

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS POR MULTICOMPONENTE Y ESTUDIO DE LA  
FOTOESTABILIDAD DE NUEVOS MATERIALES DE BORO CON  
POTENCIAL UTILIDAD COMO SENSOR MOLECULAR FLUORESCENTE  
PARA CO<sub>2</sub>.

Por:

L.Q.I. MÓNICA GABRIELA FLORES AMARO

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

MAYO 2024

**SÍNTESIS POR MULTICOMPONENTE Y ESTUDIO DE LA  
FOTOESTABILIDAD DE NUEVOS MATERIALES DE BORO CON  
POTENCIAL UTILIDAD COMO SENSOR MOLECULAR  
FLUORESCENTE PARA CO<sub>2</sub>.**

**Aprobación de la Tesis**

---

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro

Asesor

---

Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada

Comité Tutorial

---

Dra. Nora Aleyda García Gómez

Comité Tutorial

---

Dra. Marisol Ibarra Rodríguez

Comité Tutorial

---

Dra. María Elena Cantú Cárdenas  
Subdirectora de Estudios de Posgrado

## Resumen

L.Q.I. Mónica Gabriela Flores Amaro

Fecha de Graduación: junio 2024

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: Síntesis por multicomponente y estudio de la fotoestabilidad de nuevos materiales de boro con potencial utilidad como sensor molecular fluorescente para CO<sub>2</sub>.**

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:**

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es un gas de efecto invernadero clave que contribuye al calentamiento global y al cambio climático. La detección de los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y en diversos entornos es importante para comprender sus fuentes,

sumideros y efectos en el sistema de la Tierra. Los métodos científicos para la detección de CO<sub>2</sub> incluyen espectrometrías, cromatografía de gases, espectrometría de masas, sensores moleculares y electroquímicos. Estos métodos pueden proporcionar mediciones precisas y confiables de las concentraciones de CO<sub>2</sub> y las relaciones isotópicas, lo que puede ayudar a identificar el origen y el destino del CO<sub>2</sub> en diferentes contextos. En este trabajo de investigación, describimos la síntesis por multicomponente en un solo paso de cinco nuevos ésteres de organoboro fluorescentes derivados de bases de Schiff con potencial utilidad como sensores moleculares fluorescentes. Para mejorar sus propiedades de fotoestabilidad, que es clave en el diseño de sensores moleculares, se introdujeron grupos voluminosos en las moléculas y se moduló la estabilidad química del átomo de boro mediante la inclusión de sustituyentes donantes y aceptadores de electrones en el anillo de arilo.

### **Conclusiones y contribuciones:**

Los materiales obtenidos en este proyecto de investigación se caracterizaron mediante espectroscopia de absorción infrarroja, experimentos de resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B), espectrometría de masas de alta resolución, espectroscopia ultravioleta visible y espectroscopia fluorescente. El rendimiento cuántico fluorescente de los cinco nuevos materiales luminiscentes muestra valores moderados en el rango de 2.57–4.78%. Los datos resultantes demostraron que la ruta de síntesis multicomponente permite la formación de nuevos materiales

organoboro en un solo paso con rendimientos químicos superiores al 90% con tiempos de reacción inferiores a los reportados en la literatura. Por otra parte, la inclusión de grupos voluminosos incrementa hasta tres veces la fotoestabilidad de las moléculas con respecto al análogo no sustituido.

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro

Asesor

Esta tesis fue realizada en el Laboratorio de Química Industrial dentro del Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección de Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro.

## **DIVULGACIÓN DEL PROYECTO**

El trabajo de investigación realizado en esta tesis se presentó en los siguientes congresos, así como una publicación derivada de trabajo de colaboración:

XVIII Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica. 12 y 13 de octubre de 2023.

LatinXChem Twitter Poster Conference. 16 y 17 de octubre de 2023.

VII Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde. 19 y 20 de octubre de 2023.

## **ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN**

Mayo 2023. Laboratorio de Análisis y Diagnóstico del Patrimonio, en el Colegio de Michoacán, La Piedad, Michoacán. Bajo la dirección del Dr. Jesús Emanuel de A. Bojórquez Quintal.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor de tesis el Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro por su paciencia y brindarme el apoyo necesario, por compartir su experiencia y conocimiento para llevar a cabo este proyecto. También agradezco a mis compañeros y amigos del grupo de investigación, Lizeth Escamilla y Mauricio Oliva por hacer del posgrado una experiencia más amena, apoyarme en todo momento dentro y fuera del laboratorio.

Gracias a mi familia que siempre han estado junto a mi para apoyarme y motivarme a seguir adelante. Gracias a mis amigos por sus buenos deseos y ánimos para continuar.

Finalmente, agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas por brindarme sus instalaciones, material y equipo necesario para realizar este proyecto, de igual manera a CONAHCyT por la beca otorgada para la realización de la maestría.

**Tabla de contenido**

|  |    |
|--|----|
| CAPÍTULO 1.....  | 14 |
| 1. INTRODUCCIÓN.....   | 14 |
| CAPÍTULO 2.....  | 18 |
| 2. ANTECEDENTES.....   | 18 |
| 2.3 Análisis crítico.....                                      | 23 |
| CAPÍTULO 3.....  | 25 |
| 3. MARCO TEÓRICO.....  | 25 |
| 3.1 Sensores moleculares y su clasificación.....               | 25 |
| 3.2 Sensores moleculares fluorescentes y sus aplicaciones..... | 26 |
| 3.3 Propiedades fotofísicas.....                               | 26 |
| 3.3.1 Coeficiente de extinción molar.....                      | 26 |
| 3.3.2 Rendimiento cuántico.....                                | 27 |
| 3.3.3 Rendimiento cuántico de desactivación fluorescente.....  | 27 |
| 3.3.4 Fenómenos de absorción y emisión molecular.....          | 28 |
| 3.3.5 Emisión inducida por agregación.....                     | 29 |
| 3.4 Cálculo de métricas en química verde.....                  | 29 |
| 3.4.1 Rendimiento químico.....                                 | 29 |
| 3.4.2 Economía atómica.....                                    | 29 |
| 3.4.3 Factor ambiental.....                                    | 30 |
| 3.4.4 Porcentaje de carbono.....                               | 30 |
| 3.4.5 Solventes verde.....                                     | 30 |
| 3.4.6 Química sustentable: reacciones por multicomponente..... | 31 |
| 3.5 Técnicas de caracterización.....                           | 31 |
| 3.5.1 Espectroscopía de infrarrojo.....                        | 31 |
| 3.5.2 Resonancia Magnética Nuclear.....                        | 31 |
| 3.5.3 Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible.....    | 32 |
| 3.5.4 Espectroscopía molecular de fluorescencia.....           | 32 |
| 3.5.5 Espectroscopía de masas de análisis en tiempo real.....  | 32 |
| CAPTÍTULO 4.....   | 33 |

|   |    |
|---|----|
| 4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....  | 33 |
| 4.1 Hipótesis .....   | 33 |
| 4.2 Objetivo general .....  | 33 |
| 4.3 Objetivos específicos.....  | 33 |
| CAPÍTULO 5.....   | 35 |
| 5.MATERIALES Y MÉTODOS .....  | 35 |
| 5.1 Material y equipo.....  | 35 |
| 5.4 Evaluación de los materiales fluorescentes como sensores moleculares .... | 37 |
| 5.4.1 Evaluación de la fotoestabilidad .....                                  | 37 |
| 5.4.2 Determinación del rendimiento cuántico de desactivación fluorescente .  | 37 |
| 5.5 Estudio de emisión inducida por agregación.....                           | 37 |
| 5.6 Cuantificación de CO <sub>2</sub> en medio acuoso. ....                   | 38 |
| 5.7 Disposición de residuos generados .....                                   | 39 |
| CAPÍTULO 6.....   | 40 |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....   | 40 |
| 6.1 Síntesis.....   | 40 |
| 6.2 Caracterización estructural. ....   | 42 |
| 6.2.1 Análisis vibracional .....  | 42 |
| 6.2.2 Resonancia Magnética Nuclear .....                                      | 44 |
| 6.2.3 Espectroscopia de masas de análisis directo en tiempo real .....        | 48 |
| 6.3 Caracterización óptica .....  | 50 |
| 6.3.1 Determinación del comportamiento óptico .....                           | 50 |
| 6.3.2 Determinación de la fotoestabilidad.....                                | 54 |
| 6.3.3 Estudio de emisión inducida por agregación.....                         | 57 |
| 6.3.4 Propiedades de sensado molecular fluorescente .....                     | 59 |
| 6.3.5 Aplicaciones emergentes de materiales luminiscentes.....                | 61 |
| 7. CONCLUSIONES .....   | 63 |
| 8. REFERENCIAS.....   | 66 |
| 9. ANEXOS .....   | 75 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.</b> Compuestos derivados de boro reportados en la literatura. ....   | 20 |
| <b>Figura 2.</b> Sensores para CO <sub>2</sub> de compuestos de boro tetracoordinados reportados en la literatura. ....   | 23 |
| <b>Figura 3</b> Cambios en la absorción de una porfirina reportada en la literatura observada bajo condiciones de irradiación. El analito fue sometido a irradiación por 3600 min bajo una fotoexcitación fija a 420 nm. .... | 28 |
| <b>Figura 4.</b> Espectro de infrarrojo del compuesto 1 .....   | 43 |
| <b>Figura 5.</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H del compuesto 1 en CDCl <sub>3</sub> a 400 MHz.....  | 45 |
| <b>Figura 6.</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C del compuesto 1 en CDCl <sub>3</sub> a 400 MHz.....   | 46 |
| <b>Figura 7.</b> Espectro RMN <sup>11</sup> B del compuesto 1 en CDCl <sub>3</sub> a 400 MHz.....   | 47 |
| <b>Figura 8.</b> Espectro de masas del compuesto 1 .....  | 49 |
| <b>Figura 9.</b> Espectros de absorción de los ésteres de organoboro 1-5.....   | 51 |
| <b>Figura 10.</b> Espectros normalizados de emisión de los compuestos 1-5 .....   | 53 |
| <b>Figura 11.</b> Compuestos de boro 1-5 en metanol en un transiluminador a 365 nm. ....  | 53 |
| <b>Figura 12.</b> Espectros de absorción molecular del éster de organoboro 02 en CH <sub>3</sub> OH grado espectroscópico a T <sub>0</sub> – T <sub>6</sub> con intervalos de 10 min. ....                                    | 55 |
| <b>Figura 13.</b> Espectros de absorción molecular de éster de organoboro 4 en CH <sub>3</sub> OH grado espectroscópico a T <sub>0</sub> – T <sub>6</sub> con intervalos de 10 min.....                                       | 55 |
| <b>Figura 14.</b> Espectro de emisión molecular del éster de organoboro 1 en mezclas binarias de THF: H <sub>2</sub> O a diferentes concentraciones.....  | 58 |
| <b>Figura 15.</b> Rendimiento cuántico vs contenido de agua (v/v) del compuesto de organoboro 1 .....   | 58 |
| <b>Figura 16.</b> Prueba de sensado de CO <sub>2</sub> del compuesto 1.....   | 59 |
| <b>Figura 17.</b> Sensado fluorescente de dióxido de carbono en medio acuoso usando el éster de organoboro 1 .....  | 60 |

## LISTA DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1.</b> Disposición de residuos generados durante la síntesis .....                                      | 39 |
| <b>Tabla 2.</b> Rendimientos químicos y parámetros verdes de los compuestos de organoboro 1-5.....               | 41 |
| <b>Tabla 3.</b> Datos espectroscópicos de IR-ATR de la serie de compuestos de boro 1-5 en $\text{cm}^{-1}$ ..... | 44 |
| <b>Tabla 4.</b> Datos espectroscópicos seleccionados para los compuestos 1-5.....                                | 48 |
| <b>Tabla 5.</b> Datos de espectrometría de masas colectados para los compuestos 1-5                              | 50 |
| <b>Tabla 6.</b> Propiedades ópticas de los compuestos 1-5 .....  | 56 |
| <b>Tabla 7.</b> Aplicaciones emergentes de sensores moleculares fluorescentes. ....                              | 62 |

**NOMENCLATURA**

| <b>Abreviatura</b> | <b>Significado</b>                    | <b>Abreviatura</b> | <b>Significado</b>                                 |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------|--|
| IR                 | Infrarrojo                            | $\Phi_f$           | Rendimiento cuántico fluorescente                  |
| RMN                | Resonancia Magnética Nuclear          | $\Phi_{pb}$        | Rendimiento cuántico de desactivación fluorescente |
| Uv-Vis             | Ultravioleta-visible                  | $\epsilon$         | Coefficiente de extinción molar                    |
| Abs                | Absorción                             | DART-MS            | Espectrometría de masas de análisis en tiempo real |
| Emi                | Emisión                               | $\delta$           | Desplazamiento químico                             |
| BODIPY             | Borodipirrometano                     | THF                | Tetrahidrofurano                                   |
| $\lambda$          | Longitud de onda                      | CDCL <sub>3</sub>  | Cloroformo deuterado                               |
| ppm                | Partes por millón                     | ppb                | Partes por billón                                  |
| Hz                 | Hertz                                 | S                  | Segundos   |
| °C                 | Grados Celsius                        | min                | Minutos  |
| mL                 | Mililitros                            | nm                 | Nanómetro  |
| cm <sup>-1</sup>   | Número de onda                        | CO <sub>2</sub>    | Dióxido de carbono                                 |
| TCI                | Transferencia de carga intramolecular | AIE                | Emisión inducida por agregación                    |
| m/z                | Relación masa carga                   | FWHM               | Ancho de banda                                     |

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUCCIÓN

La detección y monitoreo de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es de relevancia en áreas como: agricultura, biología, medicina, medio ambiente, así como la industria de los alimentos.(1) Además, el  $\text{CO}_2$  es un gas de efecto invernadero y un factor clave en el calentamiento global razón por la cual la comunidad científica enfoca su esfuerzo al desarrollo de metodologías analíticas y materiales inteligentes accesibles que permitan la cuantificación en diversas matrices.(2)

Por ejemplo, en agricultura es incorporado para el control de plagas y crecimiento de plantas. En el campo médico es mezclado con oxígeno para obtener un gas estable para intervenciones quirúrgicas, y su utilidad está ampliamente extendida en bebidas carbonatadas.(3) Por lo tanto, es imperativo la detección y monitoreo con el propósito de cumplir con los parámetros ambientales, niveles de exposición seguros para los trabajadores, la ocupación edificios inteligentes, así como efectuar mediciones en los laboratorios.(4)

En la actualidad, los sensores moleculares de  $\text{CO}_2$  están basados en el análisis vibracional o interacciones electroquímicas que miden la corriente o la resistencia como respuesta.(5) En particular, el uso de espectroscopia de absorción en el infrarrojo resulta excepcionalmente sensible con límites de detección en el orden

de ppb. Sin embargo, tienen el inconveniente que el costo comercial de la tecnología compromete su disponibilidad. Mientras, los análogos electroquímicos, aunque más accesibles, no son selectivos, ya que pueden detectar otros gases, poseen una baja estabilidad térmica con límites de detección superiores a 1000 ppm. Por el contrario, los sensores moleculares de CO<sub>2</sub> basados en fluorescencia son potencialmente atractivos con elevada sensibilidad y estabilidad química (6–8) La fluorescencia es uno de los procesos ópticos que sobresale por la sensibilidad que ofrece comparado con la absorción molecular. Este comportamiento óptico lineal tiene lugar cuando una molécula excitada, átomo o nanoestructura, se relaja a un estado de menor energía a través de la emisión de fotones sin un cambio en el espín de los electrones.(9)

Entre los materiales fluorescentes, los materiales orgánicos de boro son considerados una clase prometedora de moléculas que sobresalen por sus propiedades intrínsecas tales como: baja toxicidad, capacidad hidrolítica, fotoestabilidad, biocompatibilidad y emisión modulable en todo el rango del visible e inclusive en el infrarrojo cercano. En consecuencia, las ventajas estructurales que posean han sido explotados en el desarrollo de sensores moleculares (10), sondas fluorescentes (11), tintas luminiscentes (12), agentes antimicrobianos (13) y antitumorales (14). En ese sentido, la preparación de sensores moleculares fluorescentes a partir de análogos sustituidos del ácido fenilborónico, donde el núcleo de boro forma un éster cíclico reversible, ha sido poco explorado. (15)

Por ejemplo, se ha reportado la obtención de nuevos sensores moleculares análogos del ácido borónico para la detección de glucosa en sangre, detección de gases tóxicos y elementos metálicos nocivos para la salud. (16) Además. Wu, *et al.*, reportan un nuevo sensor de fluorescencia PET (transferencia de electrones fotoinducida) para  $Zn^{2+}$  basado en una plataforma de dipirrometano de boro (BODIPY). Sin embargo, los sensores moleculares descritos presentan una serie de inconvenientes que compromete su escalabilidad. Entre las desventajas se citan: a) preparación que involucra múltiples etapas, b) uso de técnicas en condiciones estrictamente anhidras, líneas Schlenk y sobre todo c) empleo de precursores de boro elevadamente inestable frente a la humedad como lo es el  $BF_3$ . (17)

Debido a la diversidad de potenciales aplicaciones de los compuestos de boro resalta el interés por explorar rutas de síntesis alternas más seguras y eficientes que involucren la obtención de materiales con elevada economía atómica y nulo impacto en el medio ambiente. Una oportunidad sin duda, la ofrece la síntesis multicomponente, la cual constituye una herramienta sintética muy valiosa para la construcción de compuestos heterocíclicos polifuncionalizados, en donde tres o más compuestos reaccionan de forma secuencial para formar un producto con alta selectividad, ya que usualmente se incorpora en la estructura final, la mayoría de los átomos de los materiales precursores de partida y, por lo tanto; presupone una elevada economía atómica.(18)

