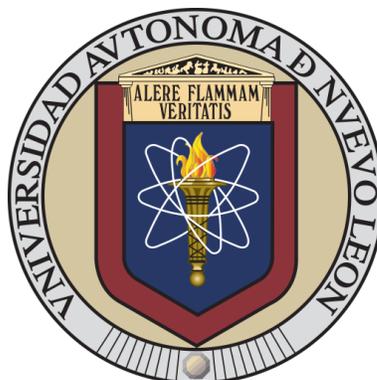


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DISEÑO Y SÍNTESIS DE ETIQUETAS MOLECULARES
DE BORO CON UTILIDAD EN LA AUTENTIFICACIÓN
DE UNA MUESTRA COMERCIAL DE DIÉSEL**

POR:
NEREIDA SARAHI CAMPOS MEDELLÍN

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

JUNIO 2025

**DISEÑO Y SÍNTESIS DE ETIQUETAS MOLECULARES
DE BORO CON UTILIDAD EN LA AUTENTIFICACIÓN
DE UNA MUESTRA COMERCIAL DE DIÉSEL**

Aprobación de la tesis

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro
Asesor

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Comité tutorial

Dr. Tomás Constantino Hernández García
Comité tutorial

Dra. Yolanda Peña Méndez
Comité tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

L.Q.I. Nereida Sarahi Campos Medellín

Fecha de Graduación: junio 2025

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Diseño y síntesis de etiquetas moleculares de boro con utilidad en la autenticación de una muestra comercial de diésel.

**CANDIDATA 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

En este estudio se describe el desarrollo de cuatro iminoboronatos inéditos, sintetizados en un único paso mediante autoensamblaje. La metodología empleada consistió en una reacción multicomponente de condensación tipo Schiff, completada en 30 minutos. Para su caracterización, se utilizaron técnicas analíticas avanzadas: espectroscopía de RMN (^1H , ^{13}C y ^{11}B), IR-ATR (infrarrojo con reflectancia total atenuada) y espectrometría de masas DART (DART-HRMS). Con el fin de analizar cómo influye la rigidez estructural de los anillos fusionados, se investigaron las características fotofísicas de los compuestos en disolución. Los ensayos se realizaron mediante espectroscopía UV/Vis y fluorescencia, revelando su posible aplicación como marcadores moleculares luminiscentes. Estas propiedades permitieron evaluar la potencial utilidad de los iminoboronatos como etiquetas moleculares fluorescentes. Además, se seleccionó el diésel como modelo de combustible para evaluar la aplicación de estos compuestos como etiquetas de seguridad, dado su frecuente involucramiento en casos de robo debido a su alta demanda en diversas actividades económicas.

Contribuciones y conclusiones

Este trabajo documenta la obtención de cuatro iminoboratos previamente no reportados, sintetizados mediante una reacción de condensación multicomponente en una sola etapa. La estructura molecular de los compuestos 1-4 se realizó empleando espectroscopía de RMN (^1H , ^{13}C y ^{11}B), donde se identificó la señal característica del boro en geometría tetraédrica. Adicionalmente, la configuración del compuesto **3** se verificó mediante difracción de rayos X. Los estudios fotofísicos en solución fueron evaluados en distintos solventes, lo cual reveló la ausencia de solvatochromismo en cada uno de los compuestos. Asimismo, el compuesto **2** exhibió mayor fotoestabilidad que sus derivados. También, el compuesto **2**, mostró una fluorescencia color amarilla fuerte y no peligrosa a 526 nm sin presentar ninguna interferencia dentro de las características fisicoquímicas del diésel, y siendo diferente de sus propiedades fotofísicas. Por lo tanto, al ser éste mismo quien presenta buena solubilidad, elevada fotoestabilidad y propiedades emisivas adecuadas, éste se convierte en una prometedora etiqueta molecular fluorescente para el marcaje de combustible.

Esta investigación se llevó a cabo en Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) específicamente en el Laboratorio de Química Industrial, adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). El trabajo fue dirigido por el Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro, quien supervisó todos los aspectos metodológicos y experimentales del proyecto.

DIVULGACIÓN DEL PROYECTO

Los resultados obtenidos en esta investigación permitieron realizar la redacción del artículo científico: "*A highly efficient one-pot three-component synthesis of novel organoboron markers for diesel fuel*". Asimismo, los hallazgos fueron presentados en el *32nd International Materials Research Congress* (Cancún, México, 18-23 de agosto de 2024), donde se expusieron los avances clave del estudio.

ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN

Entre febrero y abril de 2025, se llevó a cabo una movilidad académica en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (España). Esta estancia se desarrolló bajo la dirección de la Dra. Sandra Míguez Lago.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento al Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro, director de esta tesis, por su invaluable guía, dedicación y constante respaldo durante todo el proceso investigativo. Su profundo conocimiento y asesoría experta fueron pilares fundamentales para el éxito de este trabajo académico.

A mis padres y hermanas, por su amor, apoyo y motivación incondicional, por brindarme siempre su confianza para seguir adelante.

A Jonathan por siempre estar a mi lado apoyándome.

Reconozco también a la Facultad de Ciencias Químicas por facilitar medios indispensables para la ejecución de esta investigación, así como la SECIHTI por el apoyo financiero mediante la beca de estudios, que hizo factible mi formación en el programa de maestría.

Contenido

CAPÍTULO 1	10
1. Introducción	11
CAPÍTULO 2	14
2. Antecedentes	15
2.1 Análisis crítico	17
CAPÍTULO 3	19
3. Marco teórico	20
3.1 Diésel	20
3.1.1 Propiedades fisicoquímicas	20
3.2 Marcadores moleculares de diésel	21
3.2.1 Metodología de marcajes	21
3.2.2 Características de marcadores	21
CAPITULO 4	22
4. Hipótesis y objetivos	23
4.1 Hipótesis	23
4.2 Objetivo general	23
4.3 Objetivos específicos	23
CAPITULO 5	24
5. Materiales y métodos	25
5.1 Material y equipo	25
5.2 Propiedades fotofísicas	26
5.3 Procedimiento general de reacciones multicomponente a marcadores organoborónicos 1-4	26
5.3.1 (E)-10-metil-6-fenil-8H-dibenzo[d,h][1,3,7,2]dioxaborocin-8-ona (1) ...	27
5.3.2 (E)-2,4-di-terc-butil-6-fenil-8H-dibenzo[d,h][1,3,7,2]dioxaborocin-8-ona (2)	28
5.3.3(E)-3-metoxi-10-metil-6-fenil-8H-dibenzo[d,h][1,3,7,2]dioxaborocin-8-ona (3)	29
5.3.4 (E)-7-fenil-5H-benzo[h]nafto[2,1-d][1,3,7,2]dioxaborocin-5-ona (4)	30
5.4 Análisis de difracción de rayos X en monocristal	30
5.5 Caracterización fisicoquímica del diésel	31
5.6 Prueba de detección en diésel	31
5.7 Disposición de residuos	32
CAPITULO 6	33

6. Resultados y discusión.....	34
6.1 Síntesis.....	34
6.2 Caracterización estructural	36
6.2.1 Análisis vibracional.....	36
6.2.2 Resonancia Magnética Nuclear.....	36
6.2.3 Espectrometría de masas de alta resolución.....	43
6.2.4 Análisis de estructuras por difracción de rayos X de monocristal	45
6.3 Caracterización espectroscópica de propiedades ópticas.....	48
6.3.1 Absorción molecular	48
6.3.3 Fotoestabilidad	51
6.4 Aplicación.....	52
6.4.1 Prueba de etiquetado de diésel	52
CAPITULO 7	58
7. Conclusión	59
BIBLIOGRAFÍA	60
ANEXOS	63

Figura 1. Estructuras de los compuestos de índigo y Espectros de absorción de los compuestos medidos en tolueno y diésel a una concentración de 40 ppm	15
Figura 2 Comparación entre la metodología de detección tradicional y la metodología propuesta por Jantra et. al.	16
Figura 3. Esquema de síntesis de iminoboronatos y espectro de emisión presentado por Guieu et.al. en 2020.....	17
Figura 4. Esquema general para la síntesis de compuestos de organoboro 1-4.....	35
Figura 5. Espectro de RMN ¹ H de compuesto 1 en CDCl ₃ a 400.14 MHz	37
Figura 6. Espectro de RMN ¹³ C de compuesto 1 en CDCl ₃ a 400.14 MHz	38
Figura 7. Espectro RMN DEPT 135° de compuesto 1 en CDCl ₃ a 100.14 MHz.....	39
Figura 8. Espectro RMN HETCOR de compuesto 1.....	40
Figura 9. Espectro RMN 1H/1H, COSY de compuesto 1	41
Figura 10. Espectro RMN HMBC de compuesto 1 con énfasis en la región aromática.....	42
Figura 11. Espectro de RMN ¹¹ B de compuesto 1 en CDCl ₃ a 128 MHz	43
Figura 12. Espectro DART-MS de compuesto 1.....	44
Figura 13. Espectro de patrón isotópico DART-MS de compuesto 1.	44
Figura 14. Estructura molecular de rayos x del compuesto 3.....	45
Figura 15. Interacciones intermoleculares $\pi\cdots\pi$ para el compuesto 3.....	48
Figura 16. Espectro de absorción de compuestos 1-4 (izquierda) y Espectro de emisión de los compuestos 1-4 (derecha).....	49
Figura 17. Compuestos 1-4 en metanol bajo irradiación a 365 nm.	50
Figura 18. Espectro de absorción molecular de compuestos 1-4 a T ₀ - T ₁₂₀ . Compuesto 1: superior izquierda. Compuesto 2: superior derecha. Compuesto 3: inferior izquierda. Compuesto 4: inferior derecha.	52
Figura 19. Espectro de absorción (izquierda) y Espectro de emisión (derecha) de diésel.....	53
Figura 20. Espectro de fluorescencia (izquierda) y absorbancia (derecha) del compuesto 2 en diésel excitado a 310 nm.....	54
Figura 21. Fotografía de las soluciones correspondientes bajo luz natural e irradiación UV a 365 nm.	55
Figura 22. Detección por fluorescencia de gasóleo para el compuesto 2 como etiqueta.	56
Figura 23. Mecanismo propuesto para la prueba del marcador de diésel del compuesto 2 en moléculas diésel.....	57
Figura 24. Comparación de los espectros observados ATR-IR de la muestra de diésel y de la mezcla de diésel y etiqueta 2	57

CAPÍTULO 1

1. Introducción

El robo de combustible representa un desafío de magnitud creciente para México en los últimos años, con graves repercusiones económicas, ambientales y de seguridad. (1)

Esta situación se debe principalmente a los cárteles, quienes varían según la región del país. El robo de combustible se ha establecido como una fuente crucial de financiación para el crimen organizado. (2) Aunque los cárteles predominan en esta actividad, también existen bandas independientes que operan en distintas regiones del país, afectando el suministro y distribución de combustibles. (3)

Esta actividad ilícita se posiciona al paralelo del tráfico de armas, drogas y personas, y uno de los mayores desafíos es que el combustible robado puede ser fácilmente transportado e integrado en cadenas de suministro legales sin ser detectado. (4)

Se estima que el robo de combustible genera pérdidas millonarias, alcanzando aproximadamente 133 mil millones de dólares; sin embargo, es probable que las cifras reales podrían ser aún mayores debido a la corrupción y la falta de control en la fiscalización del sector energético. (5)

Además del impacto económico, el robo de combustible conlleva consecuencias ambientales significativas. Las perforaciones ilegales en ductos provocan fugas y derrames causando daños ecológicos multisistémicos. Esto resulta particularmente preocupante en áreas agrícolas, donde la exposición a hidrocarburos puede comprometer la calidad de los cultivos y la salud de las comunidades cercanas. (6)

Para combatir este problema, la Norma Oficial Mexicana NOM-CRE-2016 establece que solo pueden agregarse sustancias autorizadas a los productos petrolíferos, entre ellas los marcadores moleculares. Estos compuestos permiten la identificación de combustibles sin alterar sus propiedades fisicoquímicas. Existen dos estrategias principales para la marcación de combustibles: el uso de colorantes y la incorporación de marcadores moleculares. (7)

Actualmente existen dos enfoques principales que las autoridades han adoptado para tratar este problema que enfrenta el combustible y, en última instancia, erradicarlo. El primero consiste en el uso de colorantes para combustible, los cuales permiten otorgar a los

derivados del petróleo un color específico. Esto facilita la identificación y ayuda a prevenir el fraude. Entre los más utilizados se encuentran los colorantes azoicos, que ofrecen una variedad de opciones como el Solvent Orange 7 (8), Solvent Red (24-25) (9), Solvent Yellow 124 (10) y Solvent Blue 14 (11). Estos colorantes son efectivos, pero su costo y la complejidad de su síntesis pueden ser limitantes. Así como otros compuestos en los que se encuentran derivados del índigo (12), estructuras de porfirina (13) (14), flavonoides (15), benzotiadiazoles (16), quinizarina (17), cumarina (18), sistemas conjugados con naftaleno (19), fenolftaleno (20) (21), y nanopartículas de seleniuro de cadmio (puntos cuánticos) (22) (23).

Por otro lado, los marcadores moleculares fluorescentes representan una alternativa más discreta y efectiva. Se aplican en concentraciones extremadamente bajas (en el rango de partes por millón) y permiten detectar la presencia de combustible marcado mediante técnicas espectroscópicas. (24)

Las características clave de un marcador molecular fluorescente son fundamentales para su eficacia y utilidad. En primer lugar, estos marcadores son solubles en productos derivados del petróleo, lo que les permite integrarse de manera efectiva. Además, presentan una alta fluorescencia en áreas que son distintas a los componentes fluorescentes de dichos productos, lo que posibilita su uso en concentraciones reducidas sin perder visibilidad. Otro aspecto importante es su invisibilidad a simple vista, lo que significa que no alteran la apariencia del producto en el que se encuentran. Esta propiedad es particularmente debido a que no sería posible detectar que el diésel contiene el mismo marcador. Asimismo, la estabilidad en productos petrolíferos durante al menos tres meses garantiza que el marcador mantenga su efectividad durante la vida útil promedio de estos productos. Por último, las capacidades de síntesis escalables de estos marcadores permiten su producción en cantidades adecuadas para satisfacer la demanda industrial, posicionándolos como alternativa viable y eficaz en diversas aplicaciones en la industria petroquímica. (13)

Entre los compuestos más prometedores para esta aplicación se encuentran los ésteres organoborónicos fluorescentes, que destacan por su alta emisión luminosa, estabilidad térmica y facilidad de síntesis. (25) Estudios recientes han demostrado que estos compuestos pueden prepararse mediante reacciones multicomponente, siguiendo

principios de síntesis verde, lo que los hace más sustentables y viables para aplicaciones industriales. (26) Además, investigaciones previas han mostrado que estos derivados son altamente solubles en disolventes orgánicos (27) y presentan una notable fotoestabilidad (28) y estabilidad térmica (29). Este trabajo aborda el desarrollo sostenible de nuevos marcadores organoborónicos específicos para combustibles diésel. Se presenta la síntesis asistida por autoensamblaje de cuatro ésteres organoborónicos fluorescentes, utilizando tres estrategias estructurales: a) la incorporación de bases de Schiff sustituidas por grupos voluminosos, tales como el grupo *terbutilo* y el anillo de naftaleno; b) La introducción de sustituyentes de carácter dador en el sistema de la base de Schiff; y c) La generación de estructuras bicíclicas boradas con anillos hexagonales. Los compuestos 1-4 fueron sintetizados mediante una reacción de condensación estequiométrica por multicomponente, en condiciones que caen en los parámetros establecidos en los principios de la síntesis verde, y se analizaron utilizando técnicas espectroscópicas de RMN (^1H , ^{13}C , DEPT 135°, HETCOR, COSY y ^{11}B), espectroscopía vibracional, análisis espectrofotométricos y de luminiscencia, además de HRMS. Asimismo, se examinaron las características fotofísicas y de fotoestabilidad de estos compuestos, con atención particular a la influencia de los grupos voluminosos y los sustituyentes electrónicos. Los estudios mostraron cómo los sustituyentes afectan la fotoestabilidad y la respuesta óptica, lo cual fue posteriormente confirmado mediante un ensayo de aplicación como marcador de diésel dando paso así su uso como etiqueta molecular.

