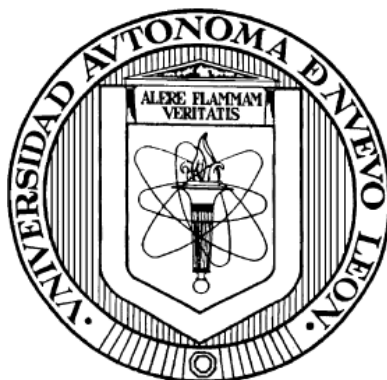


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS VERDE, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES
FOTOFÍSICAS DE BOSCHIBAs PARA SU APLICACIÓN COMO
TINTA DE SEGURIDAD FLUORESCENTE**

POR

LQI. MARCOS RICARDO BAHENA VILLARREAL

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

AGOSTO 2023

Síntesis verde, caracterización y propiedades fotofísicas de
BOSCHIBAs para su aplicación como tinta de seguridad
fluorescente

Aprobación de la Tesis:

Dra. Blanca M. Muñoz Flores

Presidente

Dr. Rodrigo A. Chan Navarro

Secretario

Dra, Nora A. García Gómez

Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Sub-directora de Estudios de Posgrado

Síntesis verde, caracterización y propiedades fotofísicas de
BOSCHIBAs para su aplicación como tinta de seguridad
fluorescente

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el alumno
Marcos Ricardo Bahena Villarreal con matrícula 1658045.

Revisión de la tesis:

Dra. Blanca M. Muñoz Flores

Director de tesis

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

Codirector de tesis

Dra. Nora A. García Gómez

Revisor

Dr. Rodrigo A. Chan Navarro

Revisor

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes

Revisor

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

Agradecimientos

Deseo agradecer a mí abuela María Cristina Pérez y Pérez por darme la fortuna de compartir tanto con ella y ser mi pilar más fuerte durante este proyecto y en mi vida.

A mi papá, Ricardo E. Bahena Vigna por enseñarme a siempre ser mejor persona y dar lo mejor de mí y por darme la oportunidad de formar parte de nuestra nueva familia. También quiero agradecer a Rita L. Serna Garza por su apoyo y cariño y por aguantar a mis hermanos Mariana y Rafael.

A mis mamás, Ma. Cristina Villarreal Pérez y Laura J. Necoechea Osegueda por hacerme la persona que soy hoy y siempre pensar en mí y mandarme mucha luz.

A mis asesores, Dra. Blanca M. Muñoz Flores y Dr. Víctor M. Jiménez Pérez por su apoyo en la elaboración de este proyecto y por ayudarme a explotar todo mi potencial.

A mis compañeros, MC Margarita, LQI Rubén, LQI Adriana, LBG Julio, LQI Diego, Ing. Valeria, Ing. Marizé, M.C. Fernando, Dr. Raúl, Luís y Cat; por contribuir a que el laboratorio sea un lugar de trabajo, pero también de diversión.

A la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) y la Facultad de Ciencias Biológicas (FCB) por permitirme el uso de sus equipos e instalaciones y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada (CVU: 1145261) y la confianza en la realización de este proyecto 03-100307QMT-21-083.

DEDICATORIA

“I see now that the circumstances of one’s birth are irrelevant. It is what you do with the gift of life that determines who you are.”

-Mewtwo (Pokémon 2000)

Para Titi, muchas gracias por siempre estar ahí.

Resumen

**Marcos Ricardo Bahena Villarreal Fecha de Graduación: Agosto,
2023**

**Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio: Síntesis Verde, Caracterización y Propiedades
Fotofísicas de BOSCHIBAs para su Aplicación como
Tinta de Seguridad Fluorescente**

Número de páginas: 59

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

Área de Estudio: Materiales Fluorescentes

Propósito y Método del Estudio: Los compuestos derivados de bases de Schiff con boro (BOSCHIBAs) presentan propiedades fluorescentes y han sido estudiados de manera extensiva en sus propiedades fotofísicas y han sido utilizadas como marcadores celulares, rotores moleculares y sensores de metales. El enfoque del presente trabajo es en una aplicación poco explorada de los materiales fluorescentes, que son las tintas de seguridad. Las tintas de seguridad son de alta importancia para evitar la falsificación de documentos, se busca que estas muestren una alta fluorescencia, sean incoloras y sean resistentes a la fotodegradación. Este trabajo se llevó a cabo utilizando la síntesis asistida por microondas y su caracterización se llevó a cabo utilizando técnicas espectrométricas y se realizó el estudio de sus propiedades fotofísicas.

Contribuciones y Conclusiones: Las BOSCHIBAs fueron sintetizadas por el método de microondas y se llevó a cabo su caracterización completa y se analizaron sus propiedades fotofísicas, en ambos casos se obtuvieron resultados favorables y completos. La tinta de seguridad fabricada muestra una buena dispersión del material y buena fluorescencia.

FIRMA DEL ASESOR:

Índice

Introducción	1
Antecedentes	5
BODIPYs	5
Borodicetonas	6
Boronatos	6
Boron Schiff Base (BOSCHIBAs)	7
Tintas de seguridad fluorescentes.....	7
Aportación Científica	8
Hipótesis	8
Objetivos y Metas	8
Objetivo General.....	8
Objetivos Específicos	8
Metas.....	9
Marco Teórico	10
Resonancia Magnética Nuclear.....	12
Masas.....	13
Difracción de Rayos X de Monocristal.....	14
Propiedades Fotofísicas	15
Espectrofotómetro UV-Vis	17
Espectrofluorímetro.....	18
Rendimiento Cuántico.....	19
Metodología	19
Resultados y Discusión.....	20
Síntesis.....	20
Resonancia Magnética Nuclear.....	22
Difracción de Rayos-X de Monocristal.....	29
Estudio de Propiedades Fotofísicas	33
Citotoxicidad.....	37
Pruebas de tinta de seguridad.....	39
Conclusiones	41
Referencias.....	42

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema general del proyecto.....	4
Figura 2. Aplicaciones de los organoboranos mencionados.	5
Figura 3. Esquema de reacción de este proyecto.	11
Figura 4. Momentos magnéticos de núcleos con espín $1/2$	12
Figura 5. Analizador de Tiempo de Vuelo [62].	14
Figura 6. Representación de Bragg de la difracción de rayos X.	15
Figura 7. Diagrama de Jablonski.....	16
Figura 8. Metodología general de la síntesis y análisis de este trabajo.	19
Figura 9. Esquema general de la síntesis de las BOSCHIBAs.	21
Figura 10. Mecanismo de reacción general propuesto.	22
Figura 11. Espectro de ^1H para el compuesto 3.....	23
Figura 12. Espectro de ^{13}C para el compuesto 3.	24
Figura 13. Espectro COSY RMN del compuesto 3.	25
Figura 14. Espectro de HSQC RMN del compuesto 3.	26
Figura 15. Espectro ^{11}B RMN del compuesto 3.....	27
Figura 16. Espectro EMAR del compuesto 1.	28
Figura 17. Espectro de masas del compuesto 3.	29
Figura 18. Vista estructural del compuesto 2. Los elipsoides tienen un 30 % de nivel de probabilidad.	29
Figura 19. Vista estructural del compuesto 3. Los elipsoides tienen un 30 % de nivel de probabilidad.	30
Figura 20. Interacciones moleculares protón-benceno en la molécula 2.....	32
Figura 21. Interacciones moleculares de puentes de hidrógeno en la molécula 2.....	32
Figura 22. Interacciones moleculares de puentes de hidrógeno en la molécula 3.....	33
Figura 23. Gráfica de absorción de compuestos A – C (izquierda) y Gráfica de emisión de compuestos A – C (derecha).	34
Figura 24. Fluorescencia de los compuestos 1 – 3 bajo luz UV.....	34
Figura 25. Pruebas de fotoestabilidad en solución de los compuestos 1 – 3 de izquierda a derecha.....	35

Figura 26. Pruebas de fotoestabilidad en sólido de los compuestos 1 – 3 de izquierda a derecha.....	36
Figura 27. Pruebas de fotoestabilidad en sustrato de los compuestos 1 – 3 de izquierda a derecha.....	36
Figura 28. Pruebas de citotoxicidad del compuesto 1 en células HUVEC. .	38
Figura 29. Pruebas de citotoxicidad del compuesto 2 en células HUVEC. .	38
Figura 30. Pruebas de citotoxicidad del compuesto 3 en células HUVEC. .	38
Figura 31. Ensayos de tintas de seguridad de compuestos 1 – 3 (izquierda a derecha) sobre papel no fluorescente.....	39
Figura 32. Ensayos de tintas de seguridad del compuesto 1 sobre diferentes superficies a) piel, b) plástico, c) poliestireno, d) opalina, e) metal y f) cartón.	40

Lista de Tablas

Tabla 1. Parámetros de la síntesis de las BOSCHIBAs.....	21
Tabla 2. Propiedades físicas de las BOSCHIBAs.....	21
Tabla 3. Desplazamiento del protón imínico.....	23
Tabla 4. Desplazamiento del carbón imínico.	24
Tabla 5. Desplazamientos de ¹¹ B RMN de los compuestos 1 – 3.	27
Tabla 6. Datos cristalográficos y refinamiento de estructura de los compuestos 2 y 3.	30
Tabla 7. Ángulos de compuestos 2 y 3.....	31
Tabla 8. Resultados de propiedades fotofísicas de los compuestos 1 – 3. .	34
Tabla 9. Porcentaje del decremento de la emisión en solución, sólido y sobre sustrato.	36
Tabla 10. Fotodescomposición de otros pigmentos fluorescentes.	37

Introducción

El acto de crear una copia de algo se conoce como falsificación. La falsificación usualmente se observa en documentos y dinero, sin embargo, también se pueden referir a la falsificación de ropa, software, farmacéuticos, y cualquier producto que resulte en una violación de patente o marca [1]. Desde la creación del dinero físico existe su falsificación. La necesidad del ser humano para crear dinero falso es muy intuitiva, ya que la posibilidad de crear un capital sin mayor esfuerzo es bastante atractiva. Debido a esto, los proveedores de dinero o documentación oficial se ven en la necesidad de cambiar sus medidas de seguridad constantemente para evitar la falsificación de estos. Los primeros casos de falsificación monetaria se observan desde 3300 - 2000 AC en Egipto y China, donde se utilizaban caracolas de cauri como moneda y estas eran imitadas utilizando hueso tallado o rocas de forma similar [2]. Durante la historia ha habido diferentes métodos para evitar la falsificación, desde personas empleadas específicamente para el pesaje de monedas, hasta crear diseños complejos, estampados y usar papel especial para desalentar a falsificadores [3].

La falsificación de documentos existe desde que se lleva a cabo un registro de la población. Los documentos para viaje, como pasaportes, visas, licencias de conducir son documentos cruciales en la identificación de la identidad propia para aspectos sociales, políticos y económicos [4].

A pesar del creciente uso de documentos electrónicos y autenticación de estos mismos, los documentos impresos siguen siendo de amplio uso y gran parte de la documentación legal y oficial sigue siendo en formato físico [5]. Debido al creciente uso en las tecnologías, ha aumentado la modificación y alteración de documentos oficiales, a consecuencia de esto las organizaciones han tenido que promover protocolos de seguridad. Sin embargo, la cantidad de documentación falsificada lleva a que la mayoría de los documentos sean inspeccionados manualmente y buscando detalles minúsculos; lo que causa un proceso tedioso e ineficiente [6].

Debido a lo anteriormente mencionado, existe una necesidad actual de desarrollar nuevas tecnologías de encriptación de productos, documentos y dinero; que permita una autenticación rápida y eficaz de estos mismos.

En la actualidad existen diferentes tecnologías para evitar la falsificación de productos, estas se pueden dividir en 3 principales grupos: evidentes, ocultos y forenses [7]. Las tecnologías evidentes son aquellas que cualquier persona, con previo entrenamiento, puede observar y descifrar. Dentro de estas tecnologías se encuentran las marcas de agua, tinta de seguridad visible, relieves de tacto, entre otras. Las tecnologías ocultas son las que requieren de una base de datos para ser leídos, estas incluyen códigos de barra y QR, etc. Las tecnologías forenses son aquellas que requieren de un análisis y personal especializado para descifrar estas mismas como tintas de seguridad invisibles o ultravioleta, pigmentos magnéticos o basados en ADN [8].

Las tintas de seguridad, como se ejemplifica anteriormente, son tecnologías autenticación que dependiendo de sus características pueden ser consideradas como evidente o forenses. La formulación de una tinta de seguridad consiste en cuatro principales componentes: pigmento, resina, solvente y aditivos. Esta investigación se centra en la elaboración de un pigmento fluorescente, lo cual cuenta como tecnología de autenticación forense.

Los pigmentos fluorescentes hacen uso de la fluorescencia para su funcionamiento. La fluorescencia es la capacidad de un compuesto de emitir luz al ser expuesto a una fuente de energía. El origen de esta energía determina el tipo de fluorescencia, en esta investigación se desarrolla el concepto de fotoluminiscencia, que hace uso de una fuente de luz de mayor energía para llevar a cabo la emisión de luz de menor energía.

La luminiscencia, del latín lumen que se significa luz y esencia, es la emisión de fotones por la absorción de energía a un material. La fuente de energía puede variar y esta define su nombre, cuando la excitación se lleva a cabo por fotones se conoce como fotoluminiscencia. Otros ejemplos son: la mecanoluminiscencia, bioluminiscencia y quimioluminiscencia, que adquieren su energía de procesos mecánicos, biológicos y químicos, respectivamente.

Las propiedades fotofísicas de un material engloban los espectros de absorción, emisión y el rendimiento cuántico de un material. El rendimiento cuántico mide la capacidad fluorescente de un material, este demuestra en porcentaje cuantos de los fotones absorbidos son emitidos por el material.

Existen diferentes tipos de materiales fluorescentes que han sido utilizados para tintas fluorescentes y de seguridad anteriormente, como lo son: compuestos orgánicos convencionales [9], [10], puntos cuánticos de carbono [11]–[15], lantánidos [16], [17], nanopartículas [18]–[22] y estructuras metalorgánicas (MOF) [23]–[25]. Sin embargo, existen pocos estudios respecto a la elaboración de un pigmento fluorescente a partir de un compuesto derivado de boro [26], [27]. El boro es usado en la funcionalización de compuestos orgánicos debido a que tiene un orbital-p vacante en su forma trivalente, este se puede unir a sistemas π -conjugados lo que resulta en una conjugación p - π^* formando una estructura electrónica única con una gran habilidad de aceptar electrones π [28]. La familia de compuestos de boro tetracoordinado es amplia, hace uso de un precursor de boro y un ligante con grupos con pares de electrones libres; de esta manera se forman heterociclos únicos de cada grupo de compuestos. Este grupo de compuestos ha sido investigado para diferentes aplicaciones como lo son: tinción fluorescente de seda, tinción fluorescente de células y organelos, rotores moleculares; pero no se ha explorado su uso como tintas de seguridad fluorescentes. Debido a esta carencia en el estado del arte científico, este proyecto se enfoca en la síntesis, caracterización y determinación de propiedades fotofísicas de tres compuestos derivados de bases de Schiff y boro para su aplicación como material fluorescente en una tinta de seguridad.

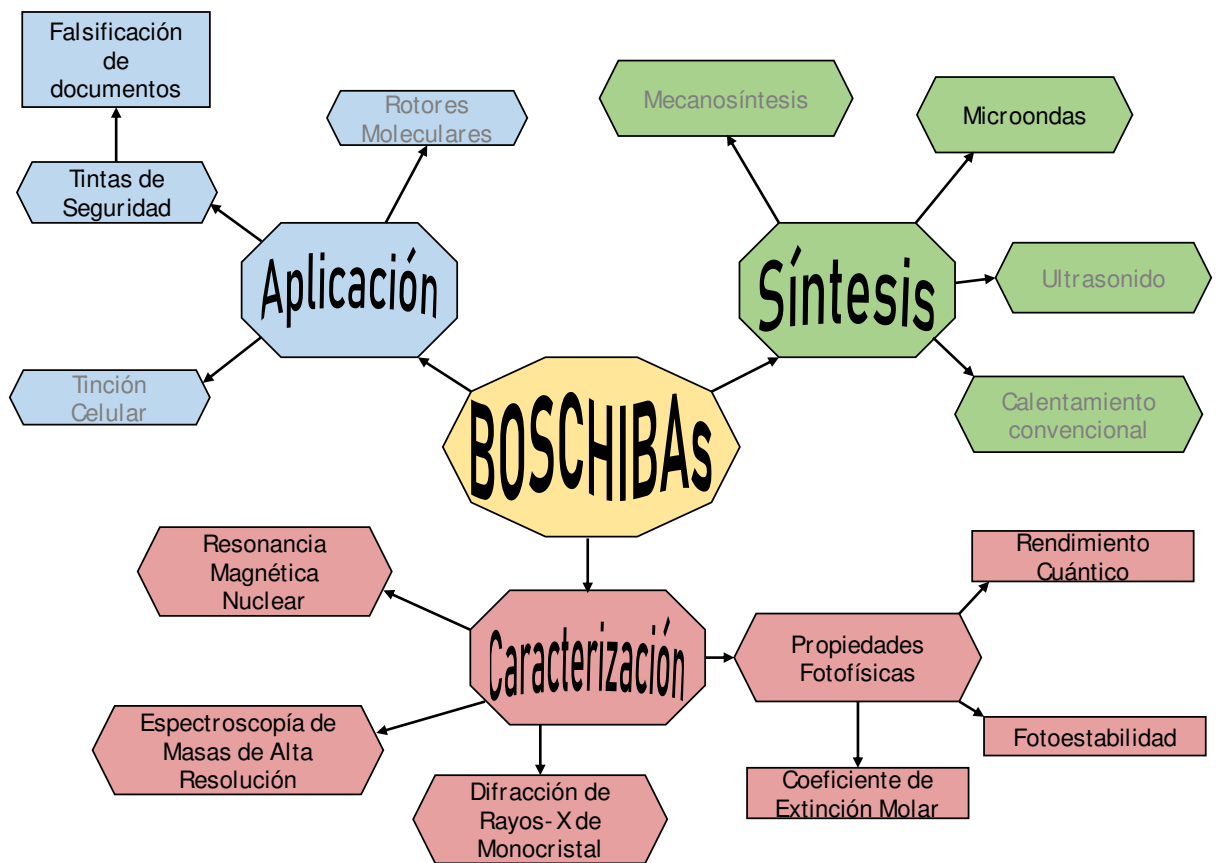


Figura 1. Esquema general del proyecto.