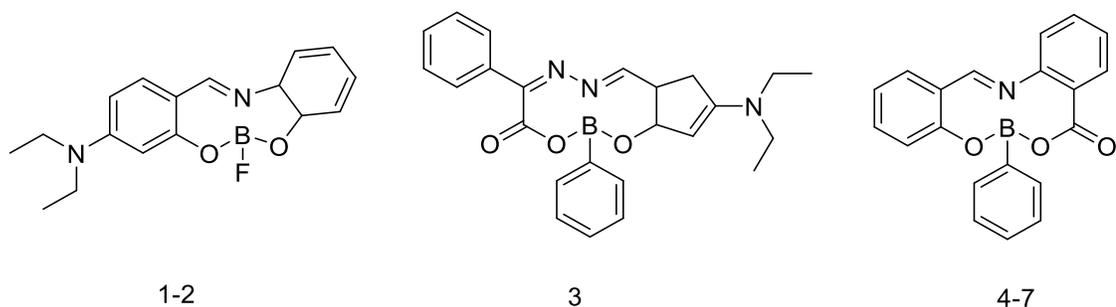
En el presente trabajo de investigación, se llevó a cabo la preparación por una reacción por multicomponente de cinco nuevos ésteres derivados de iminas substituidas con potencial utilidad como sensores moleculares. Con el propósito de favorecer la fotoestabilidad, clave en el diseño de sensores moleculares, se introdujeron grupos voluminosos. Por otra parte, con el propósito de modular la estabilidad química de los materiales se introdujeron sustituyentes donadores y aceptores de electrones sobre el anillo de arilo enlazado al átomo de boro central. Asimismo, la ruta de síntesis por multicomponente permitió la obtención de nuevos materiales en un sólo paso con rendimientos químicos superiores al 90% con tiempos de reacción menores comparados con la literatura (19). Adicionalmente se determinó el rendimiento cuántico de desactivación fluorescente ( $\phi_{pb}$ ), y su aplicación como sensores moleculares será evaluada frente a CO<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO 2

### 2. ANTECEDENTES

El diseño y síntesis de nuevos materiales luminiscentes de boro han cobrado relevancia en la última década, en donde con el propósito de modular las propiedades ópticas y biológicas se han reportado novedosos sistemas donantes de electrones coordinados con análogos de boro (**Figura 1**). Por ejemplo, Zheng *et al.*, (20) en 2015 sintetizaron un compuesto de boro y probaron su utilidad como un sensor fluorescente altamente selectivo frente a iones  $\text{Cu}^{2+}$ . El compuesto de boro **1** (**Figura 1**), se obtuvo en una reacción de multietapas, la cual involucra una condensación en medio prótico. Los autores encontraron que **1** exhibe un notable desplazamiento batocrómico en un rango de 415 a 440 nm con una emisión en la región del verde (510-540 nm). Los autores atribuyen el comportamiento observado a la inclusión de sustituyente donadores de electrones tales como: -  $\text{Et}_2\text{N}$ , -OH así como a la formación de un compuesto de coordinación dinuclear de **1** en presencia de los iones de  $\text{Cu}^{+2}$ . En 2017, el grupo de Ohtani *et al.*, (21) reportaron la obtención del compuesto tetracoordinado de boro **2** (**Figura 1**) a través de una reacción por multietapas con un rendimiento químicos global de alrededor del 75%. Cabe mencionar que este bajo rendimiento es atribuido a pérdida de **2** durante su procesamiento y no por la formación de subproductos. La molécula resultante exhibió una intensa emisión en la región del verde (**2**: 540nm) con un rendimiento cuántico moderado ( $\phi_f = 0.39$ ) en comparación con la

fluoresceína empleada como estándar interno (0.95). Los autores concluyen que las moléculas exhiben propiedades de emisión inducida por agregación, la cual es atribuida a la formación de agregados en estado cristalino. Posteriormente, Zhang *et al.*, en 2018 (22) reportaron el compuesto de organoboro **3** (**Figura 1**) con un rendimiento cuantitativo del 95% y un tiempo de reacción superior a 24 h. Los autores demostraron que las moléculas exhiben un notable comportamiento solvatocrómico y halocrómico atribuido a la modificación del proceso de transferencia electrónica fotoinducida. Además, la molécula mostró una intensa emisión a 553 nm con bajo rendimiento cuántico del 0.1%, el cual fue atribuido al fenómeno de transferencia de carga intramolecular (TCI). Recientemente, Guieu *et al.*, en 2020 (23) reportaron cuatro ésteres **4-7** (**Figura 1**) pertenecientes al grupo de los iminoboronatos con propiedades luminiscentes en una sola etapa sintética con tiempos de reacción de 12 h y rendimiento químicos de moderados a excelentes (65 al 95%). Los autores reportan que parámetros como el rendimiento cuántico son incrementados mediante la adición de sustituyentes de carácter electrodonador. Asimismo, concluyen que la sustitución con dichos grupos permite la emisión inducida por agregación de los sólidos cristalinos resultantes.



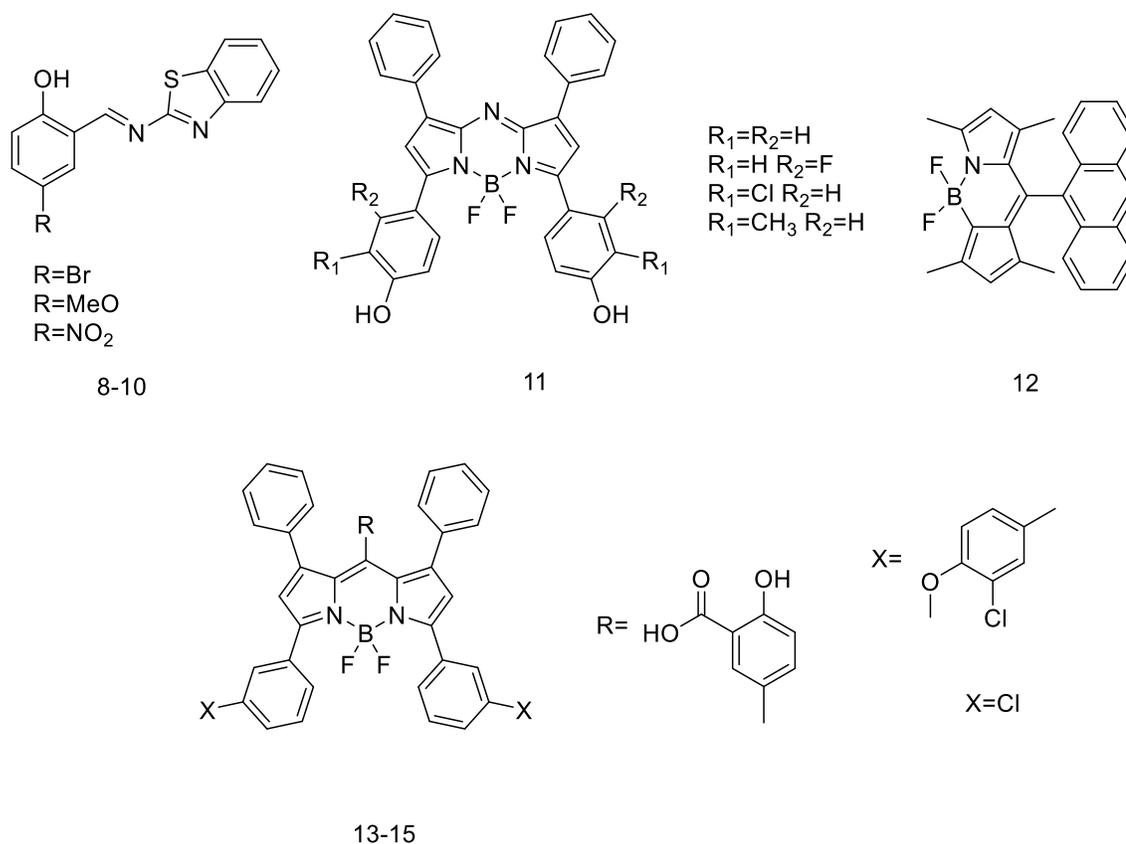
**Figura 1.** Compuestos derivados de boro reportados en la literatura.

En 2018, Niamnont *et al.*, (24) sintetizaron un sensor fluorescente a base de papel para la detección de compuestos orgánicos volátiles a partir de 3 compuestos **8-10** (**Figura 2**), derivados de salicilideno mediante una reacción de condensación de un solo paso de derivados de salicilaldehído y 2-aminobenzotiazol, en atmosfera inerte de  $N_2$ , con tiempos de reacción de 3 h a  $78^\circ C$ , utilizando etanol como solvente y se obtuvieron altos rendimientos de reacción de los productos sintetizados (62-84%). Se obtuvieron rendimientos cuánticos de  $\phi_f = 0.0069$ ,  $\phi_f = 0.0855$  y  $\phi_f = 0.0008$  respectivamente para los compuestos sintetizados. Los espectros de emisión y absorción de los compuestos **8** y **9** exhibieron un notable fenómeno de desplazamiento hacia el rojo en comparación con el compuesto **10**, debido al efecto del grupo nitro que es un atrayente de electrones.

Con respecto a trabajos descritos en la literatura en los que se aborde el estudio de compuestos de organoboro tetracoordinados con propiedades luminiscentes y potencial utilidad dentro de la química supramolecular podemos citar los siguientes ejemplos. Borisov *et al.*, (25) en 2015 desarrollaron un sensor óptico para  $CO_2$

basados en colorantes dihidroxi-aza-BODIPY altamente fotoestables. La reacción se llevó a cabo mediante una síntesis de 4 pasos utilizando etanol como solvente, a reflujo y agitación constante, con tiempos elevados de reacción entre 12-24h por etapa. Partiendo de diaril  $\alpha,\beta$ -cetonas insaturadas, nitrometano, acetato de amonio en butanol para obtener azadipirrodimetenos y finalmente obtener el complejo **11** (**Figura 2**) mediante una reacción con  $\text{BF}_2$ -eterato y diisopropiletalina. Se obtuvo 70% de rendimiento de reacción. Los espectros de absorción máxima en el infrarrojo cercano son: en su forma neutra 670-700 nm, monoaniónica 725-760 nm y dianiónica 785-830 nm. Los grupos metilo desplazaron el máximo de absorción a longitudes de onda más altas comparadas con el complejo no sustituido, contrario al complejo sustituido con atractores de electrones que mostraron longitudes de onda más cortas. Posteriormente, en 2019 Chunyue *et al.*, (26) sintetizaron un polímero orgánico poroso (POP) luminiscente a base de BODIPYS para la adsorción de  $\text{CO}_2$ . La síntesis del POP-BODIPY **5** se llevó a cabo añadiendo yodo y ácido yódico en THF anhidro, mediante agitación constante a temperatura ambiente. Posteriormente a la reacción se le agregó 1,3,5-trietinilbenceno y la muestra se desgacificó bajo atmosfera de  $\text{N}_2$ , la mezcla se mantuvo en agitación a 100 °C durante 96 h. Este sensor demostró ser térmicamente estable con una pérdida de peso inferior al 5% a 270°C. El POP-BODIPY exhibe una emisión al rojo. La capacidad de adsorción de dióxido de carbono se evaluó de acuerdo con lo reportado en la incorporación de heteroátomos en polímeros porosos que mejoran sus afinidades hacia la unión de  $\text{CO}_2$ . De acuerdo con las isothermas de gas ( $\text{N}_2$  y

CO<sub>2</sub>) a 272 y 298 K se demostró que **12** tiene capacidad relativamente alta para la absorción de CO<sub>2</sub> (8.94 %P a 273 K y 1 bar). En 2020, Borisov *et al.*, (25) sintetizaron 3 compuestos tipo BODIPYS **13-15** para la detección fluorescente de dióxido de carbono, bajo condiciones libres de agua, atmósfera de argón, exclusión de luz con tiempos de reacción de 3 h bajo agitación constante. Los espectros de emisión y absorción del compuesto **13** muestran bandas estrechas y pequeño desplazamiento Stokes aproximadamente de 10 nm. En el compuesto **14**, al agregar sustituyentes fenilo, da como resultado un desplazamiento batocrómico aproximadamente de 120 nm. En el compuesto **15**, con sustituyentes adicionales de 3-cloro-4-metoxifenilo da como resultado un desplazamiento batocrómico adicional de 30 nm. Se obtuvieron rendimientos cuánticos de fluorescencia altos ( $\phi_f=0.86$ ,  $\phi_f=0.78$  y  $\phi_f=0.49$ ) respectivamente. El compuesto **15** presenta un rendimiento cuántico menor, sin embargo, es un valor alto ya que este emite en la parte roja lejana del espectro electromagnético.



**Figura 2.** Sensores para CO<sub>2</sub> de compuestos de boro tetracoordinados reportados en la literatura.

### 2.3 Análisis crítico

De acuerdo con lo anterior, aunque se han reportado la preparación de compuestos de boro con propiedades ópticas notables, los resultados obtenidos hasta el momento no hay ningún ejemplo en el que se explore el uso de iminoboronatos como sensores moleculares hacia CO<sub>2</sub>. Se puede visualizar a partir de los antecedentes que los materiales luminiscentes descritos presentan interesantes aplicaciones en el área de química supramolecular en conjunto con la fotoestabilidad y el fenómeno de emisión inducida por agregación, por lo que

resulta ser una importante aportación el profundizar en el estudio de los ésteres de iminoboronatos fluorescentes. Adicionalmente, el análisis de los antecedentes evidencia que los compuestos de boro que han sido reportados son obtenidos usando ligandos bidentados, por lo que la preparación de compuestos de boro con ligandos tridentados, aún está escasamente explorada y, por lo tanto, representa un área de oportunidad.

## CAPÍTULO 3

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 Sensores moleculares y su clasificación.

Los sensores moleculares son dispositivos que detectan la presencia o el cambio de una molécula específica en un medio. Existen diversos tipos de sensores moleculares y se clasifican de acuerdo con el principio de funcionamiento, el tipo de señal que emiten o a la aplicación de dichos sensores.(27)

Los sensores ópticos, utilizan la luz para interactuar con la molécula que se requiera sensar y producen una señal visible o fluorescente, un ejemplo de ellos son los sensores de pH que cambian de color según la acidez del medio(28) Los sensores electroquímicos utilizan la electricidad para medir la concentración o la actividad de la molécula a medir, como los sensores de glucosa que miden el nivel de azúcar en la sangre mediante una corriente eléctrica. Los sensores piezoeléctricos, que utilizan la vibración para detectar la presencia o el cambio de la molécula objetivo.(29)

Los sensores moleculares mantienen propiedades ópticas de interés con aplicaciones tecnológica en distintas áreas de las ciencias como la medicina, la biología, la química y el medio ambiente ya que permiten realizar análisis rápidos, sensibles y selectivos de diferentes moléculas de interés, y facilita el control de

distintas situaciones, es por esto el interés en la ciencia en este campo de investigación.(30)

### **3.2 Sensores moleculares fluorescentes y sus aplicaciones.**

Los sensores moleculares fluorescentes son moléculas orgánicas que cambian su emisión de fluorescencia al interactuar con un analito específico. Estos sensores tienen muchas aplicaciones en distintos campos, como la biología, la química, la medicina y la ingeniería y algunas de sus aplicaciones son la detección de iones metálicos, diagnóstico de enfermedades, la liberación controlada de fármacos y marcadores celulares. Los sensores moleculares fluorescentes se basan en diferentes mecanismos de transducción, como el cambio de intensidad, el desplazamiento espectral, el apagado o el encendido de la fluorescencia.(31)

### **3.3 Propiedades fotofísicas**

#### **3.3.1 Coeficiente de extinción molar.**

El coeficiente de extinción molar es una medida de la capacidad de una sustancia para absorber la luz de una determinada longitud de onda, dada por la Ley de Lambert-Beer (32) que relaciona el coeficiente de extinción molar con la absorbancia de una solución, según la ecuación:  $A = \epsilon lc$

Donde A es la absorbancia,  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar, l es la longitud del camino óptico y c es la concentración molar del soluto. Este parámetro es útil para identificar y cuantificar sustancias que presentan grupos cromóforos, es decir, que absorben luz en el rango visible o ultravioleta.

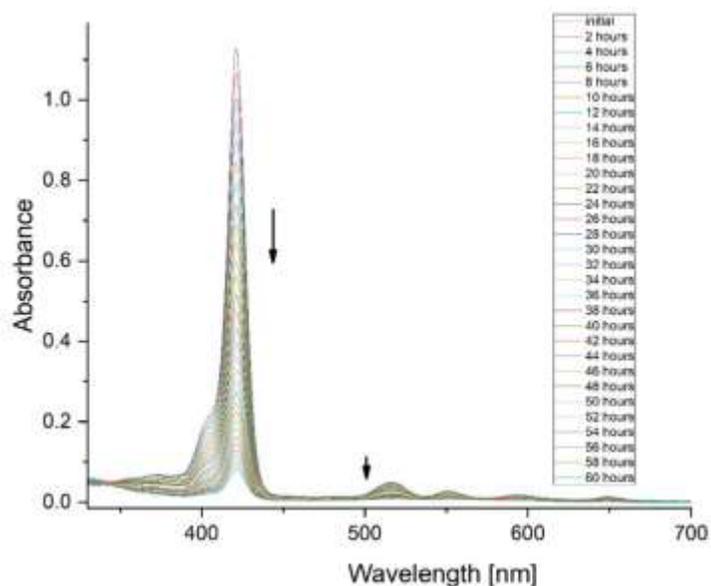
### 3.3.2 Rendimiento cuántico.

El rendimiento cuántico es la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos, que permite cuantificar la capacidad de una partícula para liberar la radiación electromagnética absorbida en forma de fotones.

(33) Su determinación experimental se lleva a cabo mediante diferentes métodos, como el uso de patrones de rendimiento conocido o la comparación de las áreas bajo los picos de excitación y emisión.

### 3.3.3 Rendimiento cuántico de desactivación fluorescente.

Es un parámetro óptico que establece el número de fotones totales absorbidos por una molécula al ser fotoexcitado ( $\lambda_{ex}$ ) de manera continua por un tiempo establecido ( $t$ ). Para determinar el rendimiento cuántico de desactivación fluorescente ( $\Phi_{pb}$ ) se lleva a cabo mediante espectroscopia de absorción molecular de muestras que han sido expuesta a una fotoexcitación fija durante un lapso determinado de tiempo. Los valores de absorción corregido ( $A_0/A(t)$ ) de la muestra vs  $F(t)$ , donde  $A_0$  y  $A(t)$  corresponden a las mediciones de absorbancia antes y después de irradiar a un tiempo  $t$ , y  $F(t)$  corresponde a número total de fotones emitidos por el analito. En donde la pendiente determinada en los puntos experimentales resulta ser proporcional al  $\Phi_{pb}$ .(34) Como se describe en el ejemplo de la **Figura 3**.



