibiendo fluorescencia termocrómica en polímeros de estado sólido y en disolventes líquidos. Dicho polímero en estado sólido presenta fluorescencia que puede servir como indicador de temperatura altamente sensible con cambios de color de -20 a 40 °C. El cambio que presenta dicho compuesto es en nano segundos y exhibe procesos termocrómicos reversibles. Lo cual proporciona una nueva estrategia para el desarrollo de los termómetros de alta sensibilidad capaces de ser utilizados en una amplia variedad de funciones de control de temperatura en la industria y la investigación científica.⁴¹

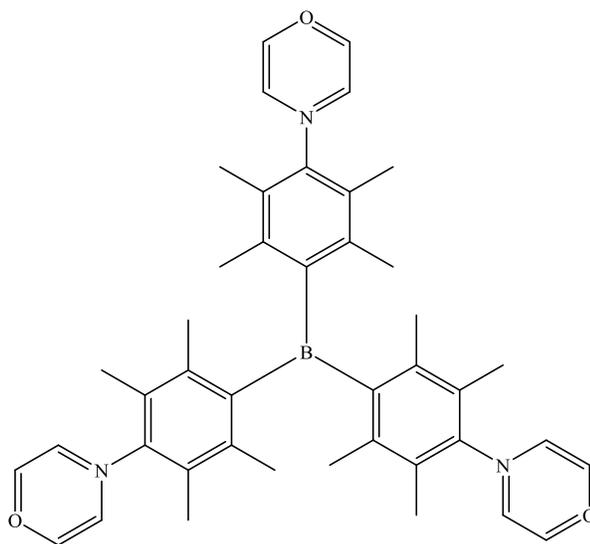


Figura 18. Compuestos de boro termocrómico.

Así mismo, además de existir recientemente la síntesis de compuestos de boro termocrómicos, de igual manera se puede encontrar compuestos a bases de Schiff que pueden ser utilizados en celdas solares. M.A. Neelakantan, *et al.* hacen mención de la importancia que tienen los servicios de energía con cero emisiones de contaminantes atmosférico, lo cual se ha vuelto más atractivo económicamente con las mejoras tecnológicas.

Las celdas solares prometen ser un contribuyente importante a nuestro sistema energético futuro con una eficiencia adecuada y con bajos costo. Con el impresionante progreso en materiales fotovoltaicos orgánicos y dispositivos. En los últimos años, el uso de bases de Schiff y sus compuestos metálicos como material fotovoltaico, ha ganado gran interés (Figura 19). Esta cualidad de bases de Schiff y sus compuestos metálicos hacen un sustituto potencial de las celdas solares orgánicas.⁴²

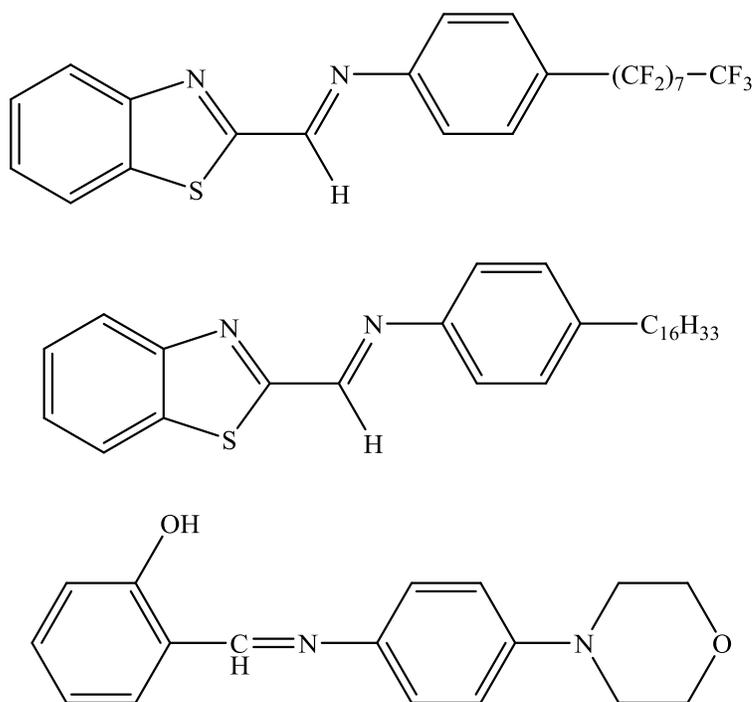
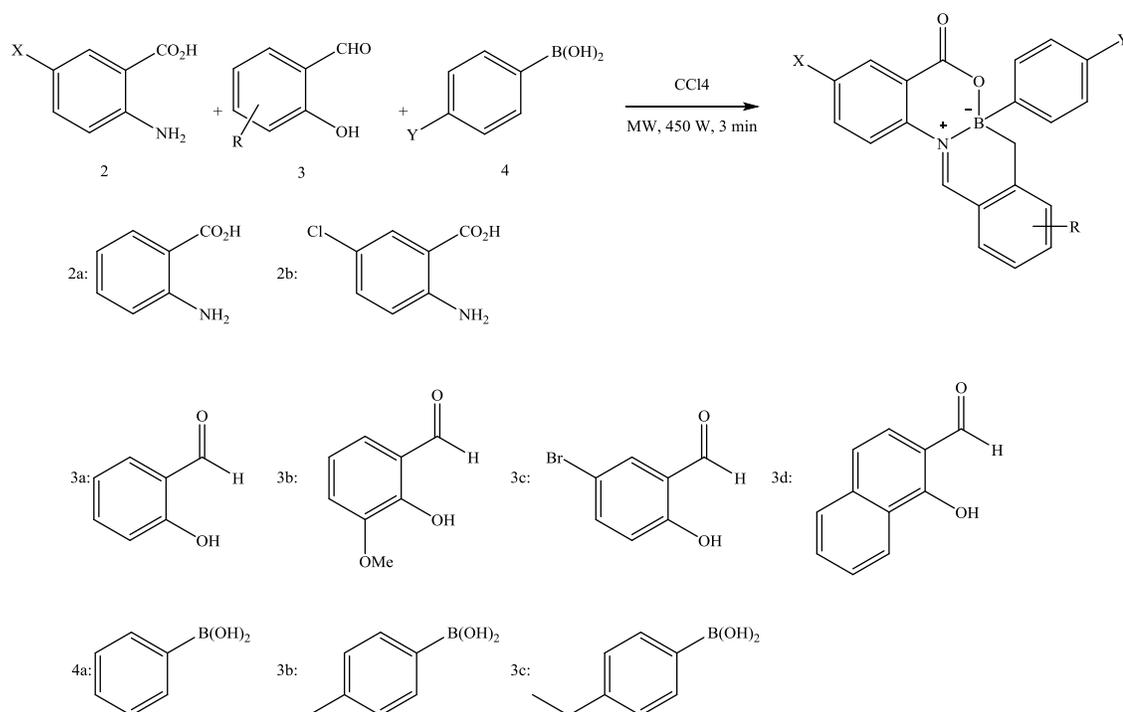


Figura 19. Compuestos derivados de bases de Schiff.

2.5. Síntesis de compuestos de boro por microondas

Hoy en día la síntesis por microondas está obteniendo un gran interés debido a las ventajas que esta técnica de síntesis posee como son los tiempos cortos de reacción, así como la facilidad para realizar una síntesis por multicomponente, entre otras cualidades. Sin embargo para la síntesis de compuestos de boro existe escasa información.

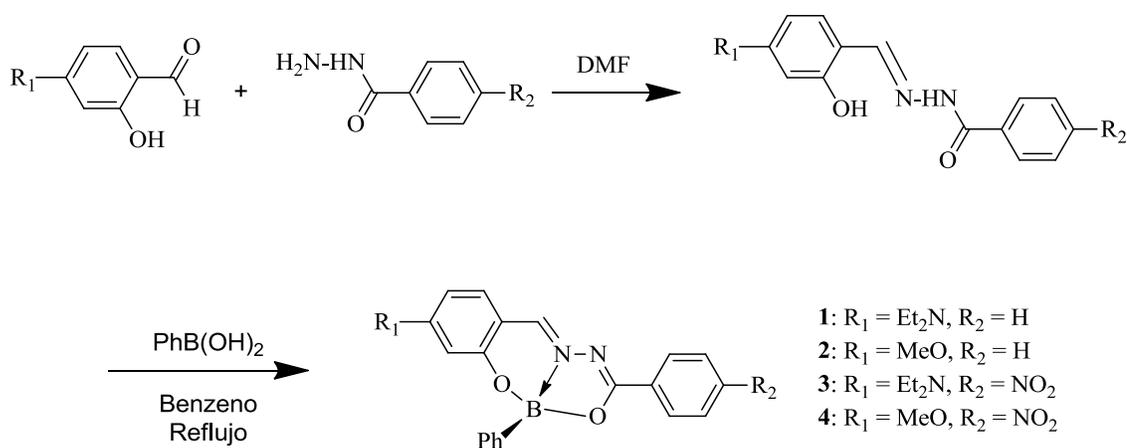
En la literatura se ha reportado una investigación pobre acerca de la síntesis de compuestos de boro tetracoordinados, debido a que solo existe un artículo que hace referencia a este tipo de compuestos. M. Adib *et al.* sintetizaron una serie de compuestos de boro por método de microondas, dando como resultado compuestos de boro tetracoordinados con un tiempo de reacción de 3 minutos para cada compuesto (Esquema 14). Además de que la síntesis se llevó a cabo por reacción de multicomponentes y con rendimientos bastante favorables del 95 al 98%.⁴³



Esquema 14. Compuestos de boro por síntesis de microondas.

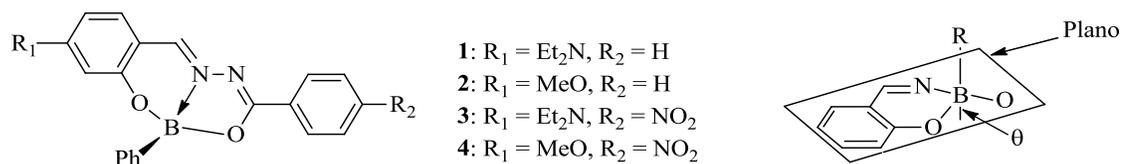
2.6. Grupo de investigación

En el grupo de investigación se ha trabajado con compuestos de boro tetracoordinados, cuyos resultados han sido reportados;⁴⁴ estos compuestos se obtuvieron a base de dos sustituyentes diferentes, preparando los ligantes por condensación entre salicylaldehído y benzohidrazina (Esquema 15) para después obtener los compuestos de boro con ácido fenilborónico. Siendo solubles en varios solventes orgánicos.



Esquema 15. Síntesis de los ligantes y compuestos de boro. ^[44]

Sin embargo, desafortunadamente los compuestos de boro mostraron rendimientos cuánticos inferiores al 1%; este bajo rendimiento se atribuye al acomodo molecular del átomo de boro que se encuentra desviado del plano respecto al ligante (Figura 20).



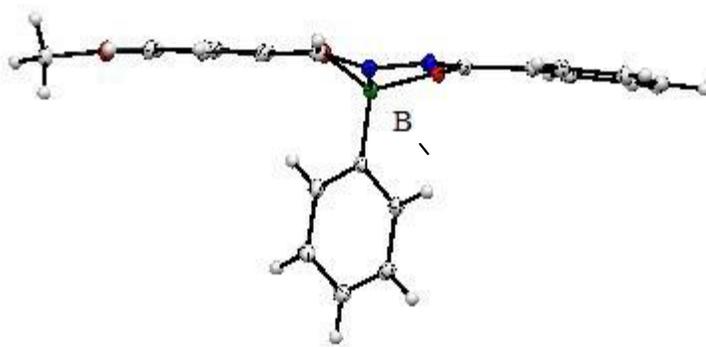


Figura 20. Compuesto de boro y la desviación del átomo de boro fuera del plano del ligante.

Con base a los antecedentes se diseñaron cinco nuevos compuestos de boro para sintetizarlos mediante derivados de bases de Schiff, presentando una estructura tetracoordinada que permite que el átomo de boro se encuentre dentro del sistema plano del ligante teniendo como resultado una mejora en sus propiedades fotofísicas de los compuestos (Figura 21).

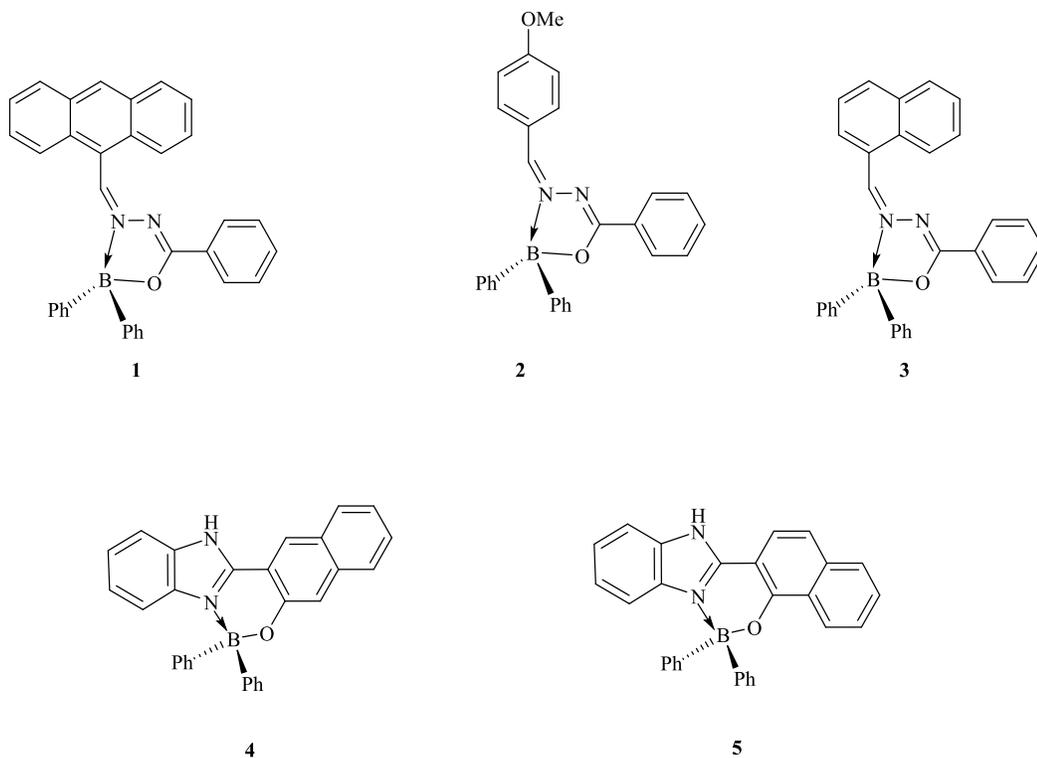


Figura 21. Compuestos de boro derivados de bases de Schiff

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. HIPÓTESIS

Los nuevos compuestos de boro tetracoordinados derivados de bases de Schiff presentan el fenómeno de luminiscencia para la potencial fabricación de un dispositivo electroluminiscente de aquel compuesto que presente buenas propiedades luminiscentes.

3.2. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar por método de microondas nuevos compuestos de boro derivados de bases de Schiff para la potencial fabricación de un dispositivo electroluminiscente.

3.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar los compuestos de boro por multicomponentes en microondas.

Caracterizar compuestos de boro por métodos espectroscópicos: RMN (^1H , ^{13}C , ^{11}B), UV-Vis, IR, fluorescencia, espectrometría de masas, y difracción de rayos X de monocristal.

Fabricar un dispositivo electroluminiscente de aquel derivado que presente mejores propiedades luminiscentes.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

4. Metodología general

4.1. Reactivos y equipos

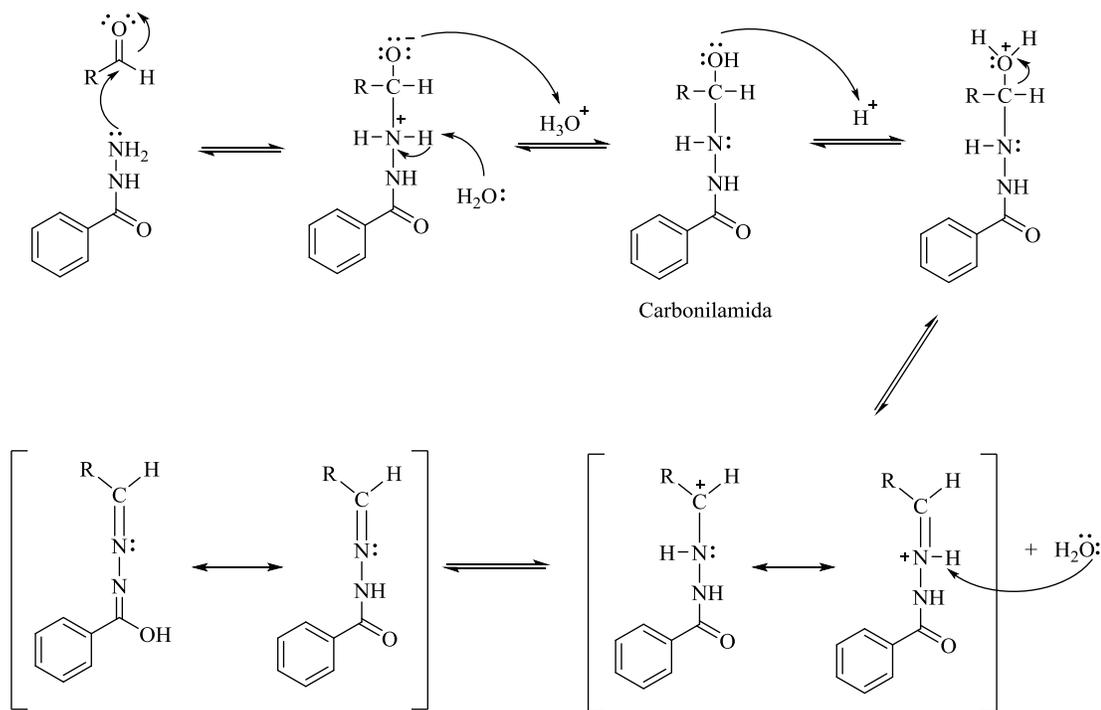
La realización de este proyecto de tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Materiales III, en el área de posgrado de Facultad de Ciencias Químicas de la UANL. Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de los compuestos de boro fueron adquiridos de la casa comercial Aldrich. La caracterización molecular de los compuestos de boro se realizó en diferentes equipos localizados en la Facultad de Ciencias Químicas y Medicina de la UANL, en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN). Las mediciones fotofísicas se llevaron a cabo en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) de Saltillo. En la Tabla 2 se desglosa los equipos y su ubicación.