Antecedentes

Anteriormente, se han sintetizado compuestos derivados de boro con características similares a las que se quieren llegar en este proyecto, los más conocidos son los BODIPYS, las borodicetonas y los boronatos.

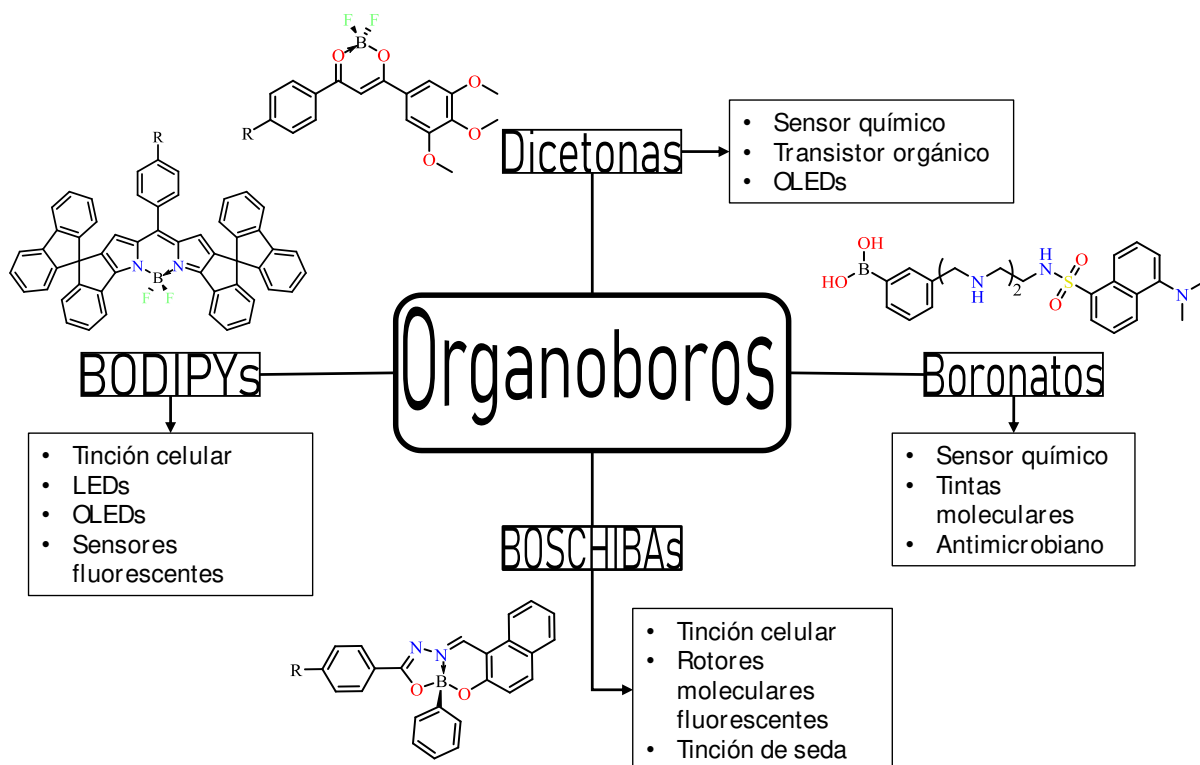


Figura 2. Aplicaciones de los organoboranos mencionados.

BODIPYS

Una de las principales familias de compuestos son los *boro-dipirrometano* (BODIPYs, por sus siglas en inglés), que presentan una estabilidad térmica y un alto rendimiento cuántico de fluorescencia. Los derivados de los BODIPYs tienden a absorber en el región azul-verde con una alta fluorescencia [29]. La estructura básica de los BODIPYs consiste en dos pirroles unidos por un grupo metino y un BF_2 que conecta ambos nitrógenos de los pirroles [30]. Sin embargo, esta estructura de los BODIPYs se puede modificar sus propiedades y dar una amplia gama de aplicaciones. Los BODIPYs se han sido utilizados como colorantes fluorescentes para teñir una gran variedad de lípidos, como fosfolípidos, colesterol y ceramidas [31]. En comparación con

otros compuestos para la tinción de lípidos, los BODIPYs cuentan con mejores características, como un espectro de emisión más angosto y un mayor rendimiento cuántico [32]. Además, esta familia de compuestos cuenta con una alta resistencia a los cambios de pH y de polaridad, y también tiene una buena estabilidad fotoquímica [33]. Los BODIPYs se han utilizado para una gran variedad de aplicaciones, sin embargo, no se ha reportado su uso como una posible tinta de seguridad fluorescente.

Borodicetonas

Por otra parte, existe un grupo de organoboranos llamados borodicetonas o β -dicetonas, estos materiales son notorios por sus propiedades fotoluminiscentes. Estos compuestos cuentan con una intensa emisión en solución y en estado sólido y fosforescencia a temperatura ambiente. Las β -dicetonas han tenido un aumento en popularidad por sus propiedades fluorescentes, ya que puede funcionar como sensor de compuestos y en fotocatalisis, gracias a sus diversas estructuras y sus buenas propiedades foto-ópticas [34]. Por otra parte, los derivados de los β -dicetonas tienen la capacidad de funcionar como colorantes mecanocrómicos, es decir, que alteren su color o intensidad de luminiscencia por fuerzas mecánicas inducidas [35], [36]. Por estas razones estos compuestos se han utilizado como sensores ópticos, en transistores orgánicos y en diodos orgánicos de emisión de luz (OLED, por sus siglas en inglés) [37].

Boronatos

Los boronatos son moléculas derivadas del ácido bórico, este tipo de moléculas tienden a presentar mucha bioactividad, ya que algunos compuestos sirven como inhibidores de enzimas. Estas propiedades se asocian a la naturaleza electrofílica del boro y su capacidad de tener tres enlaces covalentes, además de poder utilizar su orbital p desocupado para servir como un ácido de Lewis que puede aceptar nucleófilos [38]. Por otra parte, se han realizado tintas para la funcionalización de superficies polivinílicas con ácido bórico, en donde el ácido puede reaccionar para formar

esteres boronato con dioles, así haciendo una superficie de reacción selectiva para su uso como sensor de químicos [39].

Boron Schiff Base (BOSCHIBAs)

Los BOSCHIBAs son materiales fluorescentes multifuncionales derivados de boro y bases de Schiff. Se han realizado múltiples investigaciones con respecto a las propiedades fluorescentes de los BOSCHIBAs en especial para su aplicación en tinción celular. Los BOSCHIBAs tienden a tener un menor costo de producción, una síntesis más sencilla y rendimientos cuánticos más altos, en comparación a otros derivados de boro; además que estos materiales presentan una baja citotoxicidad y se pueden preparar por síntesis verde y química sustentable [40]. Por otra parte, los BOSCHIBAs presentan propiedades prometedoras como, propiedades fluorescentes para la fabricación de OLEDs y materiales para la fabricación de celdas solares [41]. En otras investigaciones se reportaron BOSCHIBAs como pigmentos a partir de clústeres aniónicos de boro para la tinción fluorescente del núcleo y citoplasma de la célula [42].

Síntesis por Microondas

La síntesis por el método de microondas muestra una aceleración en el tiempo de reacción [43], de esta manera minimizando el tiempo de reacción, además las reacciones llevadas a cabo por microondas muestran mayores rendimientos químicos en comparación a métodos tradicionales[44], [45].

Tintas de seguridad fluorescentes

Para el uso de tintas de seguridad se deben tener en cuenta múltiples parámetros. Principalmente, sobre qué tipo de superficie se está utilizando la tinta y en qué modo se está estampando. Las tintas de seguridad comerciales presentan dos características importantes, primero que sean invisibles, es decir que no dejen ningún residuo sobre el documento que sea posible ver a la luz blanca. Y segundo, que sea fotoestable, debe ser capaz de poder ser

leído después de haber sido expuesto a luz UV por un tiempo prolongado. No se encuentra ningún estudio que mida las propiedades citotóxicas de este tipo de tintas. Se han reportado tintas de diferentes tipos de materiales, tanto orgánicas como inorgánicas como; derivados de pireno [46], basados en silica o iridio [47], [48], puntos cuánticos [49], entre otros. Sin embargo, hasta el momento hay pocos trabajos sobre tintas de seguridad con compuestos derivados del boro [50].

Aportación Científica

En el presente proyecto se busca sintetizar tres compuestos fluorescentes derivados de bases de Schiff y boro, para su uso como tintas de seguridad además que sean de baja o nula citotoxicidad.

Hipótesis

Los materiales fluorescentes e incoloros de boro derivados de bases de Schiff sintetizados por microondas tienen una potencial aplicación como tintas de seguridad para documentos.

Objetivos y Metas

Objetivo General

Síntesis y caracterización de cuatro nuevas BOSCHIBAs fluorescentes para su uso como tintas fluorescentes.

Objetivos Específicos

- Sintetizar tres nuevos BOSCHIBAs fluorescentes derivados de boro.

- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas: Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^1H , ^{13}C , ^{11}B , Espectrofotometría de Ultravioleta Visible, Espectroscopía de fluorescencia y espectrometría de masas de alta resolución.
- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los nuevos compuestos.
- Determinar la citotoxicidad de los compuestos obtenidos.
- Determinar la fotoestabilidad de los compuestos obtenidos.
- Obtener tintas de seguridad que se puedan usar sobre documentos.

Metas

- Realizar investigación relevante para obtener un proyecto que contribuya o de pauta a un nuevo material para su uso como tintas de seguridad.
- Concluir el proyecto planteado en tiempo y forma.
- Presentar el trabajo en un congreso para dar a conocer la investigación
- Publicar el trabajo en un artículo de investigación científica.
- Concluir los estudios de la maestría.

Marco Teórico

Los compuestos de boro tetracoordinado han sido de un alto interés en la actualidad debido a su propiedad única de hacer uso de pares de electrones libres en una estructura y añadirse a esta. Los principales grupos de esta familia son: los BODIPYs [30], [32], [33], [51], [52], Boronatos [38], [39], Boro-Dicetonas [34]–[37] y BOSCHIBAs [53]–[57]. Las BOSCHIBAs son compuestos derivados de boro con una base de Schiff. Las bases de Schiff o iminas son compuestos que provienen de la reacción de condensación entre un aldehído o cetona y una amina, donde el otro subproducto es agua; esto que estas reacciones tengan una alta economía atómica y sean consideradas más verdes.

La Química Verde es un área de la química que se enfoca en rediseñar la manera en la que pensamos de la química. La industria química provee de muchos productos y servicios a la sociedad actual, sin embargo, estos productos y su manufactura no han cambiado mucho desde que se instituyeron; por esto no se toman en cuenta el impacto que pueden tener estos procesos de manufactura sobre el medio ambiente. La química verde busca redefinir la manera en la que vemos la productividad de nuestras síntesis y buscar metodologías que, no solo mejoren el rendimiento de los productos, sino también reduzcan su impacto ambiental y los riesgos de producción [45]. En el área de la investigación de nuevos materiales, es importante hacer más verde los métodos de síntesis y purificación. En el pasado, la síntesis orgánica requería de reacciones largas y de alto costo energético, en la actualidad, se pueden sustituir estos procedimientos por metodologías más verdes, que reducen el tiempo de reacción y aumentan los rendimientos químicos [58]. Una de estas técnicas de síntesis es utilizando un reactor de microondas, en donde la energía de calentamiento proviene del uso de energía electromagnética de microondas y la reacción es calentada desde el seno de la reacción. En comparación a métodos tradicionales, existe una considerable pérdida de energía durante el calentamiento, ya que la reacción se calienta de afuera hacía adentro [59]. Debido a lo anteriormente mencionado, este proyecto se enfoca en la síntesis verde de las BOSCHIBAs

utilizando metodologías de reacción verdes, en específico el reactor de microondas.

La síntesis de la BOSCHIBA se lleva a cabo utilizando un precursor de boro y este se coordina con el par de electrones libre de la imina. Las BOSCHIBAs hacen uso de ligandos N,O-bidentados, es decir, un ligando con un grupo hidroxilo y una iminas, con tres átomos de carbono entre los para obtener una geometría hexagonal en el producto final. Esta reacción se realizaba en dos pasos donde primero se preparaba la imina y posteriormente se agregaba el precursor de boro para obtener la BOSCHIBA. Después, nuestro grupo de investigación reportó la síntesis de BOSCHIBAs en un paso utilizando una síntesis por multicomponentes, que incluye la adición de los tres reactivos (amina, aldehído y precursor de boro) en una misma reacción, de esta forma ahorrando un paso y reduciendo el tiempo de producción de estos compuestos. En esta investigación se busca realizar la síntesis de BOSCHIBAs utilizando solamente dos reactivos, esto es posible gracias al precursor de boro que se utiliza, el 2-aminoetil-difenilborinato une a la amina y el precursor de boro en un mismo reactivo reduciendo la cantidad de reactivos usados.

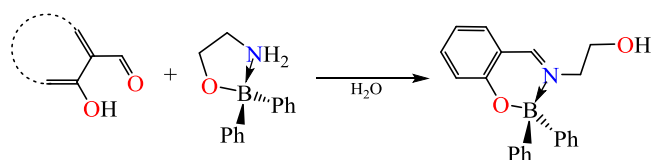


Figura 3. Esquema de reacción de este proyecto.

Como se puede observar en la figura anterior, la coordinación del boro con los pares libres de electrones del nitrógeno da lugar a la formación de un nuevo ciclo de seis átomos con electrones deslocalizados. Estos factores favorecen fotoluminiscencia de las BOSCHIBAs.

Para la llevar a cabo de manera eficaz la síntesis de las BOSCHIBAs sintetizadas en este proyecto es necesario recurrir a técnicas de caracterización como: Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , ^{11}B , COSY, HSQC; Espectroscopía de Masas de Alta Resolución (EMAR) y Difracción de Rayos-X de Monocristal (DRX-Mono). Las técnicas de caracterización empleadas nos ayudan a determinar de manera puntual que

la síntesis y la purificación se llevan a cabo de manera correcta. A continuación, se detalla la teoría detrás de cada técnica de caracterización.

Resonancia Magnética Nuclear

Wolfgang E. Pauli fue un científico austrohúngaro conocido por sus múltiples contribuciones a la mecánica cuántica. En 1924, Pauli formula el principio de exclusión; el cual establece que no pueden existir dos fermiones con la misma energía y en el mismo lugar, o tener números cuánticos idénticos [60]. Fue hasta 1946 cuando Felix Bloch y Edward Purcell, independientemente, observaron que los núcleos también absorben radiación electromagnética cuando son expuestos a un campo magnético fuerte. Las señales dadas por el equipo de RMN proviene de la propiedad cuántica del núcleo de poseer un “espín”. Para que un núcleo sea sensible a un campo magnético, debe de tener un espín diferente a 0. Es decir, el isótopo ^{13}C es sensible al RMN, sin embargo, el isótopo ^{14}C no lo es. Otros elementos que se utilizan en la caracterización de compuestos orgánicos son: ^1H , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P ; estos isótopos cuentan con un espín de $\frac{1}{2}$. Esto quiere decir, que cuando son puestos en un campo magnético, existen dos posibles estados en los cuales el núcleo se puede orientar, a favor o en contra ($+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$) [61].

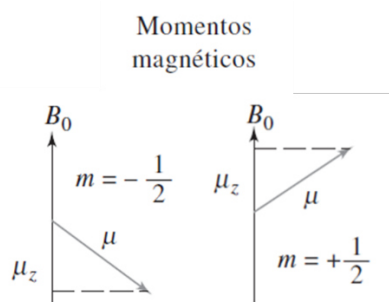


Figura 4. Momentos magnéticos de núcleos con espín $\frac{1}{2}$.

Existen otros núcleos que son sensibles a análisis de RMN, pero no tienen un espín de $\frac{1}{2}$, estos son núcleos cuadrupolares. Los núcleos cuadrupolares, a diferencia de los esféricos o de espín $\frac{1}{2}$, presentan una forma elipsoidal lo cual influyen en la distribución de carga, haciendo que interaccionen con el campo magnético externo. Algunos elementos con momentos cuadrupolares diferentes a $\frac{1}{2}$ son: ^2H , ^{11}B , ^{14}N y ^{17}O [62].

La alineación de los núcleos con el campo magnético es el primer paso, posteriormente, se somete la muestra a radiación polarizada perpendicular al campo magnético. Los núcleos absorben el componente magnético de la radiación y estos giran en la dirección de la precesión. Al volver a su estado relajado y de manera alineada con el campo magnético, se genera una señal de radiofrecuencia que se puede detectar con una bobina. Esta señal se encuentra en función del tiempo y con la transformada de Fourier se convierte en una señal en función de la frecuencia, dando los espectros reconocidos de RMN [63].