**Figura 3** Cambios en la absorción de una porfirina reportada en la literatura observada bajo condiciones de irradiación. El analito fue sometido a irradiación por 3600 min bajo una fotoexcitación fija a 420 nm.

### 3.3.4 Fenómenos de absorción y emisión molecular.

La absorción y la emisión molecular son fenómenos que son cruciales para entender y aplicar técnicas analíticas que son esenciales en la investigación y desarrollo en diversos campos de la ciencia. La absorción molecular ocurre cuando un fotón de luz es absorbido por una molécula aumentando su nivel de energía pasando de un estado fundamental a un estado excitado de mayor energía.(35) El fenómeno de la emisión molecular se refiere cuando las moléculas emiten fotones, es decir, partículas de luz, transitando de un estado energético excitado a un estado de menor energía. (36)

### **3.3.5 Emisión inducida por agregación.**

La emisión inducida por agregación (AIE) es un fenómeno óptico el cual se produce cuando los materiales fluorescentes muestran un aumento en su emisión de luz al formar agregados. Este fenómeno se utiliza en diversas aplicaciones, tales como sensores, bioimágenes y dispositivos optoelectrónicos. Este fenómeno es crucial para el desarrollo de nuevos materiales con propiedades ópticas para distintas áreas de la ciencia y tecnología. (58)

## **3.4 Cálculo de métricas en química verde.**

### **3.4.1 Rendimiento químico.**

El rendimiento químico de una reacción química es la relación entre la cantidad de producto que se obtiene y la cantidad de producto que se espera, según los coeficientes estequiométricos de la ecuación química a desarrollar. Este parámetro se expresa en porcentaje y varía según las condiciones experimentales, como la temperatura, la presión, la concentración o la presencia de catalizadores. El rendimiento químico es de suma importancia ya que permite optimizar el uso de los reactivos, reducir los costos de producción y minimizar el impacto ambiental de las reacciones químicas.(37)

### **3.4.2 Economía atómica.**

La economía atómica es un concepto dentro de las métricas en la química verde que se refiere a que tan eficiente es el uso de los átomos en una reacción química, es decir, que se incorporen en el producto final el máximo de los reactivos que son

utilizados en el proceso y a asimismo minimizar en la mayor medida de lo posible, la formación de subproductos y residuos peligrosos. (38)

### **3.4.3 Factor ambiental.**

Hablando de química verde, el factor ambiental es un concepto relacionado en el diseño, la producción y el uso de productos químicos para reducir o eliminar la generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente.(39)

### **3.4.4 Porcentaje de carbono.**

El porcentaje de carbono en una reacción química es una medida de la cantidad de átomos de carbono presentes en los reactivos que participan en la formación de los productos. El porcentaje de carbono se calcula a partir de la fórmula molecular de los reactivos y los productos, o a partir de los datos experimentales de la masa de carbono consumida o producida. El porcentaje de carbono es importante para determinar el rendimiento, la eficiencia y el impacto ambiental de las reacciones químicas que involucran compuestos orgánicos.(40)

### **3.4.5 Solventes verde.**

Los solventes verdes son sustancias químicas que se utilizan para disolver otros compuestos en una reacción química, sin generar contaminación ambiental ni riesgos para la salud. El objetivo del uso de estos solventes es reducir la producción de sustancias peligrosas y de esta manera el impacto negativo al ambiente, representando una alternativa ecológica y sostenible a los solventes orgánicos convencionales.(41)

### **3.4.6 Química sustentable: reacciones por multicomponente.**

Las reacciones por multicomponente son aquellas en las que tres o más reactivos se combinan en una sola etapa para formar un producto que contiene la mayoría o todos los átomos de los reactivos iniciales. Estas reacciones presentan diversas ventajas sobre las reacciones convencionales como tener mayor eficiencia atómica y económica, reduciendo el número de pasos, el uso de solventes y la generación de residuos.(42)

### **3.5 Técnicas de caracterización.**

#### **3.5.1 Espectroscopía de infrarrojo.**

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica analítica ampliamente utilizada para estudiar la composición química y la estructura molecular de materiales orgánicos e inorgánicos. Se basa en la interacción de la radiación infrarroja con las moléculas y la absorción de energía en ciertas regiones del espectro infrarrojo(43)

#### **3.5.2 Resonancia Magnética Nuclear.**

La resonancia magnética nuclear es una técnica espectroscópica utilizada en la química para determinar el contenido, pureza y estructura de una muestra. Esta técnica se basa en el registro de la interacción de las radiaciones electromagnéticas de radiofrecuencia con los núcleos de las moléculas colocadas en un campo magnético fuerte. (44)

### **3.5.3 Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible.**

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica analítica utilizada para cuantificar y analizar cualitativamente sustancias capaces de absorber radiación en las regiones del ultravioleta y del visible del espectro electromagnético. Esta técnica se basa en la ley de Beer-Lambert, que establece que la absorción de luz por una muestra es proporcional a su concentración y al camino óptico del haz de luz a través de la muestra. (45)

### **3.5.4 Espectroscopía molecular de fluorescencia.**

La espectroscopia de emisión molecular es una técnica analítica que se utiliza para medir cuantitativamente la emisión de los átomos excitados de los elementos presentes en diversas muestras durante la transición desde un estado excitado a un estado de inferior energía. Cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas en función de su estructura electrónica.(46)

### **3.5.5 Espectroscopía de masas de análisis en tiempo real.**

La espectroscopia de masas de análisis directo en tiempo real (DART-MS) es una técnica analítica avanzada que permite la detección rápida y precisa de compuestos químicos en diversas muestras, permite analizar con gran precisión la composición de los diferentes compuestos separando los núcleos atómicos en función de su relación masa/carga ( $m/z$ ). Esta metodología se destaca por su capacidad para analizar una amplia gama de sustancias sin la necesidad de una preparación compleja de la muestra.(47)

## CAPTÍTULO 4

### 4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

#### 4.1 Hipótesis

Los cinco nuevos materiales de iminoboronatos fluorescentes obtenidos en una sola etapa exhiben un rendimiento cuántico de desactivación de la fluorescencia  $\leq 1.78 \times 10^{14}$  comparado con el análogo no sustituido, lo cual sugiere su potencial aplicación como sensor molecular frente a CO<sub>2</sub>.

#### 4.2 Objetivo general

Síntesis por multicomponente en una sola etapa de cinco nuevos iminoboronatos fluorescentes con potencial utilidad como sensores moleculares para CO<sub>2</sub>.

#### 4.3 Objetivos específicos

- Sintetizar cinco nuevos iminoboronatos fluorescentes derivados de análogos de ácido borónico mediante reacciones de condensación.
- Caracterizar los ésteres de boro resultantes mediante espectroscopia UV-Vis, IR-ATR, experimentos de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>11</sup>B), DART-MS, espectroscopia de fluorescencia molecular y difracción de rayos X de monocristal.
- Estudiar la fotoestabilidad de los nuevos materiales luminiscentes.
- Determinar el rendimiento cuántico de desactivación fluorescente de los nuevos materiales luminiscentes.

- Evaluar la utilidad del material que presente las características idóneas como sensor molecular frente a dióxido de carbono.

## CAPÍTULO 5

### 5.MATERIALES Y MÉTODOS

#### 5.1 Material y equipo

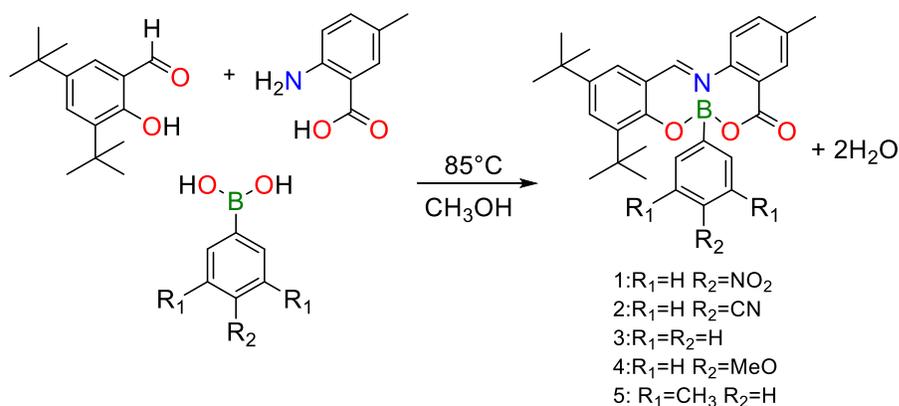
El proyecto se realizó en el Laboratorio De Química Industrial dentro del Centro de Laboratorios Especializados. Todos los materiales de partida fueron adquiridos del proveedor Sigma Aldrich y los solventes se utilizaron sin realizar purificación adicional. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Electrothermal Mel-Temp y los valores son reportados sin corrección. Los espectros de infrarrojo (IR) se adquirieron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR equipado con Pike Miracle™ ATR con un cristal de reflexión simple de ZnSe, los datos son descritos en números de onda  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Los espectros de UV/Vis, se obtuvieron con un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC UV/Vis y las mediciones se realizaron en un espectrómetro de luminiscencia Perkin-Elmer LS-50B, los valores obtenidos se describen en nm. Los experimentos de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , y  $^{11}\text{B}$ , así como los espectros bidimensionales de correlación homonuclear y heteronuclear, se determinaron en un Bruker Advance DPX 400, utilizando como disolvente cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se describen en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz).

La caracterización óptica de los materiales se efectuó a través de estudios de absorción y fluorescencia con la finalidad de obtener información sobre su

comportamiento fotofísico. Los espectros de emisión se obtuvieron en un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS50B, excitando a 10 nm por debajo de la longitud de onda de máxima absorción. Los espectros de excitación se generaron a la longitud de onda del máximo de absorción.

## 5.2 Síntesis de los materiales luminiscentes derivados de boro

La síntesis de los cinco nuevos ésteres de organoboro fluorescentes se efectuó en una sola etapa en medio aprótico bajo condiciones de síntesis húmeda con unas relaciones estequiométricas 1:1:1 (**Esquema 1**). La formación de los materiales luminiscentes resultantes fue monitoreada mediante cromatografía de capa fina.



**Esquema 1.** Síntesis de los nuevos ésteres de organoboro sintetizados en este proyecto.

## 5.4 Evaluación de los materiales fluorescentes como sensores moleculares

### 5.4.1 Evaluación de la fotoestabilidad

Para realizar los ensayos de fotoestabilidad de cada uno de los compuestos sintetizados, se ajustaron a una absorbancia  $< 0.1$  u.a. utilizando una celda de 1 cm, así como una fuente de fotoexcitación de 470 nm. Cada una de las soluciones bajo estudio se fotoexcitaron durante un período de tiempo 60 min con intervalos de 10 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se registraron cada uno de los espectros de absorción molecular colectados en función del tiempo.

### 5.4.2 Determinación del rendimiento cuántico de desactivación fluorescente

La determinación del rendimiento cuántico de desactivación fluorescente ( $\phi_{pb}$ ) se llevó a cabo con los materiales en solución, a partir de los datos resultantes de los ensayos de fotoestabilidad, se determinó el parámetro  $\phi_{pb}$  siguiendo un procedimiento similar reportado en la literatura. (34) La determinación del  $\phi_{pb}$  se muestra en la **ecuación 1**, donde **b**: pendiente de la recta  $N_{AV}$ : número de Avogadro **V**: volumen de muestra  $\epsilon$ : coeficiente de extinción molar y **l**: longitud de la celda.

$$f_{pb} = \frac{b \cdot N_{AV} \cdot V}{1000 \cdot \epsilon \cdot l} \quad \text{Ec. 1}$$

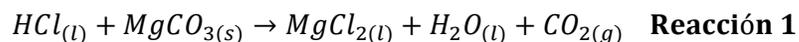
## 5.5 Estudio de emisión inducida por agregación.

Para realizar las pruebas de emisión inducida por agregación de cada uno de los compuestos bajo estudio, se prepararon disoluciones frescas a una concentración

12  $\mu\text{M}$  de cada muestra en proporciones diferentes de una mezcla de THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (0, 20, 40, 60, 80 y 90%) y se midieron los espectros de emisión de cada muestra en un rango de 200 a 700 nm con una longitud de onda de fotoexcitación de 10 nm debajo de la  $\lambda_{\text{abs}/\text{max}}$ . Los rendimientos cuánticos de fluorescencia ( $\phi$ ) fueron determinados utilizando un estándar de sulfato de quinina en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M ( $\phi = 0.546$  a 310 nm), como ha sido reportado en la literatura (48). Se preparó una solución para cada compuesto, cuya absorbancia a la longitud de onda de excitación fue menor a 0.1 (u.a.)

### 5.6 Cuantificación de $\text{CO}_2$ en medio acuoso.

Para las pruebas de la factibilidad de los esteres de organoboro como sensores moleculares de dióxido de carbono en agua, se preparó una disolución del compuesto 1-5 correspondiente a una concentración de 12  $\mu\text{M}$  en un matraz Erlenmeyer de 50 mL en una mezcla THF/ $\text{H}_2\text{O}$  en proporción 8:2. El  $\text{CO}_2$  que se empleó para la preparación de las soluciones con este gas fue generado *in situ*, dentro de una jeringa a partir de la reacción 1 que se describe a continuación:



Una vez que se obtuvo el gas, se tomaron 3 mL de analito y se agregó a una celda de fluorescencia, se realizó la primera medición como blanco sin añadir el  $\text{CO}_2$ , en el espectrofluorómetro correspondiente al tiempo cero ( $T_0$ ). Posteriormente, se

burbujearon distintos volúmenes de dióxido de carbono (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 mL) a la solución contenida en la celda para obtener un total de nueve mediciones, incluyendo el T<sub>0</sub>.

### 5.7 Disposición de residuos generados

Los residuos peligrosos generados se dispusieron de acuerdo con el plan integral de residuos peligrosos del departamento de manejo de residuos peligrosos de la Universidad Autónoma de Nuevo León

**Tabla 1.** Disposición de residuos generados durante la síntesis

| Residuo                                | Clasificación                         | Disposición  |
|--|---------------------------------------|--------------|
| <b>THF/Metanol</b>                     | Solventes orgánicos<br>no halogenados | Contenedor C |
| <b>HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | Ácidos inorgánicos                    | Contenedor A |

## CAPÍTULO 6

### 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 6.1 Síntesis

Con el propósito de desarrollar una estrategia de síntesis que permitiera la obtención de un único producto y minimizara la generación de productos secundario, así como evitar el uso de procesos complejos de purificación se abordó el diseño y la síntesis de nuevos materiales de organoboro a partir de tres componentes. La obtención de los compuestos de organoboro 1-5 se efectuó mediante la reacción de condensación entre los análogos del ácido fenilborónico con el ácido 2-amino-5-metilbenzoico y 3,5-di-ter-butil-2-hidroxibenzaldehído. Las moléculas resultantes se obtuvieron como sólidos amarillos con rendimientos cuantitativos del 80 al 91% en tan solo 30 min con puntos de fusión en un rango de 230 a 316 °C (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.). Asimismo, los valores de economía atómica cercanos al 100% en complemento con el factor ambiental corroboran la incorporación de la totalidad de los precursores en el producto resultante con la generación de dos moléculas de agua como subproductos lo cual sugiere la sustentabilidad y por lo tanto potencial escalabilidad del proceso de síntesis. El elevado porcentaje de carbono calculado sugiere que este tipo de diseño molecular resulta ser una interesante estrategia de síntesis para el diseño de los materiales con propiedades ópticas de interés tecnológico en áreas como el desarrollo de derivados de organoboro de importancia biológica en donde la

incorporación de todos los átomos son un requisito de vital importancia para evaluar la factibilidad de la ruta sintética (23). Además, la metodología de laboratorio se desarrolló a nivel microescala con volúmenes de solvente del orden de los mililitros. Los resultados obtenidos (*vida supra*) indican que la síntesis a partir de tres componentes en una sola etapa favorece la formación de heterociclos fusionados de seis miembros conteniendo átomos de oxígeno, nitrógeno y boro. Las moléculas obtenidas resultaron solubles en la mayoría de los solventes orgánicos comunes. La **Tabla 2** muestra los rendimientos químicos y parámetros verdes calculados para los compuestos de organoboro 1-5.

**Tabla 2.** Rendimientos químicos y parámetros verdes de los compuestos de organoboro 1-5

| Compuesto | Rendimiento<br>químico<br>(%) | Punto de<br>fusión<br>(°C) | Economía<br>de C<br>(%) | Economía<br>atómica<br>(%) | Factor<br>ambiental<br>(u.a.) |
|-----------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1         | 82                            | 314-316                    |                         | 90                         | 0.07                          |
| 2         | 80                            | 296-298                    |                         | 90                         | 0.07                          |
| 3         | 91                            | 298-300                    | 100                     | 89                         | 0.08                          |
| 4         | 82                            | 280-282                    |                         | 90                         | 0.07                          |
| 5         | 80                            | 230-232                    |                         | 90                         | 0.07                          |

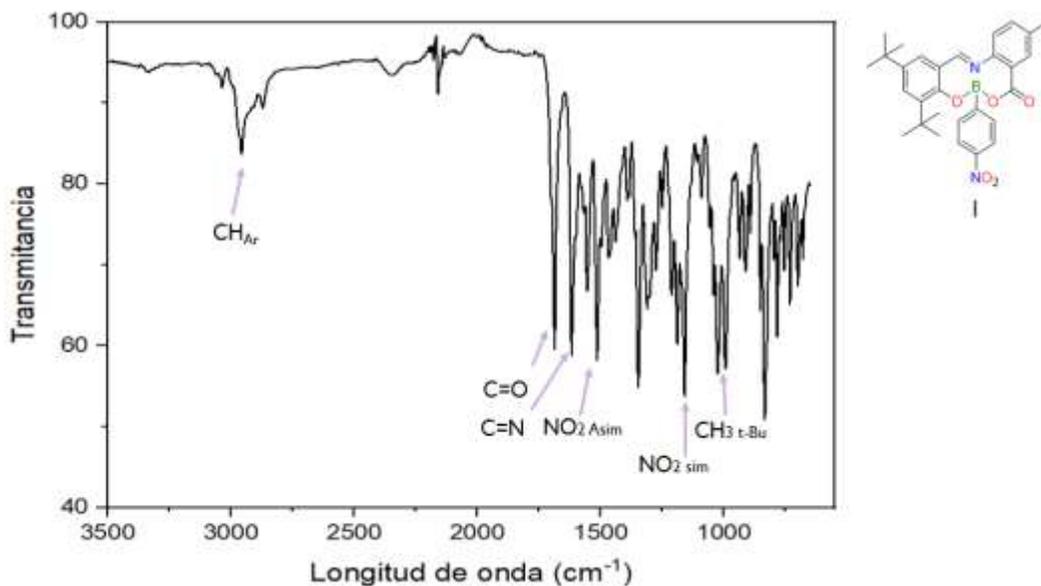
## 6.2 Caracterización estructural.