Tabla 2. Lista de Equipos y su ubicación

Resultados	Equipo	Ubicación
Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B .	Bruker advance DPX 400	Facultad de Medicina-UANL
Espectros de IR	IR 1600 Perkin Elmer	Facultad de Química-UANL
Espectro de masa	AB Sciex API 2000 TM Sistema LC/MS/MS	CINVESTAV-IPN (DF)
Difracción de Rayos-X	Bruker SMART APEX CCD	
Espectros de absorción UV-Vis	Espectrofotometro: Shimadzu 2401 PC UV/VIS	CIQA-Saltillo
Espectros de emisión	Espectrofotómetro: Perkin-Elmer LS50B	

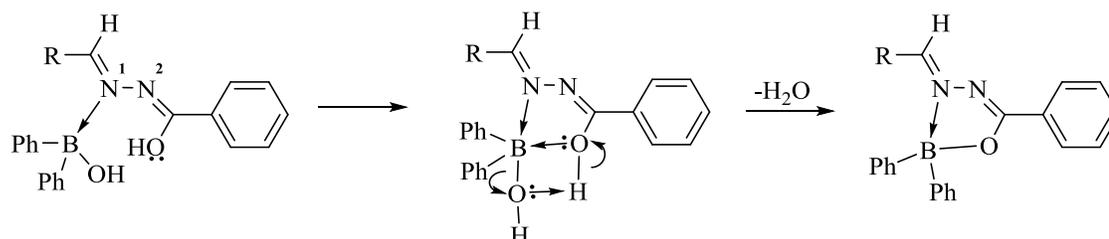
4.1. Mecanismos de reacción propuestos para los compuestos de boro

El mecanismo de formación del enlace imina (base de Schiff) comienza con la adición nucleófila de la benzoilhidrazina al grupo carbonilo de los respectivos aldehídos. El ataque de la amina, seguido de la protonación del átomo de oxígeno (y de la desprotonación del átomo de nitrógeno), da lugar a un intermediario estable denominado carbinolamina. La carbinolamina se transforma en una imina mediante la pérdida de agua y la formación de un doble enlace (deshidratación). La prolongación del grupo hidroxilo lo transforma en un buen grupo saliente (H_2O). El catión resultante está estabilizado por una estructura de resonancia con todos los octetos completos y con la carga positiva localizada en el nitrógeno. La pérdida de un protón da lugar a la imina, en la cual por efecto de resonancia existe una transferencia del protón de la amina secundaria y el grupo carbonilo, obteniendo así una especie en equilibrio (Esquema 16).



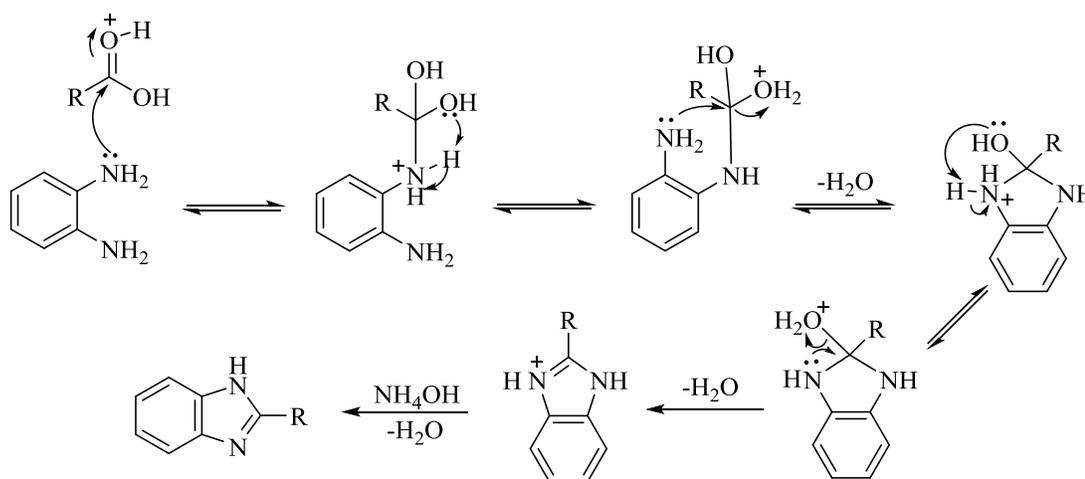
Esquema 16. Mecanismo de reacción para la formación del enlace imínico.

El par de electrones de N1 está más disponible en la molécula, se propone que el primer paso en la síntesis de los compuestos **1**, **2** y **3** es la formación del enlace de coordinación N→B. Posteriormente el átomo de O cede su par de electrones al boro al mismo tiempo que elimina una molécula de H₂O (Esquema 17).



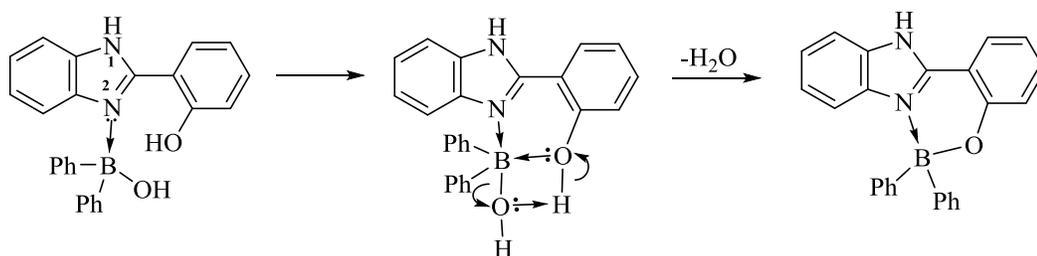
Esquema 17. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto de boro.

El primer paso debe consistir en el ataque nitrógeno de la *o*-fenilendiamina sobre el ácido carboxílico protonado que genera un nitrógeno cargado positivamente. Esta deficiencia de carga debilita el enlace N-H, el cual a la vez es fácilmente atacado por el par libre del átomo de oxígeno de uno de los OH del diol, favoreciendo la salida de una molécula de H₂O, y dejando al carbono susceptible al ataque del otro nitrógeno de la *o*-fenilendiamina, el cual cierra el ciclo y da lugar a la especie protonada **L4** y **L5** que pierde un protón para dar los compuestos neutros (Esquema 18).



Esquema 18. Mecanismo de reacción para la formación de ligante **L4** – **L5**.

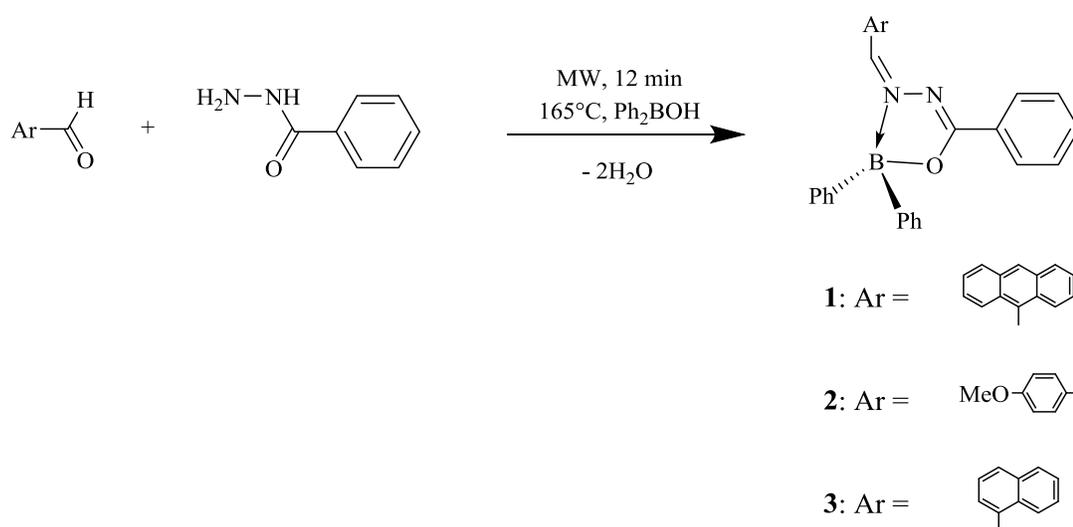
Dado que el par de electrones de N_2 está más disponible en la molécula, se propone que el primer paso en la síntesis de los compuestos **4** y **5** es la formación del enlace de coordinación $N \rightarrow B$. Posteriormente el átomo de O del grupo hidroxilo cede su par de electrones al boro al mismo tiempo que elimina una molécula de H_2O (Esquema 19).



Esquema 19. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto de boro.

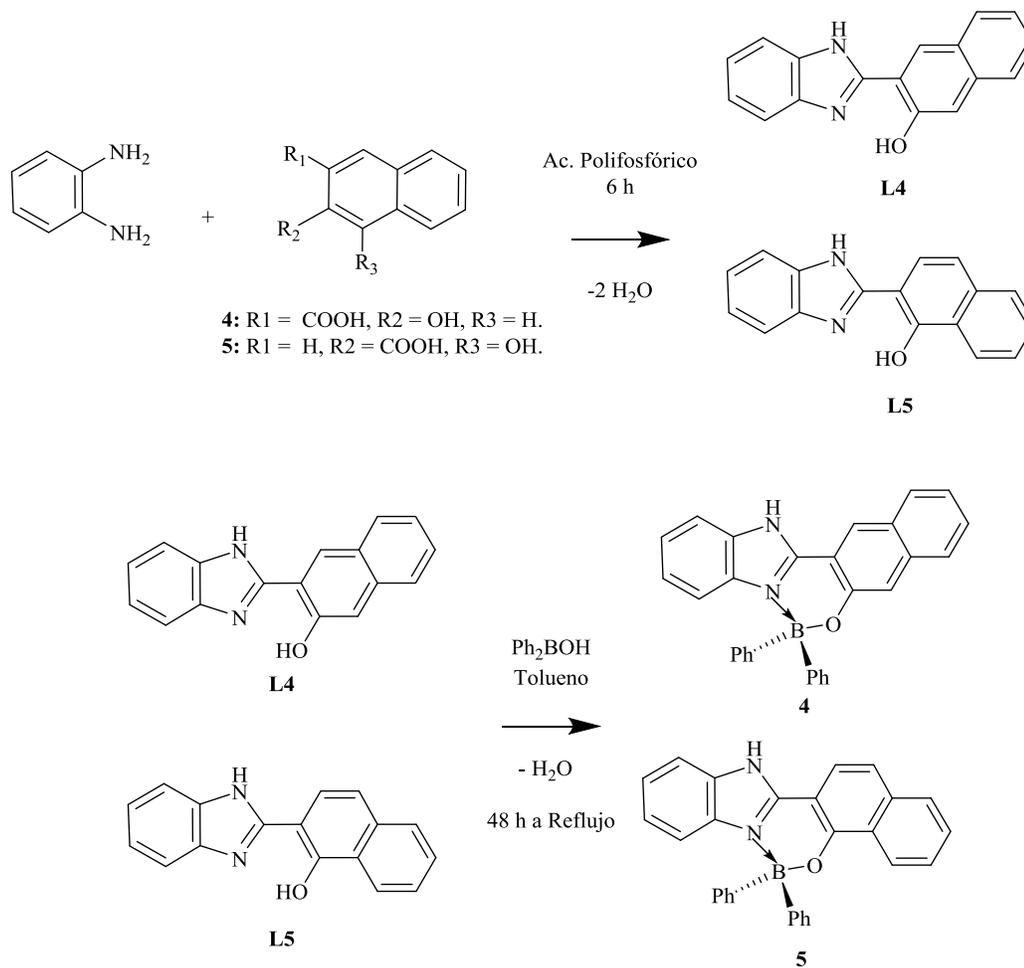
4.2. Síntesis general

Tres de los cinco nuevos compuestos de boro fueron sintetizados por síntesis por microondas, en un tiempo de 12 minutos utilizando como disolvente benceno, a través de una reacción de condensación con su respectivo aldehído, benzohidrazina y el ácido difenilborónico. (Esquema 20)



Esquema 20. Ruta de síntesis de los compuestos de boro por método microondas.

Los otros dos compuestos de boro se realizaron por multipasos, sintetizando primero el ligante para posteriormente realizar la síntesis de los compuestos con ácido difenilborónico. (Esquema 21)



Esquema 21. Ruta de síntesis de los compuestos de boro por método tradicional.

4.2.1. Síntesis del ácido difenilborónico

Para obtener el ácido difenilborónico (Ph_2BOH) se realiza *in situ* partiendo del 2-aminoetil difenilborinato el cual se coloca en un matraz bola en agitación y se disuelve con lo mínimo de metanol destilado (Figura 22).

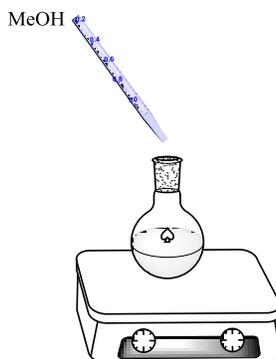


Figura 22. 2-aminoetil difenilborinato en solución con MeOH.

Después a esta solución con metanol se le adiciona HCl 1 M gota a gota hasta que se forme una solución “lechosa” (Figura 23).

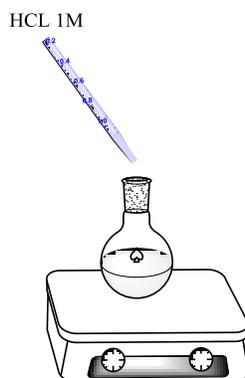


Figura 23. Solución “lechosa”.

Posteriormente la solución “lechosa” se pasa a un embudo de separación para realizar la extracción del ácido difenilborónico; realizando 2 o 3 lavados con éter etílico (Figura 24). Enseguida el ácido obtenido se lleva a rotaevaporar para eliminar el solvente y así poder adicionarlo junto con los demás precursores, para posteriormente llevar a cabo la reacción.

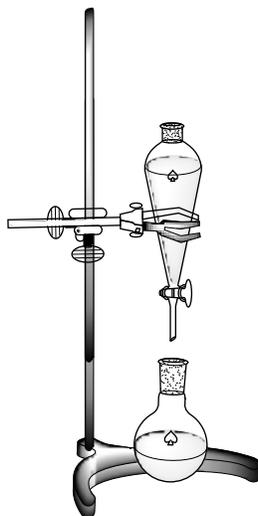


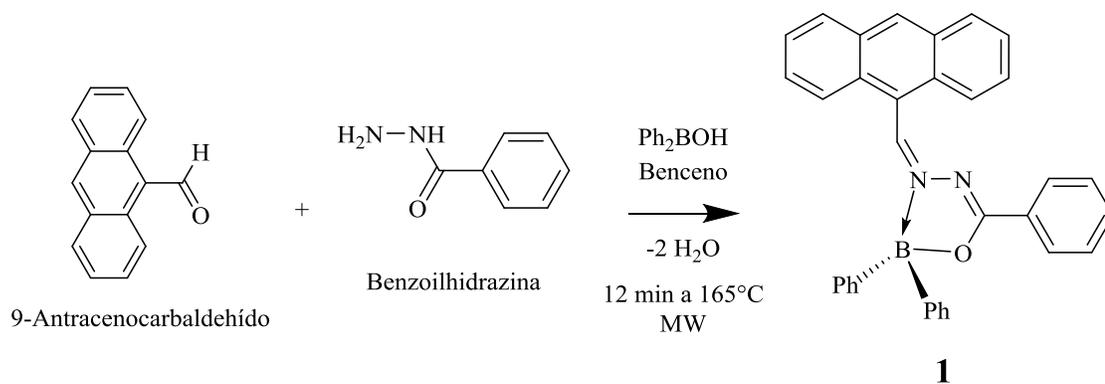
Figura 24. Extracción del Ph_2BOH .

4.3. Metodología experimental

4.3.1. Síntesis de compuestos de boro

4.3.1.1. Síntesis de compuesto 1

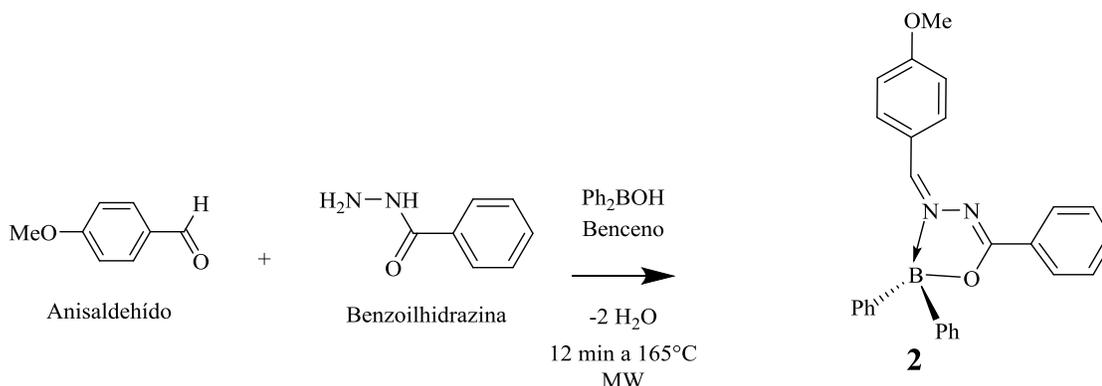
El compuestos **1** fue sintetizado mediante reacción de condensación por método microondas (Esquema **22**); partiendo del 9-antracencarbaldehído, benzoilhidrazina y ácido difenilborónico (1:1:1) en benceno durante 12 minutos a 165 °C. La mezcla de la reacción se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado se filtró y lavó con hexano. Se cristalizó en una mezcla de diclorometano/hexano (1:1). Obteniendo un sólido amarillo con rendimiento del 96%.



Esquema 22. Síntesis de compuesto de boro **1**.

4.3.1.2. Síntesis de compuesto 2

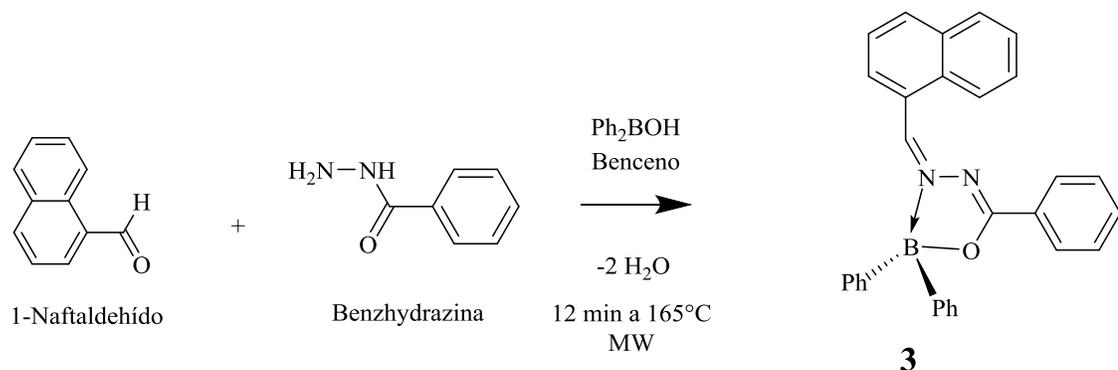
El compuesto **2** al igual que el compuesto **1** se realizó por una síntesis de condensación por método de microondas (Esquema **23**); se preparó partiendo del 4-metoxybenzaldehído, benzoilhidrazina y ácido difenilborónico (1:1:1) utilizando como disolvente benceno. La mezcla reaccionó a 12 minutos y a una temperatura de 165 °C. Dicha mezcla de la reacción se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado se filtró y lavó con hexano. Se logró cristalizar en una mezcla de cloroformo/hexano (1:1). El producto resultó un sólido blanco con rendimiento del 70%.



Esquema 23. Síntesis de compuesto de boro **2**.

4.3.1.3. Síntesis de compuesto 3

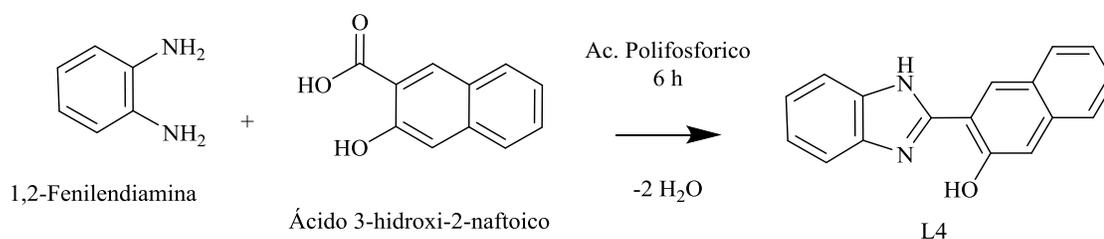
El compuesto **3** se realizó por una síntesis de condensación por método de microondas (Esquema **24**); con sus correspondientes precursores 1-naftaldehído, benzoilhidrazina y ácido difenilborónico (1:1:1) en benceno por 15 minutos a una temperatura de 165 °C en microondas. Dicha mezcla de la reacción se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado se filtró y lavó con hexano. Se cristalizó en una mezcla de cloroformo/hexano (1:1). Obteniendo un sólido amarillo con rendimiento del 76%.