La frecuencia a la cual absorbe un núcleo se ve influenciada por su entorno químico, a esto se le conoce como desplazamiento químico. El desplazamiento químico es causado por pequeños campos magnéticos que son generados debido al movimiento de los electrones junto a los núcleos. El desplazamiento químico y la multiplicidad son los dos parámetros en los que nos basamos para la identificación de señales en un espectro de RMN.

Los análisis como Espectroscopia de Correlación Homonuclear (COSY) y Espectroscopía de Correlación Heteronuclear (HSQC) son bidimensionales y nos muestran las relaciones entre señales de núcleos iguales (COSY) y núcleos diferentes (HSQC), de esta manera haciendo una asignación más segura [64].

Masas

La espectroscopía de masas de alta resolución (EMAR) es de gran utilidad en la caracterización de compuestos orgánicos porque: da masas moleculares exactas y por lo tanto se pueden determinar formulas moleculares, también se puede observar la presencia de unidades estructurales específicas que nos dan información de los puntos de unión de la molécula y de su estructura. Un análisis de EMAR consta principalmente de las siguientes etapas: a) atomización de la muestra, b) conversión de una fracción de las moléculas en un flujo de iones, c) separación de los iones formados en su relación masa/carga (m/z) y d) conteo del número de iones de cada tipo por el detector.

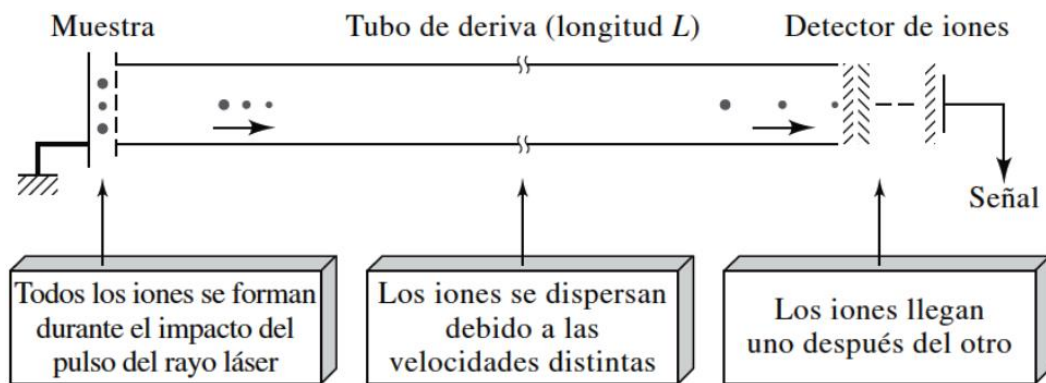


Figura 5. Analizador de Tiempo de Vuelo [64].

El equipo de EMAR tiene una resolución que depende de la fuente de ionización y el analizador de masas. La fuente de ionización está basada en la volatilización del analito presente en un espray que se forma con el eluyente de la columna cromatográfica y por medio de una descarga eléctrica se forman los iones que proceden a protonar el analito. El método de ionización este acoplado a un analizador de masas de Tiempo de Vuelo (TOF, por sus siglas en inglés), esto hace que el método tenga una sensibilidad de hasta 1×10^7 órdenes de exactitud [65].

Difracción de Rayos X de Monocristal

La difracción de Rayos-X de monocristal es una técnica no destructiva para analizar materiales cristalinos, los datos recopilados por esta técnica dan información sobre la red cristalina, las unidades de celda unitaria y distancias y ángulos de enlace. La difracción de rayos X está basada en la interferencia constructiva de rayos X sobre una muestra cristalina. En términos generales, el haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino obteniéndose un conjunto de haces difractados producto de las interacciones entre los rayos X y los electrones del material, esto nos proporciona un patrón de difracción. Los patrones de difracción están asociados con la distribución de los átomos y su estructura cristalina. La estructura cristalina es encontrada comparando las posiciones de los picos del patrón y sus intensidades con una referencia del material.

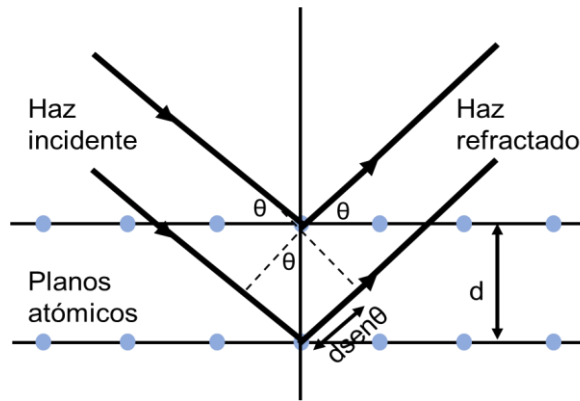


Figura 6. Representación de Bragg de la difracción de rayos X.

Cuando los rayos X llegan a la superficie de un cristal en un ángulo incidente (θ), una parte de estos son dispersados y otra parte penetra más en el material donde ocurre lo mismo, pueden ser dispersados o penetrar la muestra aún más. Los rayos X difractados son captados por un detector y según la ecuación de la Ley de Bragg podemos calcular las distancias entre átomos [66]

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Donde n es un número entero (orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, d la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. Con la información que proporcionan los difractogramas se puede obtener el tamaño de cristal del material, este se determina con la ecuación de Scherrer, donde, D es el tamaño de cristal, K es una constante (0.94), λ es la longitud de onda a la cual opera el equipo, β es la anchura a media altura y θ es el ángulo de difracción [67].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Una de las limitantes de la difracción de rayos X de monocristal es que se requiere obtener una muestra monocristalina con un tamaño entre 50 – 250 μm . Es por ello, que las metodologías de cristalización tienen que ser muy específicas y sensibles para obtener dichos resultados.

Propiedades Fotofísicas

La fotoluminiscencia puede ser dividida en dos principales métodos de emisión, la fluorescencia y la fosforescencia. La diferencia entre ambos tiene

su raíz en el diagrama de Jablonski (Figura 7), este diagrama ejemplifica la trayectoria que sigue un electrón en un material semiconductor [68]. El electrón absorbe un fotón con suficiente energía para sobrellevar la energía de banda prohibida y pasa a un estado excitado. En este estado excitado el electrón tiende a perder energía hasta llegar a la banda de menor energía, posteriormente regresa a su estado basal emitiendo un fotón en el proceso; a este proceso se le conoce como fluorescencia y su tiempo de vida está en el rango de $10^{-9} - 10^{-6}$ segundos. La fosforescencia se caracteriza por tener un tiempo de vida más largo ($10^{-3} - 10^3$ segundos), esto es debido a que el electrón cambia su espín para pasar de un estado excitado singulete a un estado excitado triplete, mediante un entrecruce de sistemas. El decaimiento de este estado triplete es de menor energía, en comparación a la fluorescencia.

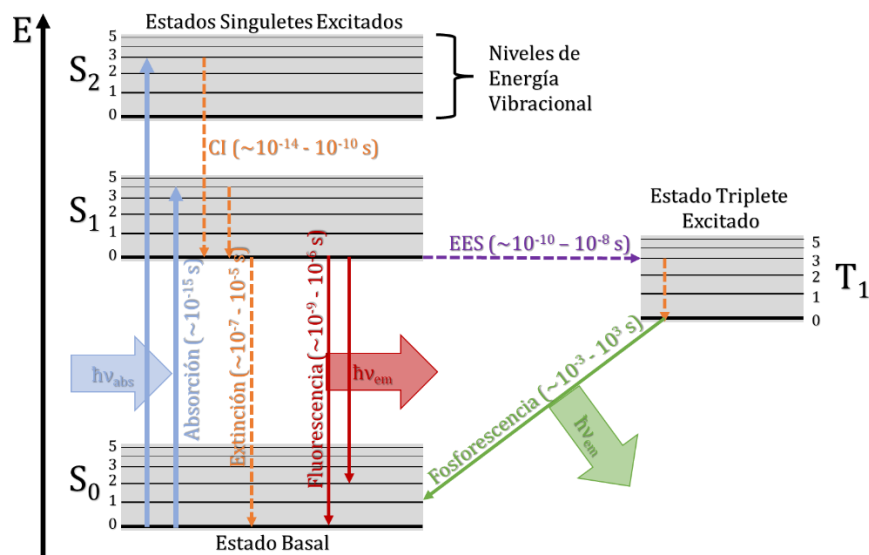


Figura 7. Diagrama de Jablonski.

La fluorescencia se puede ver afectada por múltiples factores, estos son factores intrínsecos y extrínsecos. Los factores intrínsecos son aquellos en donde la molécula se ve afectada por el diseño en su estructura molecular, por ejemplo:

- La presencia de sistemas π -conjugados varía la longitud de onda de absorción y la transferencia de energía dentro de la molécula. Un sistema conjugado, es aquel que está conectado por orbitales-p con electrones deslocalizados. Los sistemas conjugados forman cromóforos que son

secciones de una molécula que absorben luz, en el caso de la fluorescencia, estos grupos que llevan a cabo la absorción y emisión de luz se denominan como fluoróforos [69], [70].

- La presencia de grupos electro-donadores y grupos electro-aceptores. La manipulación de la distribución electrónica de una molécula afecta la manera en la que los electrones excitados puedan relajarse. Es por esto que tener grupos que agreguen o retiren densidad electrónica del sistema conjugado va a afectar a la fluorescencia [71]–[73].

Los factores extrínsecos que afectan a la fluorescencia son aquellos que no modifican la estructura de las moléculas fluorescentes, sin embargo, afectan su entorno y por ende modifican la fluorescencia, por ejemplo:

- Efecto solvente – El solvente puede influenciar las propiedades fluorescentes de una molécula, debido a la polaridad del solvente y como interacciona con la molécula.
- Viscosidad – Así como el solvente, la viscosidad del medio en el que se encuentra la molécula fluorescente afecta su capacidad de emisión. Al haber un aumento en la viscosidad del medio se reduce la energía mecánica de la molécula y de esta forma aumenta la fluorescencia.
- Temperatura – La fluorescencia es dependiente de la temperatura, por lo general altas temperaturas aumentan la energía de la molécula llevando a relajaciones no radiativas que decrecen la fluorescencia. Por otro lado, al disminuir la temperatura lleva a que las moléculas disminuyan su energía mecánica y aumentan la fluorescencia.
- Concentración – La intensidad de fluorescencia se encuentra directamente relacionada con la concentración de la molécula fluorescente. No obstante, a altas concentraciones puede existir un efecto de auto-apagamiento o agregación, lo cual reduce la fluorescencia.

Las propiedades fotofísicas son determinadas mediante la medición de los espectros de emisión y absorción de un material, estos se obtienen utilizando un Espectrofotómetro UV-Vis y un Espectrofluorímetro, respectivamente.

Espectrofotómetro UV-Vis

La espectroscopía de ultravioleta-visible es una técnica que permite conocer la absorbancia de una muestra utilizando fotones en el rango UV-Visible del espectro electromagnético. Los materiales fotoluminiscentes cuentan con

bandas de absorción UV y visible, por la presencia de subniveles de energía vibracional. Los gráficos de absorción que se obtienen del equipo muestran transiciones electrónicas asociadas con la transición de electrones a diferentes orbitales. Las transiciones involucradas son de carácter: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$, donde n son los orbitales de los electrones no enlazantes [74]. La radiación somete a las moléculas transiciones electrónicas a longitudes de onda características para cada compuesto y su absorbancia depende de su concentración. Habitualmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Lambert-Beer de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A = -\log T = \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Donde, A es la absorbancia de la muestra, T es su transmitancia, P_0 es la intensidad entrante y P es la intensidad saliente. El coeficiente de absorptividad molar es ϵ , b es la longitud atravesada por la luz en el medio y c es la concentración del absorbente [64]. Con la concentración conocida del analito se puede obtener el coeficiente de absorptividad molar, que es una propiedad intrínseca del material y mide cuanta luz absorbe esta especie. Posteriormente, los gráficos de absorción son interpretados para determinar una longitud de onda de absorción máxima y es esta longitud de onda la que se utilizará como longitud de onda de excitación para la medición del espectro de fluorescencia.

Espectrofluorímetro

El espectrofluorímetro es un equipo que nos permite determinar el fenómeno óptico en el que la absorción molecular en forma de fotones y emite fotones de longitud de onda de menor energía. Este equipo tiene un funcionamiento muy parecido al de un espectrofotómetro UV-Vis sin embargo, el espectrofluorímetro tiene dos monocromadores, uno para controlar la fuente de excitación y otro para la emisión de la muestra. Esta instrumentación nos permite obtener espectros de emisión con diferentes longitudes de onda de excitación, al obtener el área debajo de estos espectros de emisión podemos determinar el rendimiento cuántico de una muestra.

Rendimiento Cuántico

La fluorescencia es una propiedad que puede medirse, a la medición de este fenómeno luminiscente se conoce como rendimiento cuántico, que se define como el número de fotones absorbidos, entre los emitidos, siendo 1 el máximo alcanzado.

$$\phi = \frac{\# \text{ de fotones absorbidos}}{\# \text{ de fotones emitidos}}$$

Para medir la intensidad de fluorescencia de alguna especie, con frecuencia es utilizado el método de *Williams et al.* y como patrón de referencia sulfato de quinina, con rendimiento cuántico conocido ($\phi = 0.54$ a 310 nm) en H_2SO_4 0.1.

$$\phi = \phi_R \left(\frac{A_R \cdot m_x}{A_x \cdot m_R} \right) \left(\frac{n_x}{n_R} \right)^2$$

Donde ϕ es el rendimiento cuántico, m es el área bajo el pico de emisión en una escala de longitud de onda, A es la absorbancia en la longitud de onda de excitación, n es el índice de refracción del disolvente en el que se hace la medida, X es el compuesto en estudio y R el patrón de referencia [75].

Metodología

En la Figura 8 se muestra en general el procedimiento de trabajo que se siguió para realizar las síntesis y análisis de las BOSCHIBAs 1 – 3.

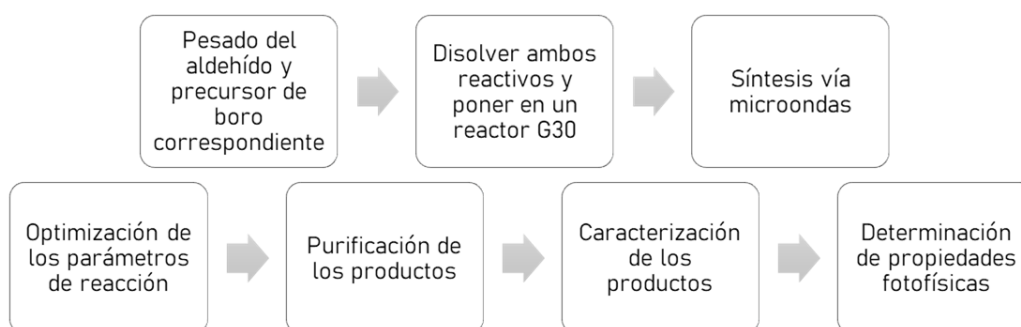


Figura 8. Metodología general de la síntesis y análisis de este trabajo.

La síntesis de las tres BOSCHIBAs se llevó a cabo mediante una reacción de condensación de iminas utilizando un compuesto derivado del salicilaldehído y el 2-aminoetil difenilborinato. Los reactivos se traspasaron aun reactor de microondas G30, se añadieron 15 mL del disolvente correspondiente y se agregó un agitador magnético. Posteriormente, este reactor se llevó al equipo de microondas Anton Paar Monowave 300, aquí se establecieron los parámetros de reacción y se dejaron correr las reacciones. Después de terminar, se dejó enfriar el reactor y se procedió a retirar el solvente trasvasando el producto a un matraz bola para acoplarse a un equipo de rotaevaporación. Una vez obteniendo el sólido, que es una mezcla del producto deseado y remanentes de los reactivos se procedió a purificar el producto utilizando el método de difusión para obtener cristales del compuesto. La reacción llevada a cabo es una reacción de condensación, donde el único subproducto es agua, gracias a esto los residuos generados son pocos o casi nulos. Cuando fue necesario disponer de algún residuo se siguió la metodología impuesta por la Facultad de Ciencias Químicas y principalmente se utilizaron los contenedores C y D para compuestos orgánicos no halogenados y halogenados, respectivamente. A continuación, se confirmó la pureza de los compuestos por cromatografía en capa fina y finalmente se caracterizaron los productos y se obtuvieron sus propiedades fotofísicas.

Resultados y Discusión

Síntesis

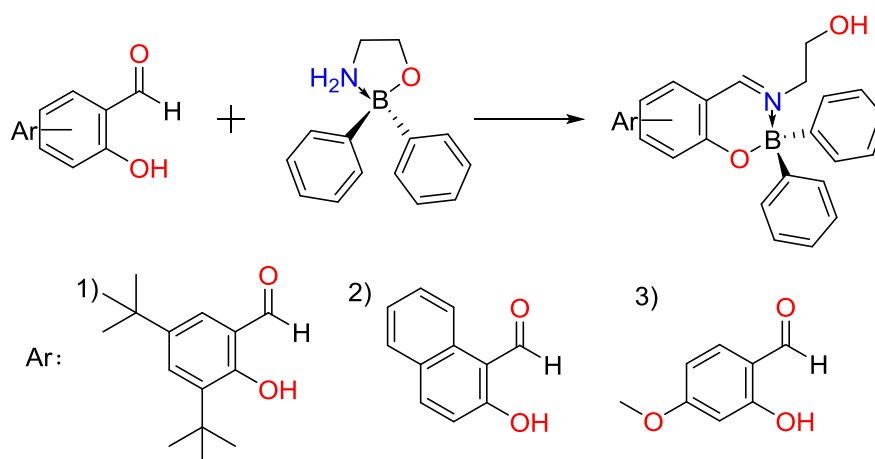


Figura 9. Esquema general de la síntesis de las BOSCHIBAs.