### 6.2.1 Análisis vibracional

Los compuestos 1-5 se caracterizaron inicialmente mediante espectroscopia infrarroja, técnica a través de la cual se efectuó la asignación de las principales bandas de absorción que indican que la reacción de coordinación procedió de manera eficiente y permitió obtener el producto esperado. A manera de ejemplo se presenta la descripción de los principales hallazgos que sugieren la formación del compuesto de organoboro **1**. El análisis vibracional descrito en la **Tabla 3**, destaca la presencia de una banda de estiramiento en el rango de 1604-1609  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es característica del grupo imino presente en derivados de organoboro (49). También se destaca la banda de vibración en la región de baja frecuencia atribuida al carbonilo presente en el anillo de la lactona resultante y que confirma la formación exitosa del compuesto de coordinación.

El análisis de los espectros de IR/ATR permiten observar una banda vibracional a una longitud de onda de 2960  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al grupo C-H aromático, también se observa una banda a 1687  $\text{cm}^{-1}$  y 1616  $\text{cm}^{-1}$  características de los enlaces C=O de éster y C=N, respectivamente.(50) Adicionalmente, se observa dos bandas atribuidas al enlace  $\text{NO}_2$  asimétrico 1513  $\text{cm}^{-1}$  y simétrico 1161  $\text{cm}^{-1}$  como se describe en la **Figura 4**.

En la región de la huella dactilar se puede observar la presencia de dos bandas absorción de intensas características del enlace B-O y B-N a  $1348\text{ cm}^{-1}$  y  $833\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, que confirman la formación de los ésteres de organoboro.



**Figura 4.** Espectro de infrarrojo del compuesto 1

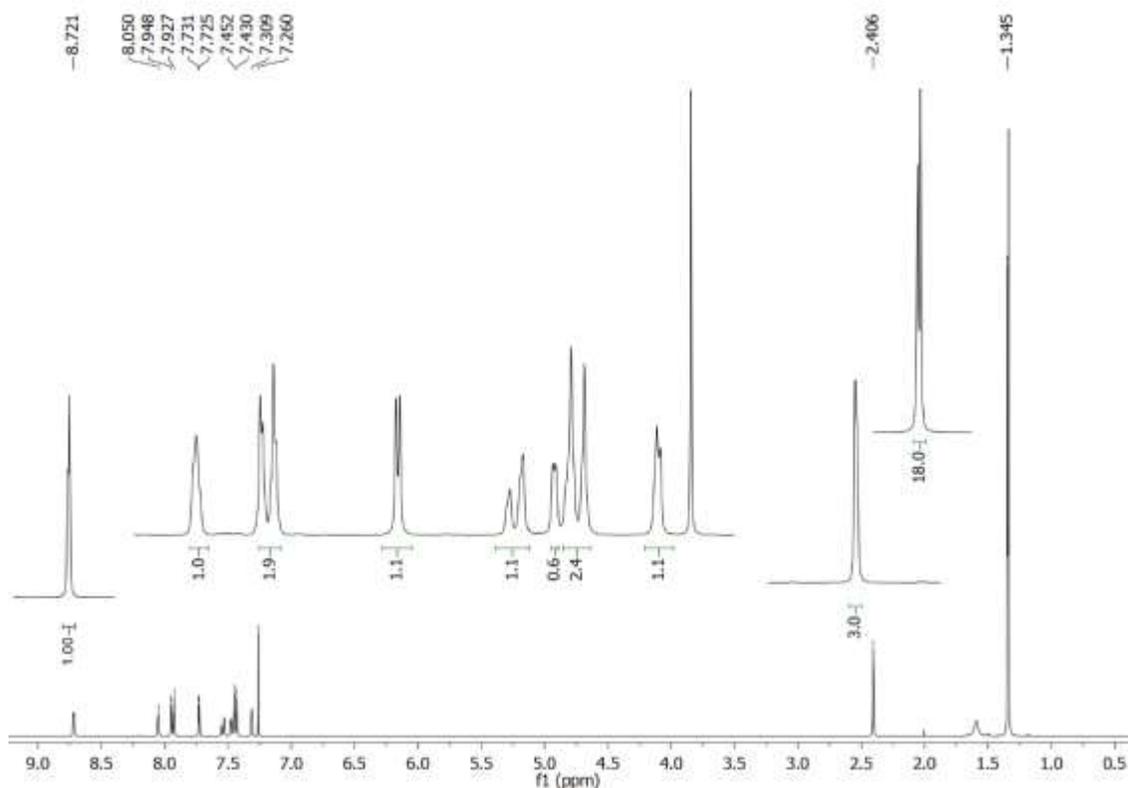
A continuación, se presenta la [condensada en la que se incluyen las bandas de vibración más relevantes que indican la formación de los ésteres de organoboro 1-5.](#)

**Tabla 3.** Datos espectroscópicos de IR-ATR de la serie de compuestos de boro 1-5 en  $\text{cm}^{-1}$ .

| Compuesto | C-H <sub>Aro</sub> | C=O  | C=N  | B-O  | B-N |
|-----------|--------------------|------|------|------|-----|
| 1         | 2960               | 1687 | 1619 | 1348 | 833 |
| 2         | 2957               | 1683 | 1619 | 1300 | 835 |
| 3         | 2959               | 1686 | 1616 | 1316 | 841 |
| 4         | 2956               | 1702 | 1604 | 1317 | 844 |
| 5         | 2958               | 1686 | 1619 | 1280 | 827 |

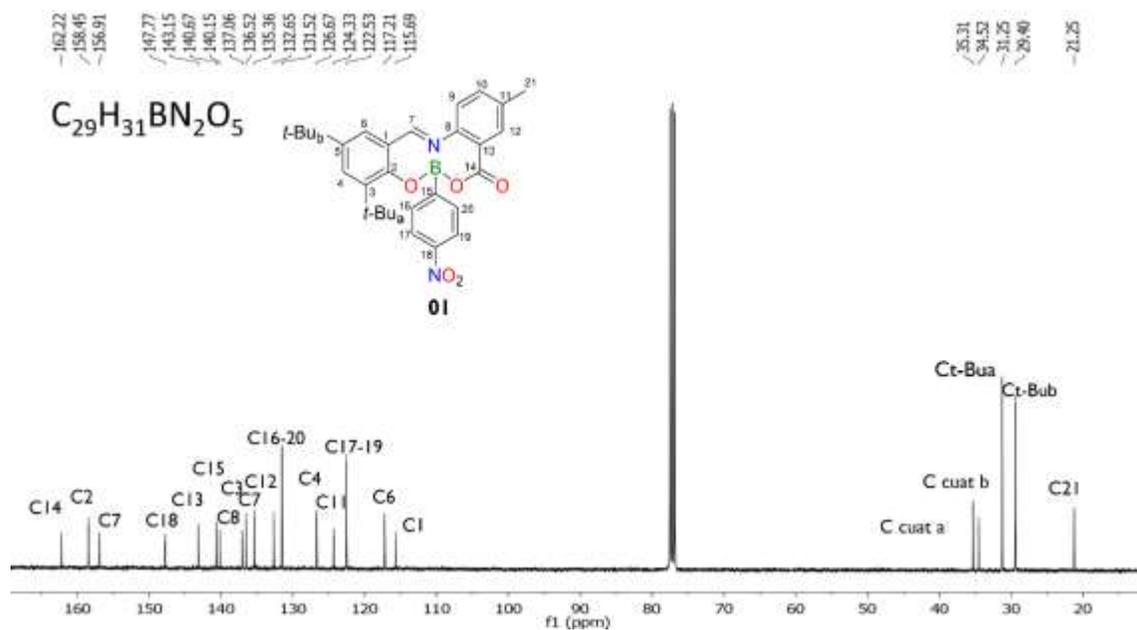
### 6.2.2 Resonancia Magnética Nuclear

Para confirmar que la síntesis procedió de manera exitosa, los compuestos 1-5 se caracterizaron mediante RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ . Como ejemplo representativo de la serie de esteres de organoboro sintetizados se presenta el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 1 (**Figura 5**). El análisis del espectro revela la presencia de una señal en un rango de 8.60–8.72 ppm correspondiente al protón del grupo imino presente en la molécula, la cual es un indicativo de que la reacción de condensación vía multicomponente se llevó de manera eficiente. El análisis de la región de baja frecuencia permitió observar la presencia de dos señales a 1.34 ppm que integran para 18 protones, que concuerdan con el número de hidrógenos asignados a los terbutilos presentes en la molécula.



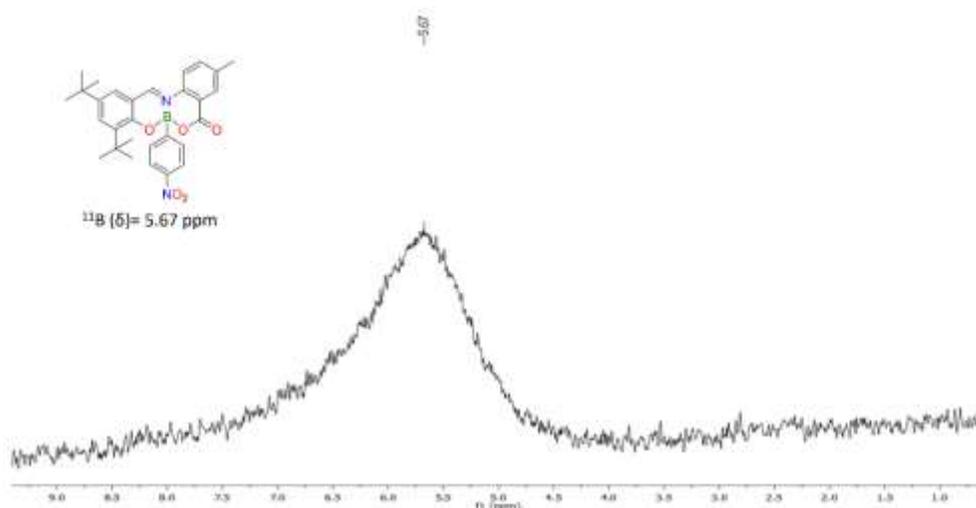
**Figura 5.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 1 en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

Por otra parte, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto 1 (**Figura 6**) permite observar un total de 25 carbonos totales que concuerda con la fórmula molecular propuesta y determinada experimentalmente en la **Tabla 5**. Las señales más significativas tales como la señal del carbonilo del grupo funcional éster que aparecen en la región de alta frecuencia con un desplazamiento químico de 162.22 ppm, así como la señal del C-7 correspondiente al grupo imino coordinado con el átomo de boro central a un desplazamiento químico de 156.91 ppm.



**Figura 6.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 1 en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz

En la **Figura 7** se muestra el espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$  para el éster de organoboro 1, donde se puede observar la presencia de una señal ancha con un desplazamiento químico de 5.67 ppm, la cual es una señal característica de los compuestos de boro tetracoordinados, que concuerda con los reportes previos de análogos de organoboro en la literatura (49).



**Figura 7.** Espectro RMN  $^{11}\text{B}$  del compuesto 1 en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

Los principales desplazamientos químicos de los ésteres de organoboro 1-5 se presentan en la **Tabla 4**, los cuales concuerdan con los análogos de organoboro previamente reportados en la literatura (49). Es importante destacar el efecto desprotector que se presenta en los derivados de boro sustituido con grupos aceptores de electrones, comportamiento que también es observado en los desplazamientos químicos del C-7 así como en la señal de boro, respectivamente.

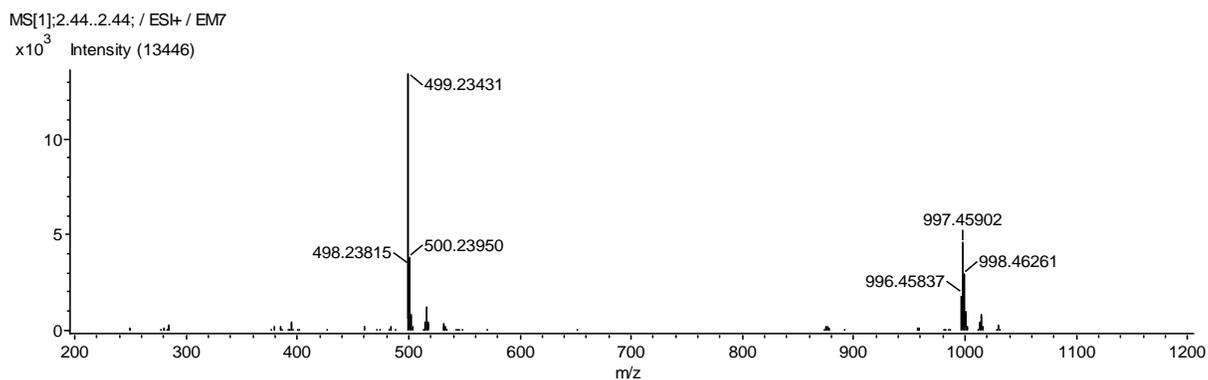
**Tabla 4.** Datos espectroscópicos seleccionados para los compuestos 1-5.

| Compuesto | <sup>1</sup> H |        | <sup>13</sup> C |        |        |        |        |        |      | <sup>11</sup> B |
|-----------|----------------|--------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|------|-----------------|
|           | δ (ppm)        |        | δ (ppm)         |        |        |        |        |        |      |                 |
|           | H-7            | C-1    | C-2             | C-7    | C-8    | C-13   | C-14   | C-15   |      |                 |
| 1         | 8.72           | 115.69 | 158.45          | 156.91 | 140.15 | 143.15 | 162.22 | 140.67 | 5.67 |                 |
| 2         | 8.70           | 115.75 | 158.37          | 157.60 | 140.20 | 143.10 | 162.40 | 140.50 | 5.89 |                 |
| 3         | 8.66           | 115.85 | 157.66          | 157.44 | 137.48 | 142.43 | 162.65 | 140.09 | 6.26 |                 |
| 4         | 8.65           | 115.84 | 159.26          | 157.47 | 137.46 | 142.34 | 162.76 | 140.03 | 6.05 |                 |
| 5         | 8.62           | 115.80 | 157.70          | 157.20 | 137.60 | 142.50 | 162.30 | 140.57 | 5.38 |                 |

### 6.2.3 Espectroscopia de masas de análisis directo en tiempo real

Por medio de la espectroscopia de masas de análisis directo en tiempo real, se llevó a cabo la determinación de la masa molecular exacta de los compuestos resultantes. Previamente, se realizaron cálculos teóricos y se compararon con las masas experimentales, las cuales corroboran la formación de los ésteres de organoboro. Cabe destacar que la estrecha congruencia entre los valores calculados y los encontrados también son un indicio de la alta pureza con la que se obtuvieron las moléculas. Asimismo, se encontró para todos los compuestos, la señal del ion molecular correspondiente a su masa molecular, así como la formación de sus dímeros correspondientes. A manera de ejemplo, en la **Figura 8** se presenta el

espectro de masas de la molécula 1, donde se pueden detectar la presencia del ion molecular (498.2382 m/z) así como la formación de un dímero (996.4583 m/z). Adicionalmente, el número reducido de fragmento presentes en el espectro de masas permite sugerir la notable estabilidad térmica que poseen la serie de materiales moleculares bajo estudio.