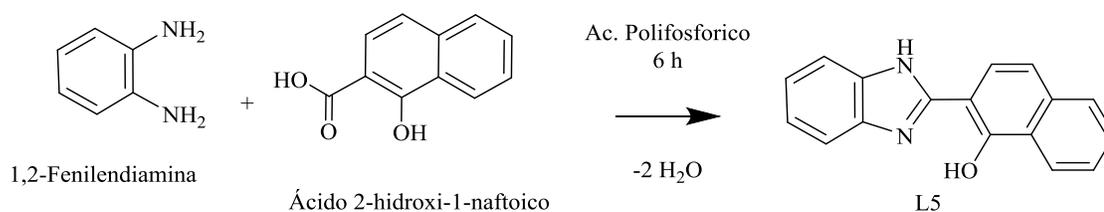
Esquema 24. Síntesis de compuesto de boro **3**.

4.3.1.4. Síntesis de ligantes L4 y L5

La síntesis de ligantes **L4** y **L5** se llevó a cabo por el método de condensación entre o-fenilendiamina y ácido 3-hidroxi-2-naftoico para **L4** (Esquema 25) y ácido 2-hidroxi-1-naftoico para **L5** (Esquema 26). Se utilizó ácido polifosfórico como disolvente. Después la mezcla de reacción se neutralizó y se filtró, en los dos casos se obtuvieron compuestos sólidos. Con un rendimiento del 76 y 39% respectivamente.



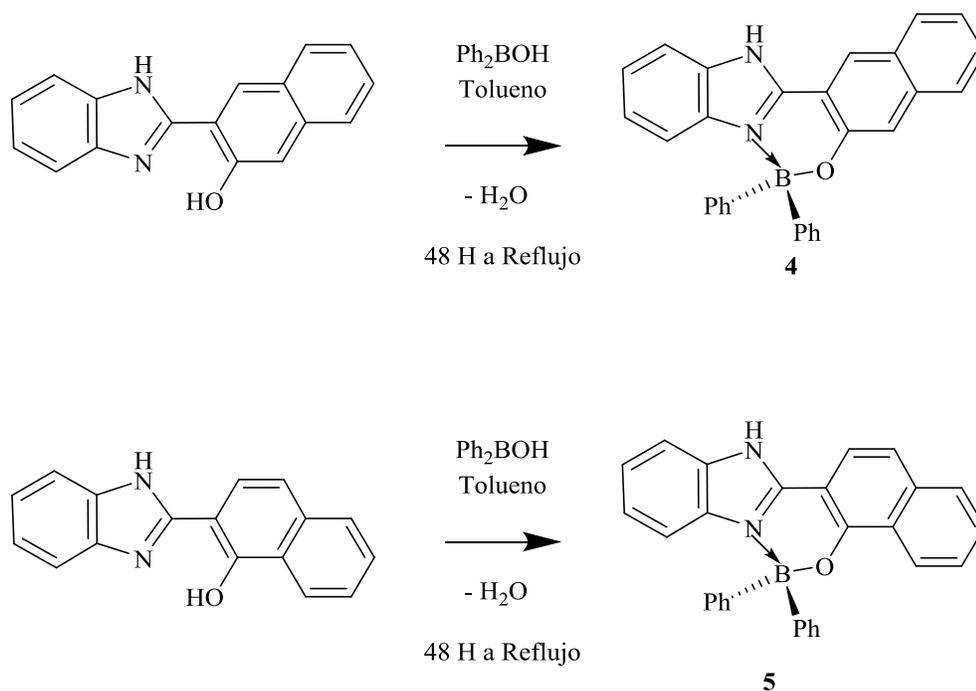
Esquema 25. Síntesis de ligante **L4**.



Esquema 26. Síntesis de ligante **L5**.

4.3.1.5. Síntesis de compuesto 4 y 5

La síntesis de los compuestos **4** y **5** se realizó mediante la reacción de los ligantes **L4** y **L5** con ácido difenilborónico, en una relación 1:1, en reflujo en tolueno como disolvente por 48 horas con una trampa de Dean-Stark, dando lugar a los heterociclos de boro **4** y **5**, respectivamente (Esquema 27). Las mezclas de reacción se enfriaron a temperatura ambiente y posteriormente los precipitados se filtraron y lavaron con hexano, obteniendo sólidos estables al aire, con rendimientos químicos del 69 y 45% respectivamente.



Esquema 27. Síntesis de compuesto de boro **4** y **5**.

4.4. Disposición de Residuos

La disposición de residuos generados en el laboratorio será de acuerdo al Procedimiento de manejo y gestión de Residuos Peligrosos establecidos en la Facultad de Ciencias Químicas como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3. Disposición de residuos generados.

Residuo	Tipo	Disposición
THF, Éter, Hexano	Disolventes Orgánicos	Contenedor C
Tolueno	Tóxico, cancerígeno, orgánico.	Contenedor E
Diclorometano	Disolventes Orgánicos Halogenados	Contenedor C
Aminas	Aminas	Contenedor C
Sales inorgánicas	Sales	Contenedor A
Ácidos y Bases inorgánicos	Ácidos y Bases inorgánicos	Contenedor A

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5. Discusión de Resultados

Los compuestos de boro fueron caracterizados por métodos espectroscópicos: RMN (^1H , ^{13}C , ^{11}B), IR, espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal. Así mismo se realizó la caracterización de sus propiedades fotofísicas de los compuestos.

5.1. Caracterización espectroscópica

5.1.1. Caracterización de los compuestos de boro por Resonancia Magnética Nuclear

Los compuestos de boro **1-3** se caracterizaron en solución por RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B . Los espectros de ^1H RMN confirmaron la formación de la base de Schiff, con señales para el protón imínico en el rango de 8.753 a 10.411 ppm respectivamente. Estas señales son típicas del protón imínico, de acuerdo a lo reportado por Farfán *et al.*⁴⁵ (Tabla 4). Uno de los principales cambios en los espectros con relación a las materias primas, es que al formarse el enlace $\text{N}\rightarrow\text{B}$ en los compuestos, el protón correspondiente al aldehído ya no es observado, así como el NH de la benzoilhidrazina. Estas señales se observan en valores altos cercanos a 9 ppm debido a que están unidos a átomos altamente electronegativos como lo es el oxígeno y nitrógeno.

Tabla 4. Desplazamientos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B (ppm) de los compuestos **1-3**.

Compuesto	^1H	^{13}C		^{11}B
	C=N	C-O	C=N	
1	8.753	173.151	147.769	
2	9.887	173.076	146.500	8.71
3	10.411	174.319	143.937	9.37

A manera de ejemplo en el espectro de protón para el compuesto **2** se presenta una serie de señales a diferentes desplazamientos químicos (Figura 25), los cuales se esperaban debido a la simetría de la molécula, mostrando a frecuencias altas la señal representativa que corresponde al protón del enlace imínico a 9.8 ppm, así mismo a frecuencias bajas se esperaba la presencia de un singlete que integraría para los tres protones correspondientes al grupo metilo. También se observa en la zona aromática la presencia de diferentes señales correspondientes a los anillos aromáticos. Para los espectros de los compuestos **1** y **3** (Anexos) se muestran una similitud referente al protón imínico mostrando un singlete a frecuencias altas, sin embargo se encuentran a diferente desplazamiento debido al aumento de la densidad de electrones que tienen.

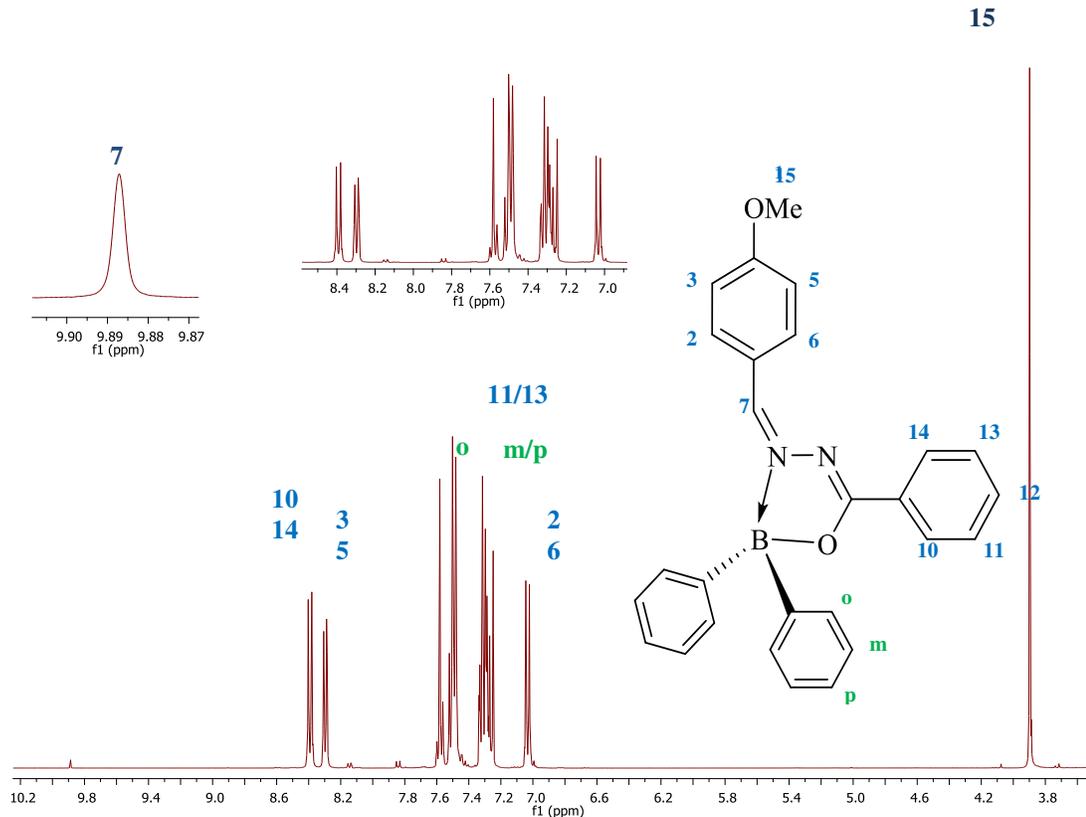


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 para el compuesto **2**.

En cuanto al espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C del compuesto **2** se observa una serie de señales que corresponden a la estructura del compuesto (Figura 26). A frecuencias altas a 173.076 ppm se observa un pico correspondiente al C-8 que esta enlazado al N y al O. Así mismo a frecuencias altas presenta una señal que pertenece al carbono que esta enlazado al grupo o-metilo a 163.185 ppm. En campos bajos a 146.500 ppm se muestra un pico que corresponde al carbono el enlace imínico. Así mismo a frecuencias bajas se observó una señal en la parte alifática que corresponde al carbono del grupo o-metilo a 56 ppm. En un rango de 136 – 122 ppm se muestran las señales correspondientes a los carbonos que pertenecen a los anillos aromáticos presentes en la estructura. Cabe mencionar que se observa a 77 ppm una señal intensa que corresponde al solvente en el cual se preparó la muestra (CDCl_3).

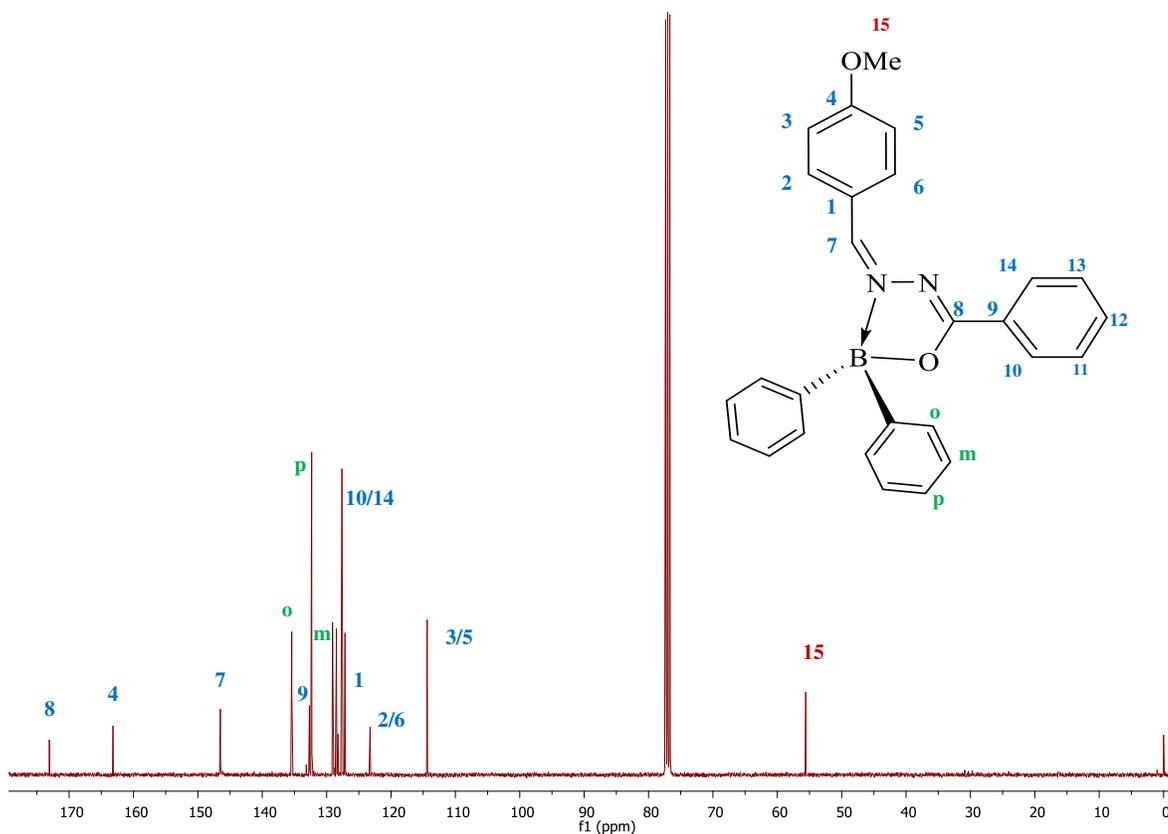


Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para el compuesto **2**.

En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{11}B presenta la existencia del enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{B}$, con una señal amplia entre 8.71 y 9.37 ppm para el compuesto **2** y **3** respectivamente (Tabla 4), excepto el **1** debido a que no fue posible determinar. Los desplazamientos se encuentran a frecuencias bajas, el cual comparado con la literatura esta frecuencia corresponde a un compuesto tetracoordinado. Por lo cual como ejemplo en la Figura 27 se muestra el espectro de ^{11}B para el compuesto de boro **2** presentando una coordinación de este tipo.

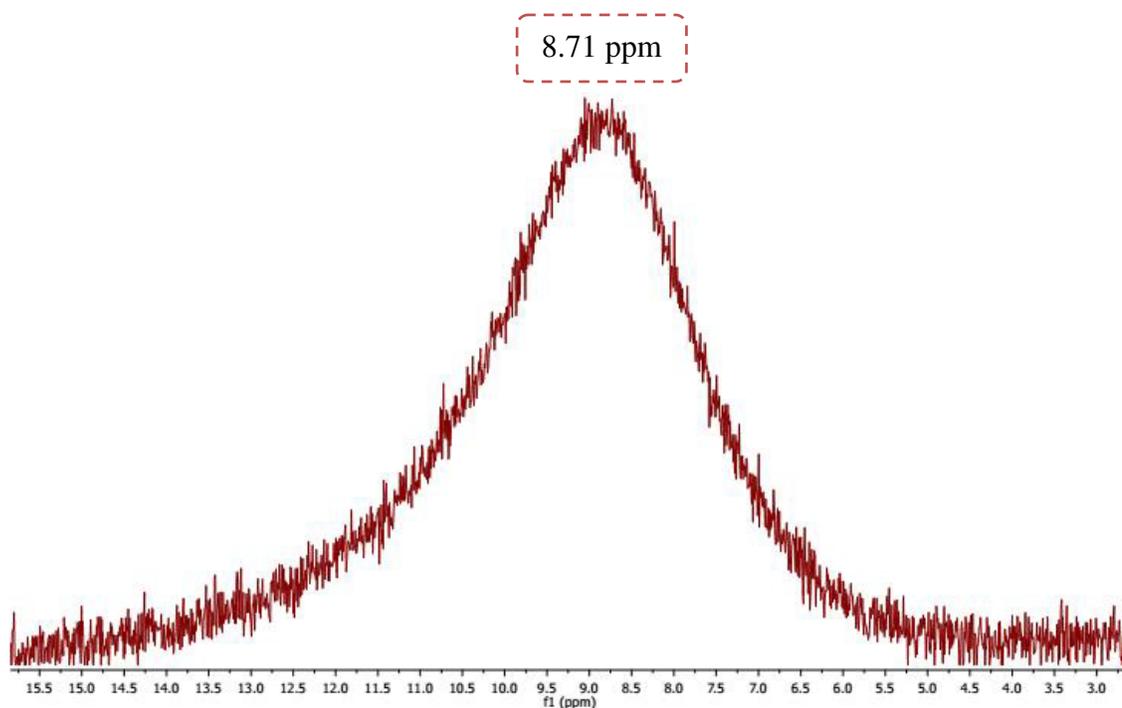


Figura 27. Espectro de RMN de ^{11}B en CDCl_3 para el compuesto **2**.

5.1.2. Espectroscopia de IR

El análisis de infrarrojo en estado sólido demostró la presencia de una banda de vibración C=N para los compuestos de boro; fue desplazada a menor número de onda en comparación a los aldehídos libres, evidenciando una disminución en la fuerza cuando se forma el enlace imínico. Los datos de infrarrojo más relevantes para los compuestos de boro se observan en la Tabla 5. Así mismo se observó una banda de adsorción entre el rango 1024-1080 cm^{-1} atribuida a los enlaces C-O. De igual manera se observa la presencia de una banda perteneciente al enlace N-N a 2840 cm^{-1} correspondiente a los compuestos 1-3. En el caso de los compuestos 4 y 5 se observa diferentes desplazamientos debido a la estructura que presentan. A manera de ejemplo se presenta el espectro de infrarrojo en estado sólido para el compuesto de boro 2 (Figura 28).

Tabla 5. Datos de infrarrojo en cm^{-1} para los compuestos de boro.