Tabla 1. Parámetros de la síntesis de las BOSCHIBAs.

Compuesto	Solvente	Tiempo	Temperatura	Presión	Rendimiento
1	ACN	7 min	180 °C	11 bar	81.70 %
2	CHCl ₃	10 min	100 °C	4.3 bar	78.50 %
3	CHCl ₃	10 min	100 °C	4.5 bar	82.35 %

La síntesis de las tres BOSCHIBAs se llevaron a cabo por microondas, lo cual reduce los tiempos de síntesis y aumenta los rendimientos químicos. Los puntos de fusión fueron determinados con un equipo de Mel-Temp.

Tabla 2. Propiedades físicas de las BOSCHIBAs.

Compuesto	Color	P.F.
1	Amarillo	145 – 148 °C
2	Amarillo	206 – 208 °C
3	Blanco	142 – 144 °C

Para el mecanismo de reacción se cuentan con dos propuestas para la formación de las tres BOSCHIBAs. La primera parte del mecanismo es igual para ambas rutas, en donde primero se busca obtener la base de Schiff a partir de una reacción de condensación. El mecanismo comienza mediante un ataque nucleofílico por parte de los pares de electrones libres de la amina hacia el carbonilo del aldehído, esto hace que el doble enlace se desplace al oxígeno y adopte una carga negativa. Posteriormente, se continúa con la primera transferencia de protón, donde el oxígeno retira un protón del nitrógeno y procede a realizar otra transferencia de protón para formar grupo saliente. En este último se forma el doble enlace de la imina haciendo que el oxígeno sea expulsado como agua [76].

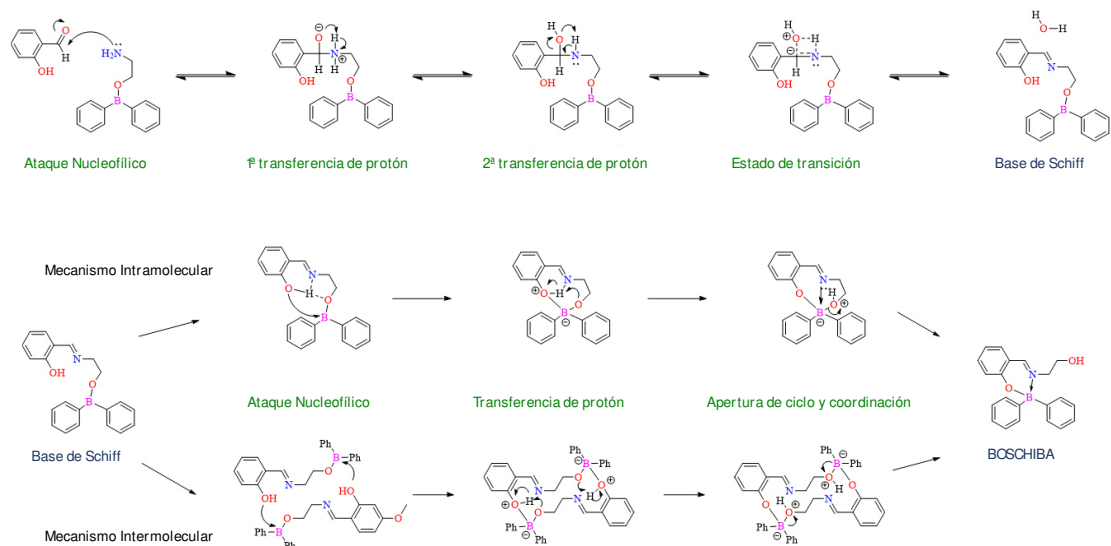


Figura 10. Mecanismo de reacción general propuesto.

Para la formación de la BOSCHIBA hemos propuesto dos rutas de mecanismo de reacción. La primera es un mecanismo de reacción intramolecular, en donde hay un ataque nucleofílico por el grupo hidroxilo hacia el boro. De esta manera, se forma un ciclo parcial de nueve miembros, en el cual existe una transferencia de protón interna de oxígeno a oxígeno, para finalmente formar ocasionar la apertura del ciclo y tener la BOSCHIBA. El segundo mecanismo consta de una reacción intermolecular, es decir ocurren los mismos pasos, sin embargo, esto ocurre con dos moléculas en vez de solo una.

Resonancia Magnética Nuclear

Para el análisis de RMN se disolvieron los compuestos purificados en tubos de borosilicato para RMN y se disolvieron en acetona deuterada ((CD₃)₂CO).

En el espectro de ¹H de RMN (Figura 11) se puede observar la presencia de una señal a 8.17 ppm, esta es correspondiente al protón imínico, la apariencia de este protón confirma la síntesis de la base de Schiff, ya que esta señal no se encuentra en los reactivos. De igual manera, el desplazamiento de esta señal es congruente con el desplazamiento del protón de otras bases de Schiff ([54], [77], [78]). Para los compuestos 1 y 2 las señales se mantienen en este rango y se muestran en la Tabla 3.

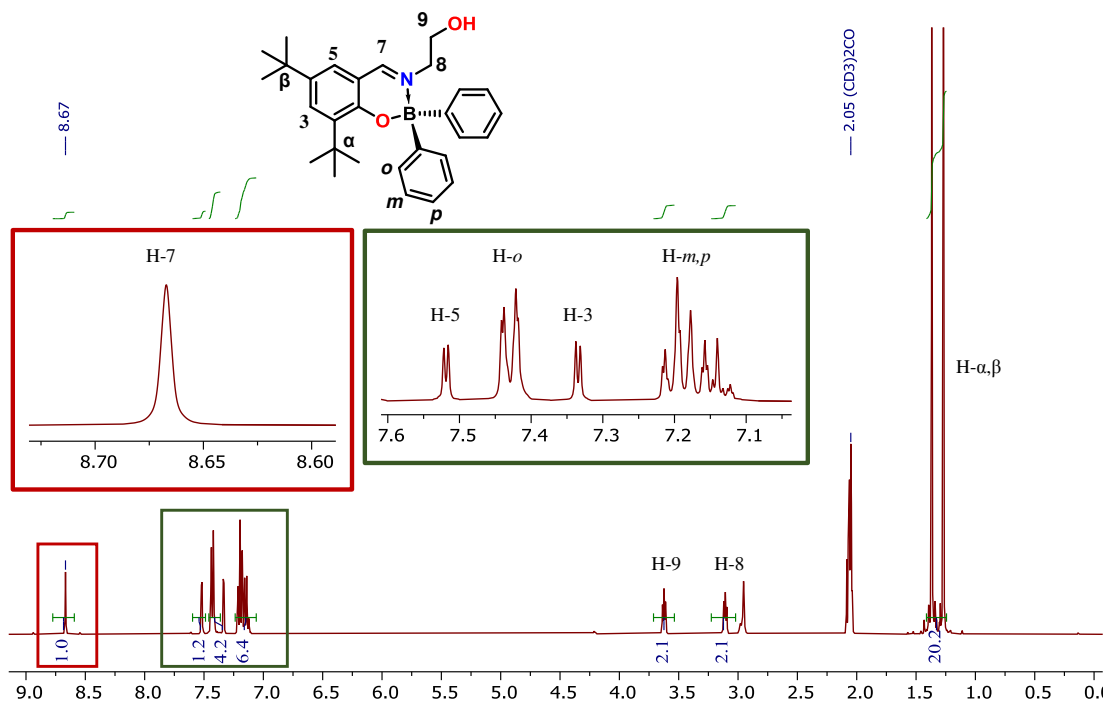


Figura 11. Espectro de ^1H para el compuesto 1.

Tabla 3. Desplazamiento del protón imínico.

Compuesto	H imínico (ppm)
1	8.68
2	9.35
3	8.17

El espectro de ^{13}C de RMN del compuesto 3 (Figura 12) se puede observar la presencia de una señal de un alto desplazamiento que corresponde al carbono imínico a 162.64 ppm, de igual manera esta señal muestra desplazamientos similares a otras bases de Schiff. Los compuestos 1 y 2 también presentan desplazamientos similares para el carbón imínico como se muestra en la Tabla 4.

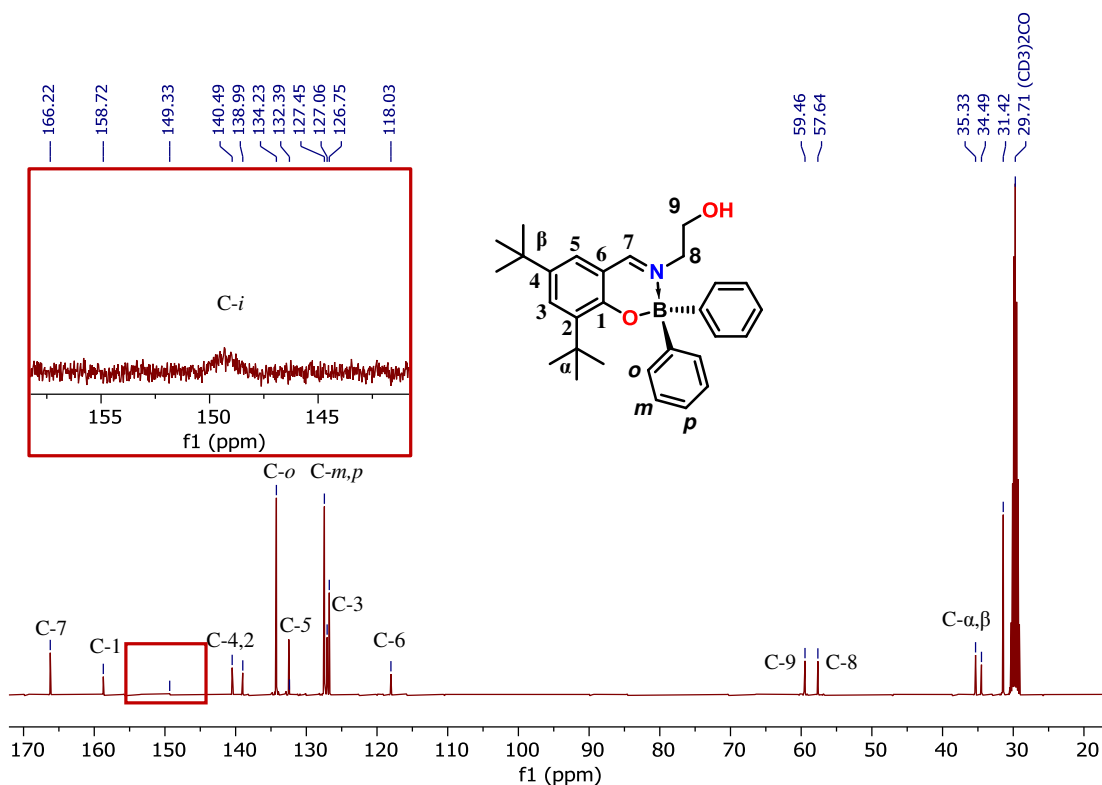


Figura 12. Espectro de ^{13}C para el compuesto.

Tabla 4. Desplazamiento del carbón imínico.

Compuesto	C imínico (ppm)
1	165.50
2	160.27
3	162.64

El análisis de COSY RMN permite establecer las relaciones e interacciones entre protones vecinos, de esta manera podemos distinguir los protones de los sistemas aromáticos. Para los 3 compuestos se observan principalmente 3 agrupaciones de señales, a continuación, se muestra el espectro de COSY del compuesto 3 (Figura 13) para ejemplificar estos resultados.

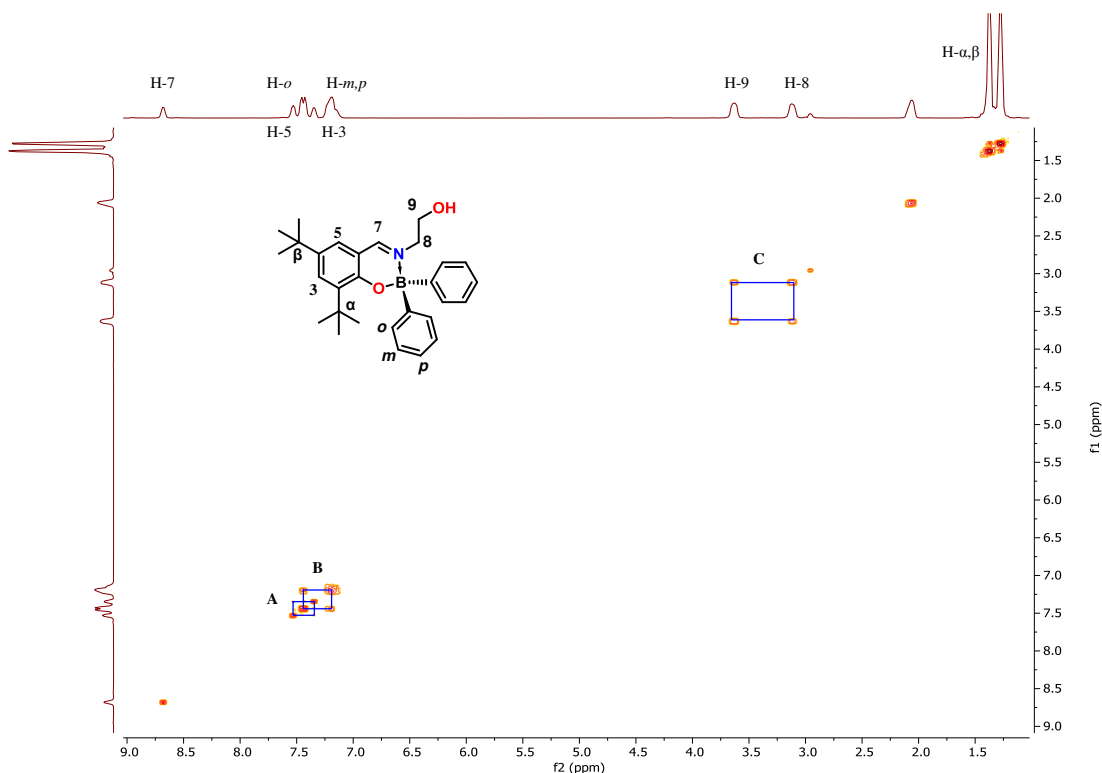


Figura 13. Espectro COSY RMN del compuesto 1.

La primera de las tres agrupaciones son las correlaciones que se observan en la figura como el cuadro A, este presenta la correlación de los protones *orto* y *meta* de los anillos aromáticos enlazados al boro. Estos picos muestran una integración de ocho protones, cuatro protones *orto* y cuatro protones *meta*, representativos de los dos anillos aromáticos equivalentes de la estructura. La siguiente correlación observable es la del cuadro B que muestra las interacciones entre los protones aromáticos H3 y H5, estas señales, a diferencia de las del cuadro A, integran para dos protones. Cabe mencionar que no se observa una ninguna interacción del 8H, debido a que este no cuenta con protones vecinos con los cuales interactuar, de esta manera se pueden diferenciar estas señales y hacer una asignación correcta. Por último, el cuadro C corresponde a las correlaciones de los protones alifáticos (8H y 9H), estas señales integran para 4 protones lo cual coincide para dos metilenos. Cabe destacar que el protón imínico (7H) no muestra interacciones con ningún otro protón, como se espera, ya que no tiene protones adyacentes.

Se muestra en seguida el análisis de HSQC que muestra una relación directa entre el protón y el carbono al que esta enlazado. De esta manera podemos corroborar y relacionar las señales de ^1H y ^{13}C . La Figura 14 muestra el

espectro de HSQC del compuesto 1, en donde se destacan las interacciones de las señales de los protones alifáticos (H8 y H9) con sus respectivos carbonos (C8 y C9). Además, se pudo realizar una asignación inequívoca de los protones del área aromática.