**Figura 8.** Espectro de masas del compuesto 1

A continuación, los datos teóricos y experimentales son descritos en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Datos de espectrometría de masas colectados para los compuestos 1-5

| Compuesto | Fórmula condensada   | Masa teórica (g/mol) | Ion molecular (m/z) | Pico base (m/z) | Dímero (m/z) |
|-----------|--|----------------------|---------------------|-----------------|--------------|
| 1         | C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 498.3932             | 498.2381            | 499.2343        | 997.4590     |
| 2         | C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 478.4042             | 478.2496            | 479.2458        | 957.4832     |
| 3         | C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> BNO <sub>3</sub>               | 453.3901             | 453.2554            | 454.2526        | 907.4968     |
| 4         | C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> BNO <sub>4</sub>               | 483.4212             | 483.2631            | 484.2607        | 967.5096     |
| *5        | C <sub>31</sub> H <sub>36</sub> BNO <sub>3</sub>               | 481.4420             | -                   | -               | -            |

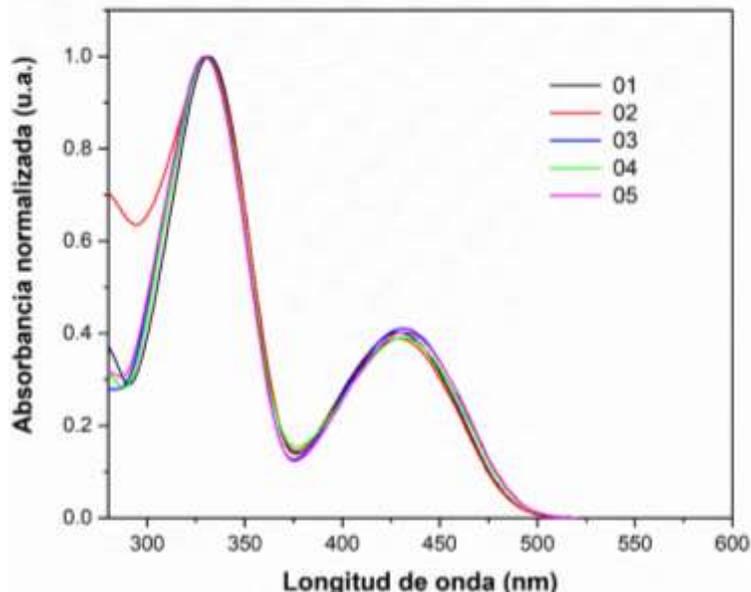
\*Resultado del análisis pendiente

### 6.3 Caracterización óptica

#### 6.3.1 Determinación del comportamiento óptico

Los parámetros ópticos de los compuestos sintetizados, tales como los máximos de absorción que definen el rango de trabajo, los coeficientes de extinción molar, así como la longitud de onda de fotoexcitación para los espectros de emisión, se determinaron a partir de los análisis de absorción molecular. En la **Figura 9**, se presentan los espectros de absorción molecular para los ésteres de organoboro 1-5, a partir de los cuales se puede identificar la presencia de dos máximos de absorción, la primera como una banda de absorción alrededor de 328 nm correspondiente a la transición electrónica  $\pi$ - $\pi^*$  y la segunda como una banda de absorción a 430 nm asignada a la transición electrónica n- $\pi^*$ . Los altos valores de  $\epsilon$  indican que las moléculas tienen la capacidad de absorber una gran cantidad de luz a una longitud

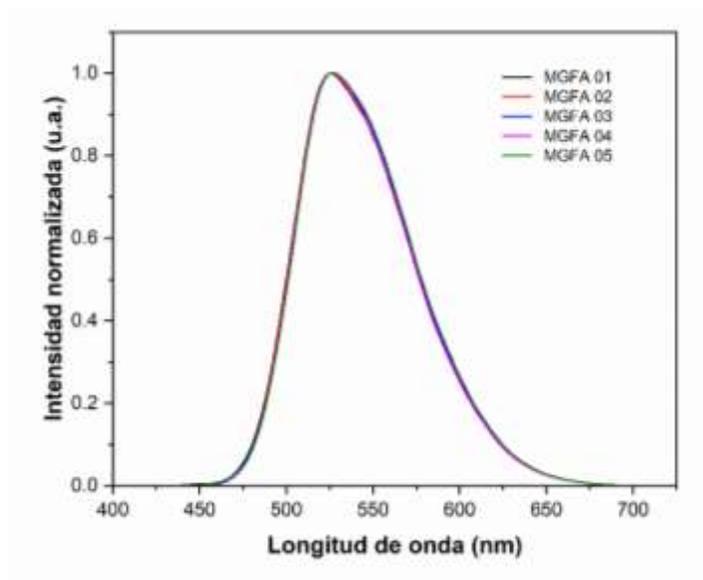
de onda de 330 nm y que dicho valor se incrementa cuando el anillo de fenilo presenta un grupo aceptor de electrones como el  $\text{NO}_2$ . No obstante, cuando se incrementa el número de grupos donadores **5** dicho comportamiento también es posible observarlo lo cual es un indicativo de la aditividad en la contribución de cada uno de los sustituyentes en el valor de  $\epsilon$  determinado. Además, se puede concluir que los grupos donadores y aceptores no presentan un efecto diferenciador sobre las propiedades de absorción de la serie de compuestos resultantes.



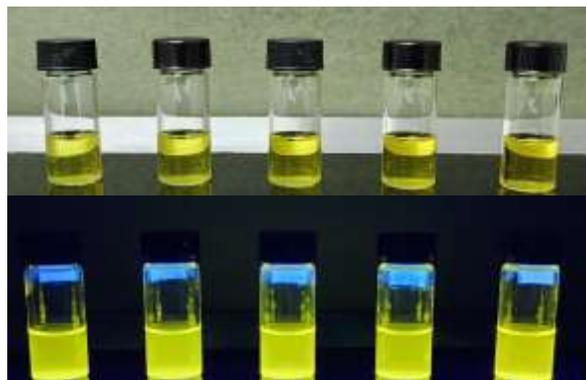
**Figura 9.** Espectros de absorción de los ésteres de organoboro 1-5.

Por otra parte, los espectros de emisión de los ésteres de organoboro 1-5 () revelan la presencia de una banda de emisión intensa en un rango de 450 a 650 nm. Esta banda de emisión indica que los ésteres de organoboro exhiben una longitud de onda máxima de emisión a 526 nm en todos los casos. Además, los espectros de emisión ponen en evidencia que la sustitución del anillo de fenilo alrededor del

átomo de boro central no es suficiente para llevar a cabo una modulación en las propiedades ópticas lo cual, corresponde con el comportamiento observado en los espectros de absorción que reflejan y justifican el color amarillo presente en las muestras tanto en solución, así como en estado sólido como se puede observar en la **Figura 11**. Sin embargo, más adelante se pondrán en evidencia la contribución electrónica que tienen los sustituyentes sobre la fotoestabilidad de los materiales moleculares. Es importante mencionar que los espectros de absorción y excitación coinciden congruentemente, lo cual es un indicativo que solo existe un estado excitado responsable de la emisión fluorescente. Además, se observó que el ancho de banda del espectro de absorción ( $FWHM_{abs}$ ) disminuye alrededor de 77 nm con respecto al ancho de banda de emisión ( $FWHM_{emi}$ ) que evidencia la presencia de una conformación molecular de mínima energía. En general los esteres de organoboro presentan un rendimiento cuántico ( $\phi_f$ ) moderado en un rango de 2.57-4.80% lo que indica que el estado excitado se modifica dramáticamente en el estado basal por lo que gran parte de la energía absorbida es perdida en forma de calor como consecuencia de las condiciones intermoleculares entre las moléculas en solución. Otro hallazgo encontrado es el incremento de los valores de  $\phi_f$  presentan en general cuando pasan de grupos aceptores de electrones a grupos donadores de electrones,  $(CH_3)_2 > MeO > NO_2 > CN > H$ , comportamiento que ha sido previamente reportado para otros análogos de organoboro.(51)



**Figura 10.** Espectros normalizados de emisión de los compuestos 1-5

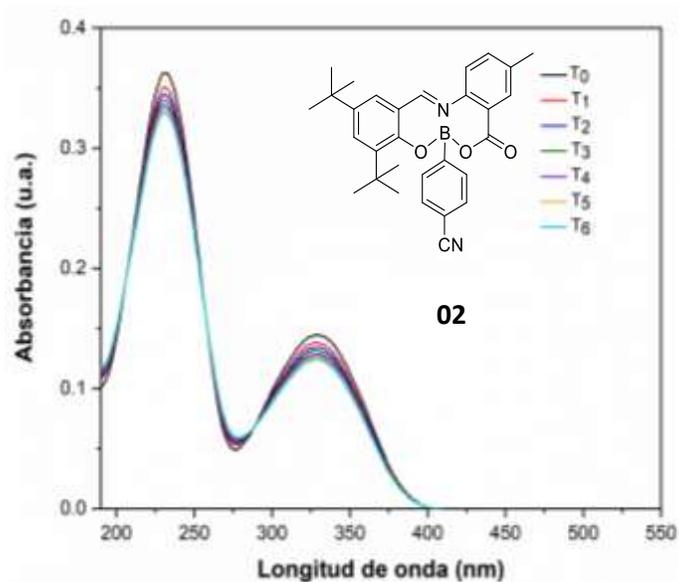


**Figura 11.** Compuestos de boro 1-5 en metanol en un transiluminador a 365 nm.

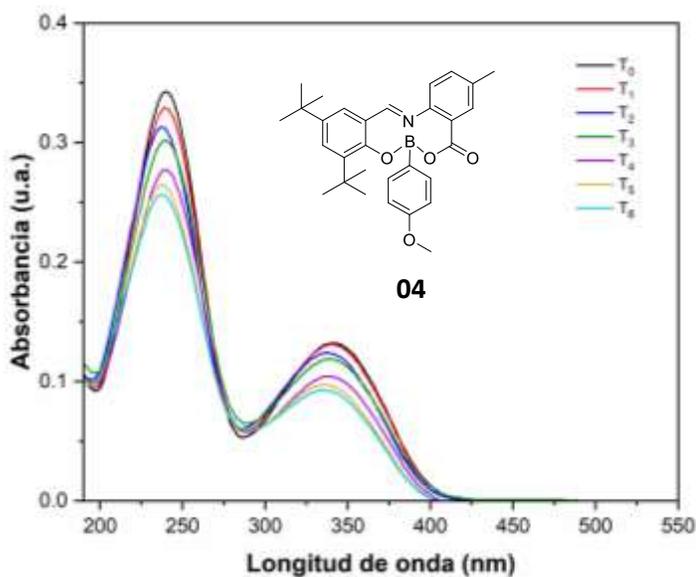
### 6.3.2 Determinación de la fotoestabilidad

Una de las características relevantes que deben poseer los compuestos con una potencial aplicación como sensor molecular fluorescente es la fotoestabilidad. Este comportamiento deseable en los materiales moleculares describe la capacidad de mantener su estructura y propiedades físicas y químicas cuando el analito bajo estudio es expuesto de manera deliberada y continua a una irradiación de interés y durante un periodo de tiempo establecido. Es importante aclarar que cuando un material molecular presenta una fotoestabilidad relevante, esta puede ser evidenciada mediante espectroscopia molecular de absorción. Considerando lo anterior se estudió la fotoestabilidad de los compuestos de boro 1-5.

En la **Figura 12** se observa el compuesto de boro 2, quien posee un  $\Phi_{pb}=2.36 \times 10^{14}$  siendo este el compuesto más fotoestable y en la **Figura 13** se muestra el compuesto 04  $\Phi_{pb}=11.2 \times 10^{14}$  siendo el compuesto menos fotoestable de la serie de los cinco compuestos sintetizados, permitiendo clasificar en orden decreciente de fotoestabilidad de los compuestos en el orden  $2 > 1 > 3 > 5 > 4$ .



**Figura 12.** Espectros de absorción molecular del éster de organoboro 02 en CH<sub>3</sub>OH grado espectroscópico a T<sub>0</sub> – T<sub>6</sub> con intervalos de 10 min.



**Figura 13.** Espectros de absorción molecular de éster de organoboro 4 en CH<sub>3</sub>OH grado espectroscópico a T<sub>0</sub> – T<sub>6</sub> con intervalos de 10 min

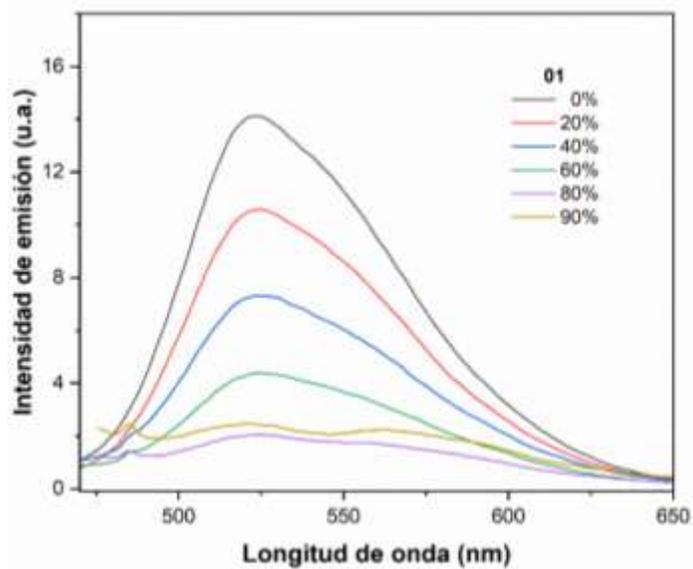
En la **Figura 6**, se muestran los valores de las principales propiedades fotofísicas determinadas para los cinco compuestos sintetizados, donde tenemos que los cinco compuestos son fotoestables, sin embargo, los que presentan mayor fotoestabilidad son los que contienen grupos sustituyentes de carácter electroaceptor, mientras que los compuestos con sustituyentes electrodonadores exhiben un menor valor de fotoestabilidad.

**Tabla 6.** Propiedades ópticas de los compuestos 1-5

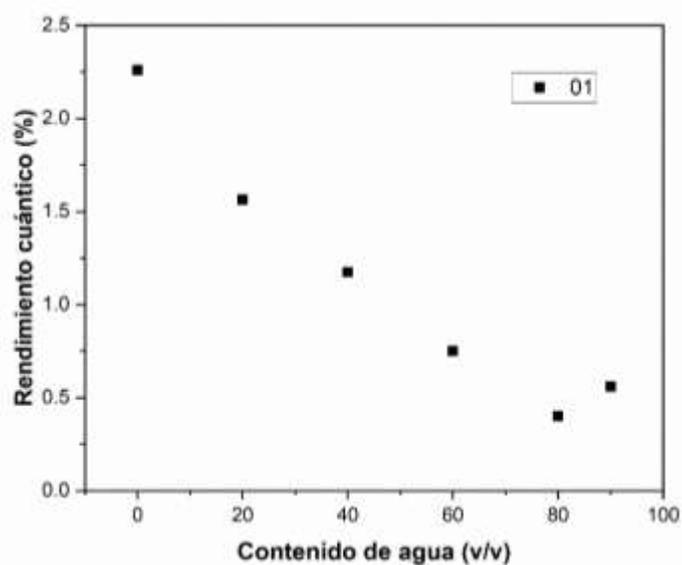
| Compuesto | $\lambda_{\text{abs max}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) | $\epsilon$ ( $\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) | $\text{FWHM}_{\text{abs/emis}}$<br>(nm) | $\phi_f$<br>(%) | $\Phi_{\text{pb}}$<br>( $\times 10^{14}$ ) |
|-----------|------------------------------------|-------------------------------|---|---|-----------------|--|
| 1         | 428                                | 526                           | 0.774   | 72 (428)                                | 2.67            | 1.58 $\leq$                                |
|           | 330                                | (418)                         | 1.927   | 49 (331)                                |                 |  |
| 2         | 430                                | 526                           | 0.471   | 61 (430)                                | 3.13            | 2.36                                       |
|           | 329                                | (420)                         | 1.204   | 43 (329)                                |                 |  |
| 3         | 429                                | 526                           | 0.496   | 67 (429)                                | 2.57            | 1.78                                       |
|           | 330                                | (419)                         | 1.210   | 44 (330)                                |                 |  |
| 4         | 430                                | 530                           | 0.371   | 63 (430)                                | 3.52            | 11.2                                       |
|           | 330                                | (420)                         | 0.949   | 44 (330)                                |                 |  |
| 5         | 429                                | 530                           | 0.424   | 69 (429)                                | 4.80            | 9.22                                       |
|           | 329                                | (419)                         | 1.052   | 46 (329)                                |                 |  |

### 6.3.3 Estudio de emisión inducida por agregación

El estudio de la emisión inducida por agregación da a lugar cuando una molécula fluorescente favorece la formación de partículas agregadas en solución, aumentando su emisión, esto con el fin de la aplicación final, los sensores moleculares fluorescentes, es deseable que los compuestos presenten este fenómeno. A manera de ejemplo en la **Figura 14**, se puede observar la presencia de una banda ancha de emisión centrada alrededor de 529 nm la cual se obtiene que su intensidad disminuye respecto al incremento en el contenido de agua, lo que significa a) las moléculas bajo estudio forman agregados que presenta una corta estabilidad, ya que durante un tiempo corto las partículas son dispersadas en el seno de la solución acuosa b) las moléculas no presenta la capacidad de agregarse en solución. En la **Figura 15** se muestra la relación entre el rendimiento cuántico y la cantidad de agua, se puede observar una tendencia decreciente en el rendimiento cuántico conforme aumenta la proporción de agua, esto es indicativo de que las moléculas bajo estudio no presentan la capacidad de agregarse, y por ende el fenómeno de emisión inducida por agregación. Cabe señalar que la baja linealidad en los parámetros ópticos corrobora la respuesta observada bajo las condiciones experimentales en la que se estudiaron los materiales.



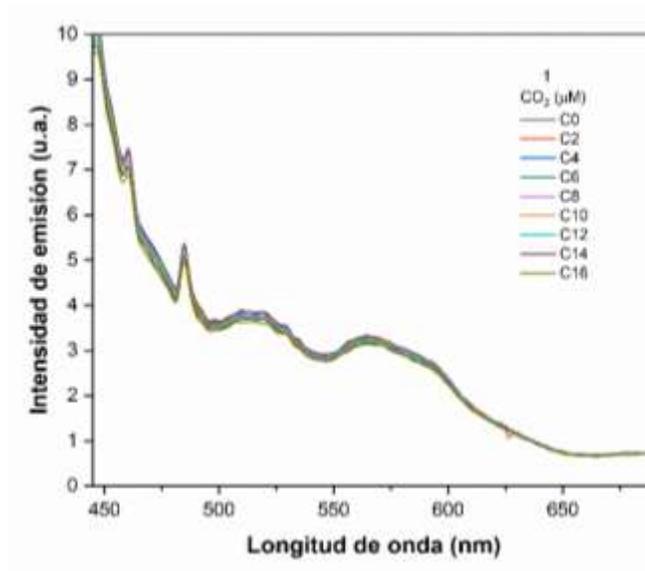
**Figura 14.** Espectro de emisión molecular del éster de organoboro **1** en mezclas binarias de THF: H<sub>2</sub>O a diferentes concentraciones.