La implementación exitosa de estos marcadores moleculares dependerá de la coordinación entre autoridades energéticas y la industria petrolera, siguiendo protocolos estandarizados para el marcaje de combustibles. Esto mitigaría no solo pérdidas económicas sino también riesgos ambientales por derrames durante robos.

CAPÍTULO 2

2. Antecedentes

Respecto al desarrollo de etiquetas moleculares, en 2020 Sucheera et al. (12) reportaron que los derivados de azul de índigo (N-índigo y índigo N-monoacil-sustituído) mostrados en la figura 1, los cuales son prometedores marcadores colorimétricos para la autenticación de diésel. Ellos modificaron la estructura del azul de índigo mediante la formación de grupos imino y amido con cadenas alquílicas largas, lo que mejoró la solubilidad en diésel. Los autores demostraron que estos derivados muestran una absorción pronunciada en la región visible, donde el diésel no absorbía, lo que los hacía adecuados como etiquetas moleculares. También evaluaron la estabilidad, la detectabilidad y el efecto de estos marcadores sobre las propiedades físicas del diésel, y encontraron que eran compatibles con los estándares de calidad y seguridad. Los autores utilizaron varias técnicas para sintetizar y caracterizar los derivados del índigo, tales como: reacción de condensación, amidación, cromatografía en columna, análisis mediante espectroscopía de RMN (^1H y ^{13}C), determinación de masas moleculares por espectrometría de alta precisión con ionización por electrospray (HR-ESI-MS), espectrofotometría UV-visible y análisis físico siguiendo los protocolos por la ASTM.

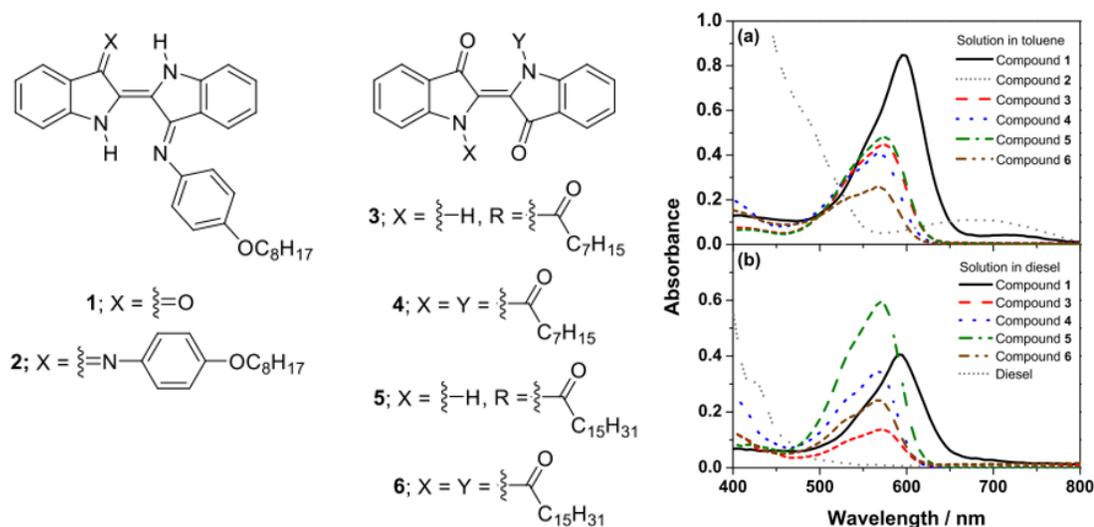


Figura 1. Estructuras de los compuestos de índigo y Espectros de absorción de los compuestos medidos en tolueno y diésel a una concentración de 40 ppm

En 2023, Jantra et. al. (30) presentó un método innovador y económico donde utiliza furfural en la gasolina, utilizando un sistema de papel colorimétrico combinado con la cámara de un teléfono inteligente, figura 2. El furfural, un compuesto derivado de la biomasa es seleccionado como marcador debido a su miscibilidad con hidrocarburos de combustible y compatibilidad con los motores de combustión actuales. A pesar de ser volátil, su baja presión de vapor mitiga el cambio de concentración durante el almacenamiento del combustible. El procedimiento implica el uso de papel de filtro recubierto con reveladores de color de amina, que reacciona con el furfural en fase de vapor, produciendo un cambio de color que puede cuantificarse utilizando la cámara de un teléfono inteligente y el software de procesamiento de imágenes. El color se desarrolla mediante la reacción de Stenhouse o por condensación de amina con furfural en presencia de un ácido adecuado.

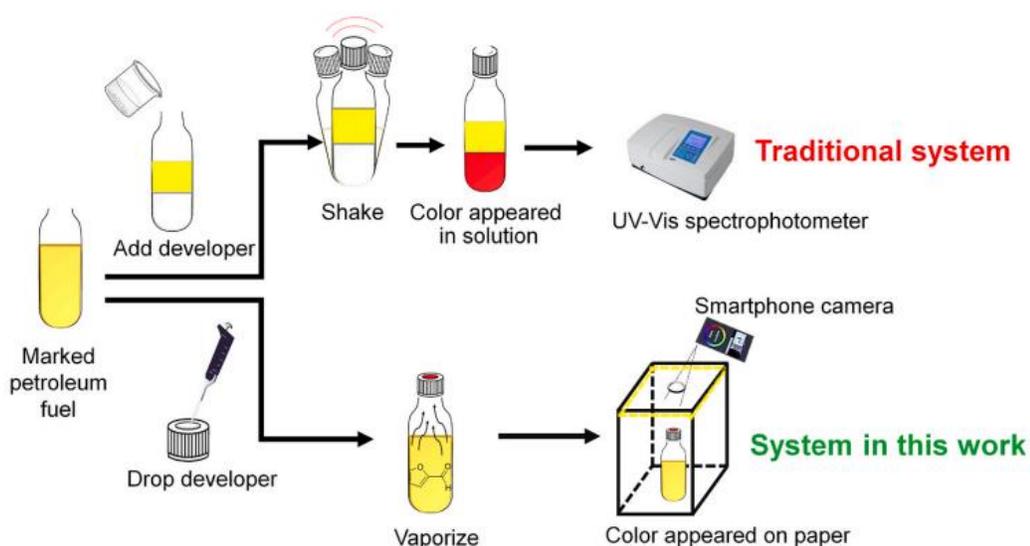


Figura 2 Comparación entre la metodología de detección tradicional y la metodología propuesta por Jantra et. al.

Ese mismo año, Sagdeev et al. (31) estudiaron la utilidad de los puntos cuánticos obtenidos a partir de seleniuro de cadmio para la detección de diésel. Los autores plantearon una alternativa de etiquetar muestras de diésel utilizando puntos cuánticos de diversos tamaños de partícula para la autenticación de las muestras bajo estudio. La presencia de los puntos cuánticos en el diésel se determinó mediante estudios de fluorescencia molecular sin la necesidad de separar o dializar las nanopartículas.

La ruta sintética empleada aquí —condensación en un paso de salicilaldehídos, ácido antranílico y ácido fenilborónico en metanol anhidro (65°C, 30 min)— optimiza el método descrito en (32), acortando la duración del proceso de 12 h a 30 min sin comprometer los rendimientos (92-99%, Tabla 2). Este proceso no requiere un catalizador y, por lo general, los productos deseados se obtienen durante el reflujo utilizando como solvente metanol, etanol, acetonitrilo, tetracloruro de carbono o agua. (33)

En 2020 Guieu et al. (32) reportaron la metodología de síntesis y resultados de un conjunto de derivados de iminoboronato (figura 3) a través de una reacción de multicomponente, a partir de ácido borónico, ácido antranílico y diferentes salicilaldehídos. Observando que los complejos resultaron poseer una moderada luminiscencia. Los complejos de boro se obtuvieron como sólidos coloreados con un rendimiento químico del 40 al 95% tras un periodo de reacción de 12 horas en condiciones de reflujo.

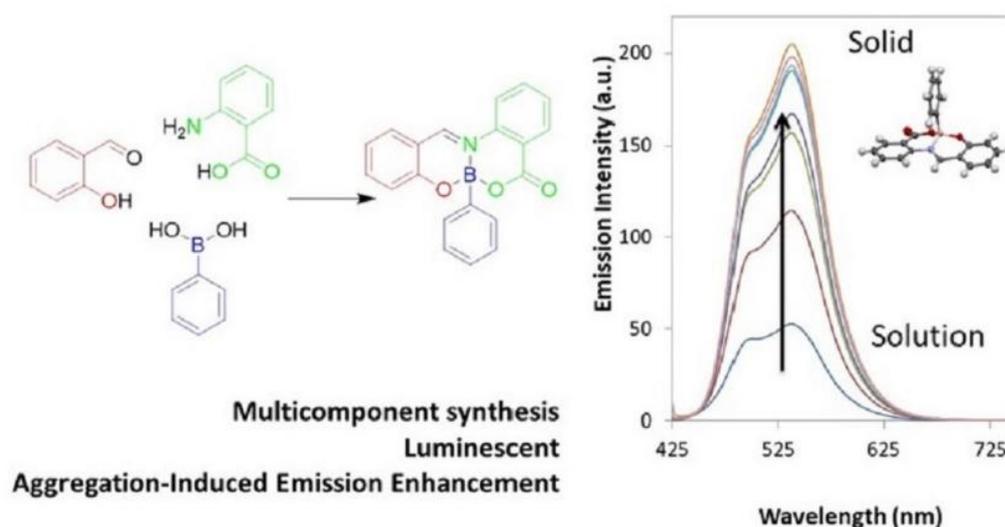


Figura 3. Esquema de síntesis de iminoboronatos y espectro de emisión presentado por Guieu et.al. en 2020

2.1 Análisis crítico

Se han reportado algunos ejemplos sobre técnicas para la identificación de muestras comerciales de diésel.

El área de la autenticación de los combustibles y en particular de muestras comerciales de diésel enfocado al aseguramiento de su procedencia no se ha explorado en su totalidad.

Los compuestos orgánicos que contienen boro y que presentan propiedades fluorescentes se mantienen como candidatos prometedores para el etiquetado molecular.

Métodos de síntesis seguros y amigables con el medio ambiente.

Estos compuestos pueden ser utilizados como etiquetas moleculares para la autenticación de diésel, ya que presentan una notable emisión en la región visible con una elevada fluorescencia.

CAPÍTULO 3

3. Marco teórico

3.1 Diésel

El diésel, conocido en el sector industrial como gasóleo, se obtiene de la fracción intermedia en la destilación del petróleo crudo, caracterizada por su rango de ebullición entre 200 y 380°C. (34) Su composición química incluye principalmente hidrocarburos de cadena lineal (parafinas), insaturados (olefinas) y estructuras cíclicas (aromáticos), cuya proporción varía según el origen del crudo y los procesos de refinamiento aplicados. Este hidrocarburo encuentra aplicación predominante en motores diésel de alta compresión, siendo fundamental para el transporte pesado (logística de mercancías y pasajeros) y maquinaria industrial. Adicionalmente, en el contexto mexicano, representa un insumo crítico para plantas generadoras de energía de la CFE (Comisión Federal de Electricidad) y complejos industriales con demandas térmicas elevadas. (35)

3.1.1 Propiedades fisicoquímicas

La composición y propiedades fisicoquímicas del diésel varía dependiendo del proceso en que es refinado y los aditivos que contiene. Sin embargo, de acuerdo con la norma ASTM D975, el diésel presenta propiedades características las cuales deben de cumplir con especificaciones directas entre ciertos rangos. Entre estas características se encuentra, la densidad, viscosidad y punto de inflamación. Según esta norma, la densidad oscila entre 0.820 y 0.860 g/cm³. (36) Con respecto a la viscosidad, ésta, específica que el intervalo aceptable es entre 1.9—4.1 mm²/s o bien, de 32 a 45 segundos Saybolt universales (ssu). (37) Por otro lado, el punto de inflamación suele situarse entre 52°C y 96°C según la norma ASTM D93, este rango representa el peligro potencial de combustión espontánea cuando existe presencia de focos de ignición en ambientes confinado. (38)

3.2 Marcadores moleculares de diésel

3.2.1 Metodología de marcajes

El proceso de marcaje sigue una metodología estructurada para garantizar la correcta dosificación, homogeneización y análisis de los compuestos marcadores sin alterar las propiedades del combustible.

En primer lugar, se prepara solución madre de los marcadores a concentración estándar de los compuestos en algún disolvente presente en el diésel. A partir de estas soluciones, se realizan diluciones en diésel para obtener concentraciones específicas que permitan evaluar la detectabilidad de la etiqueta. Para verificar posibles cambios, las soluciones marcadas se comparan con el diésel sin marcar. Estas muestras son analizadas mediante espectrofotometría UV-Vis, fluorescencia o técnicas cromatográficas, registrando los espectros de absorción característicos de los marcadores. A partir de estos datos, se establecen ecuaciones de calibración que permiten la cuantificación del marcador en diferentes condiciones.¹⁵

3.2.2 Características de marcadores

Un marcador fluorescente debe presentar características esenciales que lo hacen ideal para su uso como etiqueta molecular para diésel. En primer lugar, debe ser soluble en este, lo que asegura su integración sin dificultades. Además, su capacidad para emitir una fuerte fluorescencia en regiones distintas de los componentes ya fluorescentes del diésel es importante ya que permite su utilización en concentraciones muy bajas sin perder eficacia. Otra característica importante es que el marcador debe ser invisible a simple vista, lo que garantiza que no altere la apariencia del producto final. Su estabilidad es también fundamental; debe mantenerse estable durante al menos tres meses, que corresponde a la vida útil promedio de estos productos. Finalmente, la capacidad de ser sintetizado a gran escala es esencial para asegurar su disponibilidad y uso extensivo en la industria. (13)

CAPITULO 4

4. Hipótesis y objetivos

4.1 Hipótesis

Los compuestos moleculares fluorescentes de boro (III) sintetizados a partir de una reacción de tres componentes presentan una alta fotoestabilidad ($\Phi_{pb} \geq 2.5 \times 10^{-7}$) y estabilidad térmica ($\geq 200^\circ\text{C}$), lo cual permite su utilidad como etiqueta molecular.

4.2 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar materiales fluorescentes de boro para su uso como una etiqueta molecular.

4.3 Objetivos específicos

- Sintetizar cuatro nuevas etiquetas moleculares derivados de boro mediante reacciones de condensación bajo condiciones de síntesis verde.
- Caracterizar las etiquetas moleculares resultantes mediante, IR-ATR, caracterización de RMN (^1H , ^{13}C y ^{11}B), DART-EM, difracción de rayos X de monocristal y análisis termogravimétrico.
- Determinar las propiedades ópticas de los nuevos materiales y de la muestra comercial de diésel mediante espectroscopia Uv-Vis y fluorescencia.
- Determinar los principales parámetros fisicoquímicos (viscosidad, densidad, temperatura de ignición y humedad) de la muestra comercial de diésel siguiendo los protocolos establecidos en las normas de la Sociedad América de pruebas de materiales (ASTM).
- Evaluar la utilidad del material como etiqueta fluorescente frente a un producto comercial derivado del petróleo seleccionado, mediante espectroscopía molecular de fluorescencia.

CAPITULO 5

5. Materiales y métodos

5.1 Material y equipo

Los reactivos químicos empleados en esta investigación fueron adquiridos directamente de Sigma-Aldrich en su grado de pureza analítica, utilizándose sin procesos adicionales de purificación. Para la determinación de el punto de fusión de cada compuesto, se empleó un equipo Mel-Temp®, registrándose los valores observados sin aplicar correcciones posteriores.