Compuesto	ν (C=N)	ν (C-O)	ν (N-N)	ν (C-H)arom	ν (C-H) _{EP}	ν (C-H) _{FP}
1	1521	1080	2839	3049	1147	700
2	1598	1024	2848	3049	1178	702
3	1527	1060	2840	3047	1240	700
4	1619	1064	-----	3280	1229	611
5	1607	1077	-----	3041	1222	746

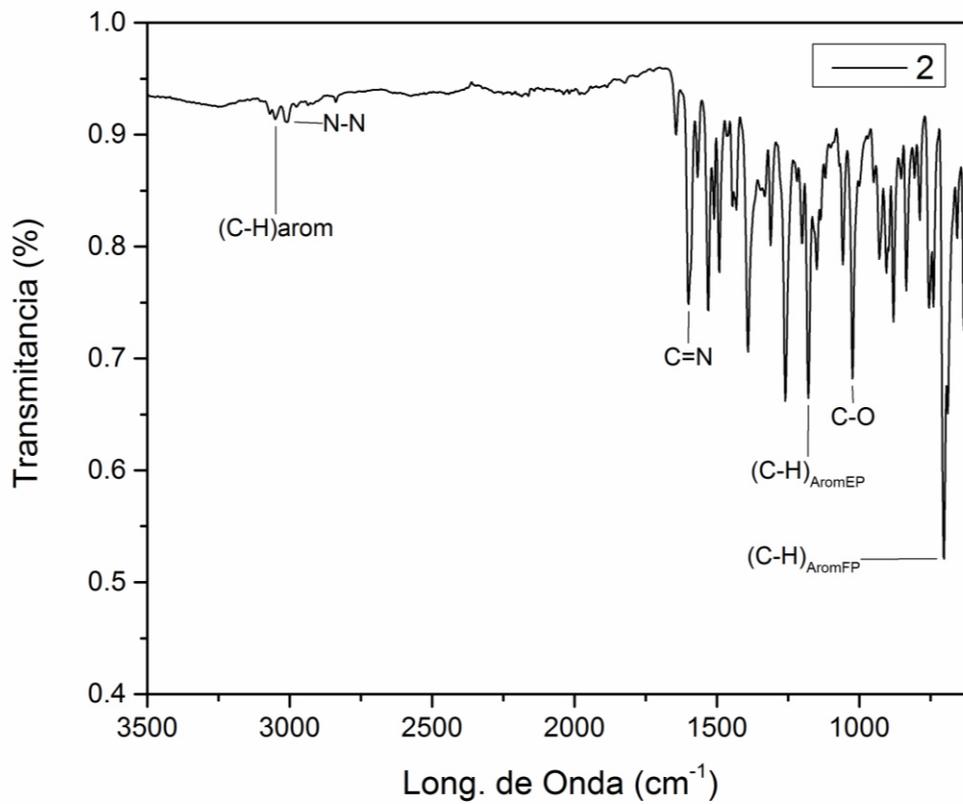


Figura 28. Espectro de IR para el compuesto **2** en un ATR (FT-IR).

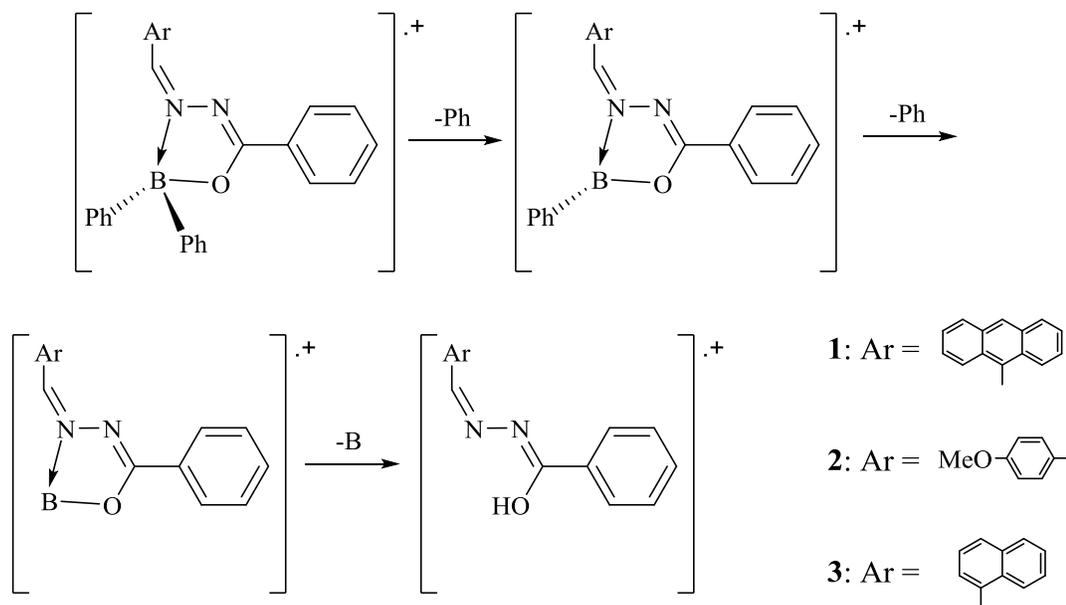
5.2. Caracterización de espectrometría

5.2.1. Espectrometría de masas de alta resolución

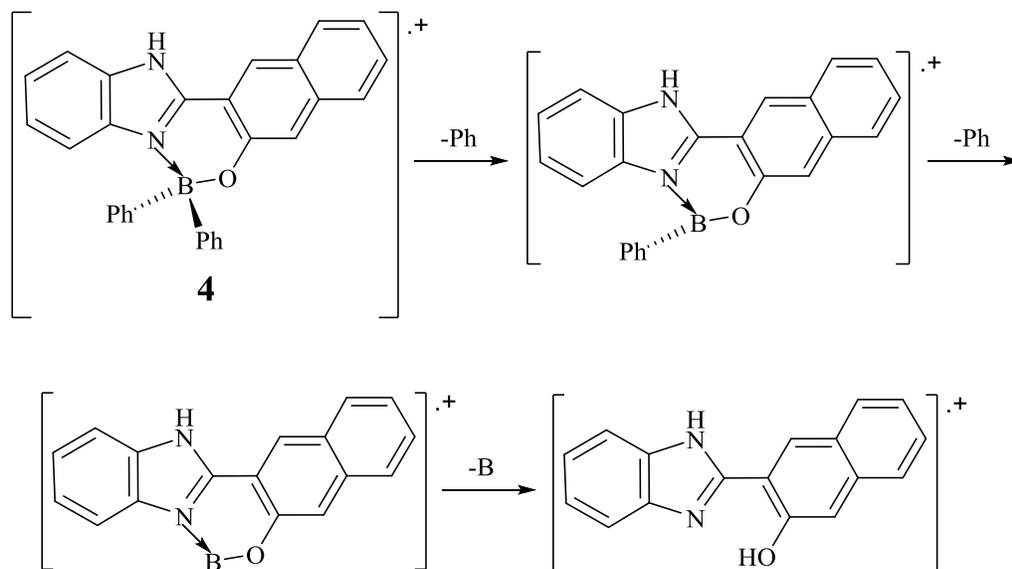
En el caso de la caracterización de los compuestos de boro por espectrometría de masas de alta resolución, donde el análisis de los espectros obtenidos por ionización química a presión atmosférica (APCI) en fase positiva reveló la presencia de los iones moleculares de los compuestos. De los cuales mostraron primero la pérdida de masa correspondiente a los grupos fenilos unidos al átomo de boro, hasta quedar solo la estructura correspondiente a los ligantes de cada estructura molecular. La presencia del pico base de los compuestos de boro son consistentes con la masa molecular teórica (**1**: 489.2134; **2**: 419.1924; **3**: 439.1978; **4**: 425.1819) (Tabla 6). En el Esquema 28 y 29 se muestra la fragmentación propuesta para los compuestos de boro. A manera de ejemplo se presenta el espectro de masas del compuesto 2 (Figura 29).

Tabla 6. Datos de infrarrojo en cm^{-1} para los compuestos de boro.

Compuesto	m/z	Masa teórica	Error
1	489.2134	488.21	0.2894
2	419.1926	418.19	0.3459
3	439.1978	438.19	0.5547
4	425.1824	424.17	0.0534



Esquema 28. Fragmentación de los compuestos 1-3.



Esquema 29. Fragmentación del compuesto 4.

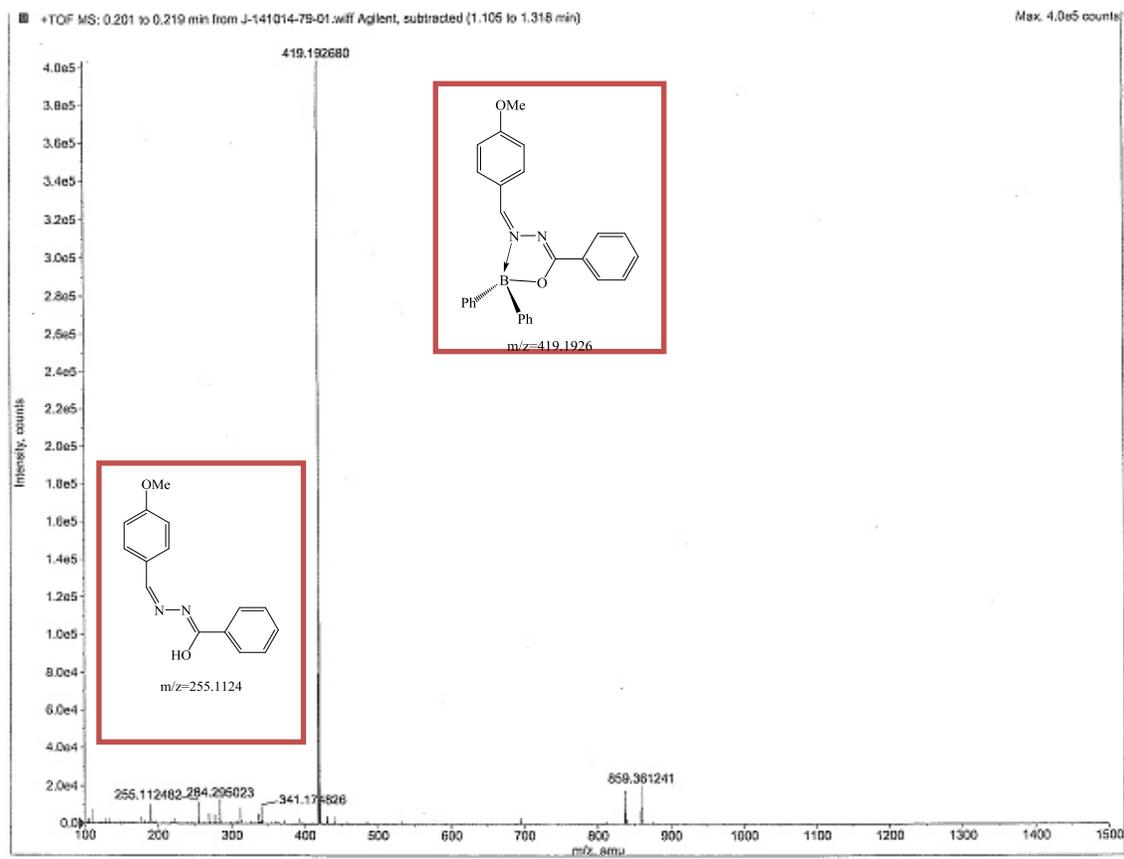


Figura 29. Fragmentación del compuesto 2.

5.3. Análisis de los datos de difracción de rayos X de monocristal

Los resultados de difracción de rayos X de monocristal fueron obtenidos para los compuestos **1** y **2**, las cuales están representadas en la Figuras **30** y **31**. Las longitudes de los enlaces seleccionados se muestran en las Tablas **34** y **35**. El compuesto **1** pertenece al grupo espacial triclinico P-1 mientras que el compuesto **2** presenta un grupo espacial monoclinico P21/n (Tabla **7**). Así mismo se puede observar que las estructuras moleculares del átomo de boro adoptan una geometría piramidal trigonal. Ambas estructuras muestran un átomo de boro tetracoordinado debido al enlace de coordinación N→B con una longitud de 1.617 Å y 1.599 Å, mientras que la longitud del enlace B-O es 1.526 Å y 1.585 Å respectivamente. Vale la pena señalar que el enlace C=N muestra al antraceno en Z debido al impedimento estérico con los fenilos unidos al átomo de boro. También es importante referir que el antraceno no es coplanar con el heterociclo de boro. Las estructuras cristalinas muestra interacciones intermoleculares CH \cdots π [CH \cdots π : 2,134 (2) Å] dando una cadena infinita (Figura **32**). Esto es una prueba contundente de haber obtenido los compuestos de boro.

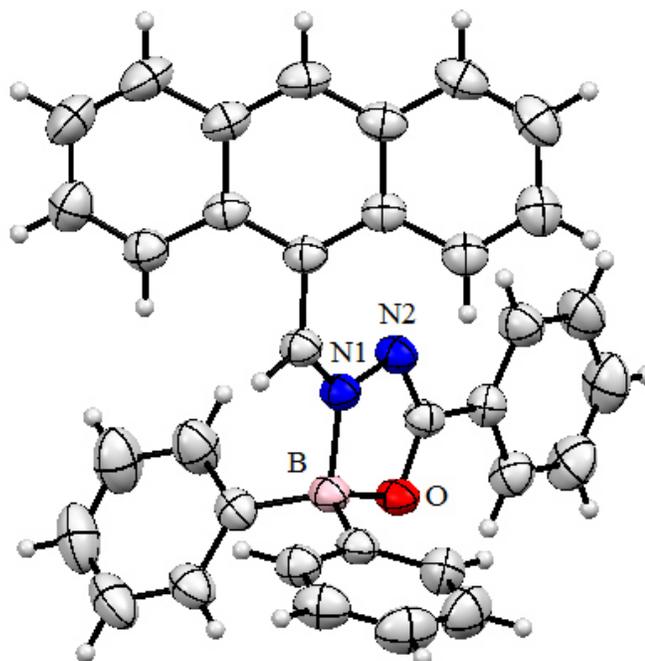


Figura 30. Estructura de rayos X de monocristal del compuesto **1**.

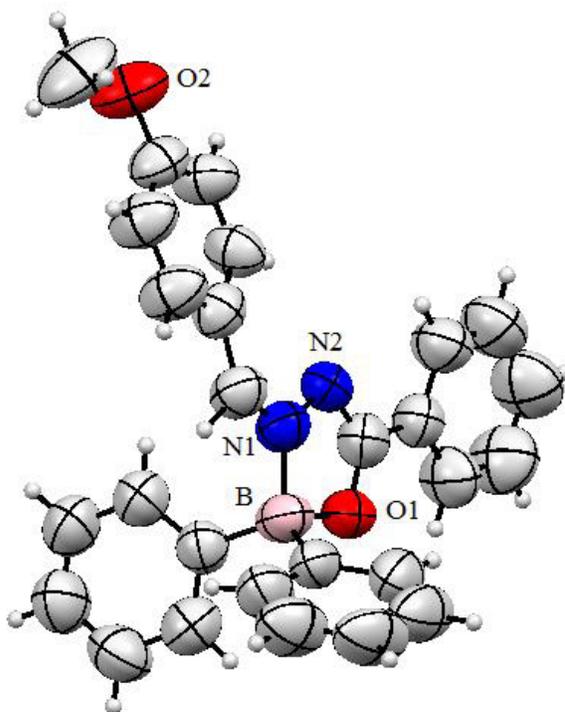


Figura 31. Estructura de rayos X de monocristal del compuesto **2**.

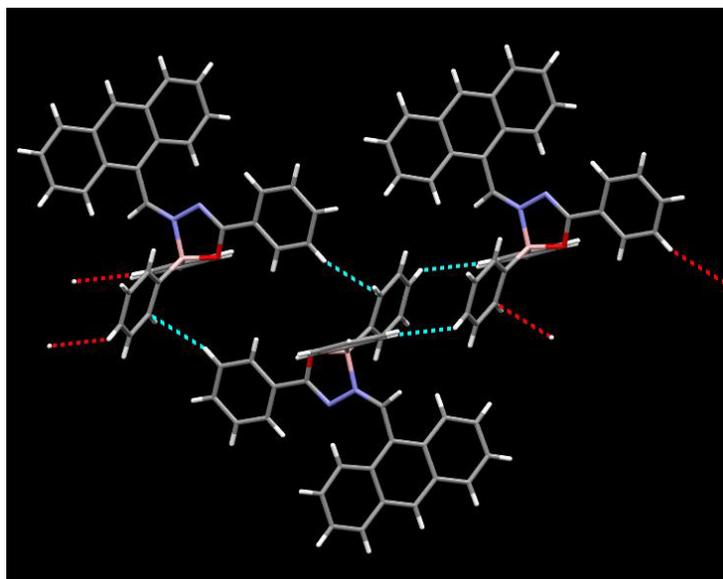


Figura 32. Interacciones intermoleculares para el compuesto **1**.

En las Figuras 33 se observa claramente el plano de los compuestos de boro **1** y **2**; en donde se observa al átomo de boro en un plano distinto en comparación a la parte aromática de la estructura, presentando un ángulo del 51.86° y del 22.85° respectivamente. Mostrando así la deslocalización del átomo de boro con respecto al ligante.

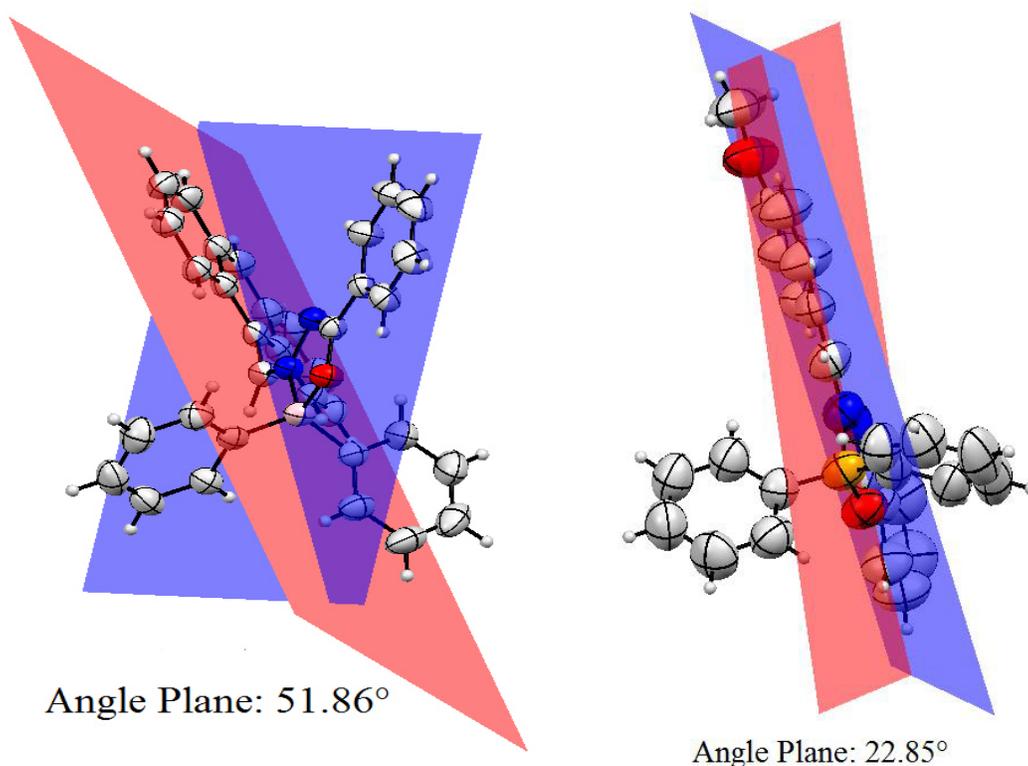


Figura 33. Planos de la moléculas **1** y **2**.