**Figura 15.** Rendimiento cuántico vs contenido de agua (v/v) del compuesto de organoboro **1**

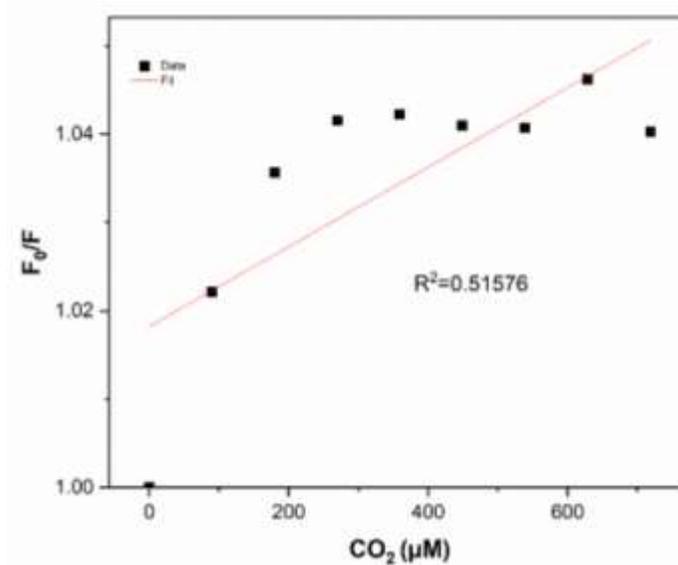
### 6.3.4 Propiedades de sensado molecular fluorescente

Con el propósito de estudiar la factibilidad de los nuevos ésteres de organoboro, y considerando que la molécula **1** es aquella presenta un rendimiento químico cuantitativo (90 %), un rendimiento cuántico, así como una mayor fotoestabilidad en comparación con sus análogos, se decidió evaluar sus propiedades de sensor molecular con utilidad frente a la determinación de CO<sub>2</sub> en medio acuoso, el cual es un parámetro crítico en el área de la acuicultura. En donde acidificación afecta el crecimiento de las especies marinas lo que impacta directamente en actividades comerciales como las pesca. Con este fin se evaluaron las propiedades de sensado del compuesto **1** en una mezcla de THF:H<sub>2</sub>O inyectando volúmenes crecientes de CO<sub>2</sub> como se observa en la **Figura 16**.



**Figura 16.** Prueba de sensado de CO<sub>2</sub> del compuesto **1**

El análisis estadístico de los datos generados a partir de la espectroscopia molecular de fluorescencia se presenta en la **Figura 17** en donde se puede observar que las pruebas de sensado molecular bajo las condiciones experimentales carece de una respuesta lineal entre las concentraciones de CO<sub>2</sub> vs intensidad de fluorescencia. Lo anterior sugiere que el compuesto no presenta la capacidad de sensar las moléculas de dióxido de carbono, lo cual concuerda con los experimentos de emisión inducida por agregación (anexos). De donde se destaca que, debido a la ausencia de la formación de agregados, las moléculas de CO<sub>2</sub> no tiene la capacidad de presentar interacciones intermoleculares del tipo apilamiento  $\pi \rightarrow \pi^*$  o  $n \rightarrow \pi^*$ , tal como hemos encontrado en trabajo previos desarrollados recientemente en el grupo de investigación.(52)



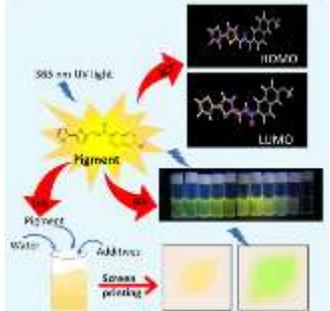
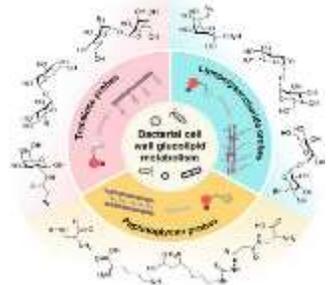
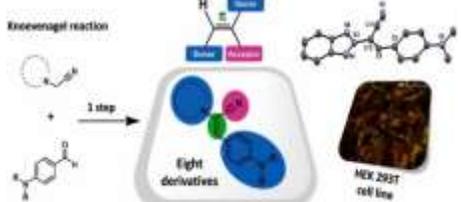
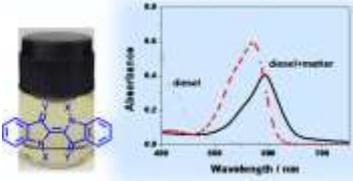
**Figura 17.** Sensado fluorescente de dióxido de carbono en medio acuoso usando el éster de organoboro 1

### **6.3.5 Aplicaciones emergentes de materiales luminiscentes.**

Evidentemente de los datos experimentales, se descarta la idea de que los materiales tenga la posibilidad de actuar como sensores moleculares de gases de efecto invernadero. Sin embargo, es importante señalar que las aplicaciones de los materiales luminiscente, tiene futuro prometedor, y considerando el hecho que las moléculas obtenidas en este proyecto a través de un método de síntesis sencillo de carácter sustentable con propiedades ópticas relevantes de interés tecnológico permiten vislumbrar un futuro prometedor. Con ese fin se realizó la búsqueda bibliográfica de las propiedades emergentes reportadas recientemente para materiales luminiscentes de diversa índole (**Tabla 7**).

Entre las propiedades emergentes reportadas en la literatura destacan aquellas en donde se exploran las propiedades ópticas tales como el rendimiento cuántico, así como la fotoestabilidad y considerando dichas propiedades determinadas en la serie de compuestos desarrolladas en este trabajo de investigación, da la pauta para realizar estudios futuros como tintas fluorescentes para la con utilidad en áreas como optoelectrónica o como agentes de contraste para la detección oportuna de microorganismo tales como las bacterias farmacorresistentes o en la extirpación de células cancerosas, información valiosa para el desarrollo de futuros proyectos así como la consolidación de los temas de investigación que aborda el grupo de investigación.

**Tabla 7.** Aplicaciones emergentes de sensores moleculares fluorescentes.

| Grupo de investigación                   | Utilidad                        | Compuesto   |
|--|---------------------------------|---|
| Jain <i>et al.</i> , 2023(53)            | Tintas de seguridad             |    |
| Huang <i>et al.</i> , 2022(54)           | Marcador molecular de bacterias |   |
| Huang <i>et al.</i> , 2021(55)           | Interruptores moleculares       |  |
| Hernández-Fernández <i>et al.</i> , (56) | Marcador Molecular de células   |   |
| Modsiri <i>et al.</i> , 2020 (57)        | Etiqueta molecular              |  |

## 7. CONCLUSIONES

La estrategia sintética utilizada en este proyecto de investigación permitió la obtención de cinco nuevos ésteres de organoboro de carácter electrodonador con rendimientos químicos cuantitativos en tan solo 30 minutos de reacción con una economía atómica superior al 90% y un bajo factor ambiental respecto a la generación de residuos del orden de 0.07 u.a. El valor de este último parámetro pone en evidencia la ventaja de las reacciones de condensación, ya que el único subproducto formado durante la reacción son tres moléculas de agua, las cuales podrían ser recuperadas para su posterior uso en procesos a nivel industrial.

Además, la estrategia de síntesis empleada evita el uso de catalizadores, así como procedimientos de purificación complejos y favorece la formación de un único producto de reacción, atributos que favorecen la obtención sustentable de los materiales y cumplen con los principales parámetros verdes descritos dentro la química sustentable.

El análisis por espectrometría de masas en tiempo real corroboró la obtención de los ésteres de organoboro, así como la formación de una especie dimérica, las cuales evidencia la formación de interacciones intramoleculares de apilamiento tipo  $\pi \cdots \pi$  entre los sistemas de anillos conjugados aromáticos presente en las estructuras resultantes. Además, el estudio comparativo de patrón isotópico teórico

concuerta completamente con patrón isotópico teórico, lo cual corrobora la formación exitosa de los productos esperados.

Por otra parte, el estudio molecular de fluorescencia revela que las moléculas presentan el fenómeno de la dualidad en la emisión cuando son fotoexcitadas a longitudes de onda de alta (320 nm) y baja (420 nm) energía, dicha dualidad es una propiedad prometedora de interés en áreas como la óptica de imagen en donde la detección oportuna de células interés clínico facilitan su detección oportuna por ejemplo de bacterias farmacorresistentes o células cancerosas.

En ese sentido, el estudio de las propiedades ópticas de los cinco nuevos materiales luminiscentes permitió la determinación de valores moderados de rendimiento cuántico en un rango de 2.57 a 4.80 % lo cual sugiere que la transferencia de carga entre el ligando y el átomo central de boro no es completamente eficiente por lo que parte de los fotones absorbidos se pierden en forma de calor como consecuencia de las colisiones intermoleculares. Es importante destacar que los hallazgos encontrados de rendimiento cuánticos, sumado a la fotoestabilidad calculada sugieren la utilidad de estos materiales en el área de óptica de imagen como pigmentos de contraste para la tinción de células, previo la ejecución de estudios de citotoxicidad.

Los estudios de fotoestabilidad en solución revelan que la inclusión de grupos voluminosos favorece la estabilidad al ser sometidos a periodos de fotoxidación

prolongados, destacando que los ésteres de organoboro con grupos aceptores de electrones presentan los mayor fotoestabilidad (1:  $1.58 \times 10^{14}$ ; 2:  $2.36 \times 10^{14}$ )

En los estudios de sensado molecular y bajo las condiciones experimentales los materiales no presentaron la capacidad de interaccionar con las moléculas de dióxido de carbono atribuido a que las moléculas no presentan la formación de agregados, los cuales son un requisito indispensable que favorecen las interacciones intermoleculares entre los átomos donadores presentes en los quelatos de organoboro con el dióxido de carbono. Cabe mencionar, que esto último se corrobora mediante los estudios de la emisión inducida por agregación de las moléculas de  $\text{CO}_2$  generadas in situ, en donde la presencia de dichos a diferentes volúmenes no incremento la intensidad de emisión en comparación con la muestra control.

Finalmente, es importante destacar que los atributos fotofísicas determinados a este conjunto de moléculas, la dualidad en la emisión así la facilidad y sustentabilidad en su obtención sugieren la posibilidad un futuro prometedor como agentes de contraste para la detección oportuna de células en áreas como la biomedicina, en donde son de interés para el desarrollo de herramientas de diagnóstico de enfermedades como el Cáncer o el Alzheimer a través de la señalización de organelos así como evidenciar cambios en las funciones metabólicas de las células.

**8. REFERENCIAS**

1. Zhao, D., Miller, D., Xian, X., Tsow, F., & Forzani, E. S. (2014). A novel real-time carbon dioxide analyzer for health and environmental applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *195*, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.110>
2. Beuermann, T., Egly, D., Georg, D., Klug, K. I., Storhas, W., & Methner, F. J. (2012). On-line carbon balance of yeast fermentations using miniaturized optical sensors. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *113*(3), 399–405. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2011.10.016>
3. Dai, Z., Viswanathan, H., Fessenden-Rahn, J., Middleton, R., Pan, F., Jia, W., Lee, S. Y., Mcpherson, B., Ampomah, W., & Grigg, R. (2014). Uncertainty quantification for CO<sub>2</sub> sequestration and enhanced oil Recovery. *Energy Procedia*, *63*, 7685–7693. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.802>
4. Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siriwong, C., Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., & Phanichphant, S. (2011). Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *160*(1), 580–591. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.032>
5. Pirzada, M., & Altintas, Z. (2020). Recent progress in optical sensors for biomedical diagnostics. *Micromachines*, *11*(4). <https://doi.org/10.3390/MI11040356>
6. Dey, D., & Goswami, T. (2011). Optical biosensors: A revolution towards quantum nanoscale electronics device fabrication. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, *2011*. <https://doi.org/10.1155/2011/348218>
7. Damborský, P., Švitel, J., & Katrlík, J. (2016). Optical biosensors. *Essays in Biochemistry*, *60*(1), 91–100. <https://doi.org/10.1042/EBC20150010>

8. Wang, H., Vagin, S. I., Rieger, B., & Meldrum, A. (2020). An Ultrasensitive Fluorescent Paper-Based CO<sub>2</sub> Sensor. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(18), 20507–20513. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03405>
9. Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2011). A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. *Journal of Chemical Education*, 88(6), 731–738. <https://doi.org/10.1021/ed100182h>
10. Xu, D., Jia, H., Niu, Y & Yin, S. (2022) Fluorine-boron compound-based fluorescent chemosensors for heavy metal ion detection. *Dyes and Pigments* <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110185>
11. Qi, Y., Cao, X., Zou, Y., & Yang, C. (2021). Multi-resonance organoboron-based fluorescent probe for ultra-sensitive, selective and reversible detection of fluoride ions. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(5), 1567–1571. <https://doi.org/10.1039/d0tc05496h>
12. Lugovik, K. I., Eltyshev, A. K., Suntsova, P. O., Smoluk, L. T., Belousova, A. V., Ulitko, M. V., Minin, A. S., Slepukhin, P. A., Benassi, E., & Belskaya, N. P. (2018). Fluorescent boron complexes based on new N,O-chelates as promising candidates for flow cytometry. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 16(28), 5150–5162. <https://doi.org/10.1039/c8ob00868j>
13. Coghi, P. S., Zhu, Y., Xie, H., Hosmane, N. S., & Zhang, Y. (2021). Organoboron compounds: Effective antibacterial and antiparasitic agents. *Molecules*, 26(11). <https://doi.org/10.3390/molecules26113309>
14. Maslah, H., Skarbek, C., Pethe, S., & Labruère, R. (2020). Anticancer boron-containing prodrugs responsive to oxidative stress from the tumor microenvironment. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 207. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112670>
15. Yan, W., Hong, C., Long, G., Yang, Y., Liu, Z., Bian, Z., Chen, Y., & Huang, C. (2014). Synthesis, crystal structures and photophysical properties of novel boron-containing derivatives of phenalene with bright solid-state luminescence. *Dyes and Pigments*, 106, 197–204.

<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.03.017>

16. Fang, G., Wang, H., Bian, Z., Sun, J., Liu, A., Fang, H., Liu, B., Yao, Q., & Wu, Z. (2018). Recent development of boronic acid-based fluorescent sensors. *RSC Advances*, 8(51), 29400–29427. <https://doi.org/10.1039/c8ra04503h>
17. Wu, Y., Peng, X., Guo, B., Fan, J., Zhang, Z., Wang, J., Cui, A., & Gao, Y. (2005). Boron dipyrromethene fluorophore based fluorescence sensor for the selective imaging of Zn(II) in living cells. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 3(8), 1387–1392. <https://doi.org/10.1039/b501795e>
18. Singh, S. K., & Singh, K. N. (2011). Eco-friendly and facile one-pot multicomponent synthesis of acridinediones in water under microwave. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 48(1), 69–73. <https://doi.org/10.1002/jhet.508>
19. He, C., Zhou, H., Yang, N., Niu, N., Hussain, E., Li, Y., & Yu, C. (2018). A turn-on fluorescent BOPHY probe for Cu<sup>2+</sup> ion detection. *New Journal of Chemistry*, 42(4), 2520–2525. <https://doi.org/10.1039/c7nj03911e>
20. Zheng, J., Huang, F., Li, Y., Ye, Q., Jia, J., Han, L., & Gao, J. (2015). A highly selective fluorescent indicator for copper based on a boron complex. *Journal of Chemical Research*, 39(1), 36–40. <https://doi.org/10.3184/174751914X14190791988509>
21. Ohtani, S., Gon, M., Tanaka, K., & Chujo, Y. (2017). A Flexible, Fused, Azomethine–Boron Complex: Thermochromic Luminescence and Thermosalient Behavior in Structural Transitions between Crystalline Polymorphs. *Chemistry - A European Journal*, 23(49), 11827–11833. <https://doi.org/10.1002/chem.201702309>
22. Zhang, B., Wang, S., Tan, J., & Zhang, X. (2018). Unique fluorescence of boronic acid derived salicylidenehydrazone complexes with two perpendicular ICT: Solvent effect on PET process. *Dyes and Pigments*, 155(February), 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.046>

23. Guieu, S., Esteves, C. I. C., Rocha, J., & Silva, A. M. S. (2020). Multicomponent synthesis of luminescent iminoboronates. *Molecules*, 25(24), 1–9. <https://doi.org/10.3390/molecules25246039>
24. Jarangdet, T., Pratumyot, K., Srikittiwanna, K., Dungchai, W., Mingvanish, W., Techakriengkrai, I., Sukwattanasinitt, M., & Niamnont, N. (2018). A fluorometric paper-based sensor array for the discrimination of volatile organic compounds (VOCs) with novel salicylidene derivatives. *Dyes and Pigments*, 159(April), 378–383. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.044>
25. Schutting, S., Jokic, T., Strobl, M., Borisov, S. M., Beer, D. De, & Klimant, I. (2015). carbon dioxide sensors based on highly photostable dihydroxy-aza-BODIPY dyes. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(21), 5474–5483. <https://doi.org/10.1039/c5tc00346f>
26. Lin, Y., Yin, J., Li, X., Pan, C., & Kuang, G. (2019). Luminescent BODIPY-based Porous Organic Polymer for CO<sub>2</sub> Adsorption. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 34(2), 440–445. <https://doi.org/10.1007/s11595-019-2071-5>
27. El Sayed, S. (2023). Chromo-fluorogenic chemosensors for sensing applications. *Fundamentals of Sensor Technology: Principles and Novel Designs*, 631–667. doi: 10.1016/B978-0-323-88431-0.00020-X
28. Pirzada, M., & Altintas, Z. (2023). Historical development of sensing technology. *Fundamentals of Sensor Technology: Principles and Novel Designs*, 3–16. doi: 10.1016/B978-0-323-88431-0.00006-5
29. Poplavko, Y., & Yakymenko, Y. (2020). Piezoelectricity. *Functional Dielectrics for Electronics*, 161–216. doi: 10.1016/B978-0-12-818835-4.00005-5
30. Adair, L. D., & New, E. J. (2023). Molecular fluorescent sensors for in vivo imaging. *Current Opinion in Biotechnology*, 83, 102973. doi: 10.1016/J.COPBIO.2023.102973