El análisis estructural de los compuestos sintetizados requirió el empleo de diversas técnicas espectroscópicas. La caracterización vibracional se realizó mediante FT-IR utilizando un espectrofotómetro Bruker Tensor 27, con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) modelo Miracle™ de Pike Technologies con cristal de ZnSe. Los espectros obtenidos se presentan convencionalmente en números de onda (cm^{-1})

Los estudios de absorción ultravioleta-visible se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu modelo 2401PC, mientras que las mediciones de emisión fluorescente se evaluaron en un espectrómetro Perkin-Elmer LS-50B, expresándose los resultados en nanómetros. Para la determinación precisa de masas moleculares se empleó un sistema DART-HRMS compuesto por una fuente de ionización DART SI-140-GIST (Ion Sense Inc.) acoplada a un espectrómetro de masas Orbitrap Exactive™ (Thermo Fisher Scientific), operando en modo de ionización positiva. El sistema contaba con una interfaz Vapur Ion Max y se mantuvo bajo vacío mediante una bomba de membrana VACUUBRAND®. El instrumento DART-MS funcionó en modo positivo.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) incluyeron la obtención de espectros unidimensionales (^1H , ^{13}C y ^{11}B) y bidimensionales (COSY, HETCOR, HMBC) en un equipo Bruker Advance DPX 400 operando a 400 MHz. Se emplearon cloroformo deuterado (CDCl_3) y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) para la disolución de los compuestos, y como referencia interna utilizando tetrametilsilano (TMS) para ^1H y ^{13}C , y trifluoruro de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ para ^{11}B . Todos los desplazamientos químicos se han expresado en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento en Hertz (Hz).

5.2 Propiedades fotofísicas

En el desarrollo de los estudios fotofísicos, se seleccionaron cuidadosamente disolventes de alta pureza (cloroformo, acetonitrilo y metanol en grado espectroscópico), empleándose las soluciones inmediatamente después de su preparación para garantizar la reproducibilidad de los resultados. Las mediciones de absorción ultravioleta-visible se realizaron mediante un espectrofotómetro Varian Cary 100.

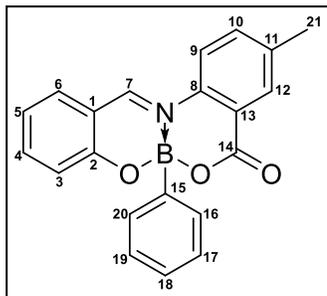
Para llevar a cabo la caracterización y la evaluación de las propiedades de emisión, se utilizó un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS-50B configurado de manera específica para cada compuesto. Los espectros de excitación fueron registrados fijando la longitud de onda de emisión en su máximo de fluorescencia correspondiente, mientras que el rendimiento cuántico de cada compuesto se determinó mediante el método comparativo. Este procedimiento implicó la excitación de las muestras a la longitud de onda 10 nm inferior de su máximo de absorción, utilizando como estándar de referencia sulfato de quinina 0.1 M, cuyo rendimiento cuántico ($\Phi_{IR} = 0.54$) está bien establecido a 310 nm. Para cada compuesto, se preparó y analizó en cuatro soluciones diluidas con absorbancia controlada (inferior a 0.1), reportándose finalmente el valor promedio de Φ_x como resultado representativo.

El análisis completo se complementó con el cálculo del desplazamiento de Stokes para cada sistema molecular, determinado como la diferencia numérica, expresada en nanómetros, entre las posiciones de los máximos de absorción y emisión observados experimentalmente. Esta serie de mediciones sistemáticas permitió establecer correlaciones precisas entre la estructura molecular y las propiedades ópticas de los compuestos estudiados.

5.3 Procedimiento general de reacciones multicomponente a marcadores organoborónicos 1-4

La síntesis de las cuatro etiquetas moleculares fluorescentes se llevó a cabo en un solo paso, utilizando condiciones de síntesis con relación estequiométrica de 1:1:1 equivalentes.

5.3.1 (E)-10-metil-6-fenil-8H-dibenzo[d,h][1,3,7,2]dioxazaborocin-8-ona (1)

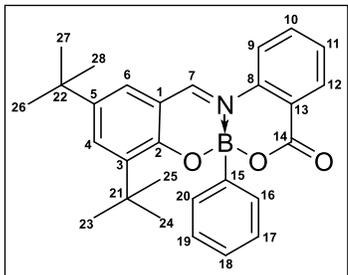


El compuesto 1 se sintetizó a partir de una mezcla homogénea de 2-hidroxibenzaldehído 23,93 μL (0,23 mmol), ácido 2-amino-5-metilbenzoico 34,66 mg (0,23 mmol) y ácido fenilborónico 27,96 mg (0,23 mmol) en metanol anhidro (1,5 mL) a reflujo a 65 °C durante 30 minutos. El progreso de la reacción se controló por cromatografía en capa fina (TLC)

cada 60 segundos. Tras enfriar a temperatura ambiente, el exceso de disolvente fue eliminado y el producto resultante se filtrado y lavado con hexano, obteniendo 72 mg (0,081 mmol, 92% de rendimiento químico) de 1 como precipitado sólido amarillo claro. p.f.: 268-270 °C; FT/IR $_{\text{vmax}}$ (cm^{-1}): 3047 (C-H $_{\text{Ar}}$), 1677 (C=O), 1619 (C=C $_{\text{Ar}}$), 1548 (CH=N), 1453, 1396, 1329, (CH $_2$) 1181 (B-O), 1015 (C-C $_{\text{CH}_3}$) 996 (B-N), 946 845, 761, 698; ^1H NMR (CDCl $_3$, 400.16 MHz), δ (ppm): 8.69 (s, 1H, H-7), 8.03 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H-12), 7.60 (td, J=1.6, 7.8 Hz, 1H, H-4), 7.50 (dd, J=2.4, 7.6 Hz, 2H, H-6/10), 7.42 (dd, J=2.0, 8.4, 1H, H-3), 7.25 (dd, J=2.0, 5.6 Hz, 2H, H-16/20), 7.11 (dd, J=1.6 Hz, 1H, H-18), 7.10 (m, 2H, H-17/19), 7.05 (d, J=8.04 Hz, 1H, H-9), 6.97 (td, J=1.6, 7.8 Hz, 1H, H-5), 2.39 (s, 3H, H-21); ^{13}C NMR { ^1H } (100.14 MHz, CDCl $_3$) δ (ppm): 161.94 (C-14), 160.21 (C-2), 157.29 (C-7), 140.60 (C-8), 140.40 (C-4), 135.05 (C-3), 132.63 (C-12), 132.63 (C-10), 130.65 (C-16/20), 128.02 (C-18), 127.70 (C-17/19), 124.80 (C-11), 120.40 (C-5), 120.33 (C-9), 117.39 (C-6), 116.20 (C-1), 21.28 (C-21); $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HETCOR correlación [$\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{C}}$]: 8.69/157.29 (H-7/C-7), 8.03/132.63 (H-12/C-12), 7.60/140.76 (H-4/C-4), 7.50/117.39 (H-6/C-6), 7.50/132.63 (H-10/C-10), 7.42/135.05 (H-3/C-3), 7.25/130.65 (H-16, H-20/C-16, C-20), 7.11/128.02 (H-18/C-18), 7.10/127.70 (H-17, H-19/C-17, C-19), 7.05/120.33 (H-9/C-9), 6.97/120.40 (H-5/C-5), 2.39/21.28 (H-21/C-21); COSY correlación: 7.50/6.97 (H-6/H-5), 7.50/7.05 (H-10/H-9), 7.60/6.97 (H-4/H-5), 7.11/7.25 (H-18/H-16, H-20), 7.10/7.25 (H-17, H-19/H-16, H-20), 7.10/7.11 (H-17, H-19/H-18); DEPT 135° correlación (ppm): 157.29 (CH para el grupo imino), 140.40, 135.05, 132.63, 130.65, 128.01, 127.69, 120.40, 120.33, 117.39 (CH por carbono sp 2), 21.28 (CH $_3$ por carbono sp 3) ^{11}B NMR (CDCl $_3$, 128 MHz) δ : 5.77 ppm; DART-HRMS calc. para [(C $_{21}$ H $_{16}$ BNO $_3$ + H) $^+$]: 342.1756; encontrada: 342.2093 u.m.a.;

$[(2^*C_{21}H_{16}BNO_3 + H)^+]$: 683.3432; encontrada: 683.4131 u.m.a.; $[(2^*C_{21}H_{16}BNO_3 - C_6H_5 + H)^+]$: 605.2314; encontrada: 605.3484 u.m.a.

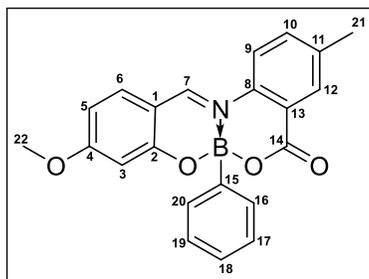
5.3.2 (E)-2,4-di-*tert*-butil-6-fenil-8H-dibenzo[d,h][1,3,7,2]dioxaborocin-8-ona (2)



El compuesto 2 se sintetizó utilizando el mismo procedimiento descrito para el compuesto 1. Se hicieron reaccionar 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldehído 28,00 mg (0,12 mmol), ácido 2-aminobenzoico 16,39 mg (0,12 mmol) y ácido fenilborónico 14,57 mg (0,12 mmol). El rendimiento de la reacción fue del 91 % (0,11 mmol, 47,78 mg) de 2

como precipitado sólido de color amarillo claro. p.f.: 270-272 °C; FT/IR_{νmax}(cm⁻¹): 2963 (C-H_{Ar}), 1682 (C=O), 1618 (C=C_{Ar}), 1553 (CH=N), 1464, 1328, 1300 (-CH₃) 1188 (B-O), 997 (B-N), 762, 695; ¹H NMR (CDCl₃, 400.16 MHz), δ (ppm): 8.70 (s, 1H, H-7), 8.23 (dt, J = 1.2, 2.4, 7.6 Hz, 1H, H-12), 7.71 (d, J=2.4 Hz, 1H, H-4), 7.62 (dd, J=1.2, 4.8, H-9, H-10), 7.44 (m, H-11), 7.29 (d, J=2.4, H-6), 7.29 (m, H-16, H-20), 7.10 (m, H-17, H-18, H-19), 1.37 (s, 9H, H-23, H-24, H-25), 1.33 (s, 9H, H-26, H-27, H-28); ¹³C NMR {¹H} (100.14 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162.41 (C-14), 158.60 (C-2), 157.63 (C-7), 142.51 (C-3), 140.06 (C-8), 139.86 (C-13), 136.16 (C-4), 134.25 (C-9), 132.18 (C-12), 130.78 (C-16, C-20), 129.41 (C-11), 127.69 (C-18), 127.46 (C-17, C-19), 126.57 (C-6), 124.90 (C-5), 117.41 (C-10), 115.83 (C-1), 35.29 (C-21), 34.44 (C-22), 31.25 (C-26, C-27, C-28), 29.43 (C-23, C-24, C-25); ¹H/¹³C HETCOR correlación [δ_H/δ_C]: 8.70/158.60 (H-7/C-7), 8.23/132.18 (H-12/C-12), 7.62/117.41 (H-10/C-10), 7.62/134.25 (H-9/C-9), 7.71/136.16 (H-4/C-4), 7.44/129.41 (H-11/C-11), 7.29/126.57 (H-6/C-6), 7.29/130.78 (H-16, H-20/C-16, C-20), 7.10/127.46 (H-17, H-18, H-19/C-17, C-18, C-19), 1.37/29.43 (H-23, H-24, H-25/C-23, C-24, C-25), 1.33/31.25 (H-26, H-27, H-28/ C-26, C-27, C-28); COSY correlación: 8.23/7.44 (H-12/H-11), 7.71/7.29 (H-4/H-6), 7.62/7.44 (H-10, H-9/H-11), 7.29/7.10 (H-16, H-20, H-17, H-18, H-19); DEPT 135° correlación (ppm): 158.60 (CH del grupo iminico), 136.16, 134.25, 132.18, 130.78, 129.41, 127.69, 127.46, 126.57, 117.41, (CH de carbono sp²), 29.43, 31.25 (CH₃ de carbono sp³); ¹¹B NMR (CDCl₃, 128 MHz) δ: 5.95 ppm; DART-HRMS calc. for [(C₂₈H₃₀BNO₃ + H)⁺]: 440.3616; encontrada: 440.2334 u.m.a.; [(2^{*}C₂₈H₃₀BNO₃ + H)⁺]: 879.7153; encontrada: 879.4418; u.m.a.; [(2^{*}C₂₈H₃₀BNO₃ - C₆H₅ + H)⁺]: 801.6030; encontrada: 801.4919.

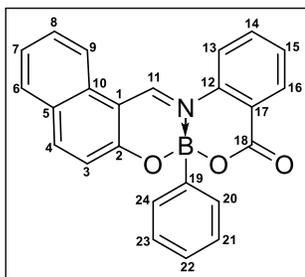
5.3.3(E)-3-metoxi-10-metil-6-fenil-8H-dibenzo[d,h][1,3,7,2]dioxazaborocin-8-ona (3)



Se sintetizó utilizando el mismo procedimiento del compuesto 1 para el compuesto 3. A partir de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído 28,00 mg (0,18 mmol), ácido 2-amino-5-metilbenzoico 27,82 mg (0,18 mmol) y ácido fenilborónico 22,44 mg (0,18 mmol). El rendimiento de la reacción fue del 91 % (0,16 mmol, 62,16 mg) de 3 como

precipitado sólido de color amarillo claro. p.f.: 264-266 °C; FT/IR_{max}(cm⁻¹): 3024 (C-H_{Ar}), 1679 (C=O), 1615 (C=C_{Ar}), 1598 (CH=N), 1533, 1506 (overtone), 1447, 1370, 1319, 1266, 1212, 1184 (B-O), 1125 (C-H) 1011 (B-N), 940, 865, 834, 788, 747, 699; ¹H NMR (CDCl₃, 400.16 MHz), δ (ppm): 8.69 (s, 1H, H-7), 8.05 (s, 1H, H-12), 7.60 (td, J=2.0, 7.2 Hz, 1H, H-5), 7.49 (d, J=8 Hz, 2H, H-6/H-10), 7.45 (dd, J=2.0, 8.4 Hz, 1H, H-3), 7.18 (d, J=8.4 Hz, 2H, H-16/H-20), 7.06 (d, J=8.4 Hz, 1H, H-18), 6.97 (t, J=7.6 Hz, 1H, H-9), 6.69 (d, J=8.4 Hz, 2H, H-19/H-17), 3.67 (s, 3H, H-21), 2.40 (s, 3H, H-22); ¹³C NMR {¹H} (100.14 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162.13 (C-14), 160.46 (C-2), 156.50 (C-7), 147.74 (C-4), 140.45 (C-8), 139.95 (C-13), 137.57 (C-5), 134.82 (C-3), 132.61 (C-12), 132.42 (C-6), 131.45 (C-16/C-20), 124.90 (C-11), 120.45 (C-18), 120.05 (C-9), 117.34 (C-10), 116.30 (C-1), 110.92 (C-17/C-19), 44.16 (C-21), 21.27 (C-22); ¹H/¹³C HETCOR correlation [dH/dc]: 8.65/156.5 (H-7/C-7), 8.05/132.61 (H-12/C-12), 7.60/147.74 (H-5/C-5), 7.49/132.42 (H-6/C-6), 7.49/117.34 (H-10/C-10), 7.45/137.57 (H-3/C-3), 7.18/131.45 (H-16,H-20/C-16,C-20), 7.06/120.45 (H-18/C-18), 6.97/120.05 (H-9/C-9), 6.69/110.92 (H-17,H-19/C-17,C-19), 3.67/44.16 (H-21/C-21), 2.40/21.27 (H-22/C-22); DEPT 135° correlation (ppm): 156.50 (CH de grupo iminico), 132.61, 147.74, 132.42, 117.34, 137.57, 131.45, 120.45, 120.05, 110.92 (CH sp² de carbono), 44.16, 21.27(CH₃ sp³ de carbono); ¹¹B NMR (CDCl₃, 128 MHz) δ: 5.95 ppm; DART-HRMS calc. for [(C₂₂H₁₈BNO₄ + H)⁺]: 372.2016; Encontrada: 372.2282 u.m.a.; [(2*C₂₂H₁₈BNO₄ + H)⁺]: 743.3952; Encontrada: 743.4561; u.m.a.; [(2*C₂₂H₁₈BNO₄-C₆H₅-OMe + H)⁺]: 635.2538; Encontrada: 635.3688 u.m.a.