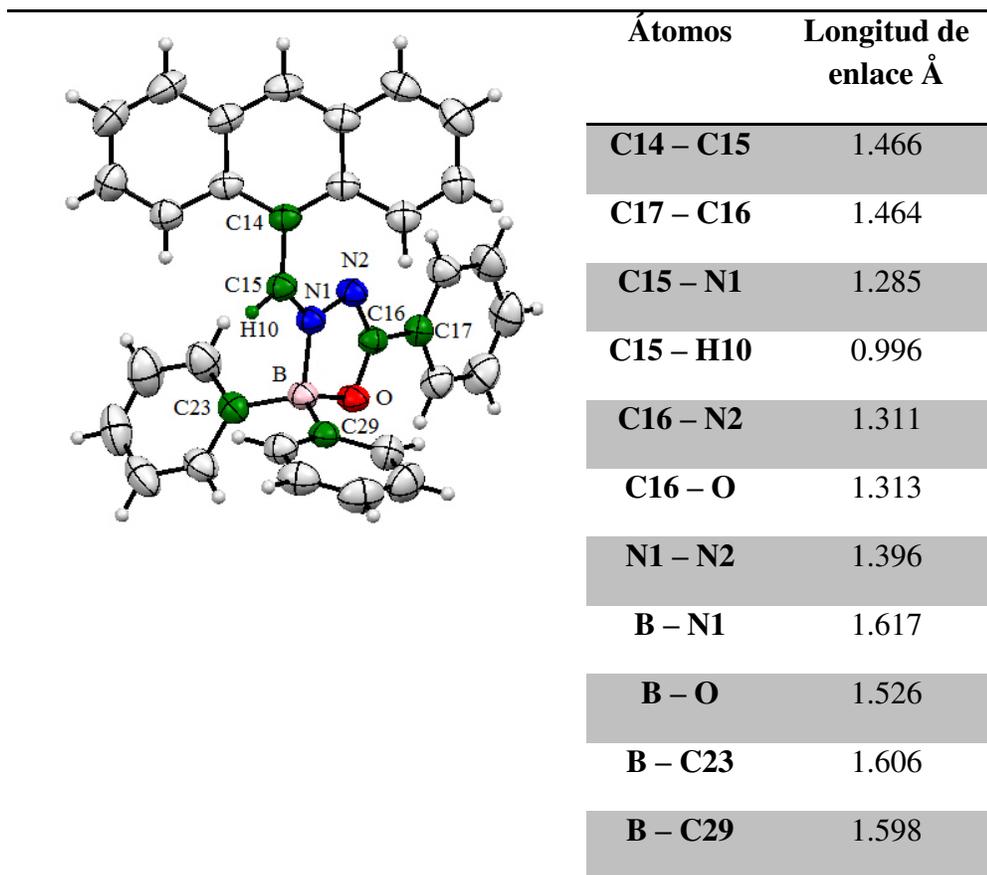


Figura 34. Longitudes de enlaces de la molécula **1**.

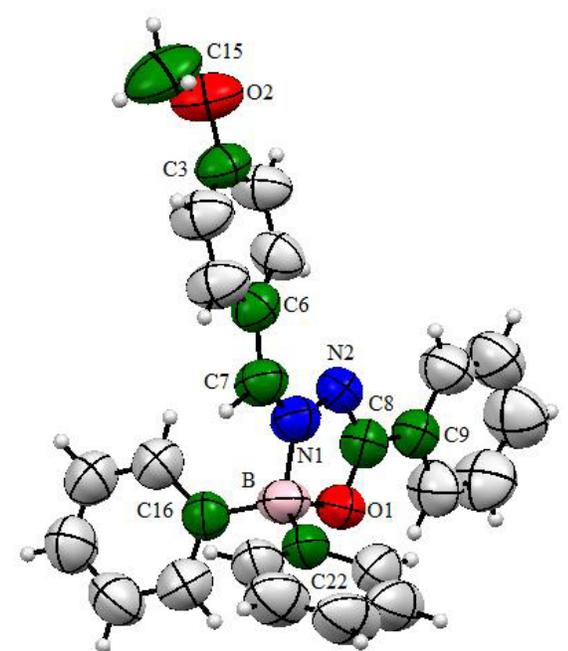
	Átomos	Longitud de enlace Å
	C15 – O2	1.490
C3 – O2	1.345	
C7 – C6	1.453	
C7 – N1	1.319	
N1 – N2	1.380	
C8 – N2	1.330	
C8 – C9	1.470	
O1 – C8	1.315	
B – O1	1.565	
B- C16	1.626	
B – C22	1.629	
B – N1	1.599	

Figura 35. Longitudes de enlaces de la molécula **2**.

Tabla 7. Datos cristalinos y paramétricos de colección del compuesto **1** y **2**.

	1	2
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₅ N ₂ O ₂ B	C ₂₇ H ₃₃ N ₂ O ₂ B
Formula weight	488.37	418.28
Temperature, K	293(2)	273(2)
Wavelength	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i>, Å	9.9535(3)	10.6324 (8)
<i>b</i>, Å	11.8916(3)	19.8299 (16)
<i>c</i>, Å	11.6041(3)	12.5567 (15)
<i>α</i>	102.576(2)	90.00 °
<i>β</i>	98.671(2)	115.04 °
<i>γ</i>	100.372(2)	90.00 °
<i>V</i>, Å³	1292.57(6)	2398.7 (4)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{calc}, mg.cm⁻³	1.255	1.158
μ, mm⁻¹	0.998	0.947
2θ range for data	3.05 – 27.213°	3.299 – 27.647°
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 14

No. of reflns collected	29410	14978
No. of indep reflns	5923	4615
[R_{int}]	0.0487	0.0481
Goodness of fit	1.021	1.006
$R1, wR2 (I > 2\sigma(I))$	0.0487	0.0931
	0.114	0.2593
$R1, wR2$ (all data)	0.0896	0.2041
	0.1343	0.3300

5.4. Propiedades fotofísicas de los compuestos de boro

Las propiedades fotofísicas de los compuestos de boro se investigaron en solución en diclorometano a temperatura ambiente. Los datos se recopilan en la Tabla 8. Los espectros de absorción UV-Vis (Figura 36) muestran picos debido a la transición HOMO-LUMO que se encuentra entre 327 a 403 nm según la conjugación de la molécula. En los espectros de fluorescencia (Figura 37) los picos de emisión se desplazan de 386 a 515 nm, con la misma tendencia observada en UV-Vis. Los compuestos **1**, **2** y **3** son muy poco fluorescentes con rendimiento cuántico menor al 1 % lo cual se puede explicar con el hecho de que el átomo de boro queda fuera del plano así como se encontró previamente en otros compuestos de boro ya reportados en nuestro grupo de investigación. Los compuestos **4** y **5** presentan un incremento cuántico ya que posiblemente el enlace de coordinación N→B permite mayor coplanalidad del átomo de boro con respecto al sistema conjugado en el estado excitado. El tiempo de vida de fluorescencia es del orden de nanosegundos para todos los compuestos teniendo un decaimiento monoexponencial en casi todos los compuestos (Figura 38). Así mismo se muestran los coeficientes de extinción molar de los 5 compuestos que van de 0.22 a $2.26 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, y sus desplazamientos de Stokes que son de 964.17 a 4023.83cm^{-1} , lo que indica que la geometría de las moléculas cambian después de la excitación y las pérdidas no radiactivas debido principalmente a la conversión interna.

Tabla 8. Datos de las propiedades fotofísicas de los compuestos de boro.

Compuesto	λ_{abs}	ϵ	λ_{ems}	$\Delta\nu$	Φ	τ	K_r	K_{nr}
	[nm]	[$10^4 M^{-1} cm^{-1}$]	[nm]	[cm^{-1}]	[%]	[ns]	[ns^{-1}]	[ns^{-1}]
1	374, 396	1.01	418, 443	1329.08	0.38	1.15	3.30E-03	0.86
2	354, 370, 387	0.75	402, 423	964.17	0.2	0.86	2.36E-03	1.16
3	352, 381	0.58	429, 450	2936.7	0.04	1.3	3.13E-04	0.76
4	327, 340, 381	2.26	481	4023.83	19.19	3.72	5.17E-02	0.21
5	390	0.22	461	3949.05	5.59	4.37	1.28E-02	0.21

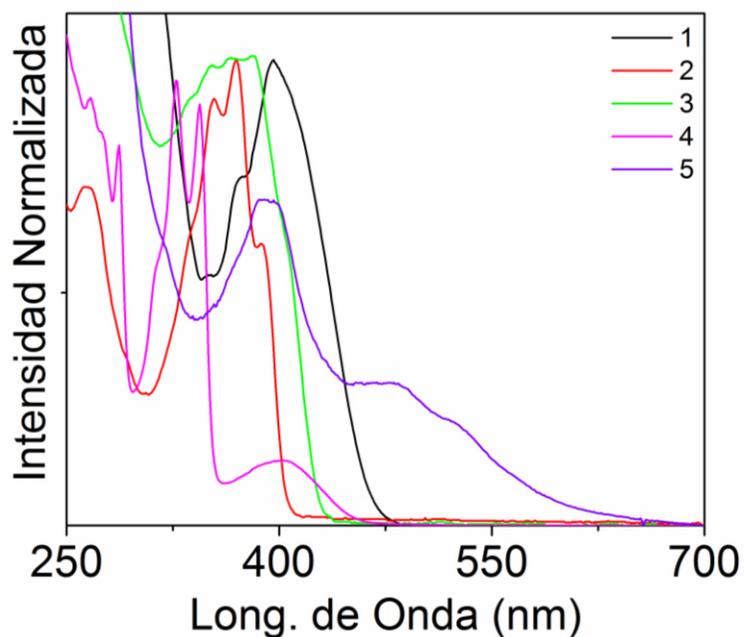


Figura 36. Espectros de absorción UV-Vis.

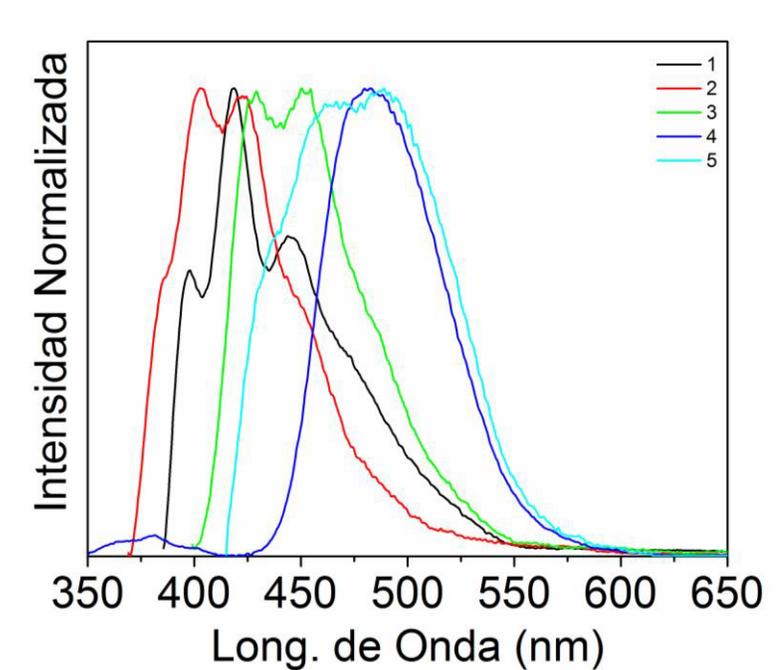


Figura 37. Espectros de fluorescencia.

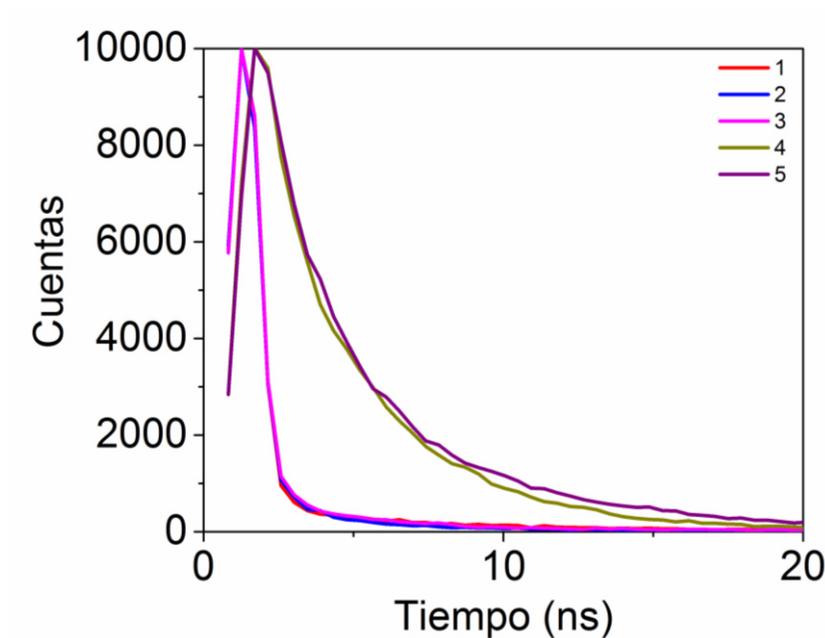
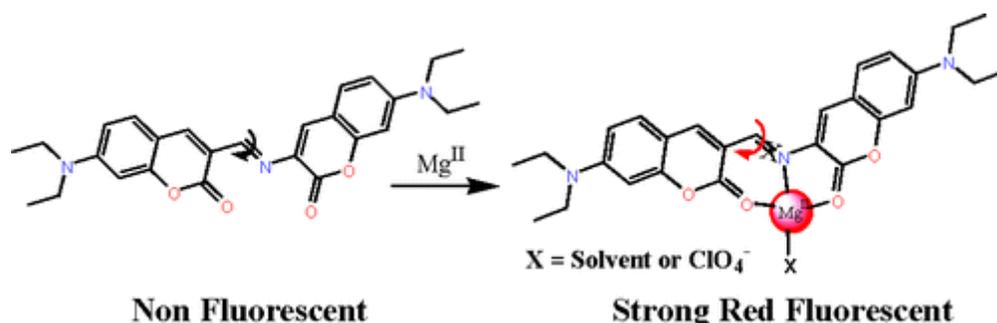


Figura 38. Curvas de decaimiento de fluorescencia.

5.5. Rendimiento cuántico

Para el rendimiento cuántico de los compuestos de boro, se calculó haciendo las mediciones de absorción y de emisión como se describió anteriormente. Mostrando que tres de los compuestos de boro (**1-3**) presentan rendimientos de 0.04 a 0.38%, lo cual nos llevó a la tarea de buscar el porqué del rendimiento cuántico bajo. D. Ray *et al.* sintetizaron dos diferentes derivados de la cumarina los cuales se han conectado mediante un enlace de imina para obtener un nuevo sistema de fluorescencia. Este compuesto en sí no muestra ninguna emisión debido a la isomerización rápida que tiene alrededor del enlace imínico. Sin embargo, con la presencia de un ion Mg (II) y otros iones metálicos como Li(I), Ca (II) y Zn (II), se utilizaron para detener la isomerización que existe en las moléculas; gracias a la unión que existe con el ion metálico (Esquema 30). Se comprobó que en la presencia de un ion metálico la intensidad de emisión aumenta. Sin embargo, no todos los compuestos metálicos presentaron la misma intensidad; el que mostró mayor incremento de intensidad fue el ion de Mg (II) debido a que es altamente selectivo.⁴⁶



Esquema 30. Compuestos derivados de curaminas y la presencia de un ion metálico Mg (II).

En función a lo ya mencionado se propuso detener la isomerización que existe en los compuestos de boro en el cual la variable fue la temperatura. Los compuestos se sometieron a temperatura baja (-75°C) utilizando hielo seco/acetona; en donde se pudo observar que efectivamente la intensidad de la luminiscencia aumenta (Figura 39); lo cual al ver esta diferencia de intensidad en la presencia de un cambio de temperatura se observa el fenómeno de la termoluminiscencia. Posteriormente al observar el efecto que presentan los compuestos de boro, se decidió realizar las propiedades fotofísicas a baja temperatura para verificar el cambio y así mismo observar si el rendimiento cuántico presentaba algún cambio.

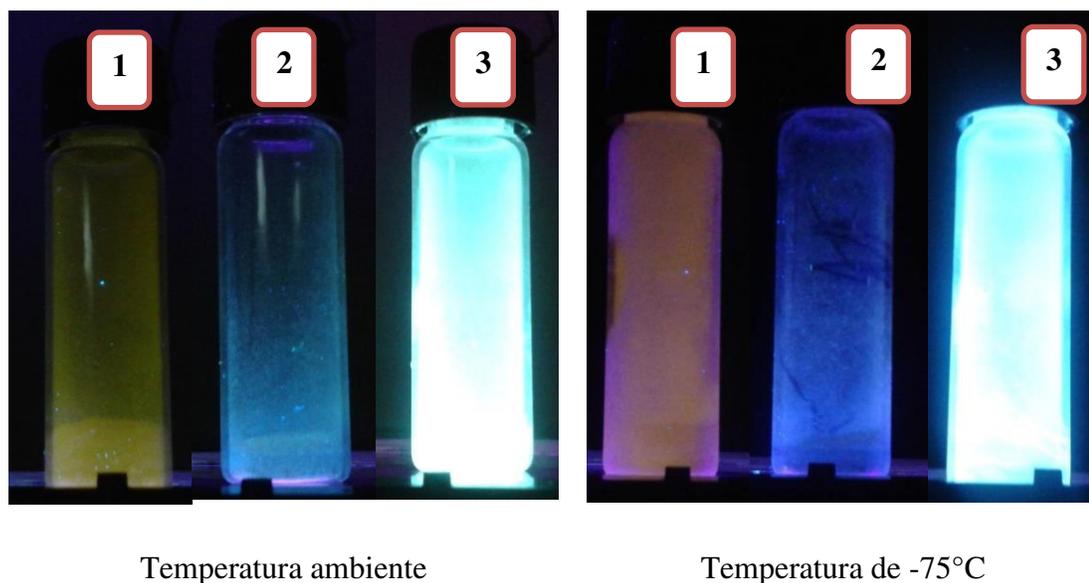


Figura 39. Compuestos de boro a diferente temperatura.

5.6. Propiedades ópticas a temperatura baja

Para investigar con mayor detalle el origen del bajo rendimiento cuántico se realizó un estudio de fluorescencia a baja temperatura en donde se observó un incremento de la intensidad de fluorescencia de los compuestos de boro (Tabla 9). Es importante mencionar que para este experimento se realizó a una sola medición de los espectros de absorción y de emisión, dando datos diferentes a la Tabla 8. De los cuales los compuestos 1, 2 y 3 presentan mayor incremento en la emisión de 6.47 % a 10 % corroborando la idea de que a baja temperatura la molécula ya no presenta una rápida isomerización cis-trans del grupo C=N. Cabe mencionar que para los compuestos 4 y 5 de igual manera presentaron un incremento a baja temperatura, sin embargo, es poco significativo. A manera de ejemplo se presenta el espectro de fluorescencia del compuesto 1 en donde se observa dicho aumento de la emisión (Figura 40). El rendimiento cuántico a baja temperatura se calculó con la fórmula $\phi_{-25} = \phi * n$ donde $n = F_{-25}/F_{25}$, F siendo el área bajo la curva del espectro de emisión.