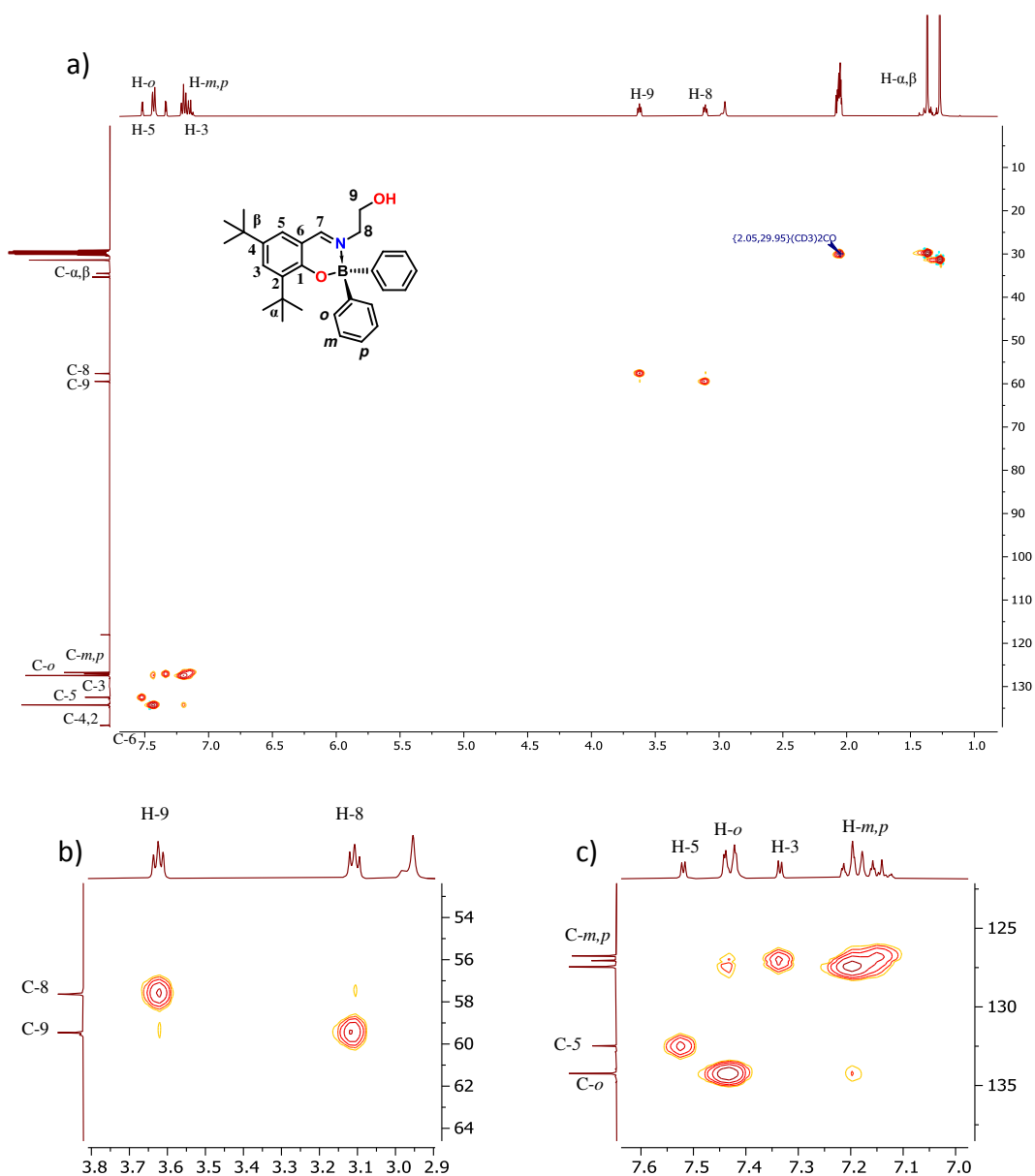


Figura 14. a) Espectro de HSQC RMN del compuesto 1 y ampliaciones del área b) alifática y c) aromática.

Para terminar el análisis de RMN, también se obtuvieron los espectros de ^{11}B RMN para los tres compuestos. En seguida, se muestra el espectro del compuesto 1 (Figura 15) de manera representativa.

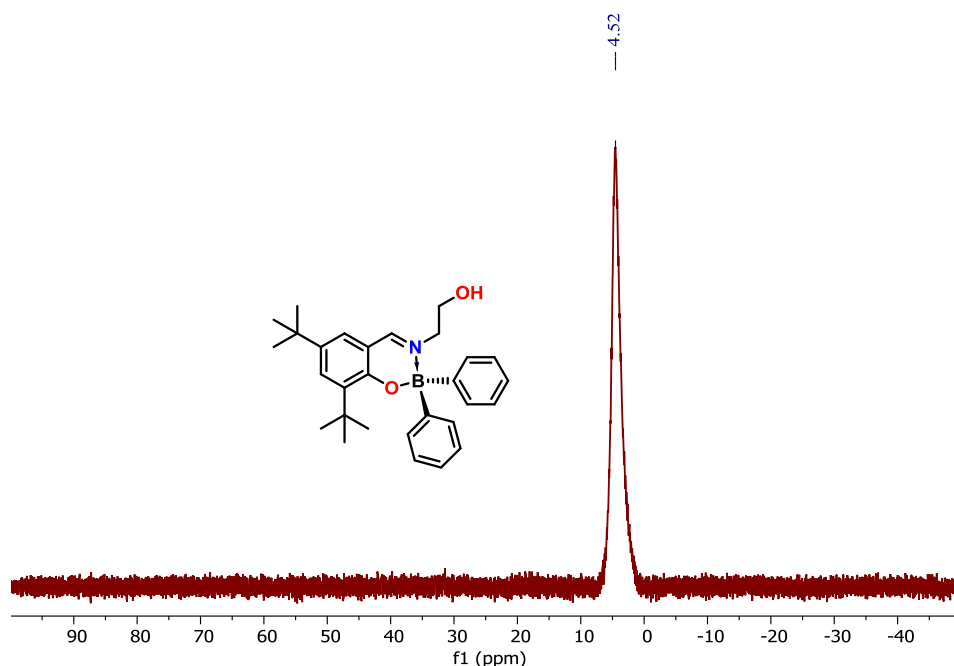


Figura 15. Espectro ^{11}B RMN del compuesto 3.

Los espectros de ^{11}B (Figura 15) muestran un singulete de banda ancha, esto debido a que el boro al tener un espín de $3/2$ posee un momento cuadrupolar cuando se analiza por RMN. La presencia de este momento cuadrupolar aumenta el tiempo de relajación del boro y esto ensancha la señal obtenida. Los desplazamientos químicos que se obtuvieron están en un rango de 4.28 – 5.00 ppm (Tabla 5), al comparar estos desplazamientos con otras investigaciones, podemos confirmar que se trata de un boro tetracoordinado ([56], [79]). Más adelante, mediante el uso de otras técnicas de caracterización se confirma la geometría del boro.

Tabla 5. Desplazamientos de ^{11}B RMN de los compuestos 1 – 3.

Compuesto	^{11}B (ppm)
1	5.00
2	4.28
3	4.78

Espectroscopía de Masas de Alta Resolución

Los resultados de Espectrometría de Masas de Alta Resolución (EMAR) muestran que el peso del ion molecular de las BOSHCBAs 1 y 3 coinciden

con el peso molecular calculado de las estructuras propuestas. De igual manera se observa una tendencia para ambos compuestos que la primera pérdida de peso es equivalente a la pérdida de un anillo aromático (Figura 16 y 17). En el caso del compuesto 3, se observa una diferencia muy notoria en intensidad entre el ion base y el que ha perdido el anillo aromático, esto se debe a que al perder este anillo aumenta la estabilidad adquirida del compuesto y es más estable que el ion molecular. Por otra parte, el compuesto 1 el ion molecular muestra una mayor intensidad que la primera pérdida, lo que corresponde a una mayor estabilidad de esta primera especie.

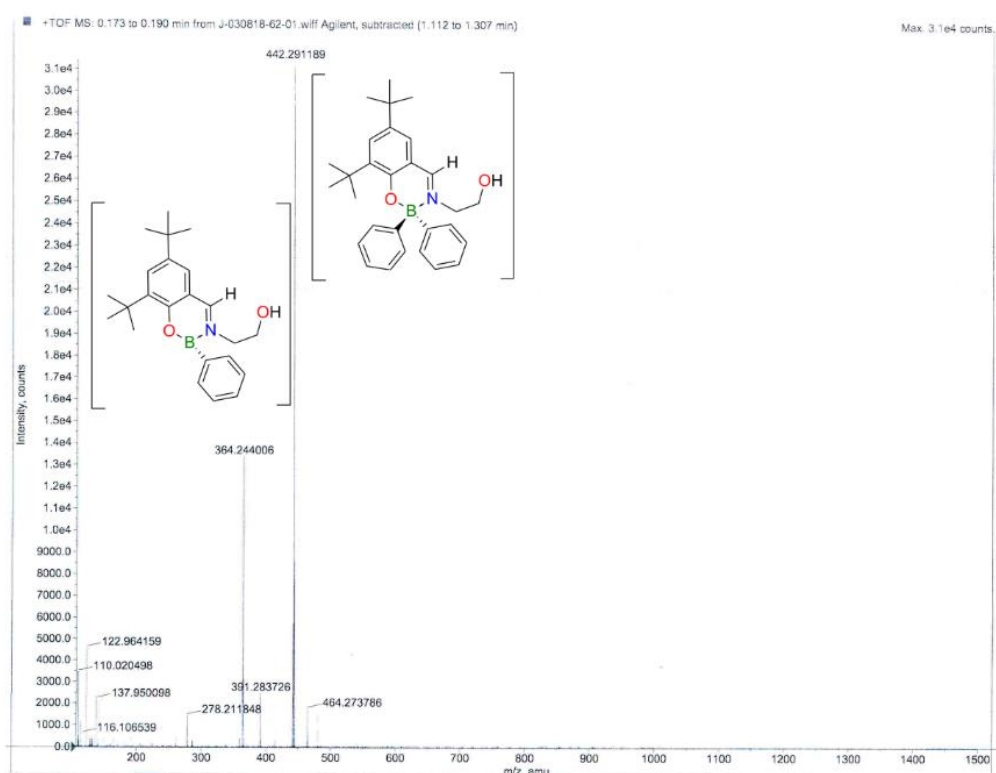


Figura 16. Espectro EMAR del compuesto 1.

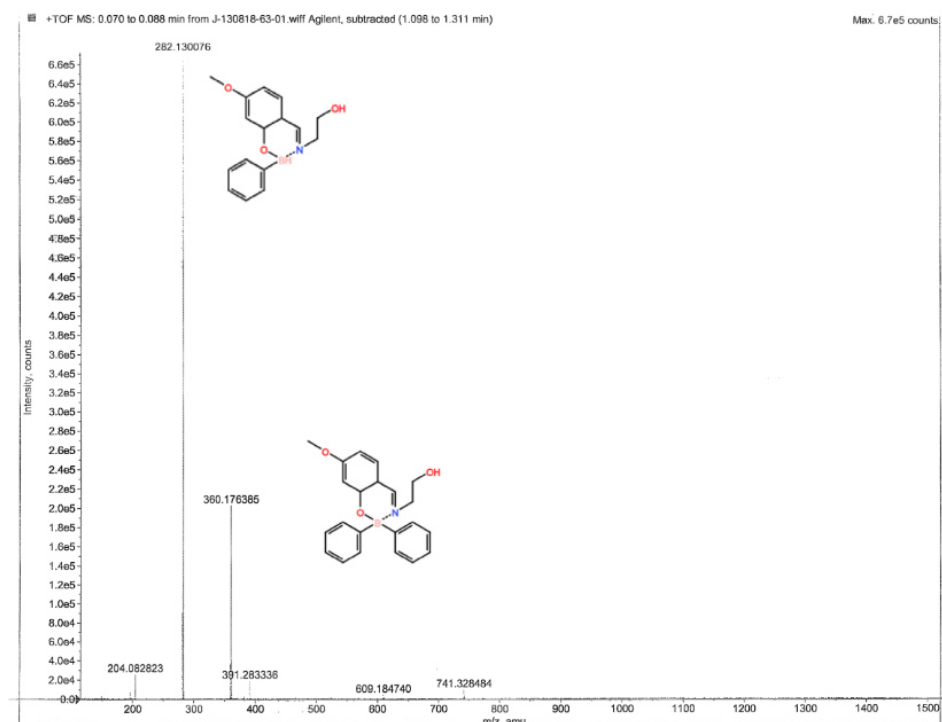


Figura 17. Espectro de masas del compuesto 3.

Difracción de Rayos-X de Monocristal

En la elaboración de este proyecto fue posible obtener las estructuras de rayos X de los compuestos 2 y 3 (Figuras 18 y 19, respectivamente). Los cristales de ambos compuestos se obtuvieron en un medio 2:1 acetona: hexano.

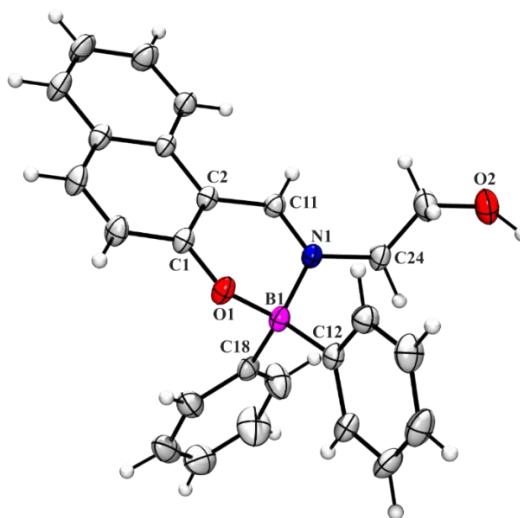


Figura 18. Vista estructural del compuesto 2. Los elipsoides tienen un 30 % de nivel de probabilidad.

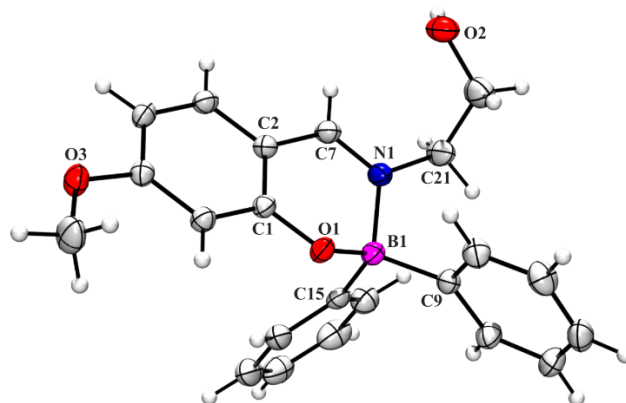


Figura 19. Vista estructural del compuesto 3. Los elipsoides tienen un 30 % de nivel de probabilidad.

Ambos compuestos se obtuvieron mediante la evaporación lenta de solvente a temperatura ambiente de soluciones concentradas. Ambos compuestos cristalizaron en un sistema ortorrómbico. El compuesto 2 cuenta con un grupo espacial $P2_12_12_1$, mientras que el compuesto 3 cuenta con un grupo espacial $Pna2_1$. Los parámetros cristalográficos relevantes se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Datos cristalográficos y refinamiento de estructura de los compuestos 2 y 3.

	2	3
Empirical formula	$C_{25}H_{22}BNO_2$	$C_{22}H_{22}BNO_3$
Formula weight [g/mol]	379.24	359.21
Temperature/K	297.0	297.00
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$	$Pna2_1$
a [Å]	7.7834(3)	19.5840(8)
b [Å]	11.5994(5)	8.4204(4)
c [Å]	22.4038(10)	11.4970(5)
A [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	2022.68(15)	1895.91(14)
Z	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.245	1.258
μ /mm ⁻¹	0.078	0.082
F(000)	800.0	760.0
Crystal size [mm ³]	0.37 × 0.32 × 0.16	0.43 × 0.41 × 0.12

Las BOSCHIBAs muestran una distancia de enlace N→B de 1.600(3) y 1.616(3) Å para los compuestos 2 y 3, respectivamente. Debido a esta coordinación de los pares de electrones no enlazantes del nitrógeno de la base de Schiff y el orbital p vacante del boro, este último adopta una geometría tetraédrica, lo cual se confirma calculando el carácter tetraédrico de los compuestos. Para realizar esto, acudimos a la ecuación propuesta por H. Höpfl [80]. Las mediciones de los ángulos formados por el boro y sus cuatro enlaces son puestas en esta fórmula y se obtiene el porcentaje de carácter tetraédrico, el cual está relacionado con la fuerza de interacción entre el nitrógeno y el boro.

$$THC_{DA}[\%] = \left[1 - \frac{\sum_{n=1-6} |109.5 - \theta_n|^\circ}{90^\circ} \right] (100)$$

Para realizar el cálculo del carácter tetraédrico se midieron los ángulos en ambos compuestos (Tabla 7) y según la fórmula de Höpfl, el compuesto 2 y 3 muestran un carácter tetraédrico de 82.33 % y 77.19 %, respectivamente. Lo que indica una alta interacción entre el átomo de nitrógeno y el átomo de boro en las BOSCHIBAs.

Tabla 7. Ángulos de compuestos 2 y 3.

Ángulos	2	3
θ_1	105.89°	106.68°
θ_2	109.10°	106.19°
θ_3	110.10°	111.10°
θ_4	112.30°	105.05°
θ_5	105.31°	110.20°
θ_6	113.80°	117.15°
THC	82.33 %	77.19 %

Ambas moléculas presentan interacciones intermoleculares en su forma cristalina. En el caso de la molécula 2, se presentan dos tipos de interacciones, las de protón-benceno [(H-Centroide = 2.344 Å) (O-Centroide

= 3.316 Å) (θ O-H-Centroide = 150.16°)] y de puentes de hidrógeno [(H-C = 2.694 Å) (C-O = 3.506 Å) (θ C-H-O = 141.18°)].

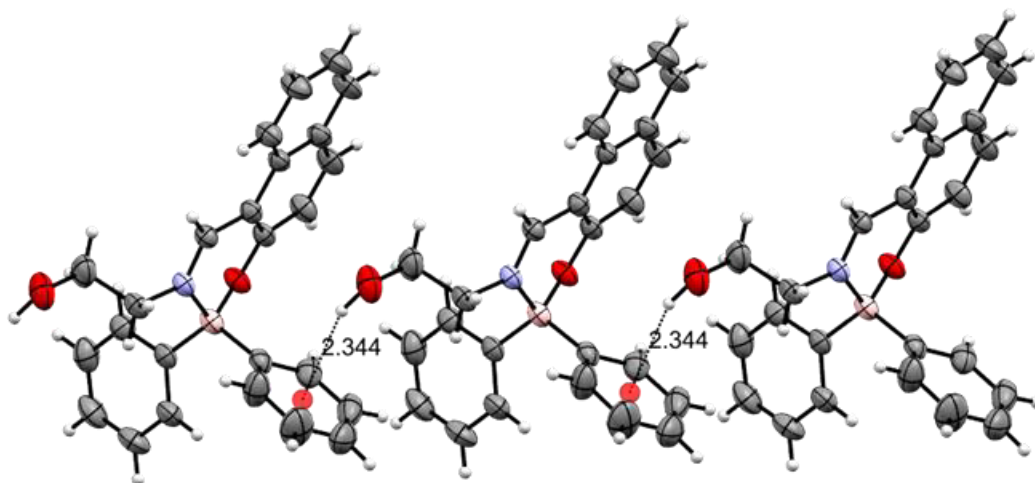


Figura 20. Interacciones moleculares protón-benceno en la molécula 2.