5.3.4 (E)-7-fenil-5H-benzo[h]nafto[2,1-d][1,3,7,2]dioxazaborocin-5-ona (4)



El compuesto 4 se sintetizó utilizando el mismo procedimiento que los compuestos anteriores. Usando una mezcla de 2-hidroxi-1-naftaldehído 28,00 mg (0,16 mmol), ácido 2-aminobenzoico 22,30 mg (0,16 mmol) y ácido fenilborónico 19,83 mg (0,16 mmol). El rendimiento de la reacción fue del 99 % (0,18 mmol, 60,73 mg) de 4 como precipitado sólido de color amarillo claro. p.m: 298-300 °C; FT/IR_{vmax}(cm⁻¹): 3047 (C-H_{Ar}), 1688 (C=O), 1597 (C=C_{Ar}), 1541 (CH=N), 1455, 1390, 1329, 1200 (B-O), 1026, 950 (B-N), 828, 758; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400.16 MHz), δ (ppm): 9.96 (s, 1H, H-11), 8.69 (d, J = 8 Hz, 1H, H-16), 8.51 (d, J = 8 Hz, 1H, H-15), 8.30 (d, J = 12 Hz, 1H, H-4), 8.05 (dd, J = 1.6, 8 Hz, 1H, H-9), 7.96 (d, J=8, 1H, H-6), 7.85 (td, J = 1.6, 7.2 Hz, 1H, H-14), 7.75 (td, J = 1.2, 7.2 Hz, 1H, H-13), 7.54 (q, J = 7.6, 8, 7.2, 7.6 Hz, 2H, H-8, H-7), 7.27 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H-3), 7.22 (m, 2H, H-24, H-20), 7.09 (m, 3H, H-21, H-22, H-23), ¹³C NMR {¹H} (100, DMSO-d₆) δ (ppm): 161.20 (C-18), 161.10 (C-2), 156.54 (C-11), 142.00 (C-4), 140.20 (C-12), 134.47 (C-14), 131.82 (C-17), 130.41 (C-9), 130.18 (C-20, C-24), 129.35 (C-13, C-6), 128.87 (C-8), 127.64 (C-10), 127.59 (C-21, C-23), 127.43 (C-22), 125.06 (C-7), 123.24 (C-5), 121.63 (C-16), 120.38 (C-15), 120.00 (C-3), 109.10 (C-1); COSY correlación: 8.51/7.85 (H-15/H-14), 8.05/7.54 (H-9/H-7-8), 7.96/7.54 (H-10, H-6/H-7, H-8), 8.30/7.27 (H-4, H-3), 7.22/7.09 (H-24, H-23/H-21, H-22, H-23); DEPT 135° correlation (ppm): 156.54 (CH grupo iminico); ¹¹B NMR (CDCl₃, 128 MHz) δ: 5.31 ppm.

5.4 Análisis de difracción de rayos X en monocristal

La determinación estructural se realizó mediante DRX utilizando un difractómetro Bruker APEX II con detector CCD, manteniendo las muestras a una temperatura constante de 100 K; ara la generación de los rayos X se empleó una fuente microfocus Incoatec ImuS con radiación Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), la cual se monocromatizó mediante un sistema óptico Helios para garantizar la pureza del haz incidente. (39). Los cristales seleccionados para el análisis se protegieron con una película de aceite de hidrocarburo antes de ser montados cuidadosamente en loops de nylon y se montaron en la corriente fría de nitrógeno del difractómetro. El procesamiento de los datos de difracción incluyó la solución de la

estructura mediante métodos directos implementados en SHELXT, seguido de un refinamiento exhaustivo por mínimos cuadrados completos sobre F^2 utilizando la interfaz gráfica ShelXle. (40) (41) Durante el refinamiento estructural, los hidrógenos unidos a carbono se ubicaron en posiciones calculadas geométricamente, mientras que aquellos involucrados en interacciones intermoleculares relevantes se refinaron con restricciones DFIX apropiadas. Los parámetros de desplazamiento atómico para todos los átomos de hidrógeno se vincularon a sus respectivos átomos parentales mediante relaciones de distancia optimizadas.

5.5 Caracterización fisicoquímica del diésel

La muestra de diésel fue adquirida a un proveedor local de combustible y las características fisicoquímicas se determinaron de acuerdo con los métodos de ensayo estándar asignados por la ATSM. Estos parámetros se describen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la muestra de diésel

Caracterización de diésel bajo estudio	
Propiedad	Valor
Densidad a 20 °C (g mL ⁻¹)	0.814
Acidez (mg KOH g)	0.298
Viscosidad (ssu)	34.32
Color	Verde claro
Temperatura de ignición (°C)	68
Humedad (%)	0.0150
pH (u.a)	6-7
λ_{abs} (nm)	325; 336
ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	7.51; 6.49

5.6 Prueba de detección en diésel

Para el ensayo del etiquetado molecular, se preparó una solución fresca de los compuestos 1-4 en disolución en diésel. La caracterización de los compuestos 1-4 utilizados como

etiquetas moleculares en las pruebas de detección de diésel se realizó utilizando muestras diluidas en proporciones de volumen de 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50 de etiqueta:diésel. Se eligió el tolueno como medio de dilución debido a que no presenta fluorescencia en la región visible bajo excitación con luz ultravioleta. Se llevaron a cabo análisis de los perfiles de absorción y emisión para estimar el límite de detección y cuantificación de los compuestos empleados como etiquetas moleculares fluorescentes. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron como se indicó anteriormente ($\lambda_{exc}=365$ nm). El área bajo cada espectro de fluorescencia se normalizó en relación con el valor inicial (sin diésel) (F_0/F) y se comparó con la concentración micromolar de diésel.

5.7 Disposición de residuos

Los subproductos derivados de la investigación fueron gestionados conforme al protocolo establecido por la Unidad de Manejo Ambiental de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Los solventes orgánicos residuales se segregaron en contenedores específicamente designados para compuestos orgánicos no halogenados (identificados como recipientes tipo C). Se desechó guantes y papel filtro en basura industrial.

CAPITULO 6

6. Resultados y discusión

6.1 Síntesis

Los compuestos 1-4 fueron sintetizados empleando una condensación de multicomponentes, utilizando salicilaldehídos sustituidos, derivados del ácido antranílico y ácido fenilborónico como fuente de boro (ver Esquema 1). Esta reacción de un solo paso se llevó a cabo con excelentes rendimientos en un tiempo de reacción de 30 minutos a 65°C. Confirmamos que la reacción de condensación se realizó con éxito, logrando un rendimiento químico superior al 91% para todos los compuestos, sin la necesidad de catalizadores. Los valores de economía atómica superiores al 95%, en combinación con los bajos factores de impacto ecológico calculados, validan la eficiencia del proceso al maximizar la incorporación de átomos desde los reactivos hacia el producto. Este enfoque también ha ayudado a disminuir la producción de subproductos, apoyando así los parámetros de la química verde (ver Tabla 2). Además, el proceso sintético utilizado facilita la formación selectiva de heterociclos de boro. Para obtener una estructura molecular tridimensional a partir de un cristal, se realizó una prueba de solubilidad de los compuestos en diferentes disolventes orgánicos. Todos los compuestos se disolvieron por completo en cloroformo, tetrahidrofurano, metanol, acetona, acetonitrilo y tolueno, siendo este último el que se utilizó para la prueba de detección de diésel.

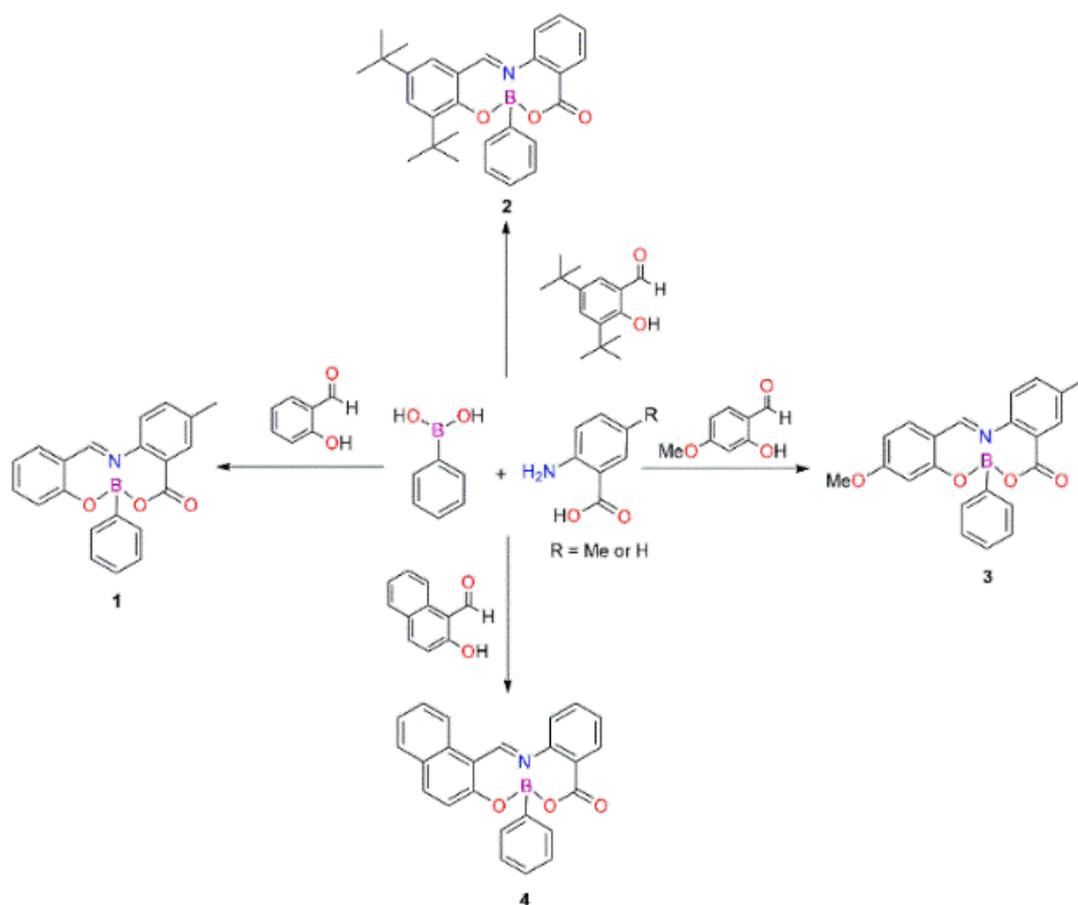


Figura 4. Esquema general para la síntesis de compuestos de organoboro 1-4.

Tabla 2. Condiciones de la ruta sintética y parámetros ecológicos de los marcadores organoborónicos 1-4.

Compuesto	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Rendimiento Químico (%)	A/B/C
1			92	86/0/100
2	30	65	91	89/0/100
3			91	89/0/100
4			95	87/0/100

A: Economía atómica (%); B: Factor ambiental (a.u); C: Economía de Carbono (%)

6.2 Caracterización estructural

6.2.1 Análisis vibracional

La caracterización espectroscópica de los compuestos 1-4 en mediante espectroscopia infrarroja, revela bandas de estiramiento a bajas frecuencias (1: 1548; 2: 1553; 3: 1598; 4: 1541 cm^{-1}) atribuidas a la unidad imina procedente de la formación de heterociclos de boro ($\text{CH}=\text{N}\rightarrow\text{B}$). (42) Lo cual indica que se obtuvieron los compuestos esperados mediante la reacción de coordinación,

Los espectros IR revelaron una banda intensa a 1700 cm^{-1} , característica del estiramiento $\text{C}=\text{O}$ en lactonas conjugadas de seis miembros. Esta observación coincide con lo reportado para iminoboronatos derivados de salicilaldehídos (33), confirmando la formación del heterociclo central en los compuestos 1-4. (43)

En la tabla 3 se presentan las bandas principales que nos indican la formación de los compuestos 1-4.

Tabla 3. Datos espectroscópicos de IR-ATR de compuestos 1-4 en cm^{-1}

Compuesto	C-H _{Aro}	C=O	C=N	B-O	B-N
1	3047	1677	1548	1181	996
2	2963	1682	1553	1188	997
3	3024	1679	1598	1184	1011
4	3047	1688	1541	1200	950

6.2.2 Resonancia Magnética Nuclear

Los derivados 1-4 fueron analizados exhaustivamente por espectroscopía de RMN de protón (^1H), carbono-13 (^{13}C) y boro-11 (^{11}B), confirmando así los datos obtenidos mediante FT-IR. Los espectros de ^1H revelaron un pico característico en la región de 8.65-9.96 ppm en la escala de desplazamiento químico, correspondiente al protón imínico ($\text{CH}=\text{N}$) de la estructura molecular, demostrando la eficacia del método de condensación multicomponente empleado. Estos resultados evidencian cómo las señales del protón imínico presentan variaciones sistemáticas según los diferentes sustituyentes electrónicos: grupos dadores en el núcleo salicildenilo para el compuesto 1, fragmentos terbutílicos para 2, sustituyentes metoxi para 3 y la presencia de un sistema naftalénico en 4. Como

ilustración representativa, la figura 5 presenta el espectro de RMN ^1H correspondiente al compuesto 1 (los espectros completos de los derivados 2-4 se incluyen en el material suplementario).

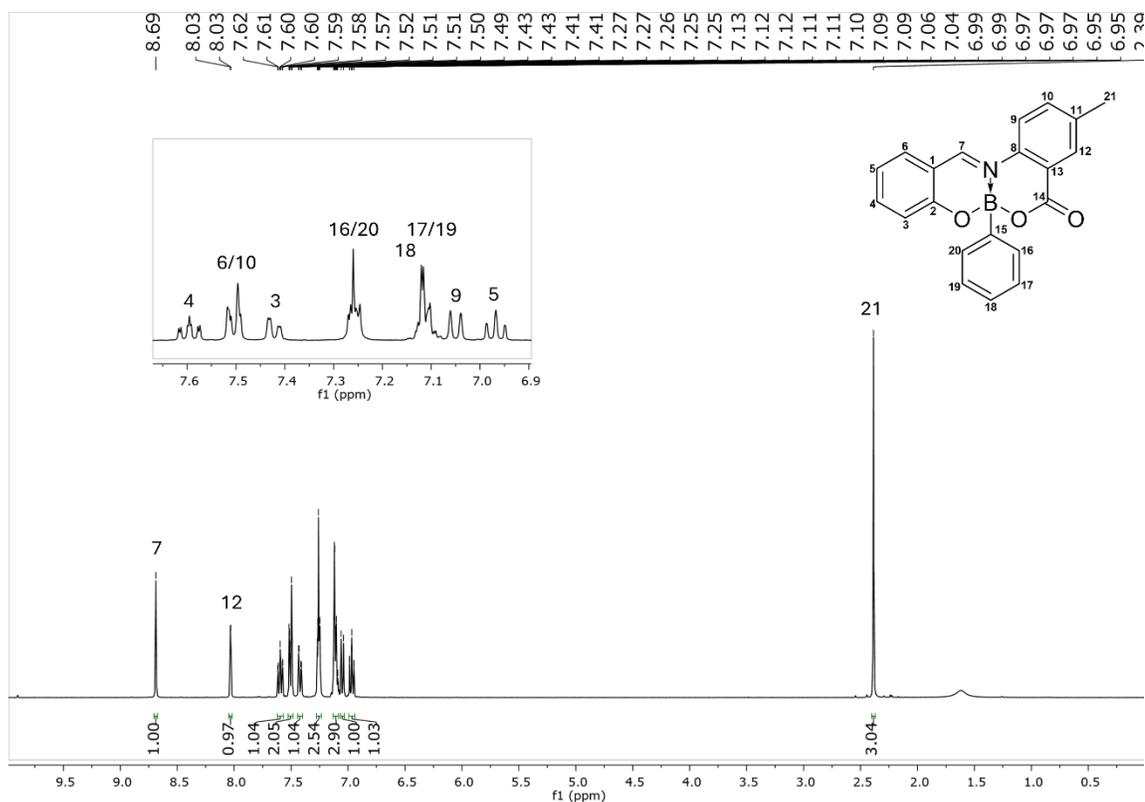


Figura 5. Espectro de RMN ^1H de compuesto 1 en CDCl_3 a 400.14 MHz

En los espectros de RMN ^1H de los compuestos 1-3 se pueden dividir en dos zonas principales, a bajas frecuencias se encuentran los protones alifáticos protegidos que se encuentran en los compuestos, estos tienen un δ de alrededor de 2.39 y 2.40 ppm para los metilos de los compuestos 1 y 3, dos señales a δ de 1.33 y 1.39 ppm integrando a 9 protones cada una, estas señales correspondientes los terbutilos del compuesto 2, y se muestra también para el compuesto 3 una señal un poco más desprotegida a un δ de 3.67 ppm para el correspondiente al metoxilo. El compuesto 4 no presenta señales a bajas frecuencias debido a que no contiene protones alifáticos.