31. Adair, L. D., Yang, K., & New, E. J. (2022). An introduction to small molecule fluorescent sensors. *Molecular Fluorescent Sensors for Cellular Studies*, 1–35. doi: 10.1002/9781119749844.CH1
32. Casasanta, G., Falcini, F., & Garra, R. (2022). Beer–Lambert law in photochemistry: A new approach. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 432, 114086. doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2022.114086
33. Raval, J. B., Kailasa, S. K., & Mehta, V. N. (2023). An overview of optical, physical, biological, and catalytic properties of carbon dots. *Carbon Dots in Analytical Chemistry: Detection and Imaging*, 31–41. doi: 10.1016/B978-0-323-98350-1.00026-8
34. Buczyńska, J., Gajewska, A., Gorski, A., Golec, B., Nawara, K., Rybakiewicz, R., & Waluk, J. (2021). Synthesis and Photostability of Cyclooctatetraene-Substituted Free Base Porphyrins. *Chemistry*, 3(1), 104–115. <https://doi.org/10.3390/chemistry3010008>
35. Zhu, Q. (2019). In Situ Planar Optical Sensors for Sediment Diagenesis Study. *Encyclopedia of Ocean Sciences, Third Edition: Volume 1-5, 1–5*, 147–156. doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.09441-0
36. Zhang, Y., Guo, S., & Wei, C. (2023). Fluorescence Spectroscopy: Part I Principles. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 544–551. doi: 10.1016/B978-0-12-822974-3.00081-1
37. Shi, M., Zheng, X., Zhang, N., Guo, Y., Liu, M., & Yin, L. (2023). Overview of sixteen green analytical chemistry metrics for evaluation of the greenness of analytical methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 166, 117211. doi: 10.1016/J.TRAC.2023.117211
38. Shi, M., Zheng, X., Zhang, N., Guo, Y., Liu, M., & Yin, L. (2023). Overview of sixteen green analytical chemistry metrics for evaluation of the greenness of analytical methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 166, 117211. doi: 10.1016/J.TRAC.2023.117211

39. Hashim, N. M., Waras, M. N., Yahaya, N., Raoov, M., Kabir, A., & Mohamad Zain, N. N. (2024). Green metrics for analytical methodologies: Uncovering sustainable chromatography approaches for detecting emerging contaminants in food and environmental water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *172*, 117598. doi: 10.1016/J.TRAC.2024.117598
40. Imbert, E., & Ladu, L. (2023). Metrics for sustainable chemistry. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *43*, 100844. doi: 10.1016/J.COGSC.2023.100844
41. Harmon, S. M. (2023). Green Chemistry Makes Sense for Pollution Control. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *41*, 100790. doi: 10.1016/J.COGSC.2023.100790
42. Chou, T. C., Hu, Y. L., Xie, G. C., Jiang, J. C., Peng, L. Y., Tsai, H. C., Yao, C. T., Tsai, Y. J., Huang, T. Y., Hu, J. W., Chen, Y. C., Tsai, M. Y., Chen, Y. W., & Pan, P. S. (2024). The use of multicomponent reactions in the development of bis-boronic acids for the detection of  $\beta$ -sialic acid. *Organic & Biomolecular Chemistry*, *22*(8), 1639–1645. doi: 10.1039/D3OB01877F
43. Khan, S. A., Khan, S. B., Khan, L. U., Farooq, A., Akhtar, K., & Asiri, A. M. (2018). Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. *Handbook of Materials Characterization*, 317–344. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2\_9
44. Valenzuela, S. A., Howard, J. R., Park, H. M., Darbha, S., & Anslyn, E. V. (2022). <sup>11</sup>B NMR Spectroscopy: Structural Analysis of the Acidity and Reactivity of Phenyl Boronic Acid–Diol Condensations. *The Journal of Organic Chemistry*, *87*(22), 15071–15076. doi: 10.1021/ACS.JOC.2C01514
45. Khalid, K., Ishak, R., & Chowdhury, Z. Z. (2024). UV–Vis spectroscopy in non-destructive testing. *Non-Destructive Material Characterization Methods*, 391–416. doi: 10.1016/B978-0-323-91150-4.00021-5

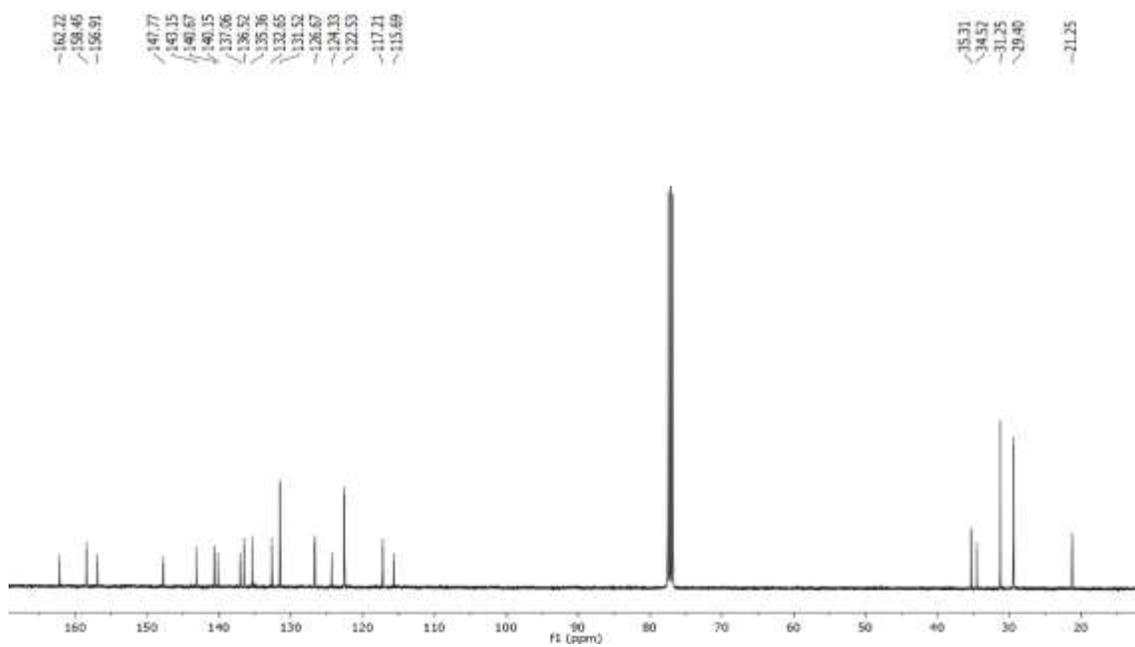
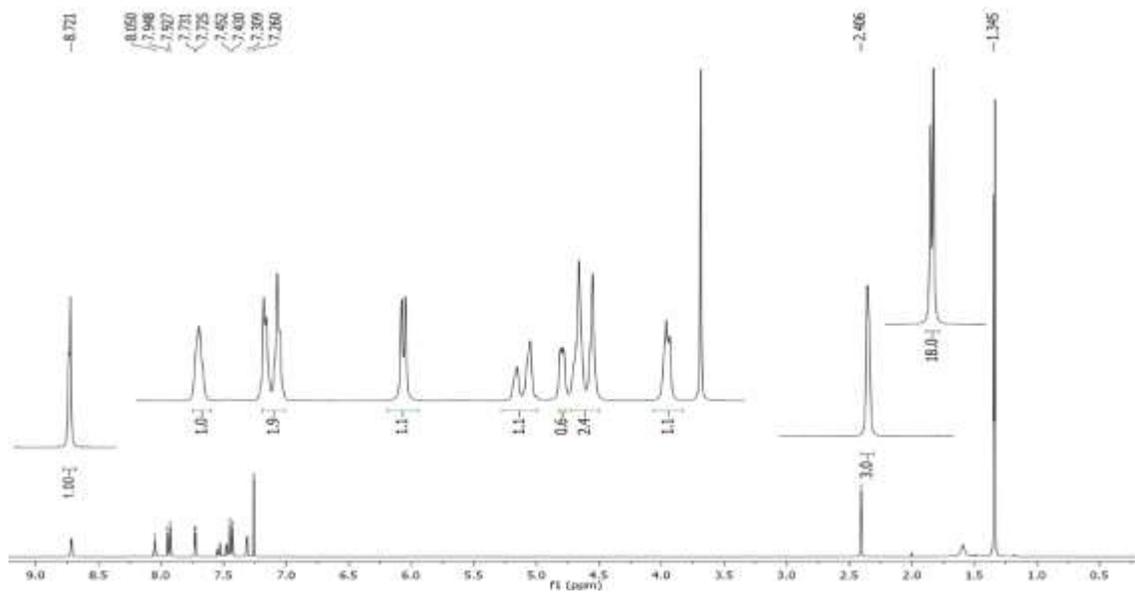
46. Koch, R., Sun, Y., Orthaber, A., Pierik, A. J., & Pammer, F. (2020). Turn-on fluorescence sensors based on dynamic intramolecular N→B-coordination. *Organic Chemistry Frontiers*, 7(12), 1437–1452. doi: 10.1039/D0QO00267D
47. Sisco, E., Staymates, M. E., & Forbes, T. P. (2020). Optimization of confined direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS). *Analyst*, 145(7), 2743–2750. doi: 10.1039/D0AN00031K
48. Rhys Williams, A. T., Winfield, S. A., & Miller, J. N. (1983). Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst*, 108(1290), 1067–1071. doi: 10.1039/AN9830801067
49. Cáceres-Castillo, D., Mirón-López, G., García-López, M. C., Chan-Navarro, R., Quijano-Quñones, R. F., Briceño-Vargas, F. M., Cauich-Kumul, R., Morales-Rojas, H., & Herrera-España, A. D. (2023). Boronate derivatives of damnacanthal: Synthesis, characterization, optical properties and theoretical calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1271, 134048. doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2022.134048
50. Shimo, S., Takahashi, K., & Iwasawa, N. (2019). 1,2-Dihydro-1-hydroxy-2,3,1-benzodiazaborine Bearing an Acridine Moiety as a Circular Dichroism Probe for Determination of Absolute Configuration of Mono-Alcohols. *Chemistry – A European Journal*, 25(15), 3790–3794. doi: 10.1002/CHEM.201900350
51. Nuraneeva, E. N., Guseva, G. B., Antina, E. V., & V'yugin, A. I. (2023). The influence of structural effects and the solvent properties on spectral, generation characteristics, photostability and lipophilicity of 1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY and its alkylated and iodinated derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 439, 114611. doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2023.114611

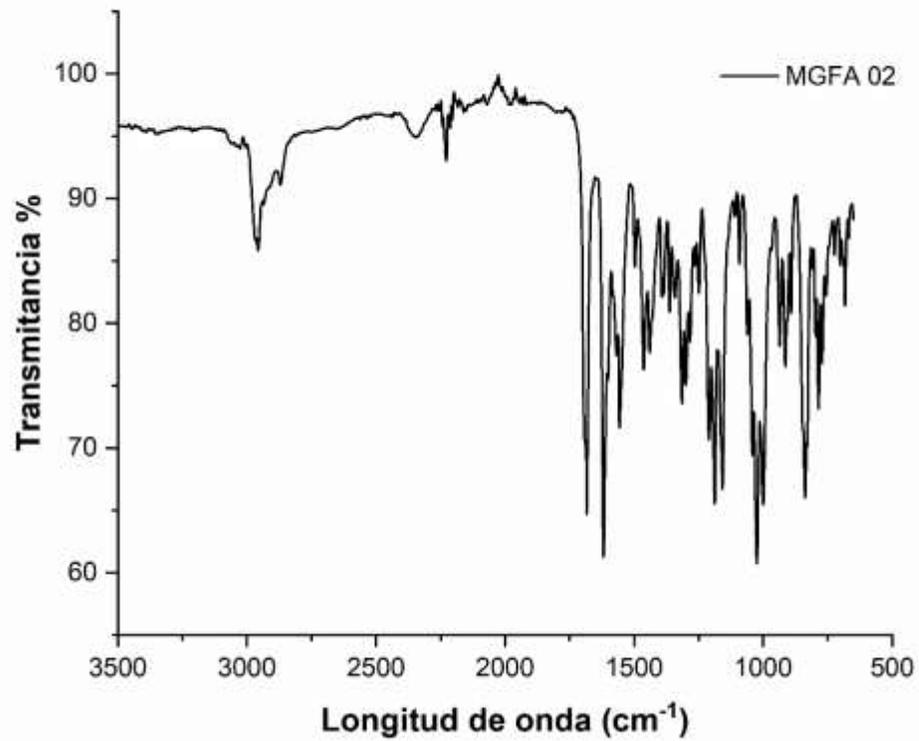
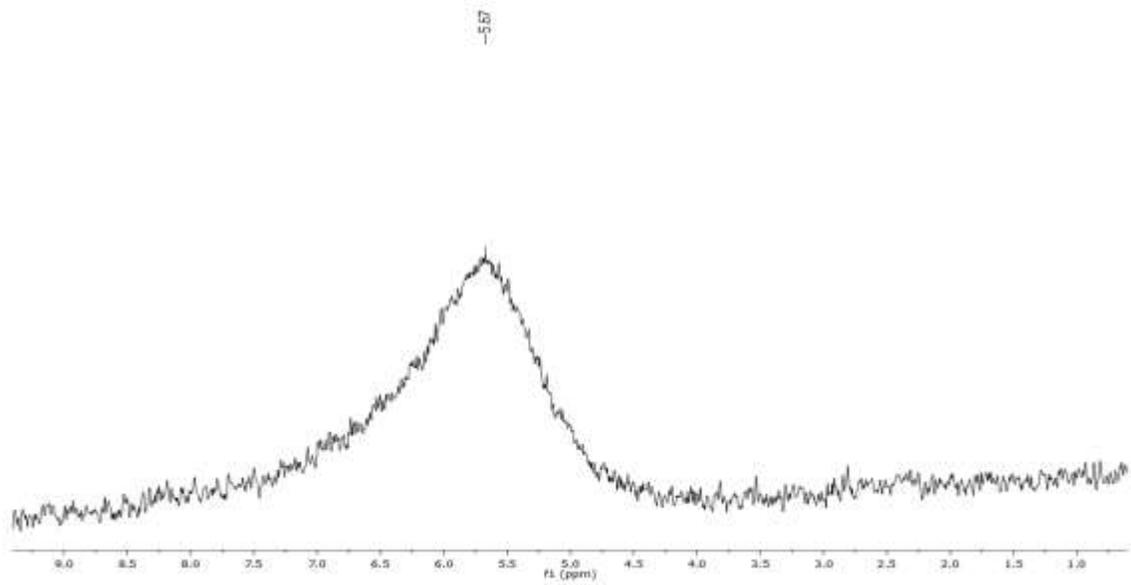
52. Flores-Tamez, C. H., Elizondo-Martínez, P., Jiménez-Barrera, R. M., Moggio, I., Arias, E., Sánchez-Anguiano, M. G., García-López, M. C., & Chan-Navarro, R. (2023). New non-conjugated luminescent glycol-terephthalate oligomers bearing aryl Schiff bases: Chemical functionalization, chemical-optical characterization, thermal behavior and fluorescent sensing properties. *Optical Materials*, *137*, 113516. doi: 10.1016/J.OPTMAT.2023.113516
53. Jain, R. K., Muthamma, K., Sunil, D., Kulkarni, S. D., Anand, P. J., & Dey, N. (2023). Bithiophene-naphthalene chalcone as a fluorescent pigment in eco-friendly security ink formulation. *Chemical Papers*, *77*(11), 6557–6566. doi: 10.1007/S11696-023-02958-2/FIGURES/5
54. Huang, Y., Ma, X., Gao, C., Xie, Y., Qiu, M., & Yin, J. (2023). Fluorescent probes for glucolipid metabolism of bacterial cell wall. *Green Chemical Engineering*, *4*(4), 417–426. doi: 10.1016/J.GCE.2022.08.004
55. Chen, B., & Xu, K. (2019). Single Molecule-Based Electronic Devices: A Review. *Https://Doi.Org/10.1142/S179329201930007X*, *14*(11). doi: 10.1142/S179329201930007X
56. Hernández-Fernández, E., Ortega-Villarreal, A. S., García-López, M. C., Chan-Navarro, R., Garrard, S., Valdivia-Berroeta, G. A., Smith, S. J., Christensen, K. A., & Michaelis, D. J. (2021). Synthesis and characterization of benzotriazolyl acrylonitrile analogs-based donor-acceptor molecules: Optical properties, in vitro cytotoxicity, and cellular imaging. *Dyes and Pigments*, *189*, 109251. doi: 10.1016/J.DYEPIG.2021.109251
57. Modsiri, S., Pongmaneerat, P., Tawil, S., Promarak, V., & Thamyongkit, P. (2020). Highly Soluble Indigo Derivatives as Practical Diesel Absorption Markers. *ACS Omega*, *5*(11), 6039–6044. doi: 10.1021/ACSOMEGA.9B04449

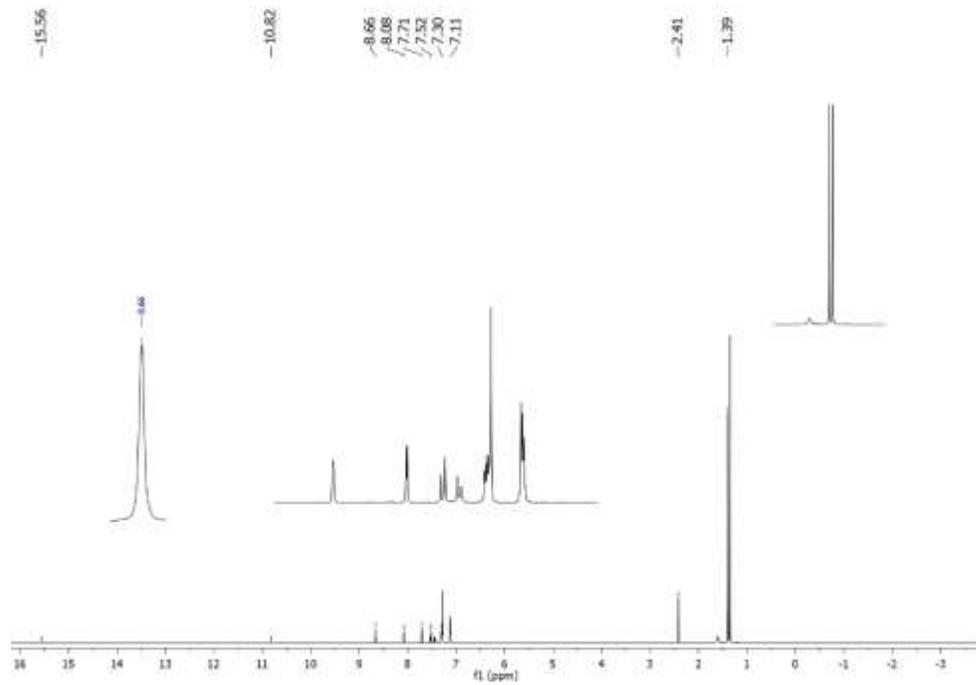
58. Peng, Q., & Shuai, Z. (2021). Molecular mechanism of aggregation-induced emission. *Aggregate*, 2(5), e91. <https://doi.org/10.1002/AGT2.91>