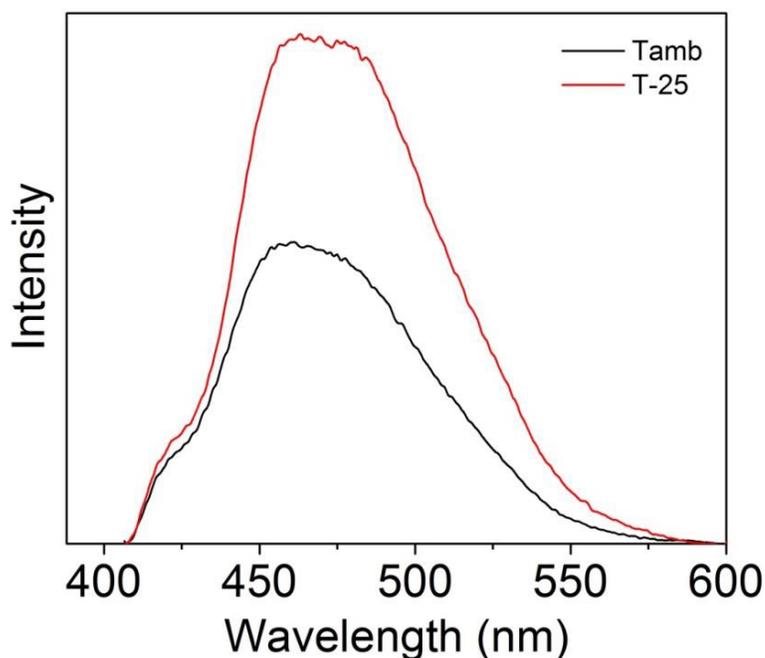


Figura 40. Espectros de fluorescencia del compuesto 1 a temperatura ambiente y a -25°C.

Tabla 9. Rendimiento cuántico de los compuestos de boro a baja temperatura.

Compuesto	n	Φ_{amb} [%]	Φ_{-25} [%]	$\Delta\Phi$
1	1.69	6.47	10.96	4.49
2	1.55	7.78	12.08	4.30
3	1.68	11.67	19.66	7.99
4	1.07	12.44	13.38	0.94
5	1.03	6.66	6.92	1.03

Como se puede observar en la Tabla 9, existe una diferencia mayor para el compuesto 3 de 7.99% en comparación de los compuestos 1 y 2 que es similar entre ellos. Esta diferencia mayor se puede deber a que existe un puente de hidrógeno con un protón del grupo naftilo con el átomo de nitrógeno, así mismo al formarse una serie de anillos conjugados lo cual provoca que en el exista un acomodo coplanar referente al átomo de boro. Cabe mencionar que se propusieron confórmeros diferentes, sin embargo, en estos existe un impedimento estérico en su estructura lo cual no son posibles (Figura 41).

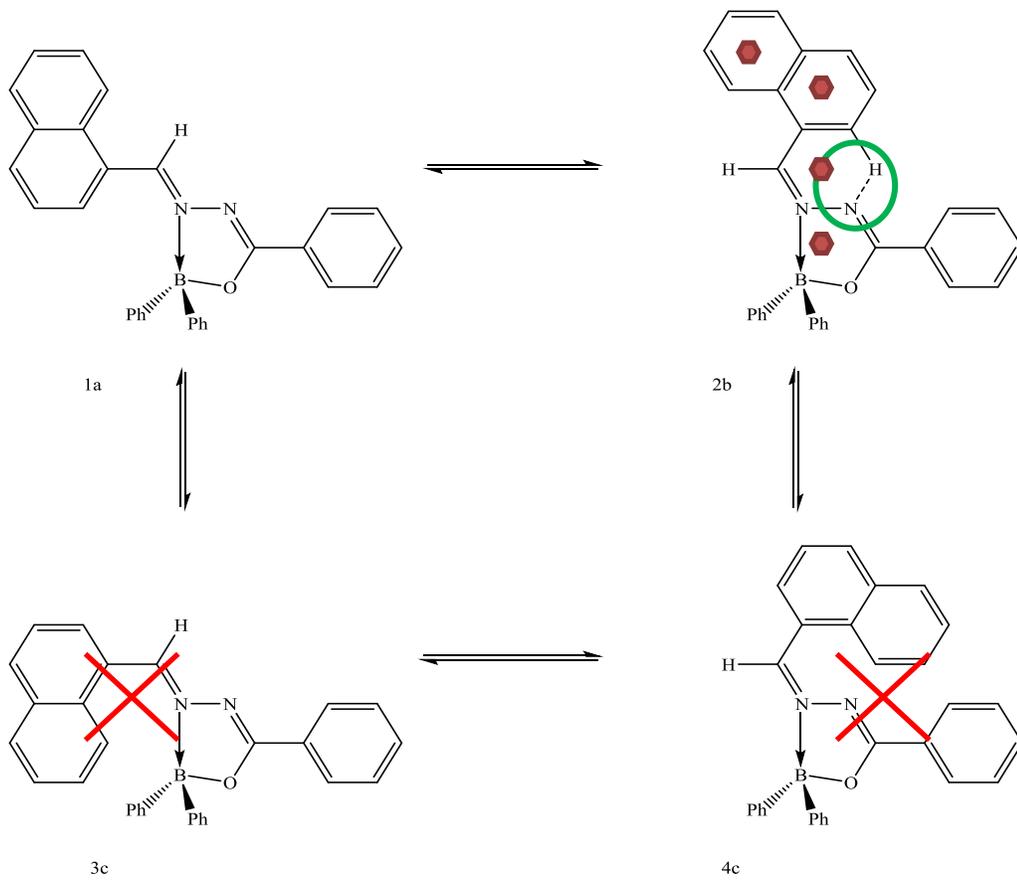


Figura 41. Posibles conforméros del compuesto de boro **3**.

5.7. Aplicación

Para la aplicación de estos compuestos de boro se decidió utilizar los dos compuestos con mayor rendimiento cuántico para poder aplicarlos en un dispositivo electroluminiscente; los cuales se realizaron películas sobre sustratos de vidrio a 9800 rpm en 60 segundos por el método de spin coating (Figura 42); sin embargo, el resultado de las películas con los compuestos de boro no fueron las adecuadas, debido a que el compuesto presenta baja solubilidad en diferentes solventes, dando como resultado películas no uniformes.

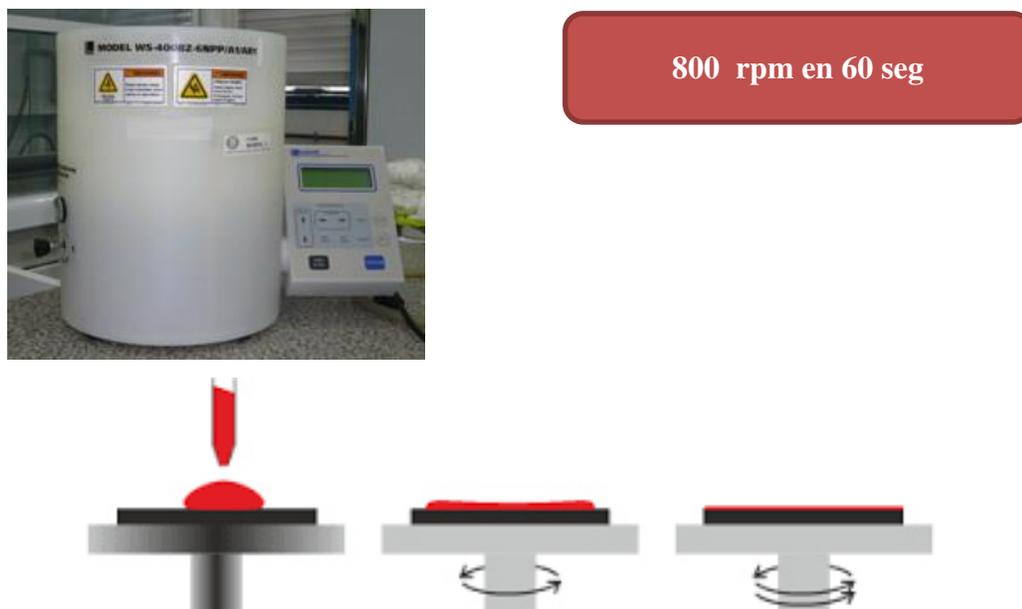


Figura 42. Spin coater WS-400Mz-6NPP.

Sin embargo en un trabajo futuro se propone realizar celdas solares con los mismos compuestos como una alternativa en su aplicación, realizando una mezcla de los compuestos de boro con un grupo donador como el politrihexiltiofeno (P3HT) y/o ([6,6]-fenil -C61-ácido butírico metil ester) (PCBM). Ya que existen algunas publicaciones científicas que utilizan compuestos orgánicos derivados de bases de Schiff como materiales fotovoltaicos.⁴²

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6. Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron cinco nuevos compuestos de boro derivados de bases de Schiff, mediante el método de microondas y método tradicional.

Se logró obtener la estructura de rayos X de las moléculas **1** y **2** en donde se observa la formación de los compuestos de boro, con grupos espaciales triclínico y monoclínico, demostrando así mismo se observa la formación de un heterociclo del boro tetracoordinado y la existencia del enlace imínico. De igual manera se realizó el análisis de los planos con referencia al átomo de boro, mostrando la deslocalización de dicho átomo.

Los estudios por RMN ^1H y ^{13}C de los compuestos **1**, **2** y **3**, mostraron la formación de los enlaces $\text{C}=\text{N}$, característicos de las bases de Schiff. Así mismo la existencia de las señales de los protones y carbonos correspondientes. Para el estudio de RMN ^{11}B de los compuesto **2** y **3** se observa la presencia de una señal amplia entre 8.71 y 9.37 ppm respectivamente, los cuales comparados con la literatura estas frecuencias corresponden a un átomo de boro tetracoordinado.

La espectroscopia de infrarrojo mostró para los complejos, los corrimientos a frecuencias bajas para la banda de estiramiento del $\text{C}-\text{O}$ y del $\text{C}=\text{N}$, debido a la coordinación con el boro.

Los compuestos de boro fueron caracterizados por espectrometría de masas de alta resolución del cual se observa la presencia del pico base correspondiente a la masa molecular teórica de cada uno de ellos.

Se determinaron las propiedades fotofísicas de los compuestos de boro en solución, en donde se obtuvo los espectros de absorción mostrando picos debido a las transiciones HOMO-LUMO y los espectros de emisión. Ambos espectros se utilizaron para determinar el rendimiento cuántico de cada compuesto. Arrojando rendimientos menores al 1% para los compuestos **1**, **2** y **3**, debido a que el átomo de boro se encuentra fuera del plano.

Los compuestos **4** y **5** mostraron los rendimientos cuánticos del 5.59 y 19.19 % respectivamente, este es debido a que existe una mayor coplanalidad del átomo de boro con respecto al sistema conjugado.

Tres de los compuestos de boro presentaron el fenómeno de la termoluminiscencia en estado sólido a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

También se investigaron las propiedades fotofísicas de los compuestos a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, para evaluar la diferencia que existe entre los rendimientos, corroborando la idea que a la disminución de la temperatura, la molécula presenta reducción en la isomerización del grupo C=N.

CAPÍTULO 7

SECCIÓN EXPERIMENTAL DETALLADA

7. Sección experimental detallada

Los reactivos para la síntesis de los compuestos de boro fueron adquiridos por la compañía de Aldrich, y se utilizaron sin ninguna purificación. Los disolventes que se utilizaron fueron de grado reactivo y algunos se destilaron, asimismo los disolventes para la caracterización se utilizaron de grado espectroscópico.

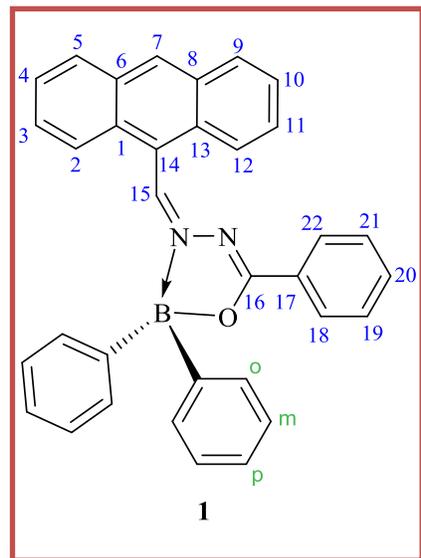
Los puntos de fusión se determinaron en un Mel-Temp. Los espectros de IR en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR equipado con un accesorio Pike Miracle™ ATR. Los espectros de RMN fueron obtenidos mediante un Bruker advance DPX 400.

Los espectros de absorción se determinaron en un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC UV/VIS y un Agilent 8453. Los espectros de emisión se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer LS50B. Los tiempos de vida fueron obtenidos utilizando la técnica de conteo de fotón sencillo (SPCT, single photon counting) con un equipo Horiba Temprom. Cabe mencionar que estos equipos se utilizaron durante la estancia en el Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) mediante el proyecto de infraestructura CONACyT convocatoria INFR-2014-02, número 229761 a cargo de la Dra. Ivana Moggio.

7.1 Síntesis del compuesto de boro

7.1.1. Síntesis del compuesto de boro 1

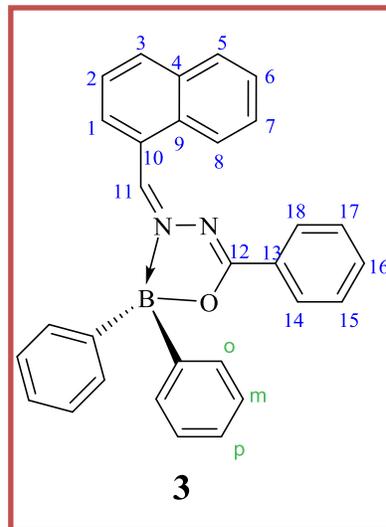
Se mezcló una solución de 9-antracencarbozaldehído 0.0508 g (1.0 mmol), benzoilhidrazina 0.0334 g (1.0 mmol) y ácido difenilborónico 0.1098 g (1.0 mmol) en 5 mL de benceno. La mezcla fue irradiada durante 12 minutos a 165°C a 500 W. La mezcla de la reacción se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado fue filtrado y lavado con hexano. Posteriormente se cristalizó en una mezcla de diclorometano/hexano (1:1). Se obtuvo un sólido color amarillo con rendimiento de



96%. P.F. 250 °C. IR_{vmax} (ATR): 3049 (C-H_{Arom}), 1147 (C-H_{Arom}), 700 (C-H_{Arom}), 2839 (N-N), 1521 (C=N), 1080 (C-O) cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 396 nm, 1.01 M⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia (CH₂Cl₂): λ_{fluor}: 418 nm. ¹H RMN (400 MHz, CHCl₃) δ: 7.24 (2H, m, H-4, 10), 7.37 (1H, m, J = 7.34 Hz, H-20), 7.41 (2H, d, J = 7.41 Hz, H-5, 9), 7.43 (2H, d, J = 7.45 Hz, H-2, 12), 7.56 (2H, d, J = 7.56 Hz, H-3, 11), 7.90 (2H, d, H-19, 20), 7.975 (2H, d, J = 7.99 Hz, H18, 20), 8.54 (1H, s, J = 8.55, H-7), 8.75 (1H, s, J = 8.75, H-C=N) ppm. ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CHCl₃) δ: 122.0 (C-7), 123.9 (C-6), 124.6 (C-5), 126.2 (C-4), 126.4 (C-3), 126.7 (C-2), 126.9 (C-1), 127.3 (C-14), 127.9 (C-20), 130.9 (C-19), 131.1 (C-18), 139.8 (C-17), 147.7 (C-7), 173.1 (C-16) ppm. HRMS *m/z* (%): C₃₄H₂₅ON₂B: Calc. 489.213270, encontrado: 489.213412, (error: 0.289411 ppm).

7.1.3. Síntesis del compuesto de boro 3

Se mezcló una solución de 1-naftaldehído 0.05 g (1.0 mmol), benzoilhidrazina 0.0449 g (1.0 mmol) y ácido difenilborónico 0.1449 g (1.0 mmol) en 5 mL de benceno, fue irradiada durante 12 minutos a 165°C y 500 W. La mezcla de la reacción se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado fue filtrado y lavado con hexano. Posteriormente se cristalizó en una mezcla de cloroformo/hexano (1:1). Se obtuvo un sólido color amarillo con rendimiento de 76%. P.F. 200 °C. IR_{νmax} (ATR): 3047 (C-H_{Arom}), 1240 (C-H_{Arom}), 700

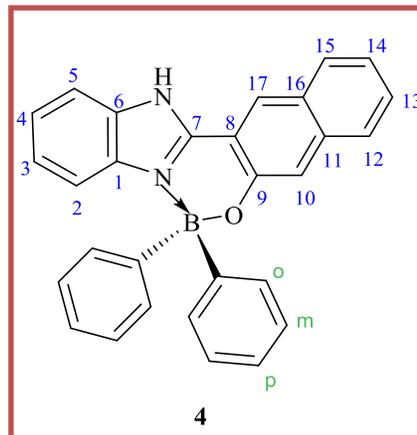


(C-H_{Arom}), 2840 (N-N), 1527 (C=N), 1060 (C-O) cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 381 nm, 1.58 M⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia (CH₂Cl₂): λ_{fluor}: 429 nm. ¹H NMR (400 MHz, CHCl₃) δ: 7.30 (1H, d, H-5), 7.31 (1H, d, J = 7.36 Hz, H-3), 7.50 (1H, m, J = 7.51 Hz, H-6), 7.50 (1H, m, J = 7.58 Hz, H-16), 7.69 (2H, m, J = 7.69 Hz, H-15, 17), 7.92 (1H, d, H-7), 8.04 (1H, d, 8.05 Hz, H-2); 8.29 (1H, d, 8.30 Hz, H-1); 8.55 (1H, d, 8.56Hz, H-8); 9.21 (2H, d, 9.22Hz, H-14, 18); 10.41 (1H, s, 10.41Hz, H-11); ppm. ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CHCl₃) δ: 122.2 (C-6), 125.30 (C-5), 126.50 (C-7), 126.9 (C-4), 127.3 (C-3), 127.5 (C-8), 127.7 (C-2), 128.0 (C-16), 128.5 (C-9), 128.7 (C-1), 129.3 (C-15, 17), 132.9 (C-14,18), 133.1 (C-10), 133.4 (C-13), 143.9 (C-11), 179.3 (C=N) ppm. HRMS *m/z* (%): C₃₄H₂₅ON₂B: Calc. 438.197620, encontrado: 439.197864, (error: 0.554792 ppm).

7.1.4. Síntesis del compuesto de boro 4

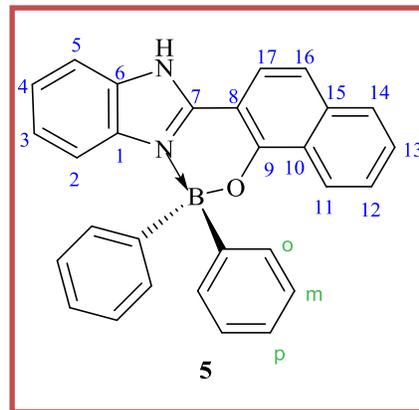
Se mezcló una solución de o-fenilendiamina 2.5 g (1.0 mmol), y ácido 3-hidroxi-2-naftoico 1.43 g (1.0 mmol) en ácido polifosfórico a reflujo durante 6 H. La mezcla de la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se neutralizó y se filtró. Se obtuvo un sólido color café. Con rendimiento del 76%. Posteriormente a la mezcla se le adicionó el ácido difenilborónico 0.1729 g (1.0 mmol) en tolueno, se reflujo durante 48 h en una trampa de Dean-Stark. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y posteriormente el precipitado se filtró y se lavó con hexano. Obteniendo un sólido café con un rendimiento del 69%. P.F. 270 °C. IR_{νmax}

(ATR): 3280 (C-H_{Arom}), 1229 (C-H_{Arom}), 611 (C-H_{Arom}), 1619 (C=C), 1619 (C=N), 1064 (C-O) cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 381 nm, 2.26 M⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia (CH₂Cl₂): λ_{fluor}: 481 nm. HRMS *m/z* (%): C₃₄H₂₅ON₂B: Calc. 424.17, encontrado: 425.181970, (error: 0.053492 ppm).