La región aromática en los espectros de RMN ^1H aparece entre 8.69 y 6.97 ppm, intervalo que contiene las resonancias correspondientes a los hidrógenos de los sistemas aromáticos que constituyen el sistema molecular de los compuestos 1-4. En los análisis por RMN ^{13}C

(Figura 6), se identificaron claramente todas las señales esperadas según el número de carbonos característicos de cada uno de estos derivados (1-4).

(ver apéndice para compuestos espectros de RMN ^{13}C de compuestos 2-4). En estos espectros se observó el carbono imínico son un δ 156.99 ppm para los compuestos 1-4. También el experimento de mejora de las distorsiones por transferencia de polarización DEPT (Figura 7) ayudó a distinguir e identificar mejormente entre los grupos CH_3 , CH_2 y CH y así poder dar una asignación más precisa.

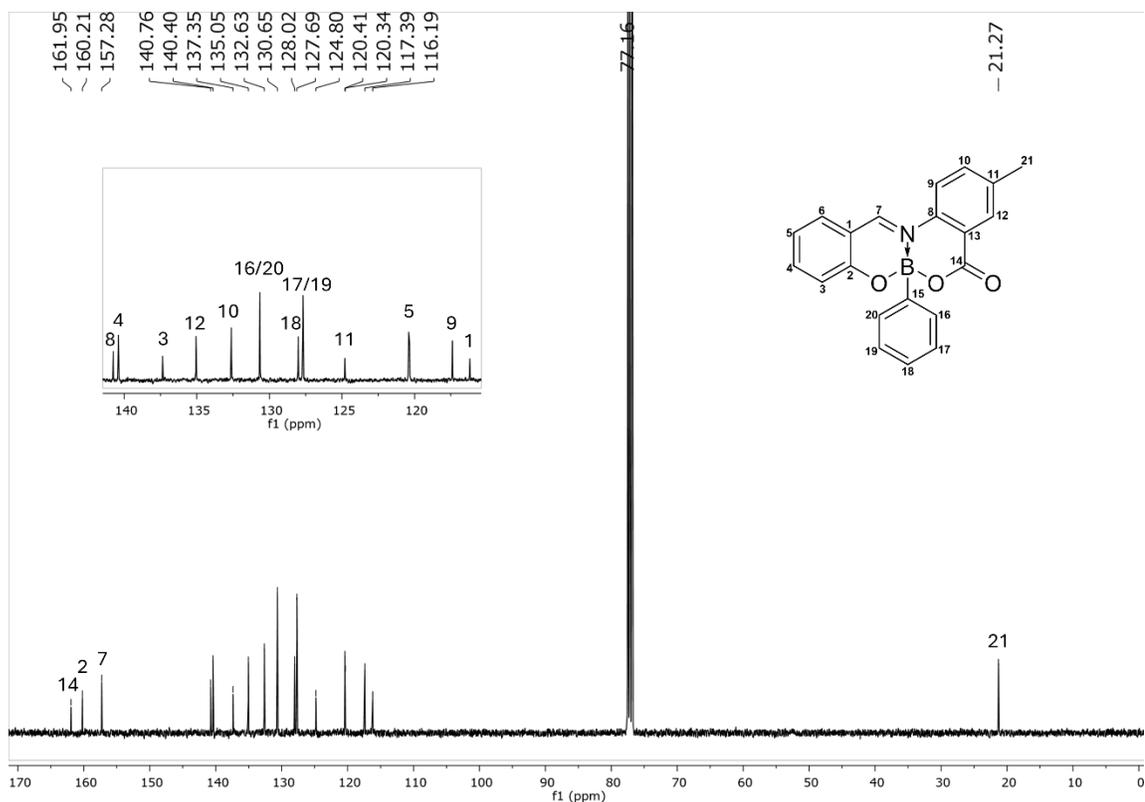


Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C de compuesto 1 en CDCl_3 a 400.14 MHz

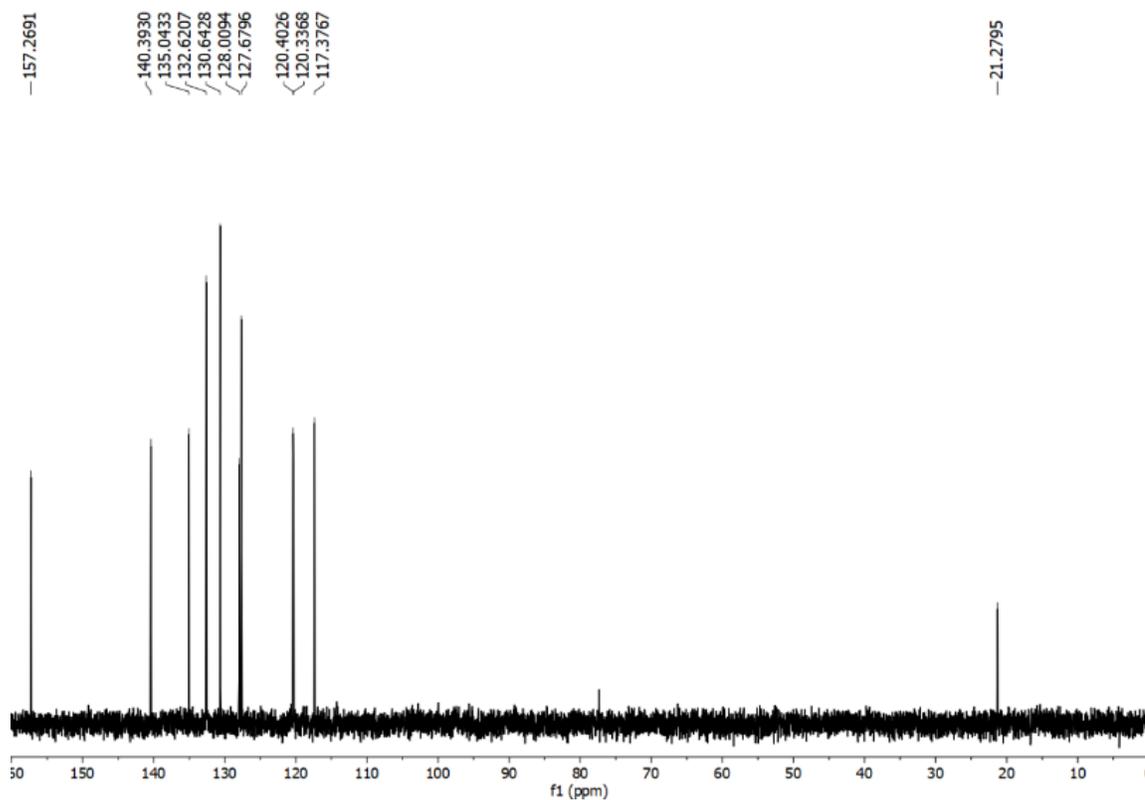


Figura 7. Espectro RMN DEPT 135° de compuesto 1 en CDCl_3 a 100.14 MHz

Las asignaciones estructurales inequívocas mediante RMN de ^1H y ^{13}C se verificaron utilizando los datos obtenidos de los experimentos de correlación bidimensional HETCOR (Figura 8). Estos análisis demostraron las interacciones espaciales entre los centros carbonados con hibridación sp^2 y sp^3 con sus respectivos protones asociados, mostrando distancias de acoplamiento acordes con los valores esperados para enlaces

simples

y

dobles.

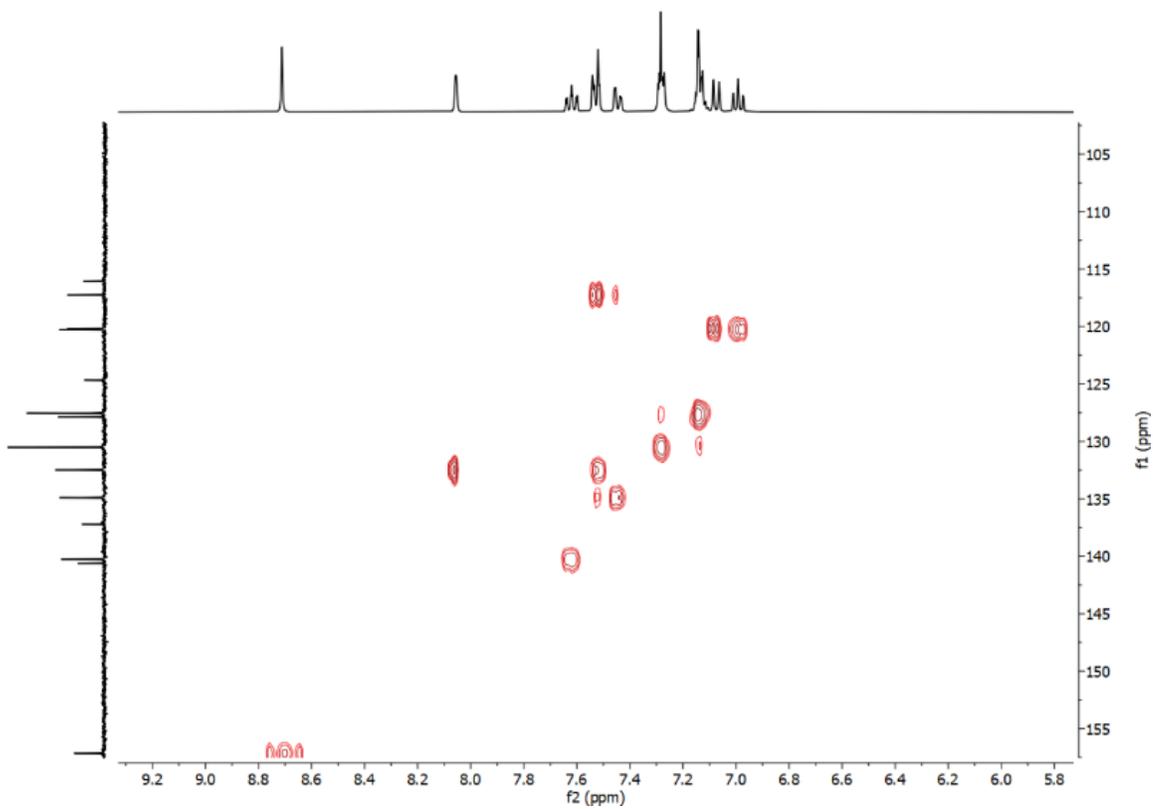


Figura 8. Espectro RMN HETCOR de compuesto 1

El espectro de correlación homonuclear $^1\text{H}/^1\text{H}$, COSY (figura 9), reveló las interacciones espaciales clave entre los protones de la molécula, permitiendo elucidar su conectividad estructural.

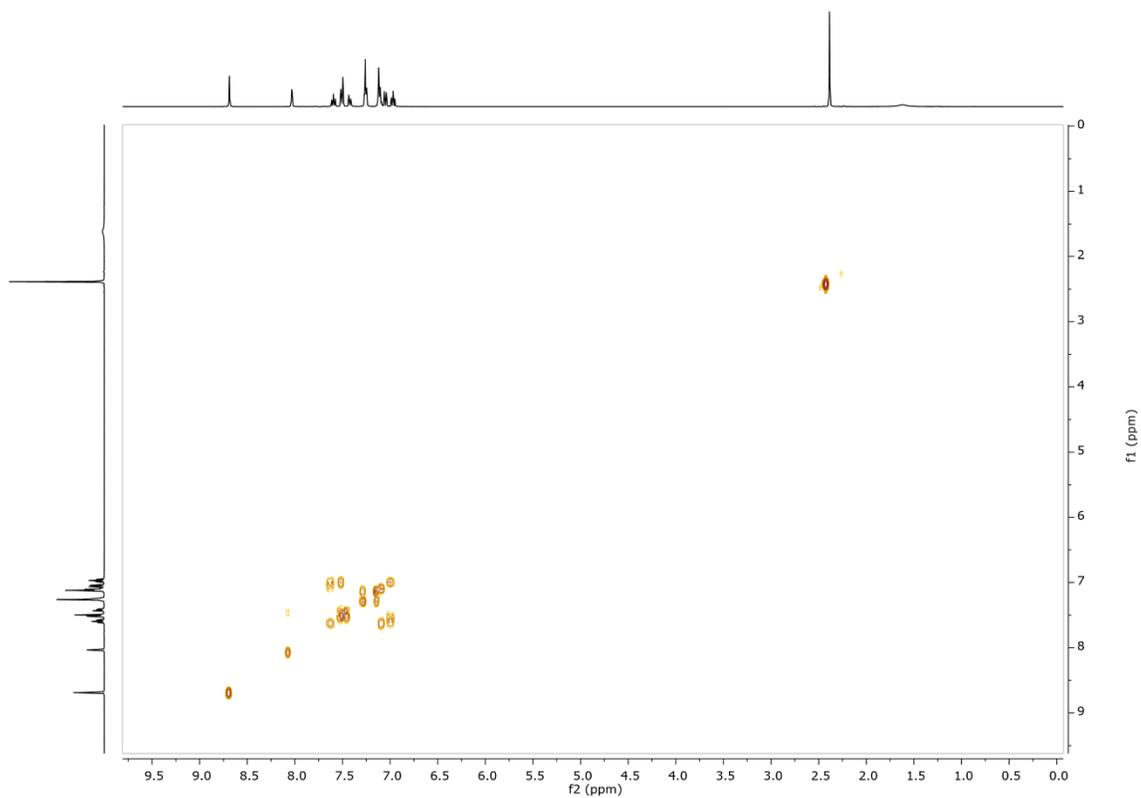


Figura 9. Espectro RMN $1H/1H$, COSY de compuesto 1

Y finalmente el experimento HMBC (figura 10) nos indica qué protón está unido a qué carbono en un acoplamiento de 3 enlaces.