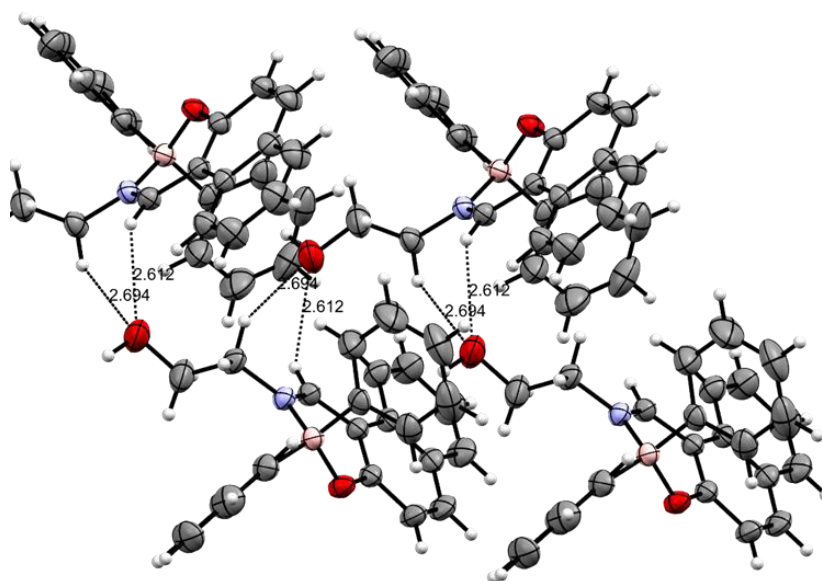


Figura 21. Interacciones moleculares de puentes de hidrógeno en la molécula 2.

Por otra parte, la molécula 3 cuenta con un tipo de interacción intermolecular de tipo puentes de hidrógeno [(H-O = 2.083 Å) (O-O = 2.946 Å) (θ O-H-O = 153.06)].

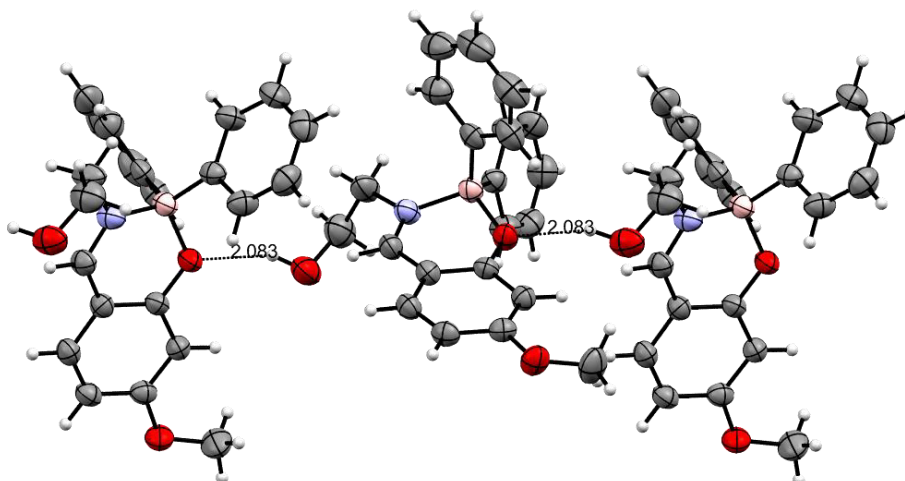


Figura 22. Interacciones moleculares de puentes de hidrógeno en la molécula 3.

Estudio de Propiedades Fotofísicas

Las propiedades fotofísicas de las tres BOSCHIBAs fueron determinadas en solución y estado sólido en este trabajo. Los tres compuestos presentan bandas de absorción asociadas a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, en la región del UV en un rango desde 294 a 333 nm. El compuesto 1, presenta una mayor absorbancia y emisión en comparación a los compuestos 2 y 3, esto se ve reflejado en tener un mayor valor de coeficiente de extinción molar (ϵ). Para determinar los espectros de emisión, se excitó la muestra a 10 nm por debajo de la longitud de onda de absorbancia máxima. Las emisiones de las tres BOSCHIBAs son notorias, sin embargo, el compuesto 1 emite más que los compuestos 2 y 3, llegando a tener un rendimiento cuántico (Φ) de 23 %, que es mucho mayor al de compuestos 2 y 3 que tienen rendimientos del 1.1 y 1.7 %, respectivamente. Las longitudes de onda de emisión se encuentran en un rango de 460 a 503 nm, dando a estos compuestos una coloración azul y verde, respectivamente (Figura 23).

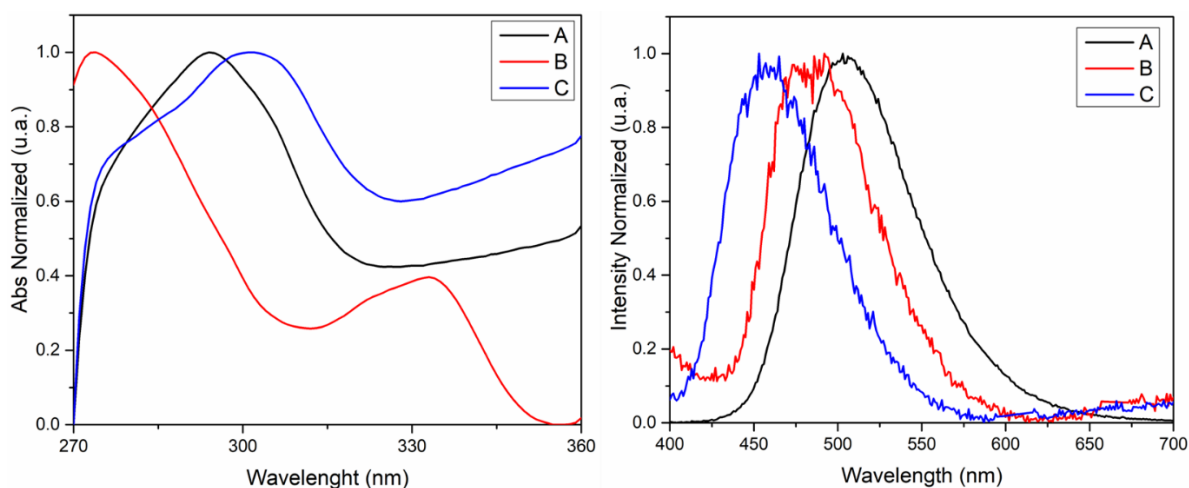


Figura 23. Gráfica de absorción de compuestos A – C (izquierda) y Gráfica de emisión de compuestos A – C (derecha).



Figura 24. Fluorescencia de los compuestos 1 – 3 bajo luz UV.

Tabla 8. Resultados de propiedades fotofísicas de los compuestos 1 – 3.

Compuesto	$\lambda_{\text{Abs M\acute{a}x}}$	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{Emi M\acute{a}x}}$	Stokes Shift	Φ
Ter-butil (1)	294 nm	0.2539	503 nm	209 nm	23 %
Naftil (2)	274 / 333 nm	0.0010	493 nm	160 nm	11%
OMe (3)	301 nm	0.0014	460 nm	159 nm	17 %

La diferencia drástica en el rendimiento cuántico se debe a la adición de los grupos ter-butilos. El gran tamaño de estos sustituyentes y su constante rotación en solución evita que las moléculas tengan contacto entre sí; de esta manera cuando una molécula pasa a su estado excitado hay una menor probabilidad de que transfiera su energía a otra molécula vecina y de esta forma disminuye la fluorescencia. Existe evidencia de este fenómeno, donde grupos ter-butilos disminuyen las interacciones entre cromóforos tanto en

estado sólido como en solución [81]–[83]. En el caso de los compuestos 2 y 3, no se cuenta con estos grupos voluminosos y los sistemas π -conjugados de las moléculas se encuentran expuestos; habiendo mayor probabilidad de una transferencia de energía entre moléculas vecinas. Los rendimientos cuánticos para los compuestos 2 y 3 están en concordancia con lo establecido en la literatura para compuestos similares a los BOSCHIBAs [84]–[86]. Por otra parte, el compuesto 1, presenta un rendimiento cuántico alto comparándolo con otros organoboros sencillos [87], [88], este comportamiento se le atribuye a lo que se comentaba anteriormente.

Para seguir con las propiedades fotofísicas, también se llevó a cabo un estudio de fotoestabilidad para determinar la fotodescomposición de los compuestos en estado líquido. De esta forma simulando su uso como tinta de seguridad sobre un documento que se encuentra expuesto a luz blanca constantemente. El estudio de fotoestabilidad se llevó a cabo en solución, estado sólido y sobre un sustrato, se midió la emisión de cada compuesto después de ser irradiado durante una hora con luz visible, durante 5 horas totales. Los resultados demostraron que los compuestos 1 y 3 presentan una alta fotodescomposición con una tendencia continua durante las 5 horas. Sin embargo, el compuesto 2 presenta una mayor fotoestabilidad, ya que se mantiene su fluorescencia después de dos horas de exposición a luz blanca y solo disminuye un poco hasta las cinco horas de exposición, como se puede apreciar en la Figura 25.

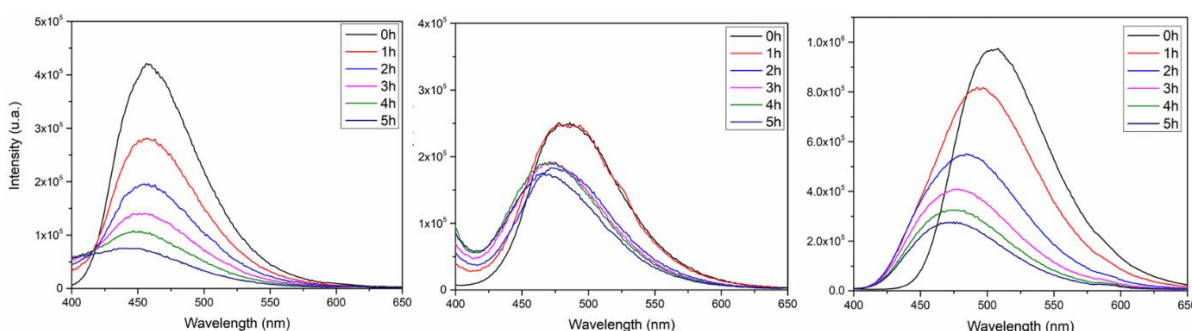


Figura 25. Pruebas de fotoestabilidad en solución de los compuestos 1 – 3 de izquierda a derecha.

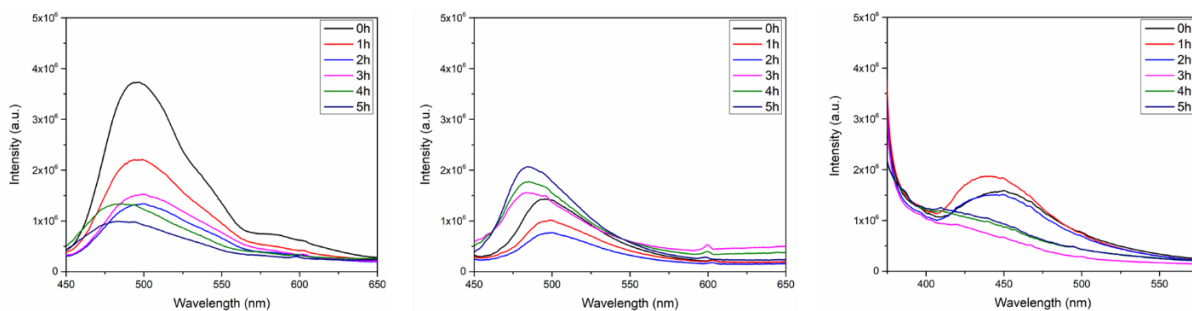


Figura 26. Pruebas de fotoestabilidad en sólido de los compuestos 1 – 3 de izquierda a derecha.

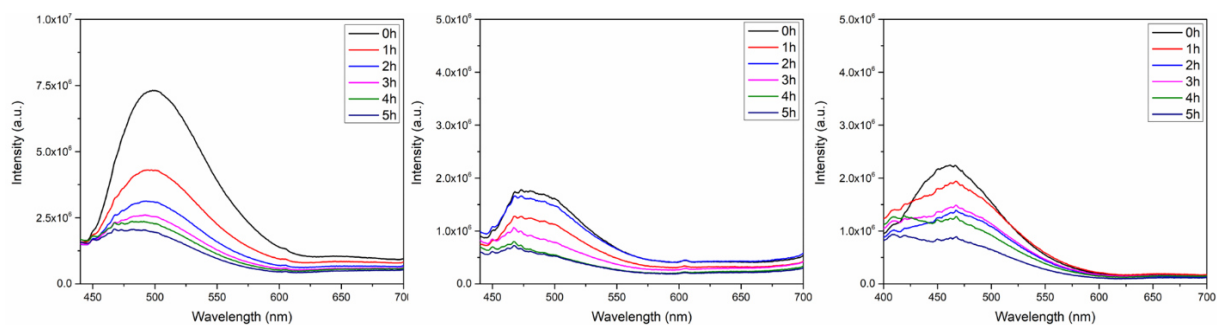


Figura 27. Pruebas de fotoestabilidad en sustrato de celulosa virgen de los compuestos 1 – 3 de izquierda a derecha

Tabla 9. Porcentaje del decremento de la emisión en solución, sólido y sobre sustrato.

Compuesto	Solución	Estado sólido	Sobre sustrato
<p>1</p>	71.54 %	73.45 %	72.17 %
<p>2</p>	30.54 %	62.70 %	59.41 %
<p>3</p>	82.19 %	50.52 %	60.39 %

Con base en los resultados anteriores el mejor compuesto para la fabricación de una tinta fluorescente para los fines de este proyecto es el compuesto 2.

Las tintas de seguridad fluorescente también cuentan con un absorbedor de UV, que retrasa este proceso de descomposición [89]. Por otra parte, tintas hechas a partir de materiales fluorescentes derivados de puntos cuánticos de carbono, presentan una alta estabilidad ante la descomposición por radiación visible y ultravioleta [90].

Tabla 10. Fotodescomposición de otros pigmentos fluorescentes.

Tipo de pigmento	Fotodegradación
Puntos cuánticos de Carbono	~ 0 %
Tintas convencionales con absorbedores de UV	~ 10 %
Tintas convencionales sin absorbedores de UV	~ 50 %
Tintas de BOSCHIBA	Hasta un 82 %

Citotoxicidad

Las BOSCHIBAs sintetizadas fueron expuestas a un ensayo de citotoxicidad con células HUVEC (células endoteliales de vena umbilical humana), que son células sanas, esto para observar el posible efecto que nuestros compuestos puedan tener al estar en contacto con la piel. Las células HUVEC fueron expuestas a los tres compuestos en un rango de concentraciones entre 0.1 – 5 µg/mL., Los resultados para las 3 BOSCHIBAs no se observa una reducción significativa en la viabilidad celular hasta la concentración de 5 µg/mL, donde la reducción sigue estando por encima del 70 % (Figuras 27–29). Estos resultados concuerdan con BOSCHIBAs previamente reportadas por el grupo que muestran una baja citotoxicidad [91], [92]. De acuerdo con Cannella V. *et al.* [93] un compuesto es considerado citotóxico cuando la viabilidad celular es <70% y no-citotóxico cuando es >70%. Después de obtener estos resultados, se decidió que era posible trabajar con estas tintas sobre piel y obtener una tinta que se pueda utilizar como marcador de asistencia fluorescente.

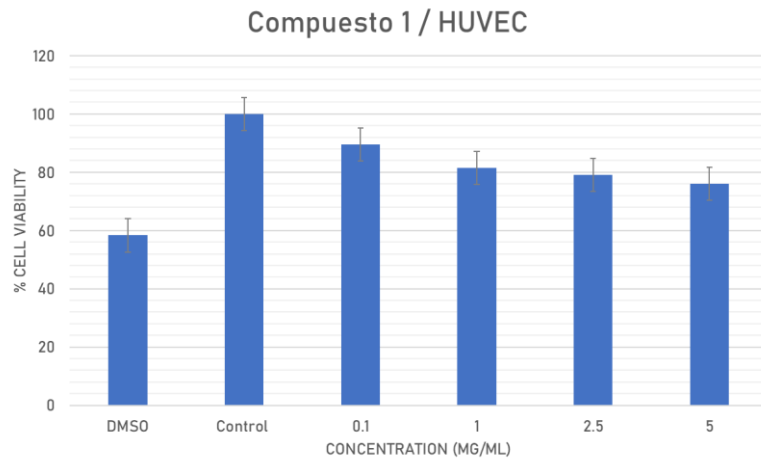


Figura 28. Pruebas de citotoxicidad del compuesto 1 en células HUVEC.

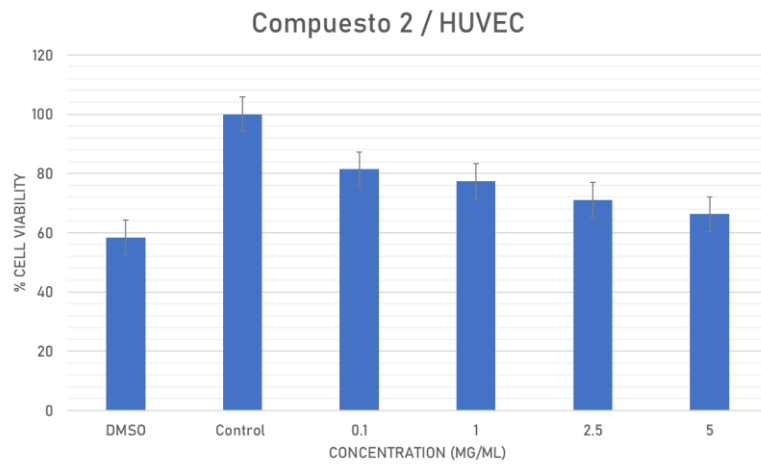


Figura 29. Pruebas de citotoxicidad del compuesto 2 en células HUVEC.