7.1.5. Síntesis del compuesto de boro 5

Se mezcló una solución de o-fenilendiamina 2.5 g (1.0 mmol), y ácido 2-hidroxi-1-naftoico 1.43 g (1.0 mmol) en ácido polifosfórico a reflujo durante 6 H. La mezcla de la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se neutralizó y se filtró. Obteniendo un sólido color café. Con un rendimiento del 39%. Posteriormente a la mezcla se le adicionó el ácido difenilborónico 0.1752 g (1.0 mmol) en reflujo en tolueno durante 48 h en una trampa de Dean-Stark. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y posteriormente el precipitado se filtró y lavó con hexano. Obteniendo un sólido café con un rendimiento del 45%. P.F. >400 °C. IR_{νmax} (ATR): 3041 (C-H_{Arom}), 1077 (C-H_{Arom}), 746 (C-H_{Arom}), 1494 (C=C), 1607 (C=N), 1077 (C-O) cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 390 nm, 0.22 M⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia (CH₂Cl₂): λ_{fluor}: 461 nm.



CAPÍTULO 8

REFERENCIAS

8. Referencias

-
- ¹ B. Valeur, and M. N. Berberan-Santos. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *J. Chem. Educ.* **N**, 88, 731–738.
- ² R. Vos, R. Strobbe, and Y. Engelborghs. Gigahertz phase fluorometry using a fast high-gain photomultiplier. *J. Fluoresc.* **7**, 33S-35S.
- ³ R. B. Thompson, E. Gratton. Phase fluorometric method for determination of standard lifetimes. *Anal. Chem.*, **1988**, 60 (7), 670–674.
- ⁴ J. R. Lakowics. Principles for Fluorescence Spectroscopy. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. **1999**. ISBN: 0-306-46093-9.
- ⁵ A.J.J. Bos. Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements*. **2007**, 41, S45 – S56.
- ⁶ D. Li, H. Zhang and Y. Wang. Four-coordinate organoboron compounds for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8416.
- ⁷ H. Yersi. Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. **2008**. ISBN: 978-3-527-40594-7.
- ⁸ S. Ladouceur, K. N. Swanick, S. G. Duval, Z. Ding, and E. Z. Colman. Strongly Blue Luminescent Cationic Iridium (III) Complexes with an Electron-Rich Ancillary Ligand: Evaluation of Their Optoelectronic and Electrochemiluminescence Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 30, 5329-5343.
- ⁹ J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J.A.G. Williams. Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters. *Coordination Chemistry Reviews*. **2011**, 255, 2401–2425.
-

-
- ¹⁰ C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. of Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
- ¹¹ Y. L. Rao and S. Wang. Four-Coordinate Organoboron Compounds with a π -Conjugated Chelate Ligand for Optoelectronic Applications. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12267-12274.
- ¹² C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *J. of Appl. Phys.* **1987**, 51, 913.
- ¹³ C. W. Han, J. S. Park, H. S. Choi, T. S. Kim, Y. H. Shin, H. J. Shin, M. J. Lim, B. C. Kim, H. S. Kim, B. S. Kim, Y. H. Tak, C. H. Oh, S. Y. Cha, B. C. Ahn. Advanced technologies for UHD curved OLED TV. *Journal of the SID*, **2015**, 22, 552-563.
- ¹⁴ S. J. Baker, Y. K. Zhang, T. Akama, A. Lau, H. Zhou, V. Hernandez, W. Mao, M. R. K. Alley, V. Sanders, and J. J. Plattner. Discovery of a New Boron-Containing Antifungal Agent, 5-Fluoro-1,3-dihydro-1-hydroxy-2,1-benzoxaborole (AN2690), for the Potential Treatment of Onychomycosis. *J. of Med. Chem.* **2006**, 49, 4447-4450.
- ¹⁵ Z. Q. Liu, Q. Fang, D. X. Cao, D. Wang, and G. B. Xu. Triaryl Boron-Based A- π -A vs Triaryl Nitrogen-Based D- π -D Quadrupolar Compounds for Single- and Two-Photon Excited Fluorescence. *Org. Lett.*, 2004, 6, 2933-2936.
- ¹⁶ H. Reyes, M. C. García, B. M. Flores, H. L. Rebolledo, R. Santillán, N. Farfán. Synthesis, NMR and X-Ray Diffraction Analysis of Boron Complexes Derived from Hydroxychalcones. *J. Mex. Chem. Soc.* **2006**, 50(3), 106-113.
- ¹⁷ B. Ganem. Strategies for Innovation in Multicomponent Reaction Design. *Acc Chem Res.* **2009**, 42(3), 463-472.
-

-
- ¹⁸ L.S. Hung, C.H. Chen. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering R*. **2002**, 39, 143–222.
- ¹⁹ Z. M. Hudson, M. G. Helander, Z. H. Lu and S. Wang. Highly efficient orange electrophosphorescence from a trifunctional organoboron–Pt(II) complex. *Chem. Commun.*, 47, **2011**, 755–757.
- ²⁰ A. Mishra and P. Bäuerle. Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2020–2067.
- ²¹ Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, and T. Nagano. Highly Sensitive Fluorescence Probes for Nitric Oxide Based on Boron Dipyrromethene Chromophores Rational Design of Potentially Useful Bioimaging Fluorescence Probe. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3357-3367.
- ²² D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, and R. Ziessel. Luminescent Materials: Locking π -Conjugated and Heterocyclic Ligands with Boron(III). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2–23.
- ²³ Hohaus and Umland. Borchelate mit Chelatbildnern der Pyridin- und Chinolin-Reihe und ihren N-Oxiden. *Chem. Ber.* **1969**, 102, 4025-4031.
- ²⁴ Y. Nagata and Y. Chujo. Synthesis of Methyl-Substituted Main-Chain-Type Organoboron Quinolone Polymers and Their Emission Color Tuning. *Macromolecules*. **2008**, 41, 2809-2813.
- ²⁵ M. J. Calhorda, D. Suresh, P. T. Gomes, R. E. D. Paolo and A. L. Maçanita. Photophysical properties of iminopyrrolyl boron complexes: A DFT interpretation. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13210-13217.
-

-
- ²⁶ Q. Liu, M. S. Mudadu, H. Schmider, R. Thummel, Y. Tao, and S. Wang. Tuning the Luminescence and Electroluminescence of Diphenylboron Complexes of 5-Substituted 2-(2'-Pyridyl)indoles. *Organometallics*. **2002**, 21, 4743-4749.
- ²⁷ S. F. Liu, Q. Wu, H. L. Schmider, H. Aziz, N. X. Hu, Z. Popović, and S. Wang. Syntheses, Structures, and Electroluminescence of New Blue/Green Luminescent Chelate Compounds: Zn(2-py-in)2(THF), BPh2(2-py-in), Be(2-py-in)2, and BPh2(2-py-aza) [2-py-in)2-(2-pyridyl)indole; 2-py-aza)2-(2-pyridyl)-7-azaindole]. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3671-3678.
- ²⁸ F. Josefík, M. Svobodová, V. Bertolasi, P. Simunek, V. Macháček, N. Almonasy, E. Cernosková. A new bicyclic oxazaborines with a bridged nitrogen atom, their thermic rearrangement and fluorescence properties. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2010**, 699, 75-81.
- ²⁹ B. J. Liddle, R. M. Silva, T. J. Morin, F. P. Macedo, R. i Shukla, S. V. Lindeman, and J. R. Gardinier. BORAZANs: Tunable Fluorophores Based on 2-(Pyrazolyl) aniline Chelates of Diphenylboron. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5637-5646.
- ³⁰ Q. D. Liu, M. S. Mudadu, R. Thummel, Y. Tao, and S. Wang. *And. Funst. Mater*, **2005**, 15, 143-154.
- ³¹ D. Curiel, M. M. Montoya, L. Usea, A. Espinosa, R. A. Orenes, and P. Molina. Indolocarbazole-Based Ligands for Ladder-Type Four-Coordinate Boron Complexes. *Org. Lett.*, **2012**, 14, 3360-3363.
- ³² M. Rodríguez, J. L. Maldonado, G. R. Ortíz, J. F. Lamere, P. G. Lacroix, N. Farfán, M. E. Ochoa, R. Santillan, M. A. Meneses, O. B. García and K. Nakatani. Synthesis and non-linear optical characterization of novel borinate derivatives of cinnamaldehyde. *New J. Chem.*, **2009**, 33, 1693-1702.
-

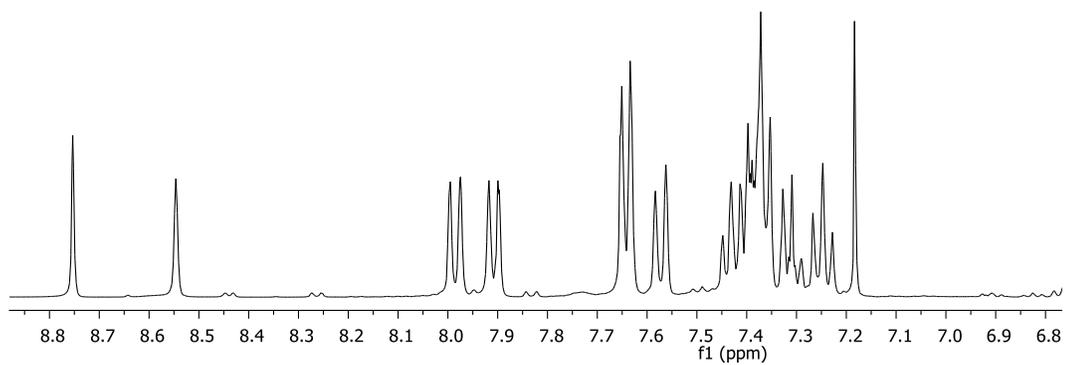
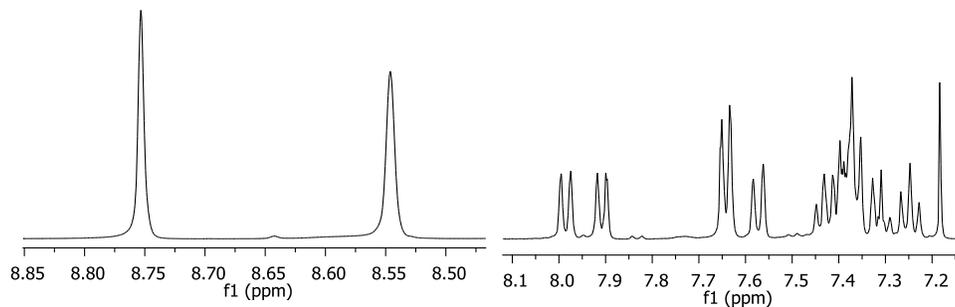
-
- ³³ M. Rodríguez, J. L. Maldonado, G. R. Ortiz, O. Domínguez, M. E. Ochoa, R. Santillan, N. Farfán, M. A. M. Nava, O. B. García. Synthesis, X-ray diffraction analysis, and chemical–optical characterizations of boron complexes from bidentate ligands. *Polyhedron*, **2012**, 43, 194–200.
- ³⁴ Y. Qin, I. Kiburu, S. Shah, and F. Jalkle. Luminescence Tuning of Organoboron Quinolates through Substituent Variation at the 5-Position of the Quinolato Moiety. *Org. Lett.*, **2006**, 8, 5227-5230.
- ³⁵ P. Hewavitharanagea, P. Nzeata and J. Wiggins. Synthesis of an E-BODIPY based fluorescent Co-polymer containing organoboron quinolate units. *European Journal of Chemistry*, **2012**, 3, 13-16.
- ³⁶ Y. Tokoro, A. Nagai, and Y. Chujo. Synthesis of π -Conjugated Polymers Containing Organoboron Benzo[h]quinolate in the Main Chain. *Macromolecules*. **2010**, 43, 6229–6233.
- ³⁷ H. J. Son, W. S. Han, K. R. Wee, J. Y. Chun, K. B. Choi, S. J. Han, J. Ko, C. Lee, and S. O. Kang. Systematic Electronic Control in Ambipolar Compounds Optimizes Their Photoluminescence Properties: Synthesis, Characterization, and Device Fabrication of Four-Coordinate Boron Compounds Containing an N,O-Chelating Oxazolylphenolate Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1503–1513.
- ³⁸ D. Li, Y. Yuan, H. Bi, D. Yao, X. Zhao, W. Tian, Y. Wang, and H. Zhang. Boron-Bridged π -Conjugated Ladders as Efficient Electron-Transporting Emitters. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4825–483.
- ³⁹ Y. Kubota, H. Hara, S. Tanaka, K. Funabiki, and M. Matsui. Synthesis and Fluorescence Properties of Novel PyrazineBoron Complexes Bearing a β -Iminoketone Ligand. *Org. Lett.*, **2011**, 13, 6544-6547.
-

-
- ⁴⁰ T. R. Chen, R. H. Chien, A. Yeh, J. D. Chen. Synthesis, characterization and electroluminescence of B(III) compounds: BPh₂ (2-(2-quinolyl) naphtho[b]imidazolato) and BPh₂ (2-(2-quinolyl)benzimidazolato). *Journal of Organometallic Chemistry*. **2006**, 691, 1998–2004.
- ⁴¹ X. Liu, S. Li, J. Feng, Y. Li. and G. Yang. A triarylboron-based fluorescent temperature indicator: sensitive both in solid polymers and in liquid solvents. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 2778-2780.
- ⁴² A. W. Jeevadason, K. K. Murugavel, M.A. Neelakantan. Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2014**, 36, 220–227.
- ⁴³ M. Adiba, E. Sheikhi, H. R. Bijanzadeh, L. G. Zhu. Microwave-assisted reaction between 2-aminobenzoic acids, 2-hydroxybenzaldehydes, and arylboronic acids: a one-pot three-component synthesis of bridgehead bicyclo[4.4.0]boron heterocycles. *Tetrahedron*, **2012**, 68, 3377-3383.
- ⁴⁴ R. C. Navarro, V. M. Jiménez-Pérez, B. M. Muñoz-Flores, H.V. Rasika Dias, I. Moggio, E. Arias, G. Ramos-Ortíz, R. Santillán, C. García, M. E. Ochoa, M. Yousufuddin, N. Waksman. Luminescent organoboron compounds derived from salicylidenebenzohydrazide: Synthesis, characterization, structure, and photophysical properties. *Dyes and Pigments*. **2013**, 99, 1036-1043.
- ⁴⁵ B. M. Muñoz-Flores, R. Santillán, M. Rodríguez, G. Ramos, J. L. Maldonado, M. Romero, N. Farfán. Synthesis and chemical-optical characterization of push-pull stilbenes. *Rev. Latinoamer. Quím.* **2012**, 40, 178-186.
- ⁴⁶ D. Ray and P. K. Bharadwaj. A Coumarin-Derived Fluorescence Probe Selective for Magnesium. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2252-2254.
-

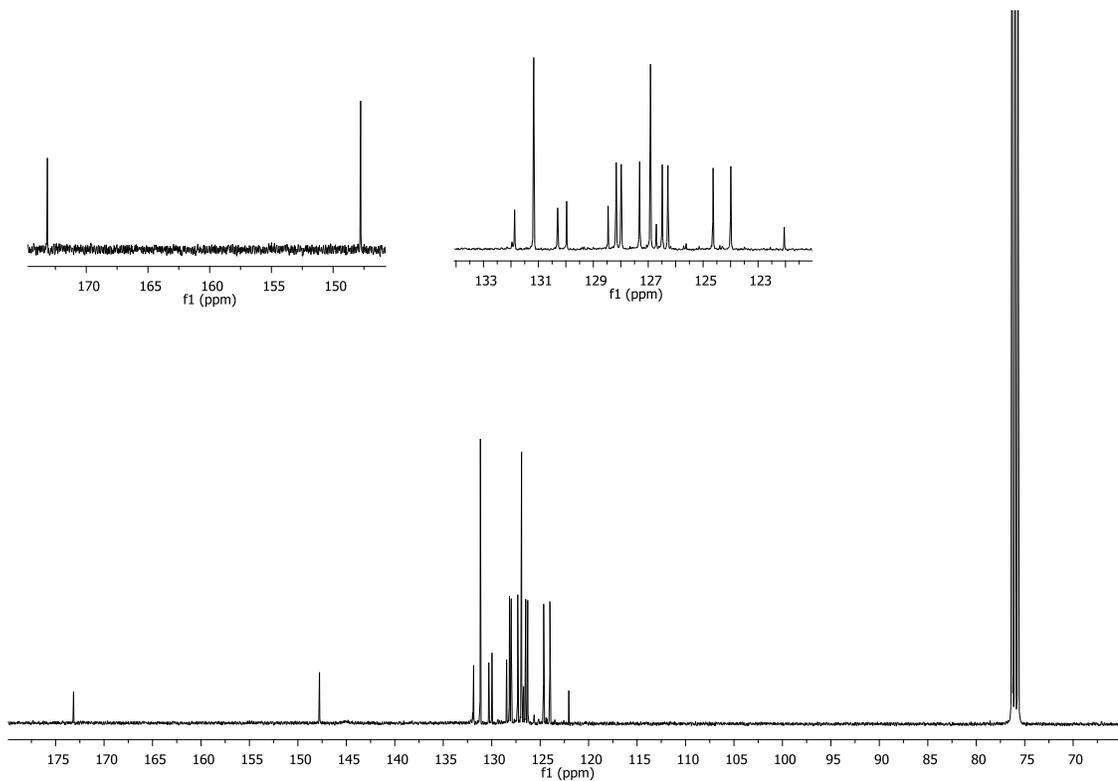
ANEXOS

ESPECTROS DE RMN Y MASAS

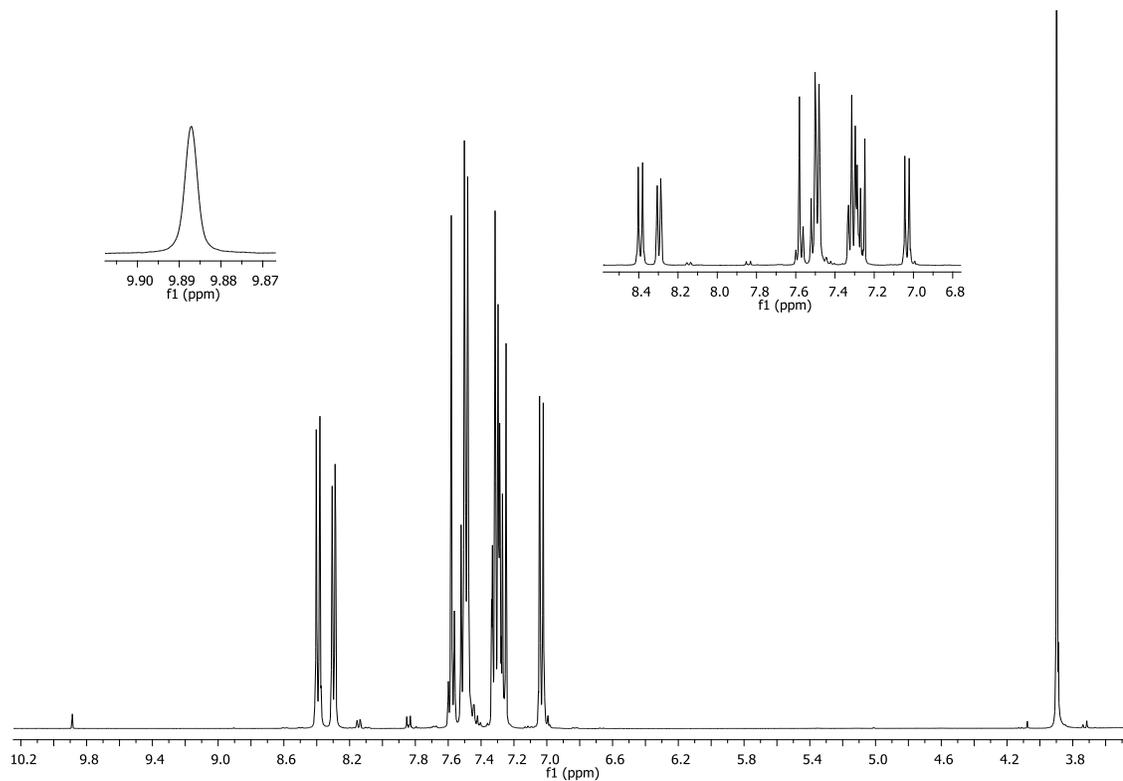
Espectro de ^1H RMN para el compuesto **1**.