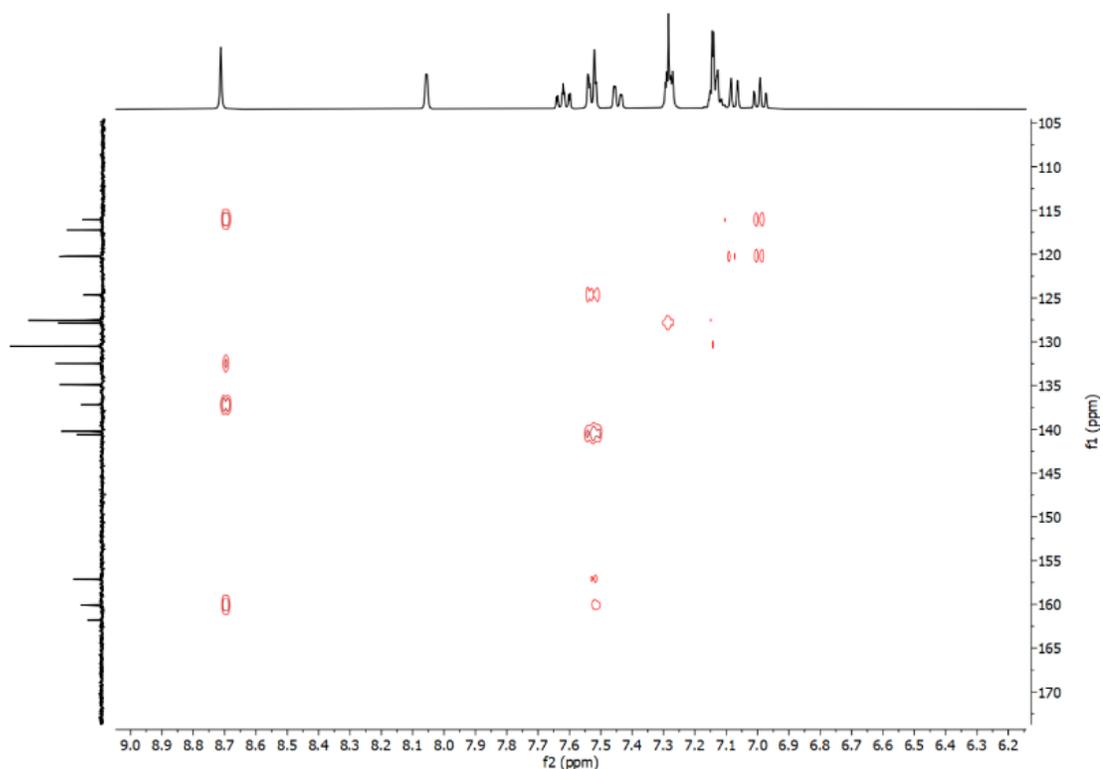


Figura 10. Espectro RMN HMBC de compuesto 1 con énfasis en la región aromática

La resonancia del ^{11}B (figura 11) para los compuestos 1-4 presenta una única señal de resonancia amplia en el rango de 5,70 a 6,79 ppm, lo cual se debe a la presencia de boro con hibridación sp^3 en la estructura molecular (44). Es interesante notar que las señales de resonancia de los compuestos 1, 2 y 4 muestran un ligero desplazamiento (5,70-5,93 ppm) en comparación con el compuesto 3 (6,79 ppm), que se encuentra en la región de alta frecuencia debido al efecto de sustitución de la base de Schiff por grupos electrodonadores. Además, el compuesto 4 del ácido naftaleno borónico exhibe un notable efecto de apantallamiento ($^{11}\text{B} = 5,70$ ppm), ya que el sistema conjugado π se vuelve más prominente que en los análogos 1-3. Esta tendencia indica un aumento en la donación de densidad electrónica y una reducción en la longitud del enlace nitrógeno-boro.

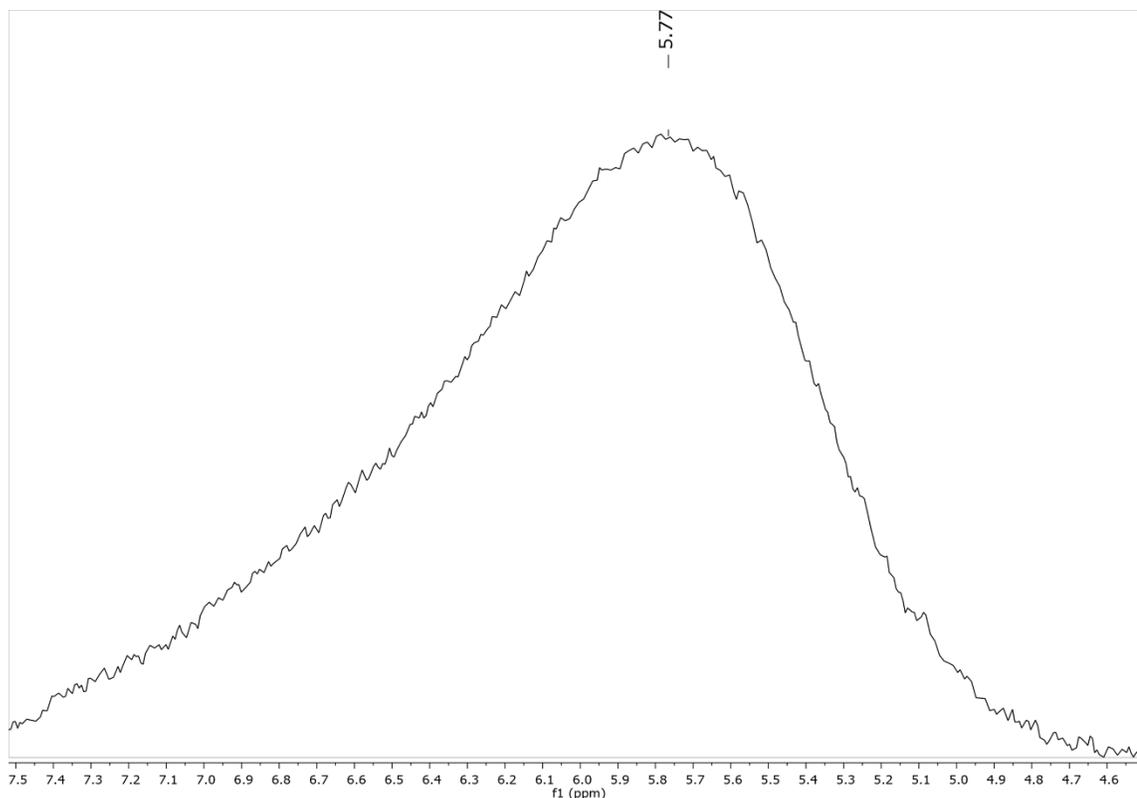


Figura 11. Espectro de RMN ^{11}B de compuesto 1 en CDCl_3 a 128 MHz

La selección de los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B para los compuestos 1-4 son descritos en la tabla 4.

Tabla 4. Datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B para los compuestos 1-4

Comp.	^1H		^{13}C			^{11}B
	H-7/11	C-1/2	C-7/11	C-8/12	C-14/18	
1	8.69/-	116.20/160.21	157.29/-	140.60/-	161.94/-	5.77
2	8.86/-	115.83/158.60	157.63/-	140.06/-	162.41/-	5.96
3	8.65/-	116.30/160.46	156.50/-	140.45/-	162.13/-	5.26
4	-/9.96	109.30/161.10	-/156.54	-/140.20	-/161.20	5.55

6.2.3 Espectrometría de masas de alta resolución

Los nuevos compuestos 1-4 sintetizados fueron caracterizados exhaustivamente mediante espectrometría de masas con ionización DART (Direct Analysis in Real Time) operando

en modo positivo. Este análisis demostró una concordancia excepcional entre las masas moleculares teóricas calculadas y los valores experimentales obtenidos lo que no solo confirma la formación de los ésteres de organoboro esperados, sino que además evidencia la alta pureza de los productos aislados. Los resultados confirmaron los picos de iones moleculares esperados (1: 342,2038; 2: 440,2335; 3: 370,2470 y 4: 378,1302 u.m.a.). Como ejemplo representativo, la Figura 12 muestra el espectro completo del compuesto 1, donde puede apreciarse tanto el ion molecular como su patrón característico de fragmentación.

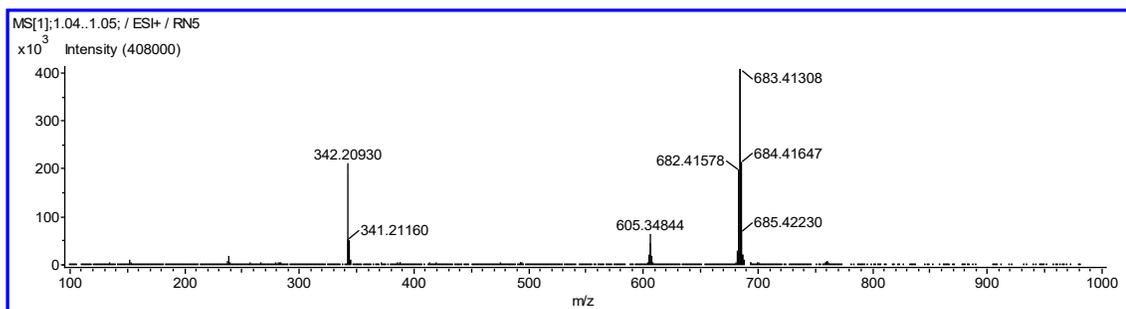


Figura 12. Espectro DART-MS de compuesto 1.

Los espectros de masas presentan un patrón isotópico (figura 13) característico que se alinea con el patrón isotópico teórico, corroborando la presencia de iones de boro en las estructuras moleculares propuestas. Además, las mediciones experimentales de masa indican la existencia de especies diméricas, lo que sugiere un dímero autoensamblado, regido por interacciones intermoleculares estrechas a través de enlaces π - π . A continuación, los datos teóricos y experimentales descritos en la tabla 5.

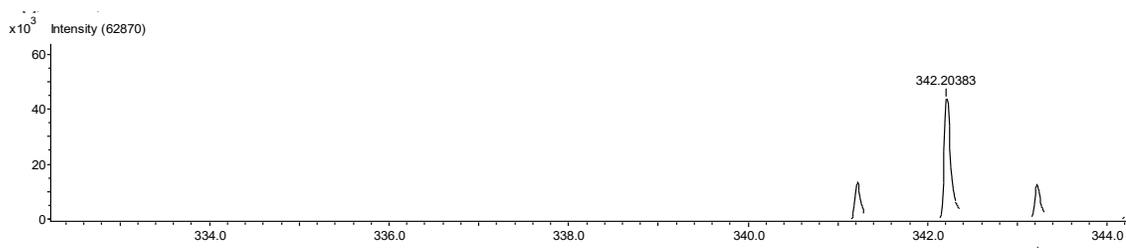


Figura 13. Espectro de patrón isotópico DART-MS de compuesto 1.

Tabla 5. Datos de DART-MS colectados para los compuestos 1-4.

Compuesto	Formula condensada	Masa teórica (g/mol)	Pico base (m/z)	Masa teórica dímero (g/mol)	Dímero (m/z)
1	C ₂₁ H ₁₆ BNO ₃	342.1756	342.2093	683.3432	683.4131
2	C ₂₈ H ₃₀ BNO ₃	440.3616	440.2334	879.7153	879.4418
3	C ₂₂ H ₁₈ BNO ₄	372.2016	372.2282	743.3952	743.4561
4	C ₂₄ H ₁₆ BNO ₃	377.2060	378.1302	755.4120	755.2604

6.2.4 Análisis de estructuras por difracción de rayos X de monocristal

Se cultivaron monocristales del compuesto 3 mediante la técnica de evaporación lenta en acetonitrilo, y la estructura molecular obtenida se presenta en la figura 14 omitiendo los hidrógenos para mayor claridad. Los parámetros estructurales clave, incluyendo distancias y ángulos de enlace relevantes, se detallan en la Tabla 6. El cristal obtenido presentó una morfología de prisma amarillo y una estructura cristalina perteneciente al sistema monoclinico, con grupo espacial P2₁/c.



Figura 14. Estructura molecular de rayos x del compuesto 3.

Tabla 6. Datos cristalográficos para el compuesto 1.

	3
Fórmula empírica	C ₂₂ H ₁₈ BNO ₄

Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2 _{1/c}
Parametros de celda (Å)	a=12.0197
	b=10.7560
	c=14.2729
Ángulos de celda (°)	α=90
	β=90.1000
	γ=90
Volumen de celda (Å ³)	1845.25
Z	4
Factor R	1.029

La estructura muestra un átomo de boro tetracoordinado debido al enlace de coordinación N→B cuya longitud de enlace se mide en 1.582 Å, lo cual es menor que la distancia covalente estimada, mientras que la longitud de enlace B-O es de 1.4696 y 1.4842 Å para cada oxígeno. Este descubrimiento respalda la presencia de un fuerte enlace covalente dativo, similar a los compuestos estructuralmente relacionados que han sido previamente documentados en la literatura. (33) El boro adquiere una configuración tetraédrica como resultado del enlace dativo establecido entre su orbital p vacante y el par electrónico disponible del átomo de nitrógeno. Esta geometría molecular fue verificada mediante el cálculo del índice tetraédrico del compuesto 3, aplicando la metodología desarrollada por Höpf. Dicho parámetro guarda una relación directa con la intensidad de la interacción en el enlace de coordinación, razón por la cual en el análisis se consideraron las medidas angulares correspondientes a las uniones del boro con sus cuatro ligandos. (45)

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

En la tabla 7 se presentan los ángulos de enlace que son necesarios para realizar el cálculo del carácter tetraédrico. Teniendo como resultado un carácter tetraédrico de 87.7% para el compuesto 3.

Tabla 7. Ángulos de enlace del compuesto 3.

Enlace	Ángulo
O-B-O	105.95
O-B-C	112.35
C-B-O	112.32
N-B-O	106.80
N-B-O	109.49
N-B-C	109.667

Como resultado, la distorsión de la geometría molecular tetraédrica, en comparación con el valor ideal, provoca una desviación (θ) del ion boro respecto al plano de la base de Schiff de 0.473 Å. El anillo fenileno (C15(18)-C16(19)-C17(20)-C18(21)-C19(22)-C20(23)) muestra una torsión en relación con el plano de coordinación, presentando un ángulo diedro de 77.30° entre los heterociclos de boro y el grupo fenileno. Además, el análisis de la estructura cristalina revela la formación de una estructura dimérica a través de interacciones intermoleculares CH... π (C7-C9, 3.267 Å), como se ilustra en la Figura 15. La conformación E del grupo imina —confirmada por RMN y difracción de rayos X— se atribuye a la restricción estérica impuesta por los heterociclos de boro.

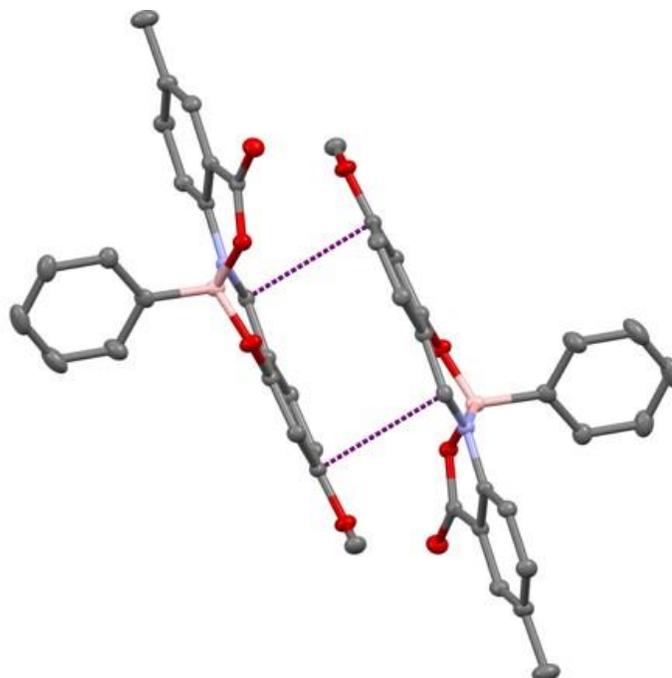


Figura 15. Interacciones intermoleculares CH... π para el compuesto 3.

6.3 Caracterización espectroscópica de propiedades ópticas

Las propiedades moleculares de absorción y emisión de los marcadores moleculares de boro en diferentes disolventes se resumen en las Tablas 8 y 9.

6.3.1 Absorción molecular

Los espectros de absorción UV-Vis de los compuestos 1-4 en cloroformo (Figura 16) revelan que la transición π - π^* aparece en el rango de 326-451 nm. Se observa un claro efecto batocrómico conforme crece la densidad electrónica en los sistemas de bases de Schiff derivadas de salicilaldehído y naftaleno. Particularmente interesante resulta el incremento paralelo en los valores del coeficiente de extinción molar (ϵ), que correlaciona directamente con la mayor capacidad de absorción de luz inducida por los grupos dadores de electrones en los derivados sustituidos.

Destaca especialmente el comportamiento del compuesto 4, que presenta el mayor desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (hacia el rojo). Este fenómeno se explica por el marcado carácter dador del naftilo cuando el salicilaldehído adopta una disposición extendida, en contraste con las configuraciones meta y para. Dicha geometría

molecular alargada promueve una conjugación π más eficiente a través de la estructura, mejorando significativamente la deslocalización electrónica intramolecular.