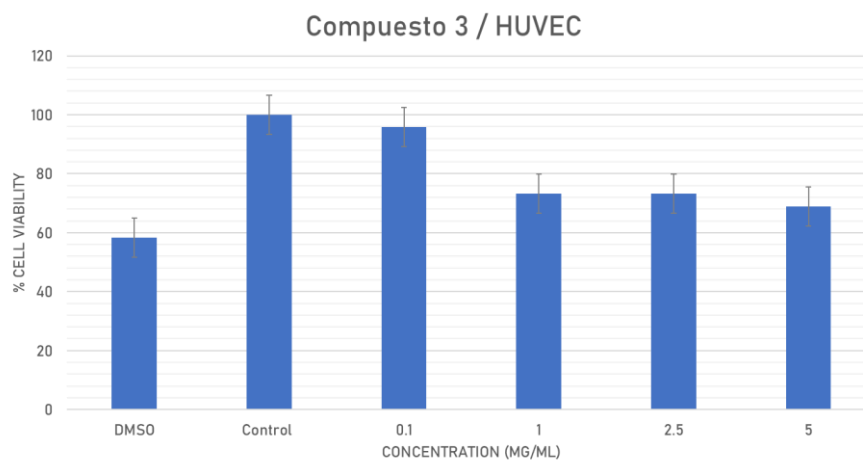


Figura 30. Pruebas de citotoxicidad del compuesto 3 en células HUVEC.

Pruebas de tinta de seguridad

Las BOSCHIBAs sintetizadas en este proyecto se utilizaron como pigmentos fluorescentes en la formulación de tintas de seguridad. Las tintas de seguridad se llevaron a cabo mediante tres componentes: pigmento, solvente y emulsificador. Se realizaron distintos tipos de prototipos utilizando diferentes mezclas de solventes y emulsificadores, hasta que se llegó a la formulación final, utilizando solventes polares y glicerina como emulsificante. Se realizaron pruebas con los 3 compuestos y se obtuvieron tintas que fueron presionadas en cojines para sellos y se utilizaron sellos comerciales para realizar las pruebas. La figura 30 muestra las tintas sobre papel no fluorescente, en las imágenes se resalta que los tres compuestos presentan buena resolución y detalle en las tintas, lo que denota la calidad de estas mismas.

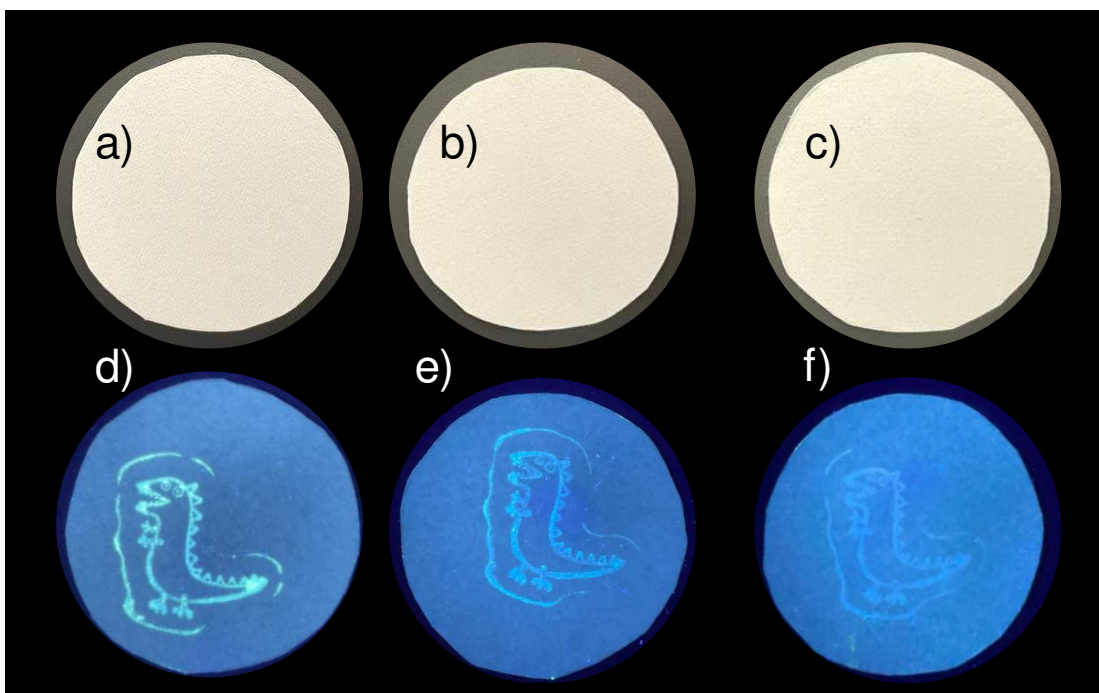


Figura 31. Ensayos de tintas de seguridad sobre papel filtro a-c) compuesto 1, 2 y 3 en luz visible, respectivamente d-f) compuesto 1, 2 y 3 en luz UV, respectivamente.

Al obtener estos resultados se decidió realizar ensayos sobre otro tipo de superficies para observar la manera en la que interactúa la tinta con ellas. Las superficies utilizadas fueron: piel, opalina, plástico, poliestireno expandido, metal y cartón (Figura 32).

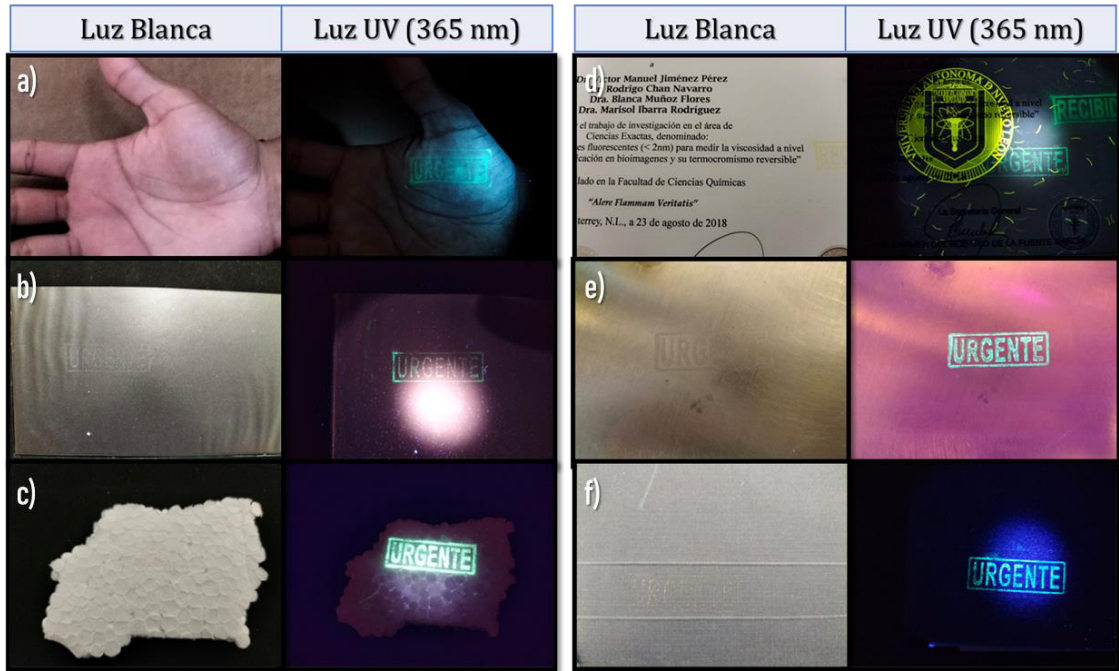


Figura 32. Ensayos de tintas de seguridad del compuesto 1 sobre diferentes superficies a) piel, b) plástico, c) poliestireno, d) opalina, e) metal y f) cartón.

Conclusiones

En este proyecto se logró la síntesis, la caracterización, los estudios de fotofísica y fotoestabilidad, los ensayos de citotoxicidad y la formulación de tres tintas de seguridad para las tres BOSCHIBAs propuestas. La síntesis por técnica de microondas muestra una clara reducción en el tiempo de reacción para este tipo de compuestos y de igual manera aumenta el rendimiento químico de estos. La caracterización de las BOSCHIBAs se llevó a cabo de manera exitosa y se confirmó que se obtuvieron las estructuras propuestas mediante las diferentes técnicas de caracterización. El estudio de las propiedades fotofísicas demostró la capacidad que tienen estos materiales de ser fluorescentes y muestran rendimientos cuánticos en concordancia con otras BOSCHIBAs sintetizadas por el grupo de investigación. Los estudios de fotoestabilidad determinaron que de los tres compuestos el que presenta una mayor estabilidad ante la luz visible es el compuesto 2, sin embargo, los 3 compuestos mantienen su fluorescencia después del estudio. Los ensayos de citotoxicidad confirmaron que las BOSCHIBAs no presentan un riesgo sobre células sanas y la tinta de seguridad puede ser utilizada sobre piel sin ningún riesgo. La obtención de las tres tintas de seguridad y los estudios de superficies confirmaron que se obtuvo una buena formulación de las tintas y que los compuestos presentan una buena dispersión, lo que les da una buena resolución a los sellos y se podrían utilizar incluso para huellas digitales.

Referencias

- [1] M. Amusa, "A Historical Background of Some Basic ICT Tools used in Counterfeit Drug Control," 2020. [Online]. Available: <https://afrcjict.net>
- [2] by Ke Peng, Y. H. Zhu Victor Mair, and by H. Victor Mair, "SINO-PLATONIC PAPERS New Research on the Origin of Cowries in Ancient China SINO-PLATONIC PAPERS is an occasional series edited," 1995. [Online]. Available: www.sino-platonic.org
- [3] G. Davies, "A History of Money: From Ancient Times to the Present Day."
- [4] S. Baechler, "Document Fraud: Will Your Identity Be Secure in the Twenty-first Century?," *Eur J Crim Pol Res*, vol. 26, no. 3, pp. 379–398, Sep. 2020, doi: 10.1007/s10610-020-09441-8.
- [5] M. Bibi, A. Hamid, M. Moetesum, and I. Siddiqi, "Document forgery detection using printer source identification-a text-independent approach," in *2019 International Conference on Document Analysis and Recognition Workshops, ICDARW 2019*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2019, pp. 7–12. doi: 10.1109/ICDARW.2019.70134.
- [6] M. J. Tsai, M. Yuadi, Y. H. Tao, and J. S. Yin, "Source Identification for Printed Documents," in *Proceedings - 2017 IEEE 3rd International Conference on Collaboration and Internet Computing, CIC 2017*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Dec. 2017, pp. 54–58. doi: 10.1109/CIC.2017.00019.
- [7] K. Muthamma, D. Sunil, and P. Shetty, "Luminophoric organic molecules for anticounterfeit printing ink applications: an up-to-date review," *Materials Today Chemistry*, vol. 18. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100361.
- [8] A. Kaminska, "The Intrinsic Value of Valuable Paper: On the Infrastructural Work of Authentication Devices," *Theory Cult Soc*, vol. 37, no. 5, pp. 95–117, Sep. 2020, doi: 10.1177/0263276420915254.
- [9] J. Yuan, P. R. Christensen, and M. O. Wolf, "Dynamic anti-counterfeiting security features using multicolor dianthryl sulfoxides," *Chem Sci*, vol. 10, no. 43, pp. 10113–10121, 2019, doi: 10.1039/c9sc03948a.
- [10] X. L. Lu and M. Xia, "Multi-stimuli response of a novel half-cut cruciform and its application as a security ink," *J Mater Chem C Mater*, vol. 4, no. 39, pp. 9350–9358, 2016, doi: 10.1039/c6tc02618d.
- [11] P. Dinake *et al.*, "An Innovative Microwave-Assisted One-Step Green Synthetic Approach of Biowaste Derived Fluorescent Carbon-Dot

- Invisible Ink for Currency Anti-Counterfeiting Applications,” *Nano*, vol. 17, no. 4, Apr. 2022, doi: 10.1142/S1793292022500291.
- [12] K. Muthamma, D. Sunil, and P. Shetty, “Carbon dots as emerging luminophores in security inks for anti-counterfeit applications - An up-to-date review,” *Applied Materials Today*, vol. 23. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2021. doi: 10.1016/j.apmt.2021.101050.
- [13] J. C. Yang, Y. C. Ho, and Y. H. Chan, “Ultrabright Fluorescent Polymer Dots with Thermochromic Characteristics for Full-Color Security Marking,” *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b10393.
- [14] H. Li *et al.*, “The design of room-temperature-phosphorescent carbon dots and their application as a security ink,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 7, no. 34, pp. 10605–10612, 2019, doi: 10.1039/c9tc03481a.
- [15] Z. Song *et al.*, “Invisible Security Ink Based on Water-Soluble Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 55, no. 8, pp. 2773–2777, Feb. 2016, doi: 10.1002/anie.201510945.
- [16] L. E. MacKenzie and R. Pal, “Circularly polarized lanthanide luminescence for advanced security inks,” *Nature Reviews Chemistry*, vol. 5, no. 2. Nature Research, pp. 109–124, Feb. 01, 2021. doi: 10.1038/s41570-020-00235-4.
- [17] A. K. Singh, S. Singh, and B. K. Gupta, “Highly Efficient, Chemically Stable, and UV/Blue-Light-Excitable Biluminescent Security Ink to Combat Counterfeiting,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 51, pp. 44570–44575, Dec. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b18997.
- [18] B. K. Gupta, D. Haranath, S. Saini, V. N. Singh, and V. Shanker, “Synthesis and characterization of ultra-fine Y₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors for luminescent security ink applications,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 5, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/5/055607.
- [19] M. You, J. Zhong, Y. Hong, Z. Duan, M. Lin, and F. Xu, “Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 10, pp. 4423–4431, Mar. 2015, doi: 10.1039/c4nr06944g.
- [20] R. Joshi, R. S. Perala, S. B. Shelar, A. Ballal, B. P. Singh, and R. S. Ningthoujam, “Super bright red upconversion in NaErF₄:0.5%Tm@NaYF₄:20%Yb nanoparticles for anti-counterfeit and bioimaging applications,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 2, pp. 3481–3490, Jan. 2021, doi: 10.1021/acsami.0c21099.
- [21] M. Zuo, W. Qian, T. Li, X. Y. Hu, J. Jiang, and L. Wang, “Full-Color Tunable Fluorescent and Chemiluminescent Supramolecular

- Nanoparticles for Anti-counterfeiting Inks,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 45, pp. 39214–39221, Nov. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b14110.
- [22] C. Sun *et al.*, “One Stone, Two Birds: High-Efficiency Blue-Emitting Perovskite Nanocrystals for LED and Security Ink Applications,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 14, pp. 5116–5123, Jul. 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01010.
- [23] S. Venkateswarlu, A. S. Reddy, A. Panda, D. Sarkar, Y. Son, and M. Yoon, “Reversible Fluorescence Switching of Metal-Organic Framework Nanoparticles for Use as Security Ink and Detection of Pb²⁺ Ions in Aqueous Media,” *ACS Appl Nano Mater*, vol. 3, no. 4, pp. 3684–3692, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c00392.
- [24] J. L. Zhuang, D. Ar, X. J. Yu, J. X. Liu, and A. Terfort, “Patterned deposition of metal-organic frameworks onto plastic, paper, and textile substrates by inkjet printing of a precursor solution,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 33, pp. 4631–4635, Sep. 2013, doi: 10.1002/adma.201301626.
- [25] C. Zhang *et al.*, “Conversion of invisible metal-organic frameworks to luminescent perovskite nanocrystals for confidential information encryption and decryption,” *Nat Commun*, vol. 8, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-01248-2.
- [26] L. Gu *et al.*, “Synthesis, Luminescent Properties of aza-Boron-Diquinomethene Difluoride Complexes and Their Application for Fluorescent Security Inks,” *J Fluoresc*, vol. 26, no. 2, pp. 407–412, Mar. 2016, doi: 10.1007/s10895-015-1727-6.
- [27] V. C. Wakchaure, T. Das, and S. S. Babu, “Boron-Conjugated Pyrenes as Fluorescence-Based Molecular Probes and Security Markers,” *Chempluschem*, vol. 84, no. 9, pp. 1253–1256, Sep. 2019, doi: 10.1002/cplu.201900280.
- [28] Atsushi Wakamiya, *1 - Incorporation of Boron into pi-Conjugated Scaffolds to produce electron-accepting pi-electron systems*, First Edition. John Wiley & Sons Ltd., 2018. doi: 10.1002/9781119235941.ch1.
- [29] H. Lu, J. Mack, T. Nyokong, N. Kobayashi, and Z. Shen, “Optically active BODIPYs,” *Coord Chem Rev*, vol. 318, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1016/j.ccr.2016.03.015.
- [30] A. M. Durantini, D. A. Heredia, J. E. Durantini, and E. N. Durantini, “BODIPYs to the rescue: Potential applications in photodynamic inactivation,” *Eur J Med Chem*, vol. 144, pp. 651–661, 2018, doi: 10.1016/j.ejmech.2017.12.068.