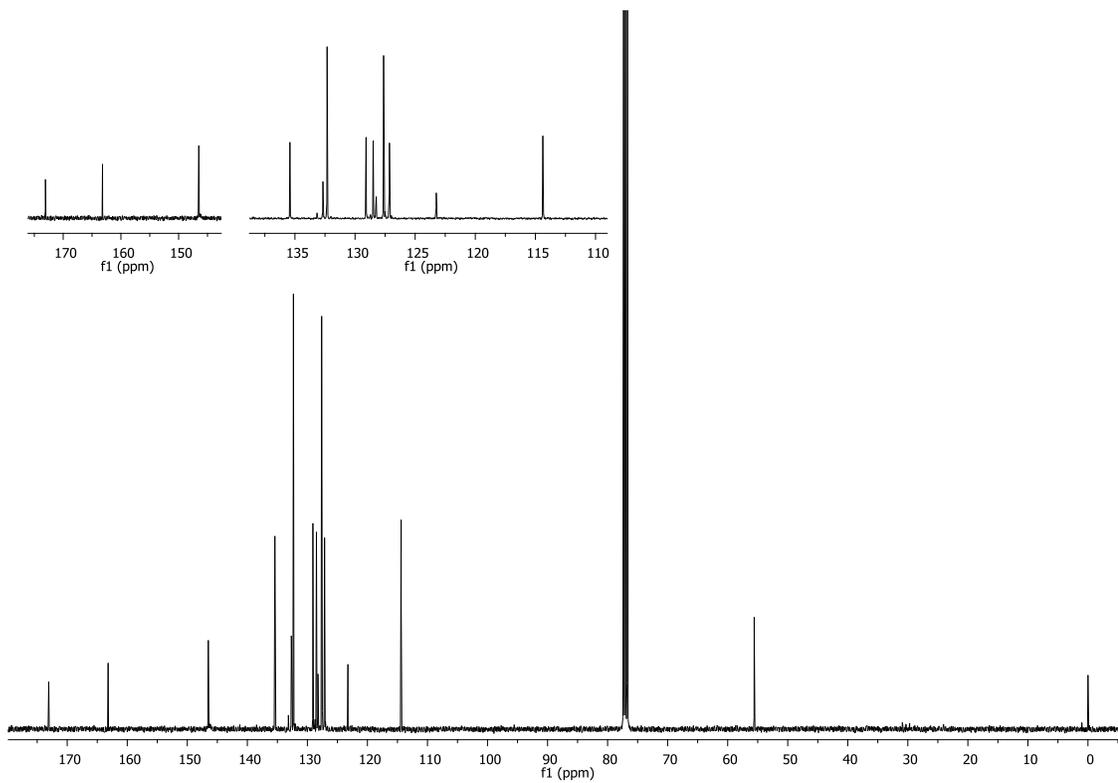
Espectro de ^{13}C RMN para el compuesto **1**.



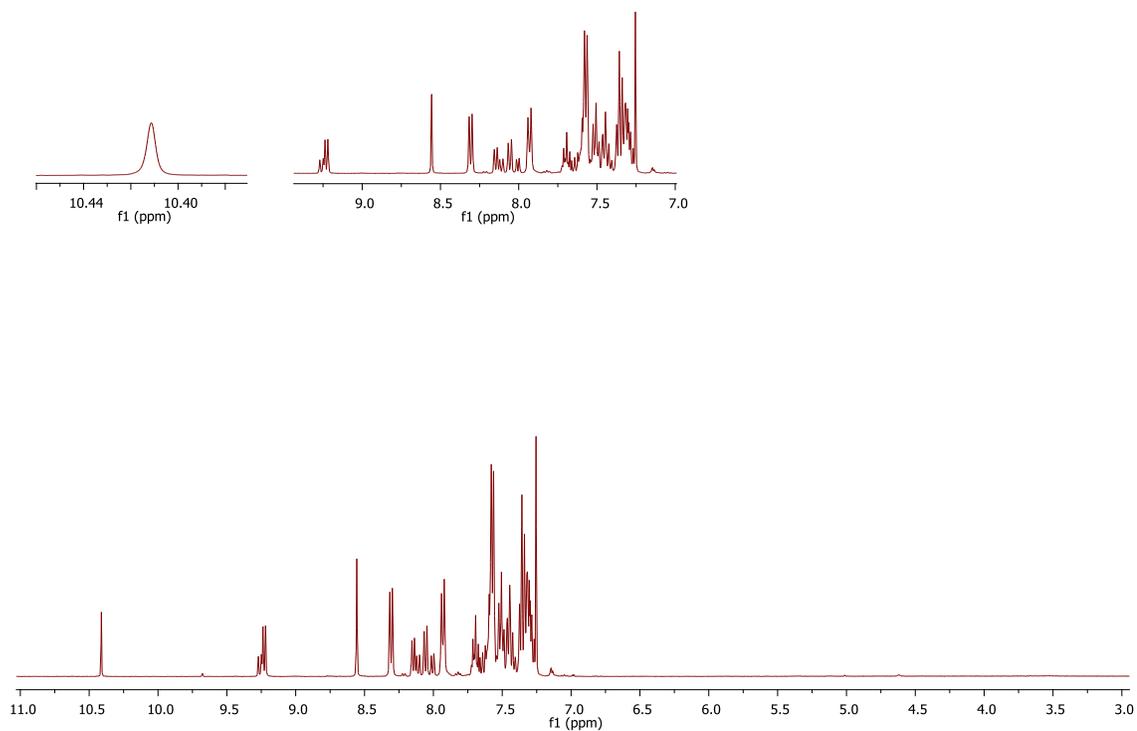
Espectro de ^1H RMN para el compuesto **2**.



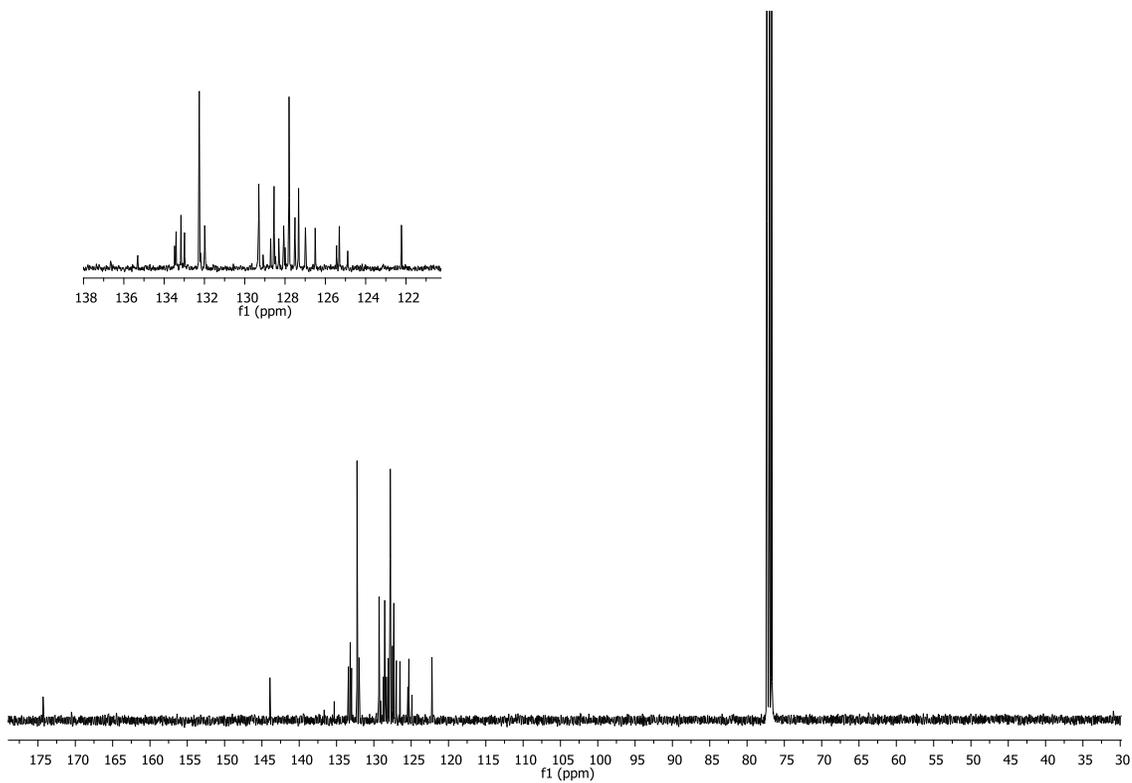
Espectro de ^{13}C RMN para el compuesto **2**.



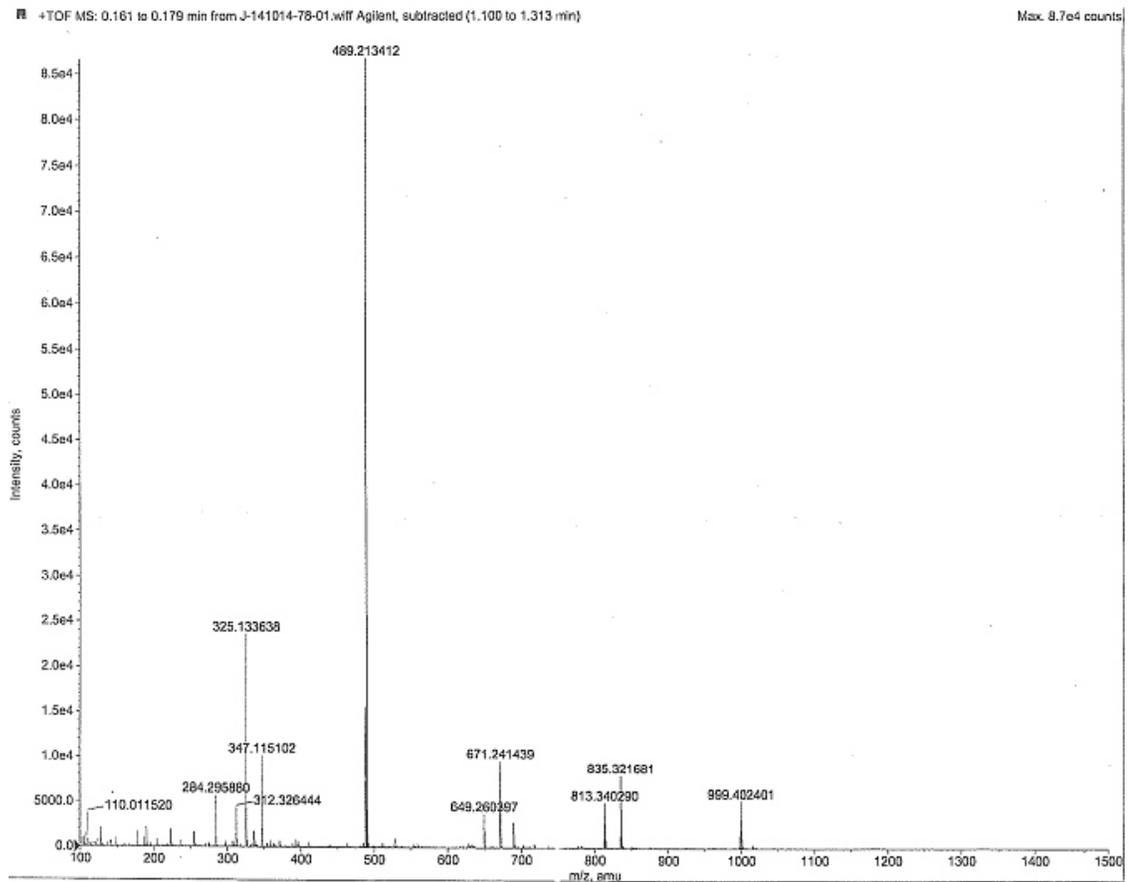
Espectro de ^1H RMN para el compuesto **3**.



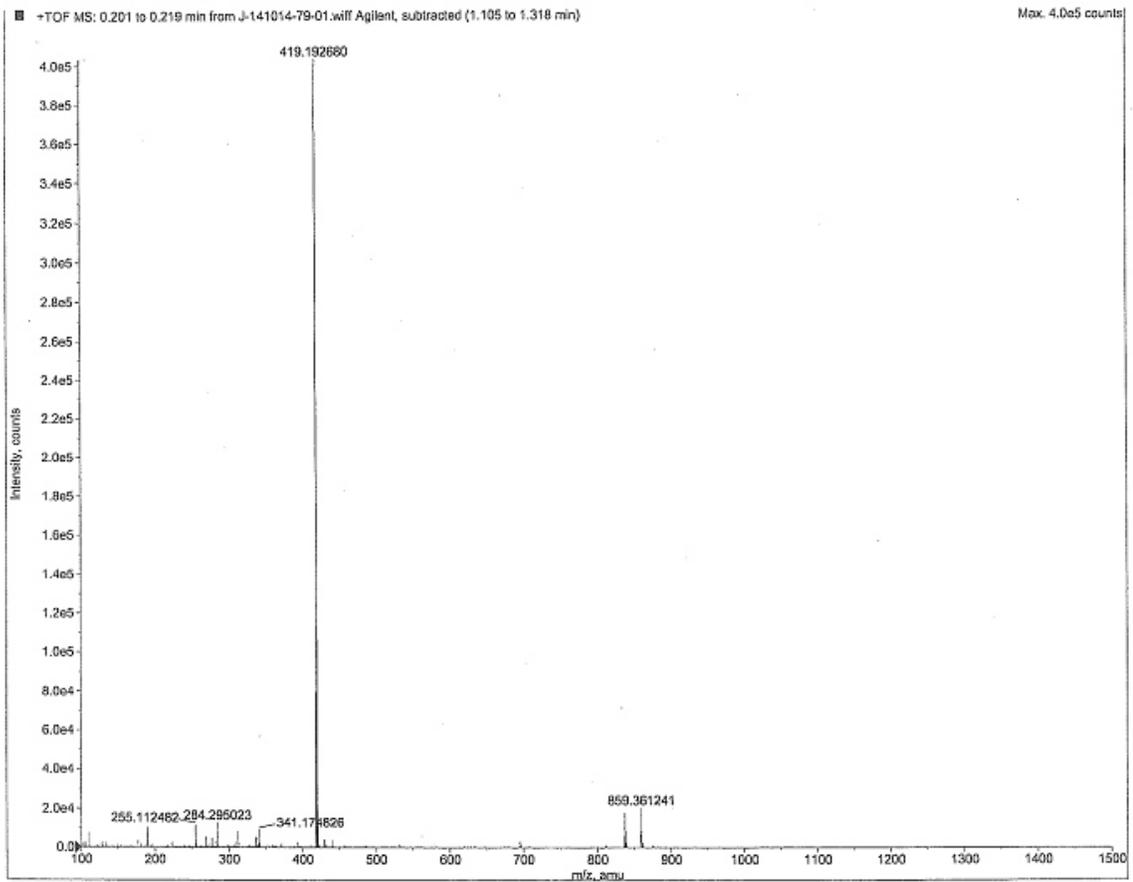
Espectro de ^{13}C RMN para el compuesto **3**.



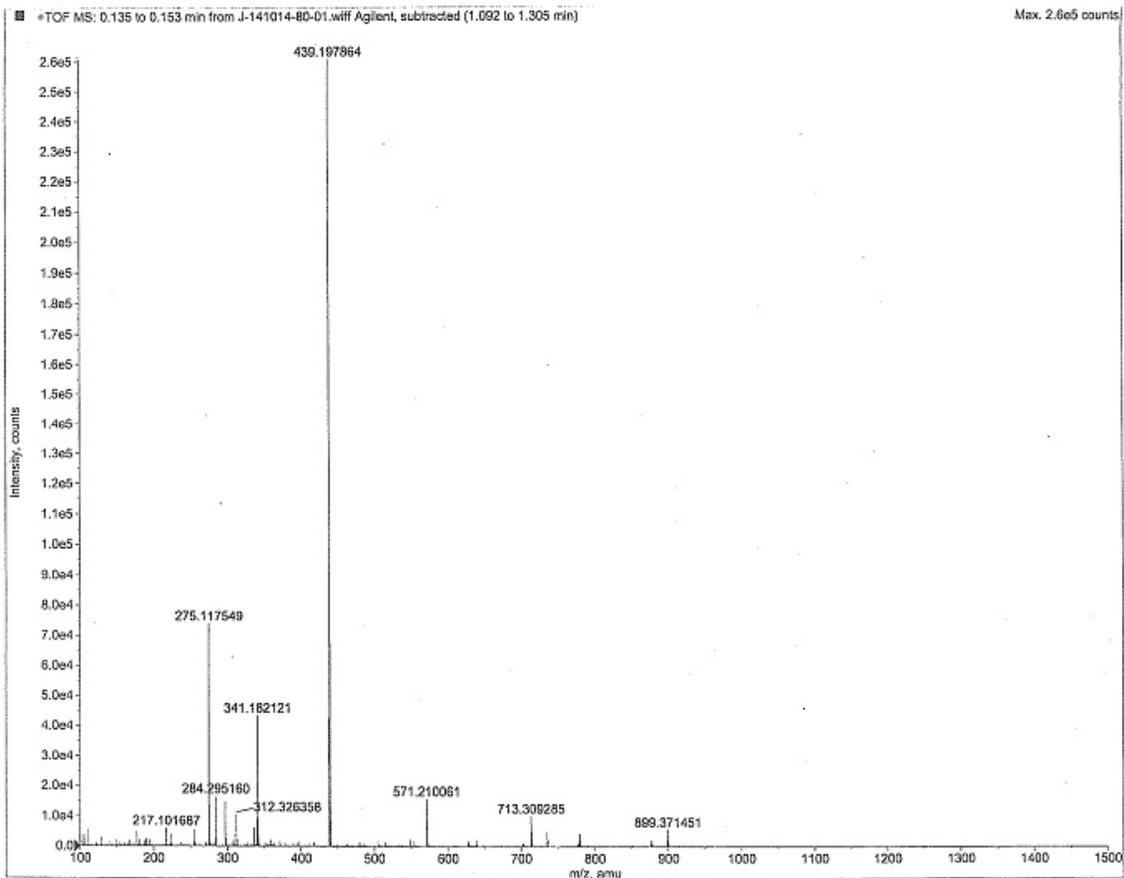
Espectro de masas para el compuesto **1**.



Espectro de masas para el compuesto 2.



Espectro de masas para el compuesto **3**.



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