9. ANEXOS

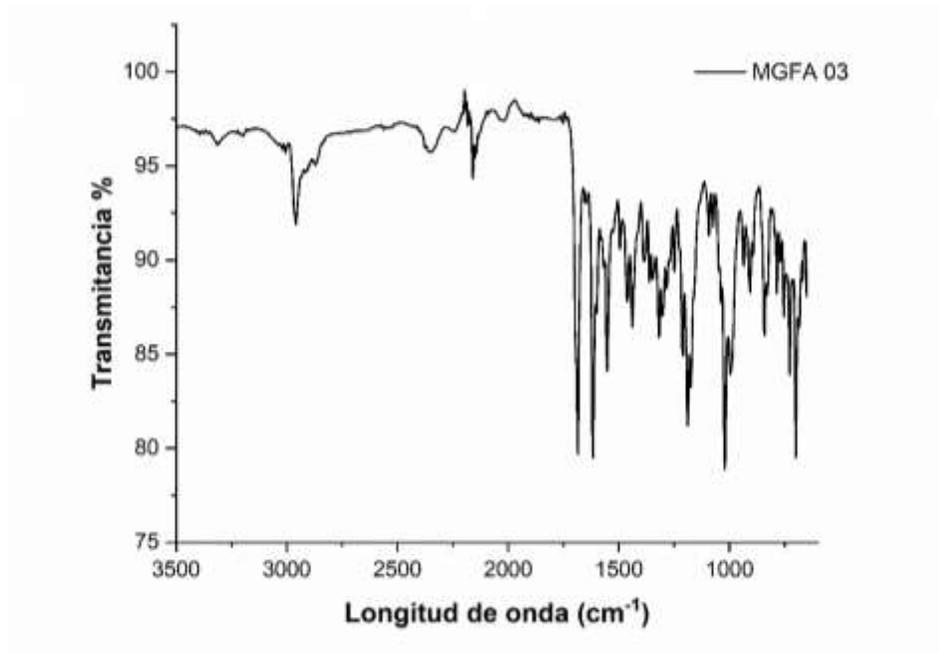
Compuesto 2 RMN



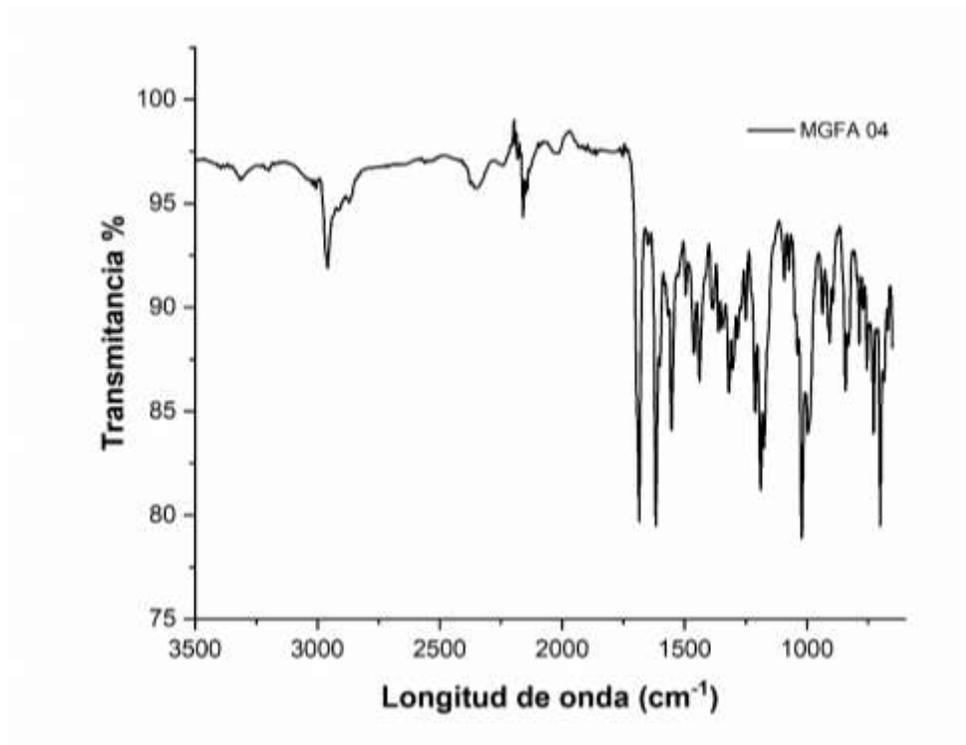




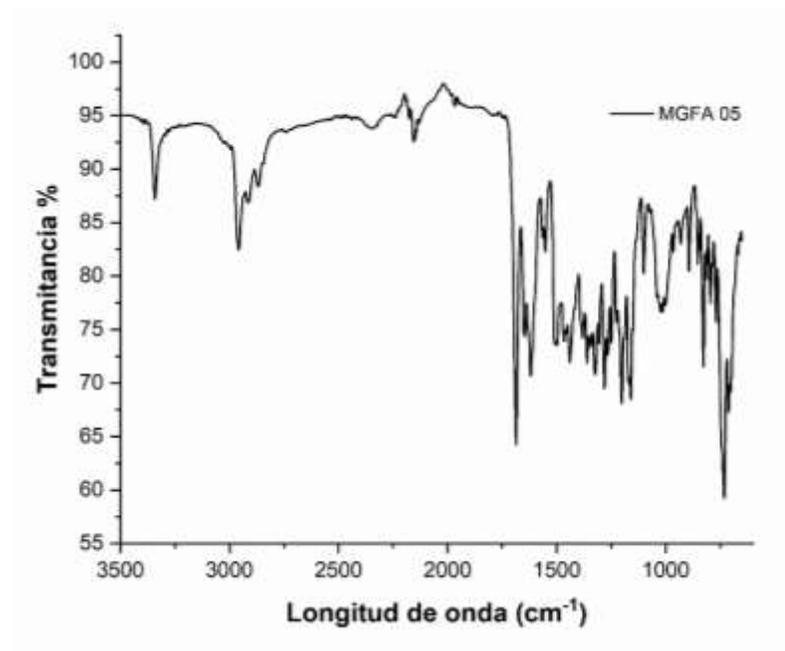
### Compuesto 3



**Compuesto 4**

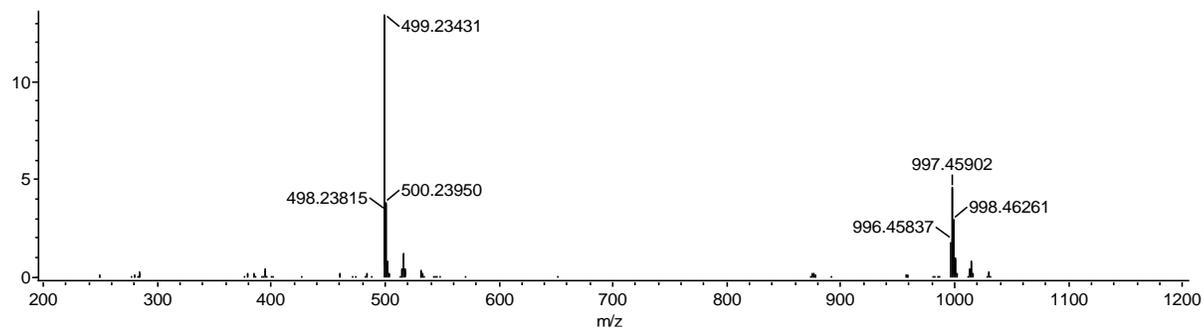


**Compuesto 5**

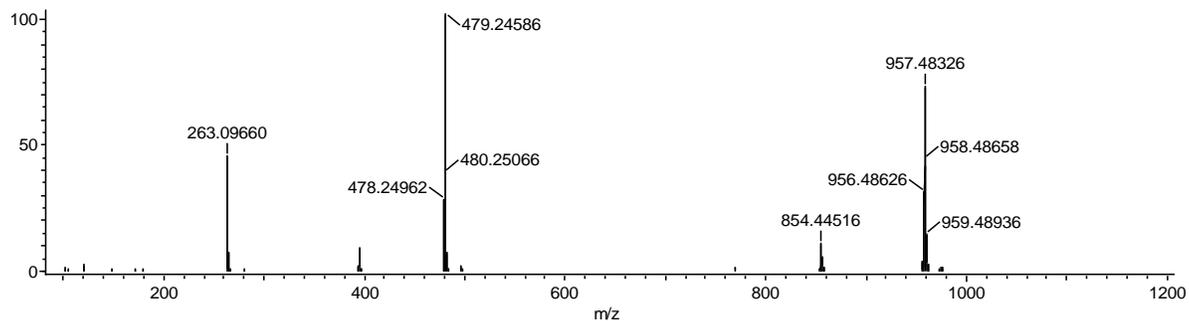


## DART-MS

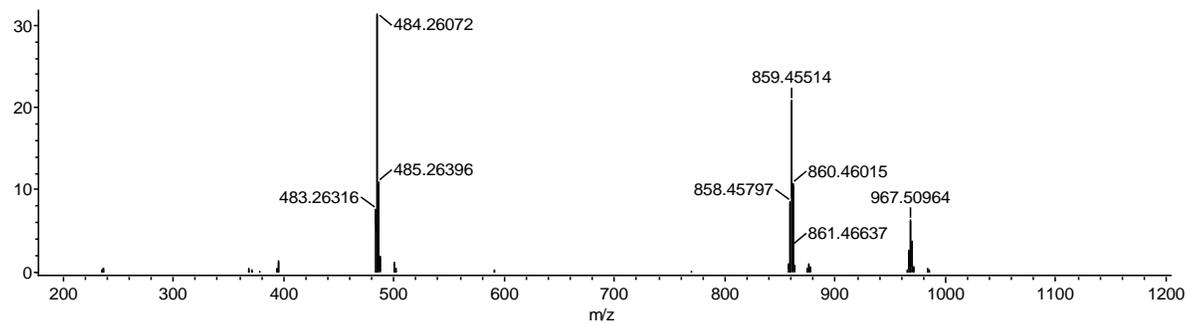
## Compuesto 1

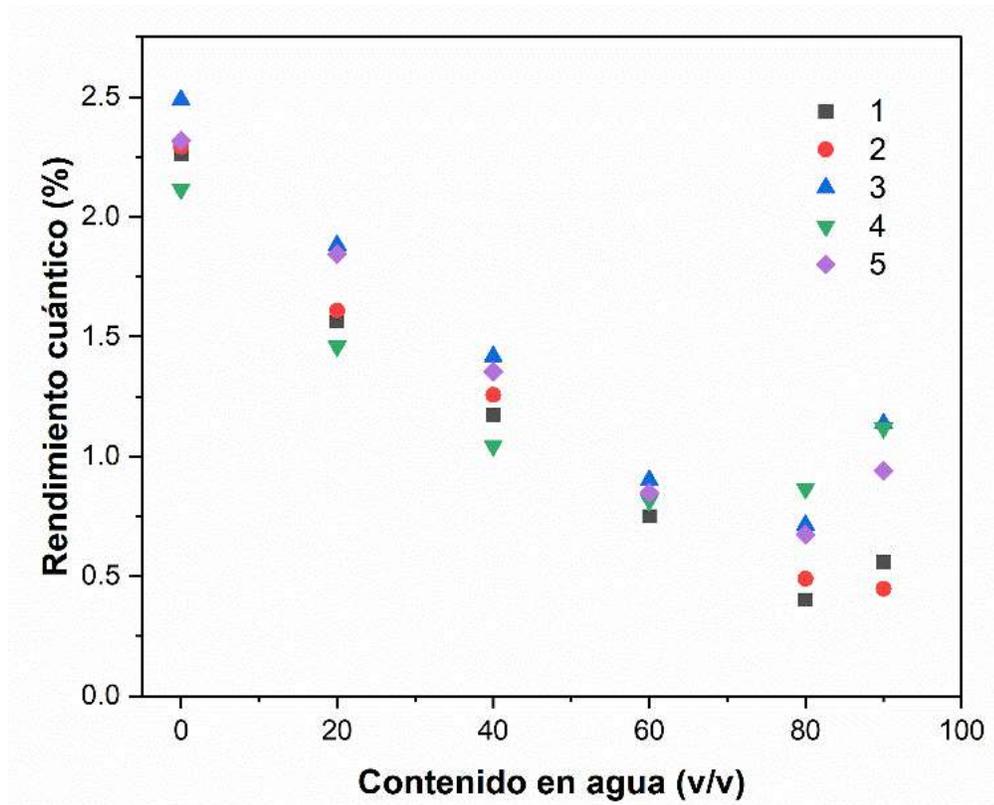
MS[1]:2.44..2.44; / ESI+ / EM7  
x10<sup>3</sup> Intensity (13446)

## Compuesto 2

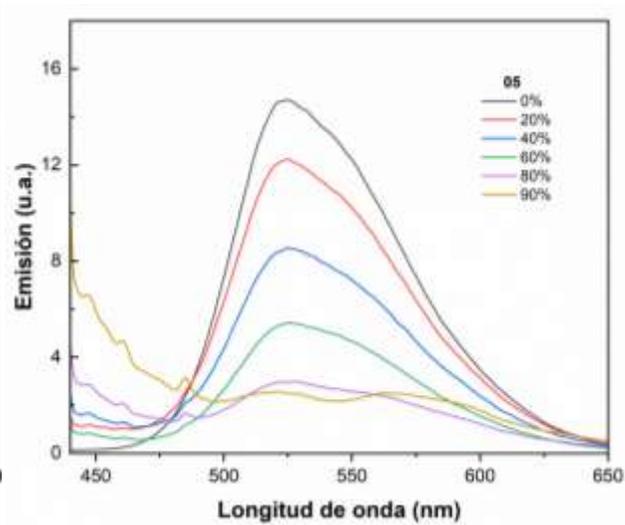
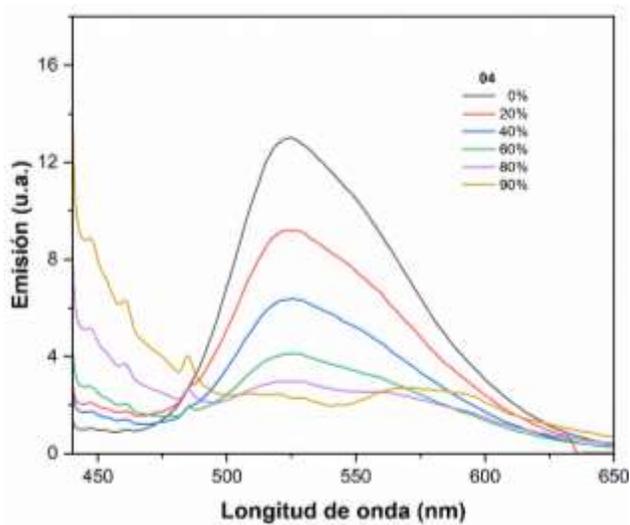
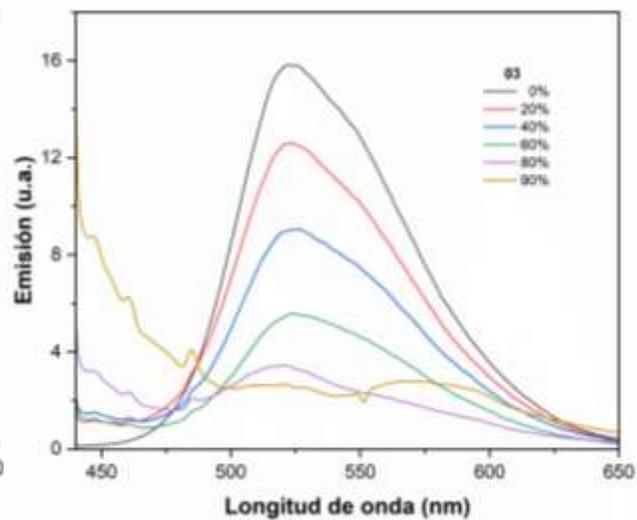
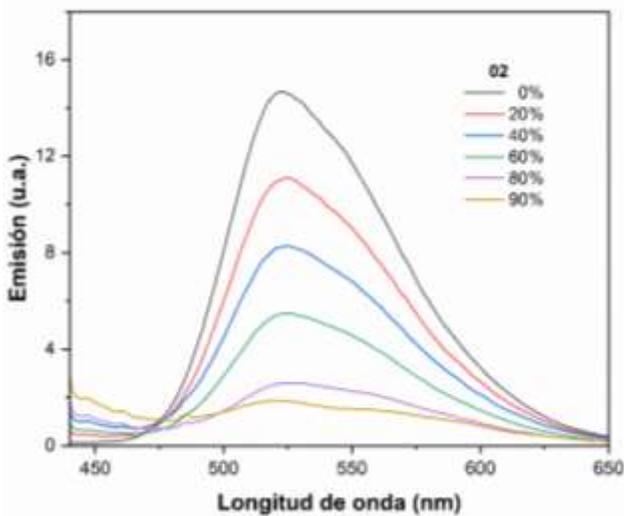
MS[1]:1.03..1.03; / ESI+ / EM8  
x10<sup>3</sup> Intensity (102330)

## Compuesto 4

MS[1]:0.83..0.83; / ESI+ / EM10  
x10<sup>3</sup> Intensity (31450)

**Relación del rendimiento cuántico vs agua de los compuestos 1-5**

Estudio de emisión inducida por agregación de los compuestos 2-5



Pruebas de sensado de los compuestos 2-5