- [31] I. C. Elle, L. C. B. Olsen, D. Pultz, S. V. Rødkær, and N. J. Færgeman, "Something worth dyeing for: Molecular tools for the dissection of lipid metabolism in *Caenorhabditis elegans*," *FEBS Lett*, vol. 584, no. 11, pp. 2183–2193, 2010, doi: 10.1016/j.febslet.2010.03.046.
- [32] J. Wang *et al.*, "Application of the fluorescent dye BODIPY in the study of lipid dynamics of the rice blast fungus *magnaporthe oryzae*," *Molecules*, vol. 23, no. 7, 2018, doi: 10.3390/molecules23071594.
- [33] L. Yang, R. Simionescu, A. Lough, and H. Yan, "Some observations relating to the stability of the BODIPY fluorophore under acidic and basic conditions," *Dyes and Pigments*, vol. 91, no. 2, pp. 264–267, 2011, doi: 10.1016/j.dyepig.2011.03.027.
- [34] W. Gong, K. Dong, L. Liu, M. Hassan, and G. Ning, " β -Diketone boron difluoride dye-functionalized conjugated microporous polymers for efficient aerobic oxidative photocatalysis," *Catal Sci Technol*, vol. 11, no. 11, pp. 3905–3913, 2021, doi: 10.1039/d1cy00384d.
- [35] M. Li, Y. Han, Z. Zhang, X. He, and Y. Chen, "The effect of substituent number on mechanochromic luminescence of β -diketones and the corresponding boron complexes," *Dyes and Pigments*, vol. 166, no. 135, pp. 159–167, 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.03.022.
- [36] T. Butler, M. Zhuang, and C. L. Fraser, "Color Tuning of Mechanochromic Luminescent β -Diketones via Boron Coordination and Donor-Acceptor Effects," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 33, pp. 19090–19099, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04762.
- [37] L. Zhai, F. Zhang, J. Sun, M. Liu, M. Sun, and R. Lu, "New non-traditional organogelator of β -diketone-boron difluoride complexes with terminal tetraphenylethene: Self-assembling and fluorescent sensory properties towards amines," *Dyes and Pigments*, vol. 145, pp. 54–62, 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.05.047.
- [38] D. Zhu *et al.*, "Synthesis and antimicrobial properties of cyclic fluorodiamines containing boronate esters," *Heteroatom Chemistry*, vol. 28, no. 6, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1002/hc.21405.
- [39] R. Nishiyabu, M. Tomura, T. Okade, and Y. Kubo, "Boronic acids as molecular inks for surface functionalization of polyvinyl alcohol substrates," *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 9, pp. 7392–7398, 2018, doi: 10.1039/c8nj00992a.
- [40] J. A. Lara-Cerón, V. M. Jiménez Pérez, L. Xochicale-Santana, M. E. Ochoa, A. Chávez-Reyes, and B. M. Muñoz-Flores, "Boron Schiff bases derived from α -amino acids as nucleoli/cytoplasm cell-staining fluorescent probes: In vitro," *RSC Adv*, vol. 10, no. 53, pp. 31748–31757, 2020, doi: 10.1039/d0ra05948j.

- [41] M. M. Corona-López, B. M. Muñoz-Flores, M. Chaari, R. Nuñez, and V. M. Jiménez-Pérez, "Far-Red and Near-Infrared Boron Schiff Bases (BOSCHIBAs) Dyes Bearing Anionic Boron Clusters," *Eur J Inorg Chem*, vol. 2021, no. 21, pp. 2047–2054, 2021, doi: 10.1002/ejic.202100144.
- [42] B. M. Muñoz-Flores *et al.*, "Organotin Dyes Bearing Anionic Boron Clusters as Cell-Staining Fluorescent Probes," *Chemistry - A European Journal*, vol. 24, no. 21, pp. 5601–5612, 2018, doi: 10.1002/chem.201705804.
- [43] B. G. Omprakash, M. Pharm, O. G. Bhusnure, Y. BVibhute, P. S. Giram, and A. Y. Vibhute, "Innovative Green synthesis of Schiff bases and their Antimicrobial Activity," *J Pharm Res*, vol. 9, no. 12, pp. 670–677, 2015, [Online]. Available: www.jprrsolutions.info
- [44] I. J. Pharm and A. A. Mahmood, "Green synthesis of Schiff bases: a review study," 2021.
- [45] J. B. Zimmerman, P. T. Anastas, H. C. Erythropel, and W. Leitner, "Designing for a green chemistry future," 2020. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/>
- [46] L. Chen *et al.*, "A facile synthesis of 1,3,6,8-pyrenesulfonic acid tetrasodium salt as a hydrosoluble fluorescent ink for anti-counterfeiting applications," *RSC Adv*, vol. 9, no. 1, pp. 476–481, 2019, doi: 10.1039/C8RA09106D.
- [47] K. S. Nair, P. Abhilash, and K. P. Surendran, "Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Fluorescent Ink for Security Applications," *ACS Omega*, vol. 4, no. 2, pp. 2577–2583, 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b03313.
- [48] Y. Jiang *et al.*, "A neutral dinuclear Ir(III) complex for anti-counterfeiting and data encryption," *Chemical Communications*, vol. 53, no. 21, pp. 3022–3025, 2017, doi: 10.1039/c7cc00769h.
- [49] Y. Wang, J. Wang, P. Ma, H. Yao, L. Zhang, and Z. Li, "Synthesis of fluorescent polymeric carbon nitride quantum dots in molten salts for security inks," *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 24, pp. 14918–14923, 2017, doi: 10.1039/c7nj03423g.
- [50] L. Gu *et al.*, "Synthesis, Luminescent Properties of aza-Boron-Diquinomethene Difluoride Complexes and Their Application for Fluorescent Security Inks," *J Fluoresc*, vol. 26, no. 2, pp. 407–412, 2016, doi: 10.1007/s10895-015-1727-6.
- [51] T. Kowada, S. Yamaguchi, and K. Ohe, "Highly fluorescent BODIPY dyes modulated with spirofluorene moieties," *Org Lett*, vol. 12, no. 2, pp. 296–299, 2010, doi: 10.1021/ol902631d.

- [52] A. M. Durantini, D. A. Heredia, J. E. Durantini, and E. N. Durantini, "BODIPYs to the rescue: Potential applications in photodynamic inactivation," *Eur J Med Chem*, vol. 144, pp. 651–661, 2018, doi: 10.1016/j.ejmech.2017.12.068.
- [53] M. M. Corona-López, B. M. Muñoz-Flores, M. Chaari, R. Nuñez, and V. M. Jiménez-Pérez, "Far-Red and Near-Infrared Boron Schiff Bases (BOSCHIBAs) Dyes Bearing Anionic Boron Clusters," *Eur J Inorg Chem*, vol. 2021, no. 21, pp. 2047–2054, Jun. 2021, doi: 10.1002/ejic.202100144.
- [54] M. Ibarra-Rodríguez *et al.*, "Fluorescent molecular rotors (FMRs) of organoboron derived from Schiff bases and their multi-stimuli responsive," *Opt Mater (Amst)*, vol. 89, pp. 123–131, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.01.009.
- [55] M. Ibarra-Rodríguez *et al.*, "Fluorescent Molecular Rotors of Organoboron Compounds from Schiff Bases: Synthesis, Viscosity, Reversible Thermochromism, Cytotoxicity, and Bioimaging Cells," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 82, no. 5, pp. 2375–2385, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.joc.6b02802.
- [56] A. A. Molina-Paredes *et al.*, "Fluorescent boron Schiff bases dyes for staining silk fibroin: Green synthesis, structural characterization, DFT, and photophysical properties," *Appl Organomet Chem*, vol. 33, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.1002/aoc.4609.
- [57] M. Ibarra-Rodríguez *et al.*, "Organoboron Schiff bases as cell-staining fluorescent probes: Synthesis, Chemio-photophysical characterization, DFT, and X-ray structures," *Appl Organomet Chem*, vol. 33, no. 4, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1002/aoc.4718.
- [58] K. J. Ardila-Fierro and J. G. Hernández, "Sustainability Assessment of Mechanochemistry by Using the Twelve Principles of Green Chemistry," *ChemSusChem*, vol. 14, no. 10. John Wiley and Sons Inc, pp. 2145–2162, May 20, 2021. doi: 10.1002/cssc.202100478.
- [59] B. A. de Marco, B. S. Rechelo, E. G. Tótolí, A. C. Kogawa, and H. R. N. Salgado, "Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review," *Saudi Pharmaceutical Journal*, vol. 27, no. 1. Elsevier B.V., pp. 1–8, Jan. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jsps.2018.07.011.
- [60] W. Pauli, "Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren," *Zeitschrift für Physik*, pp. 765–789, Jan. 1925.
- [61] S. A. Richards and Hollerton J. C., *Essential Practical NMR for Organic Chemistry*, Second Edition. John Wiley & Sons Ltd, 2023.
- [62] J. B. Lambert, E. P. Mazzola, and C. D. Ridge, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Second. Wiley, 2018.

- [63] IUPAC, *Compendium of Terminology in Analytical Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2023. doi: 10.1039/9781788012881.
- [64] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Sexta. CENGAGE Learning, 2007.
- [65] F. J. Arrebola-Liébanas, R. Romero-González, and A. Garrido Frenich, "HRMS: Fundamentals and Basic Concepts," in *Applications in High Resolution Mass Spectrometry: Food Safety and Pesticide Residue Analysis*, Elsevier Inc., 2017, pp. 1–14. doi: 10.1016/B978-0-12-809464-8.00001-4.
- [66] E. Zolotoyabko, "Basic Concepts of X-Ray Diffraction," 2014.
- [67] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, 2001.
- [68] V. A. JabtoJiski in Warschau, "Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren," Jan. 1935.
- [69] J. Li, P. Shen, Z. Zhao, and B. Z. Tang, "Through-space conjugation: A thriving alternative for optoelectronic materials," *CCS Chemistry*, vol. 1, no. 2. Chinese Chemical Society, pp. 181–196, Jun. 01, 2019. doi: 10.31635/ccschem.019.20180020.
- [70] S. Zhu *et al.*, "The effects of extended π -conjugation in bipyridyl ligands on the tunable photophysics, triplet excited state and optical limiting properties of Pt(ii) naphthalimidyl acetylide complexes," *Dalton Transactions*, vol. 48, no. 40, pp. 15105–15113, 2019, doi: 10.1039/c9dt02595b.
- [71] E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, and V. N. Charushin, "Design of fluorescent sensors based on azaheterocyclic push-pull systems towards nitroaromatic explosives and related compounds: A review," *Dyes and Pigments*, vol. 180. Elsevier Ltd, Sep. 01, 2020. doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108414.
- [72] D. Insuasty, L. Cabrera, A. Ortiz, B. Insuasty, J. Quiroga, and R. Abonia, "Synthesis, photophysical properties and theoretical studies of new bis-quinolin curcuminoid BF₂-complexes and their decomplexed derivatives," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 230, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.saa.2020.118065.
- [73] H. T. Feng *et al.*, "Tuning molecular emission of organic emitters from fluorescence to phosphorescence through push-pull electronic effects," *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-16412-4.
- [74] L. D. Field, S. Sternhell, and J. R. Kalman, *Organic Structures from Spectra*, Fifth. John Wiley & Sons, 2013.

- [75] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, and U. Resch-Genger, "Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples," *Nat Protoc*, vol. 8, no. 8, pp. 1535–1550, 2013, doi: 10.1038/nprot.2013.087.
- [76] E. Erdtman, E. A. C. Bushnell, J. W. Gauld, and L. A. Eriksson, "Computational studies on schiff-base formation: Implications for the catalytic mechanism of porphobilinogen synthase," *Comput Theor Chem*, vol. 963, no. 2–3, pp. 479–489, 2011, doi: 10.1016/j.comptc.2010.11.015.
- [77] M. Ibarra-Rodríguez *et al.*, "Fluorescent Molecular Rotors of Organoboron Compounds from Schiff Bases: Synthesis, Viscosity, Reversible Thermochromism, Cytotoxicity, and Bioimaging Cells," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 82, no. 5, pp. 2375–2385, 2017, doi: 10.1021/acs.joc.6b02802.
- [78] M. M. Corona-López *et al.*, "Synthesis, characterization, photophysical properties of new fluorescent boron Schiff bases (BOSCHIBAs) and their application as cytoplasm staining dyes in vitro," *J Organomet Chem*, vol. 852, pp. 64–73, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jorganchem.2017.10.003.
- [79] J. A. Lara-Cerón *et al.*, "Preferential intermolecular interactions in a racemic mixture of amino acid Schiff base, conformational structures in solid state, and DFT studies," *New Journal of Chemistry*, vol. 45, no. 3, pp. 1727–1733, Jan. 2021, doi: 10.1039/d0nj04720a.
- [80] H. Höpfel, "The tetrahedral character of the boron atom newly defined—a useful tool to evaluate the N–B bond," 1999.
- [81] Y. Ooyama, S. Nagano, and K. Yoshida, "Drastic solid-state fluorescence enhancement behaviour of imidazo[4,5-a]naphthalene-type fluorescent hosts upon inclusion of polyethers and tert-butyl alcohol," *Tetrahedron*, vol. 65, no. 7, pp. 1467–1474, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.tet.2008.12.003.
- [82] M. H. Ho, B. Balaganesan, and C. H. Chen, "Blue fluorescence and bipolar transport materials based on anthracene and their application in OLEDs," *Israel Journal of Chemistry*, vol. 52, no. 6, pp. 484–495, Jun. 2012. doi: 10.1002/ijch.201100112.
- [83] A. C. B. Rodrigues *et al.*, "Designing highly fluorescent, arylated poly(phenylene vinylene)s of intrinsic microporosity," *J Mater Chem C Mater*, vol. 8, no. 7, pp. 2248–2257, Feb. 2020, doi: 10.1039/c9tc06028f.
- [84] F. M. F. Santos *et al.*, "A Three-Component Assembly Promoted by Boronic Acids Delivers a Modular Fluorophore Platform (BASHY Dyes)," *Chemistry - A European Journal*, vol. 22, no. 5, pp. 1631–1637, Jan. 2016, doi: 10.1002/chem.201503943.

- [85] M. M. Alcaide *et al.*, "Electronic and Functional Scope of Boronic Acid Derived Salicylidenehydrazone (BASHY) Complexes as Fluorescent Dyes," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 82, no. 14, pp. 7151–7158, Jul. 2017, doi: 10.1021/acs.joc.7b00601.
- [86] P. Sen, "A highly fluorescent tri-nuclear boron complex with large Stokes shifts based on tripodal Schiff base: synthesis and photophysical properties," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 131, no. 7, Jul. 2019, doi: 10.1007/s12039-019-1643-4.
- [87] V. F. Pais *et al.*, "Strongly Emissive and Photostable Four-Coordinate Organoboron N,C Chelates and Their Use in Fluorescence Microscopy," *Chemistry - A European Journal*, vol. 21, no. 43, pp. 15369–15376, Oct. 2015, doi: 10.1002/chem.201501626.
- [88] M. Chen *et al.*, "2,7-Carbazole Derived Organoboron Compounds: Synthesis and Molecular Fluorescence," *Front Chem*, vol. 9, Oct. 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.754298.
- [89] Y. Ouyang, M. Xu, L. Yang, and Y. Ouyang, "Lecture Notes in Electrical Engineering 369 Advanced Graphic Communications, Packaging Technology and Materials," 2016. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/7818>
- [90] Y. Liu, L. Zhou, Y. Li, R. Deng, and H. Zhang, "Highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots with excellent thermal and photo stability applied as invisible ink for loading important information and anti-counterfeiting," *Nanoscale*, vol. 9, no. 2, pp. 491–496, Jan. 2017, doi: 10.1039/c6nr07123f.
- [91] J. A. Lara-Cerón, V. M. Jiménez Pérez, L. Xochicale-Santana, M. E. Ochoa, A. Chávez-Reyes, and B. M. Muñoz-Flores, "Boron Schiff bases derived from α -amino acids as nucleoli/cytoplasm cell-staining fluorescent probes: In vitro," *RSC Adv*, vol. 10, no. 53, pp. 31748–31757, Aug. 2020, doi: 10.1039/d0ra05948j.
- [92] M. M. Corona-López *et al.*, "Synthesis, characterization, photophysical properties of new fluorescent boron Schiff bases (BOSCHIBAs) and their application as cytoplasm staining dyes in vitro," *J Organomet Chem*, vol. 852, pp. 64–73, 2017, doi: 10.1016/j.jorganchem.2017.10.003.
- [93] V. Cannella *et al.*, "Cytotoxicity Evaluation of Endodontic Pins on L929 Cell Line," *Biomed Res Int*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/3469525.

Resumen Autobiográfico

Marcos Ricardo Bahena Villarreal

Candidato para el Grado de

Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: Síntesis verde, caracterización y propiedades fotofísicas de BOSCHIBAs para su aplicación como tinta de seguridad fluorescente

Edad: 25 años

Campo de Estudio: Ciencias Químicas

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Puebla, Puebla el 22 de febrero de 1998, hijo de Ricardo Efrén Bahena Vigna y Ma. Cristina Villarreal Pérez.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial en 2020 con promedio de 89.

Experiencia Profesional:

- (2021 – 2023) jefe de laboratorio de investigación en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León.
- (2019 – 2020) Primer analista de muestras de carácter ambiental en Profesionalismo Ecológico. Enfocando en la adaptación de procesos de análisis siguiendo las NOM.
- (2016 – 2019) Auxiliar de laboratorio de los Laboratorios de Química Orgánica en la FCQ. Manteniendo en orden el trabajo de laboratorio bajo el reglamento interno y manejando reactivos y residuos según las regulaciones nacionales.