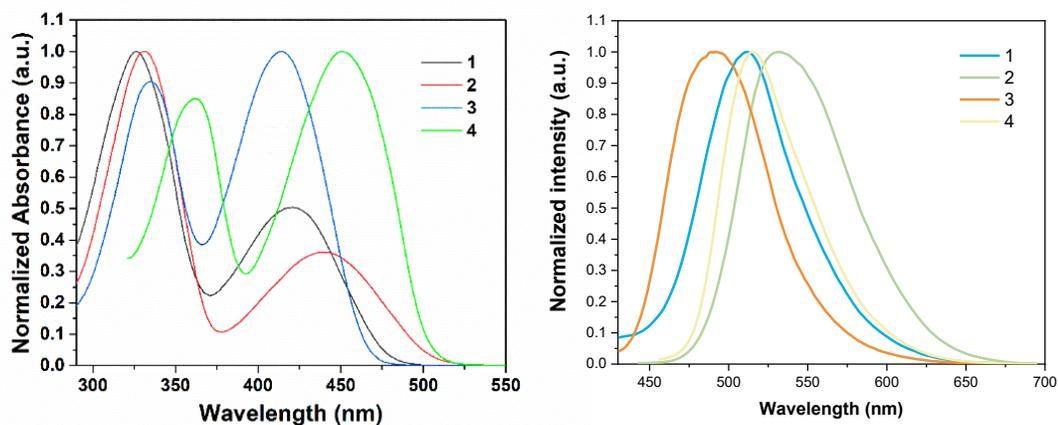


Figura 16. Espectro de absorción de compuestos 1-4 (izquierda) y Espectro de emisión de los compuestos 1-4 (derecha).

Tabla 8. Propiedades de absorción de los marcadores organoborónicos estudiados en este trabajo en diferentes disolventes.

Comp.	CHCl ₃			MeOH			Tolueno		
	λ_{ab} (nm)	$\epsilon \cdot 10^4$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	E _{gopt} (eV)	λ_{ab} (nm)	$\epsilon \cdot 10^4$ (M cm ⁻¹)	E _{gopt} (eV)	λ_{ab} (nm)	$\epsilon \cdot 10^4$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	E _{gopt} (eV)
1	326	1.19	2.57	322	0.79	2.62	326	1.55	2.56
	419	0.60		410	0.36		424	0.97	
2	331	1.76	2.43	326	0.96	2.50	330	1.69	2.44
	441	0.64		432	0.34		440	0.76	
3	335	1.19	2.62	330	0.51	2.67	334	1.15	2.63
	415	1.32		404	0.97		414	1.37	
4	363	1.11	2.41	356	0.65	2.46	358	1.32	2.43
	451	1.31		443	0.77		448	1.69	

Los compuestos 1-4 exhiben bandas de emisión intensas entre 500 y 540 nm en sus espectros de fluorescencia.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia son prácticamente iguales en toda la serie, a excepción de la molécula 2. Este compuesto particular muestra tanto el mayor Φ_F (rendimiento cuántico de fluorescencia) como un significativo corrimiento hacia longitudes de onda mayores en su máximo de emisión (ver Tabla 9). Los resultados obtenidos indican que la introducción de grupos terbutilo en la estructura principal de las bases de Schiff aromáticas produce una notable mejora en sus características fotofísicas. Sin embargo, este comportamiento favorable contrasta marcadamente con los bajos rendimientos cuánticos de fotodegradación observados cuando estos ésteres organoborónicos (1-4) son irradiados a 420 nm.

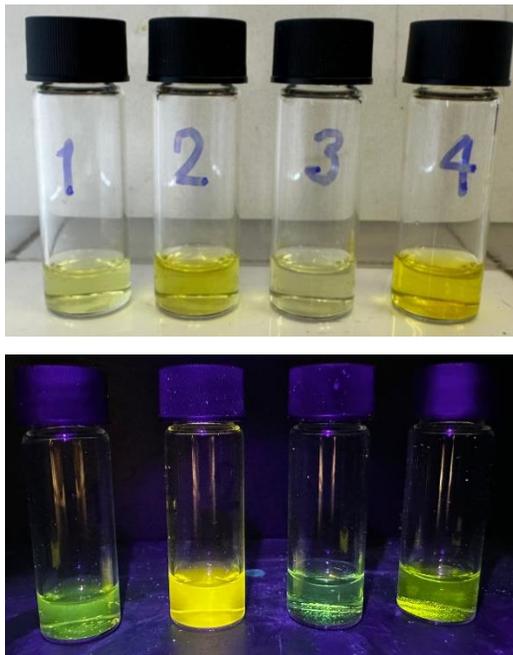


Figura 17. Compuestos 1-4 en metanol bajo irradiación a 365 nm.

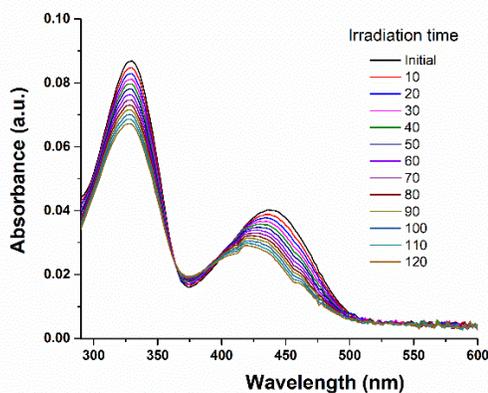
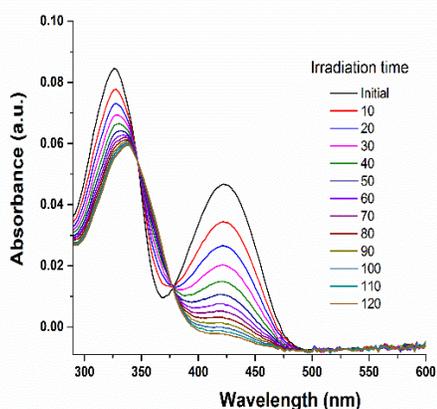
Tabla 9. Propiedades de emisión de los marcadores organoborónicos estudiados en este trabajo en diferentes disolventes.

Comp.	CHCl ₃			MeOH			Tolueno			F _{pb} (a.u.)
	l _{emi} (nm)	SS (nm)	F _f (%)	l _{emi} (nm)	SS (nm)	F _f (%)	l _{emi} (nm)	SS (nm)	F _f (%)	

1	512	95	0.44	512	100	1.37	512	88	1.87	N.D
2	540	99	2.75	540	99	3.56	540	100	23.7	2.08×10^{15}
3	500	85	0.77	495	88	1.26	500	86	4.31	3.60×10^{15}
4	520	67	0.61	520	72	1.08	518	70	2.73	3.47×10^{16}

6.3.3 Fotoestabilidad

Una de las propiedades esenciales que deben poseer los compuestos con potencial para actuar como marcadores moleculares fluorescentes es la fotoestabilidad. Este término hace referencia a la capacidad de un material molecular para mantener su estructura y sus características físicas y químicas cuando se expone a una irradiación continua y controlada durante un tiempo determinado. Es relevante señalar que un material molecular que exhibe una fotoestabilidad notable puede ser evidenciado a través de espectroscopía de absorción molecular. La fotoestabilidad asegura que, incluso bajo condiciones de iluminación prolongada, el compuesto no degrade ni pierda eficiencia en su función como marcador. Para analizar el comportamiento de los compuestos 1-4, se determinó su rendimiento cuántico tras someterlos a irradiación a 420 nm. La figura 18 se muestra la evolución de sus espectros de absorción en las regiones ultravioleta y visible, observándose una disminución progresiva en la intensidad sin la aparición de nuevas bandas. No obstante, en el caso del compuesto 1, se identificó un desplazamiento en su pico máximo de absorción de 326 a 338 nm, acompañado de una reducción gradual en su intensidad.



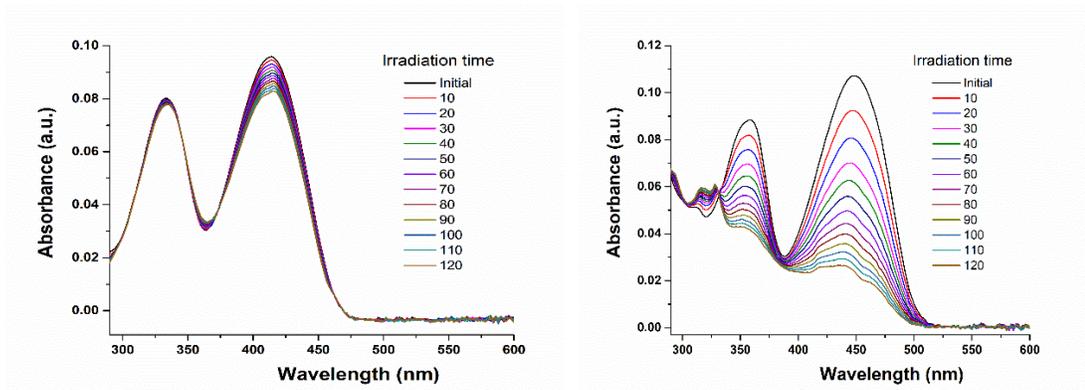


Figura 18. Espectro de absorción molecular de compuestos 1-4 a T_0 - T_{120} . Compuesto 1: superior izquierda. Compuesto 2: superior derecha. Compuesto 3: inferior izquierda. Compuesto 4: inferior derecha.

El valor de Φ_{pb} para los compuestos 1-4 (Tabla 9) presenta una variabilidad significativa, con valores que oscilan entre $2,08 \times 10^{15}$ y $3,47 \times 10^{16}$. Entre los compuestos analizados, el marcador organoboro 2, que incorpora grupos *terbutilo* en las posiciones C-3 y C-5, muestra la mayor fotoestabilidad, duplicando aproximadamente la de los demás compuestos, en particular los marcadores 3 y 4. Esta estrategia estructural, basada en la incorporación de grupos voluminosos como el *terbutilo* para mejorar la estabilidad, ha sido poco explorada en estudios previos. (26) Sin embargo, a diferencia de investigaciones anteriores, en este estudio se introduce un parámetro cuantitativo que permite evaluar la estabilidad molecular a lo largo de una serie de análogos estructurales.

Además de su efecto en la fotoestabilidad, la adición de sustituyentes voluminosos podría influir en otras propiedades ópticas y electrónicas de los compuestos. Su presencia contribuye a reducir interacciones intermoleculares no deseadas, como el apilamiento π - π , fenómeno que suele estar asociado al fotoblanqueo y a la disminución de la eficiencia de los marcadores fluorescentes.

6.4 Aplicación

6.4.1 Prueba de etiquetado de diésel

El ensayo de etiquetado en diésel utilizando los compuestos 1-4 fue llevado a cabo mediante espectroscopía de absorción y emisión molecular. En la espectroscopía de

absorción del diésel sin etiquetar, se observó una banda ancha a 326 nm, atribuida a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de la fracción de hidrocarburos aromáticos presentes en éste (figura 19, izquierda). Asimismo, el análisis de fluorescencia reveló que éste exhibe una emisión azul de alta intensidad, con señales centradas en 340 nm cuando es excitado a 310 nm. (Figura 19, derecha). Este comportamiento espectral del diésel nos permite evaluar las posibles variaciones en las concentraciones de equilibrio del marcador.

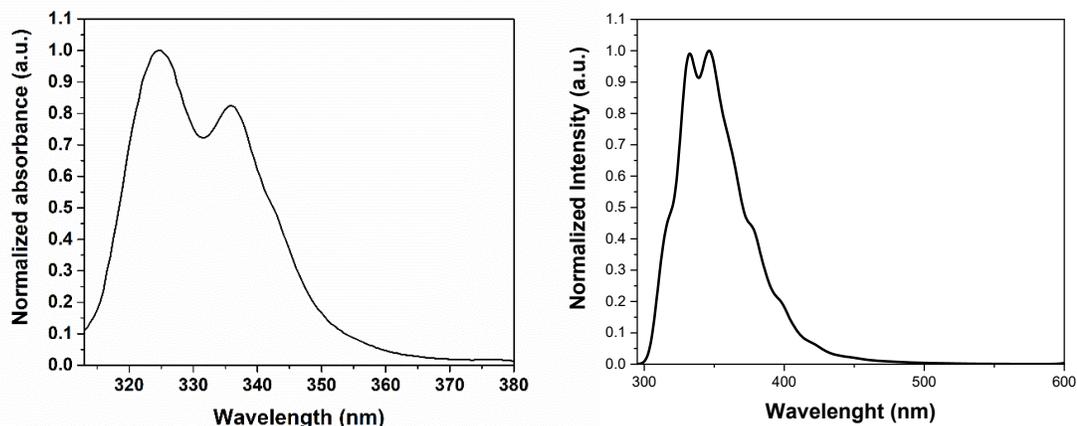


Figura 19. Espectro de absorción (izquierda) y Espectro de emisión (derecha) de diésel.

Para evaluar el comportamiento de los compuestos en su aplicación como etiquetas, se prepararon mezclas con diferentes proporciones volumétricas de 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50 (etiqueta:diésel). Entre los compuestos evaluados, solo el marcador 2 presentó una banda de detección visible a 526 nm tras la excitación a 310 nm (Figura 20), mientras que los derivados 1, 3 y 4 no mostraron señales detectables bajo las condiciones experimentales empleadas, por lo que fueron descartados del estudio.

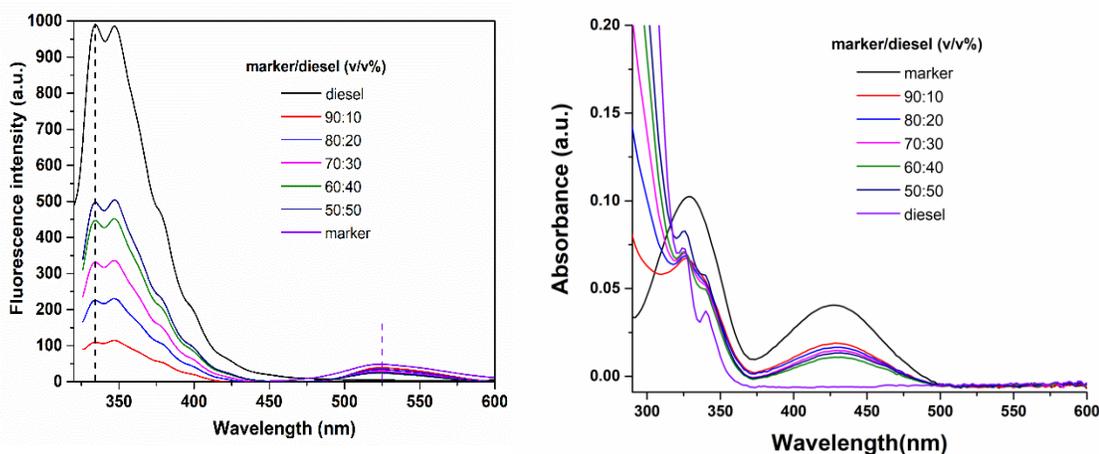


Figura 20. Espectro de fluorescencia (izquierda) y absorbancia (derecha) del compuesto 2 en diésel excitado a 310 nm

El análisis espectral de absorción de la etiqueta 2 en diésel no mostró desplazamientos en la longitud de onda máxima, lo que indica que no hubo alteraciones en la absorción ni formación de agregados en el solvente. Sin embargo, la banda de emisión de la etiqueta en diésel experimentó un desplazamiento hacia el rojo (batocrómico) en comparación con su espectro en tolueno, pasando de 440 nm a 526 nm. Este tipo de desplazamiento es característico en sistemas moleculares donde se presentan interacciones intermoleculares con el solvente, como ha sido reportado en la literatura. (46)

El análisis de fluorescencia del compuesto 2 como etiqueta confirmó es el único compuesto evaluado que puede ser detectado de manera eficiente en diésel mediante fluorescencia, superando en precisión a otras técnicas utilizadas en estudios previos. (47) Es relevante destacar que los picos estructurados de emisión del diésel permanecieron inalterados, lo que sugiere que el marcador no interfiere con las propiedades ópticas del combustible.

De acuerdo con la Agencia Nacional del Petróleo de Brasil, un marcador debe ser cuantificable y no debe superar una concentración de 1 mg/kg cuando se incorpora en el diésel. (48) En este estudio, la concentración de compuesto 2 estimada a partir de los espectros de emisión fue de 11,77 μM , lo que equivale a 10 μg en 3329 μg en la proporción más alta del ensayo. A esta concentración, se verificó que el marcador no afecta las características fisicoquímicas ni las especificaciones técnicas del diésel.

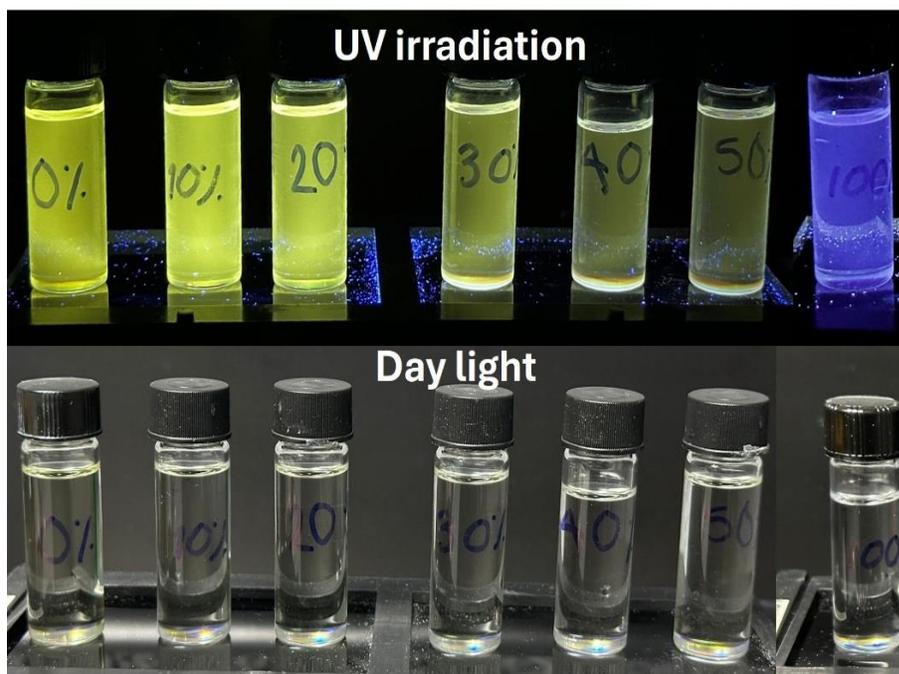


Figura 21. Fotografía de las soluciones correspondientes bajo luz natural e irradiación UV a 365 nm.

El comportamiento de la etiqueta 2 en el diésel fue evaluado a través de un análisis de relación de intensidad de fluorescencia (F_0/F) frente a la concentración en μM , observándose una excelente linealidad ($R^2 = 0.9889$) (figura 22), con límites de detección y cuantificación de 11,77 y 53,48 μM , respectivamente.

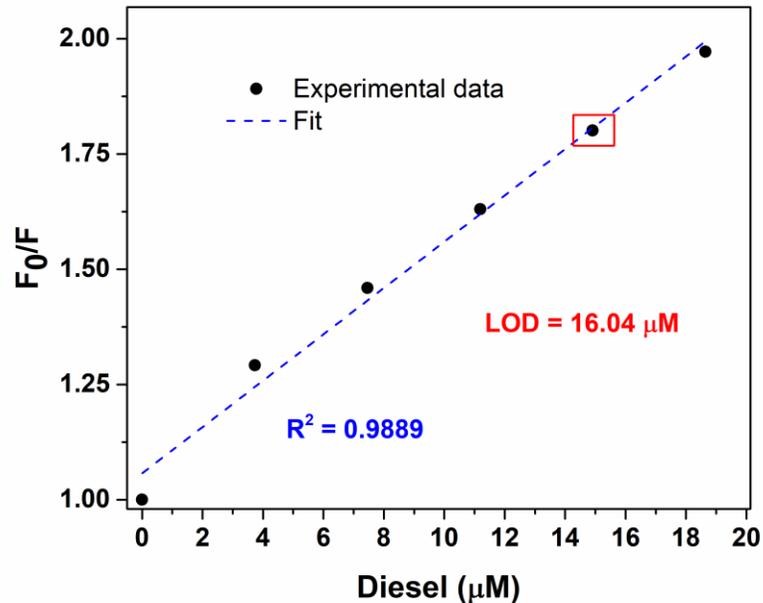


Figura 22. Detección por fluorescencia de gasóleo para el compuesto 2 como etiqueta.

Estos resultados respaldan la viabilidad del compuesto 2 como etiqueta fluorescente eficaz para diésel y sugieren la posibilidad de optimizar su respuesta óptica mediante modificaciones estructurales, lo cual está siendo investigado actualmente.

El mecanismo de detección de la etiqueta puede explicarse a partir de las interacciones intermoleculares que establece con los anillos aromáticos presentes en el diésel, principalmente mediante interacciones $\pi \rightarrow \pi$. (49) Este tipo de interacción ha sido previamente reportado para la detección de diésel (50), así como para otros sistemas moleculares, incluyendo colorantes, productos farmacéuticos (51) y crudo. (52) Adicionalmente, se ha propuesto que las interacciones $\text{CH} \rightarrow \pi$ con cadenas parafínicas (figura 23), así como con derivados de azufre y nitrógeno presentes en el diésel, también pueden contribuir a su estabilización en el medio.

El análisis vibracional (figura 24) realizado mostró la aparición de tres bandas de vibración de baja intensidad alrededor de 1000 cm^{-1} , junto con una disminución en la señal de los enlaces $\text{C}=\text{CAr}$, lo que confirma la presencia de interacciones $\pi \rightarrow \pi$ entre la etiqueta y el diésel.

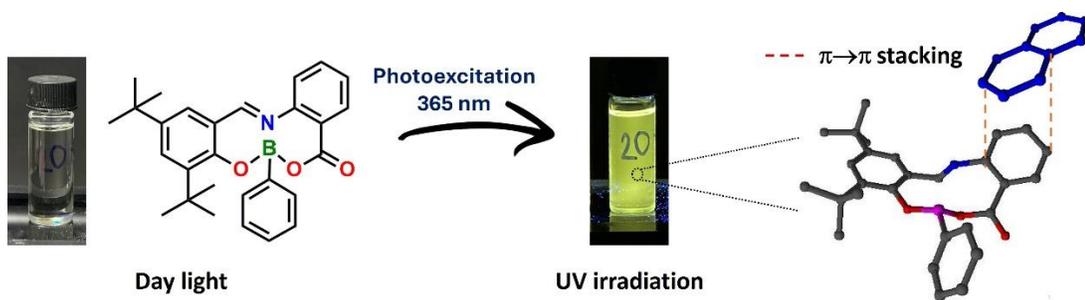


Figura 23. Mecanismo propuesto para la prueba del marcador de diésel del compuesto 2 en moléculas diésel.

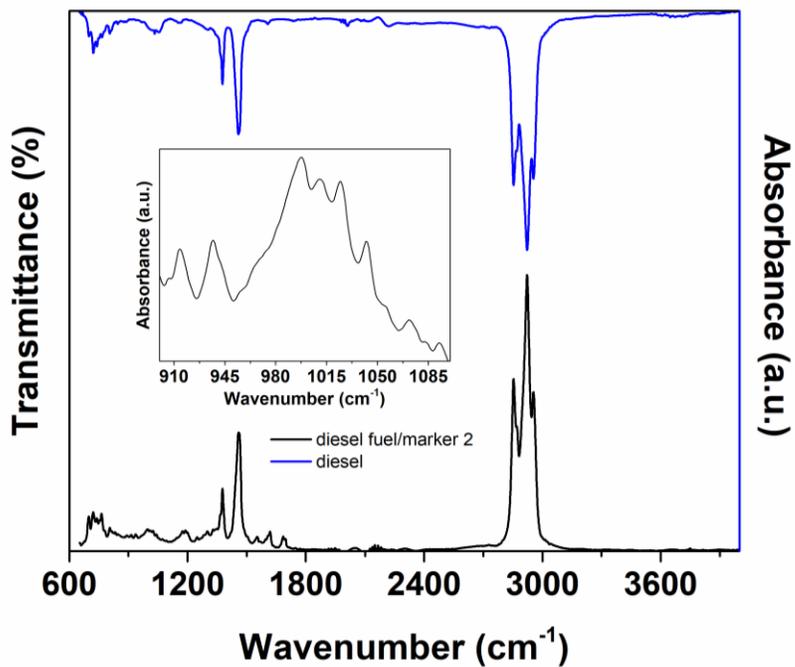


Figura 24. Comparación de los espectros observados ATR-IR de la muestra de diésel y de la mezcla de diésel y etiqueta 2

CAPITULO 7

7. Conclusión

En este trabajo se sintetizaron cuatro nuevos iminoboronatos (1-4) mediante una reacción de condensación multicomponente en un solo paso, optimizando metodologías previas al reducir el tiempo de reacción de 12 a 30 minutos (Guieu et al., 2020) y alcanzando rendimientos superiores al 91%. La elucidación estructural, respaldada por técnicas avanzadas como RMN (^1H , ^{13}C , ^{11}B), DART-HRMS y difracción de rayos X, confirmó la formación de los compuestos objetivo, destacando la geometría tetraédrica del boro y la presencia de interacciones π - π en el compuesto 3, evidenciadas por cristalografía.

Los estudios fotofísicos revelaron propiedades ópticas prometedoras. Los espectros UV-Vis mostraron transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 326-451 nm, con un marcado efecto batocrómico en el compuesto 4 debido a su sistema naftalénico extendido. La fluorescencia, evaluada en distintos solventes, identificó al compuesto 2 como el más destacado, con una emisión amarilla intensa a 526 nm y un alto rendimiento cuántico ($\Phi\text{F} = 23.7\%$ en tolueno), atribuido a los grupos terbutilo que mejoran la rigidez molecular y reducen las interacciones no radiativas. La fotoestabilidad, evaluada mediante irradiación a 420 nm, demostró que el compuesto 2 presentó la mayor resistencia a la degradación ($\Phi\text{pb} = 2.08 \times 10^{15}$), superando en un 50% a sus análogos. Esta estabilidad se correlacionó con la presencia de sustituyentes voluminosos que minimizan el apilamiento π - π , un hallazgo clave para aplicaciones prácticas.

En la aplicación como etiqueta molecular para diésel, el compuesto 2 mostró un límite de detección de 11.77 μM sin alterar las propiedades fisicoquímicas del combustible. Su emisión a 526 nm, libre de interferencias con la fluorescencia intrínseca del diésel (340 nm), valida su utilidad para autenticación. Los mecanismos propuestos, basados en interacciones π - π y $\text{CH} \rightarrow \pi$ con hidrocarburos aromáticos, fueron confirmados por espectroscopía IR, donde se observaron bandas características a 1000 cm^{-1} .

BIBLIOGRAFÍA

1. Romsom, E. (2022). *Global oil theft: Impact and policy responses* (Documento de trabajo No. 2022/16). UNU-WIDER.
2. *¿ Mariscal, J. P., Rebolledo, M. G. S., & Gómez, O. O. (2020). ¿Qué sabemos del robo de combustible en México? Claroscuros de un delito que no cede. Revista Mexicana de Ciencias Políticas y Sociales, 66(241), 1–25.*
3. Vieira, J. I. M. (2016). El robo de combustible en México en el contexto del narcotráfico: una vía alternativa de financiación. *bie3: Boletín IEEE, (2), 711-725.*
4. Guzmán, G. R., Ruiz, A. S., & Hernández, P. E. R. (2023). Robo de combustible y violencia en Guanajuato (2015-2019). *Anuario Latinoamericano – Ciencias Políticas y Relaciones Internacionales, 14, 53–70.*
5. Peri-Khan Aqrawi-Whitcomb, Morgan D. Bazilian and Cyril Widdershoven. YaleGlobal Online. *The World's Most Dangerous Black Markets*. [Online] October 9, 2018. <https://archive-yaleglobal.yale.edu/content/worlds-most-dangerous-black-markets>.
6. jllrefer@gmail.com. EXXIA. [Online] January 2, 2025. <https://exxia.com.mx/que-es-el-huachicol-y-que-problemas-genera-en-mexico/>.
7. México. Comisión Reguladora de Energía. *NOM-016-CRE-2016: Especificaciones de calidad de los petrolíferos*. Ciudad de México : Diario Oficial de la Federación, 2016.
8. Harvey, S. D., & Wright, B. W. (2011). Development of a simple field test for vehicle exhaust to detect illicit use of dyed diesel fuel. *Talanta, 86, 148–156.*
9. Trindade, M. A. G., Zanoni, M. V. B., & Matysik, F.-M. (2010). Sensitive determination of water insoluble dyes used as marking of commercial petroleum products using high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Electroanalysis, 22(9), 955–962*
10. Henricsson, S., & Westerholm, R. (1996). Liquid chromatographic method for analysing the colour marker Solvent Yellow 124 in diesel fuels. *Journal of Chromatography A, 723(2), 359–398*
11. Trindade, M. A. G., Zanoni, M. V. B., & Matysik, F.-M. (2010). Sensitive determination of water insoluble dyes used as marking of commercial petroleum products using high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Electroanalysis, 22(9), 955–962*
12. 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.*
13. Puangmalee, S., Petsom, A., & Thamyongkit, P. (2009). A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker. *Dyes and Pigments, 82(1), 26–30.*
14. Figueira, A. C. B., de Oliveira, K. T., & Serra, O. A. (2011). New porphyrins tailored as biodiesel fluorescent markers. *Dyes and Pigments, 91(3), 383–388.*
15. Huang, Y., He, J., Qin, T., Xiang, X., Liu, B., & Wang, L. (2019). Fluorescence determination of ethanol-gasoline blends without the aid of excitation-emission matrix fluorescence. *Chemistry Letters, 48(11), 1383-1386.*
16. Isoppo, V. G., de Oliveira, P. A., de Souza, F. R., Livotto, P. R., & Santos, M. S. (2020). Highly fluorescent lipophilic 2,1,3-benzothiadiazole fluorophores as optical sensors for tagging material and gasoline adulteration with ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical, 309, 127701.*
17. Haloulos, I., Theodorou, D., Zannikou, Y., & Zannikos, F. (2016). Monitoring fuel quality: a case study for quinizarin marker content of unleaded petrol marketed in Greece. *Accreditation and Quality Assurance, 21, 203-210.*
18. Friswell, M. R., Zimin, A., Sr., & Caputo, P. A. (1999). *Silent fluorescent petroleum markers* (Patente No. US 5,980,593). Oficina de Patentes y Marcas de EE.UU..
19. Friswell, M. R., & Hinton, M. P. (1993). *Markers for petroleum, method of tagging, and method of detection* (Patente No. US 5,205,840). Oficina de Patentes y Marcas de EE.UU.

20. Smith, M. J., & Desai, B. (1999). *Colorless petroleum markers* (Patente No. US 6,002,056). Oficina de Patentes y Marcas de EE.UU.
21. Smith, M. J. (1997). *Developer system for base reactable petroleum fuel markers* (Patente No. US 5,672,182). Oficina de Patentes y Marcas de EE.UU.
22. Nascimento, A. S., Sagdeev, D. O., Shamilov, R. R., & Galyametdinov, Y. G. (2019). CdSe quantum dots as fluorescent nanomarkers for diesel oil. *Fuel*, *239*, 1055–1060.
23. Gotor, R., López-Lorente, Á. I., Cárdenas, S., & Valcárcel, M. (2017). Detection of adulterated diesel using fluorescent test strips and smartphone readout. *Energy & Fuels*, *31*(11), 11594–11600.
24. Desjardins, J. (2017, 4 de mayo). *Crude awakening: The global black market for oil*. Visual Capitalist.
25. Leon-Negrete, A., Molina-Paredes, A. A., Chan-Navarro, R., & Herrera-España, A. D. (2022). Synthesis and photophysical properties of tricyclic boron compounds. Experimental and theoretical study. *Polyhedron*, *211*, 115560.
26. Molina-Paredes, A. A., León-Negrete, A., Chan-Navarro, R., & Herrera-España, A. D. (2023). Green synthesis of BOSCHIBAs: Photo- and water stability, cytotoxicity assays, and theoretical calculations. *Journal of Molecular Structure*, *1271*, 134122.
27. Domańska, U., Kniaź, K., & Hofman, T. (1993). Solubilities of organoboron compounds in organic solvents: Part 1. Solid-liquid equilibria of some pyrazaboles + heptane or + 2-propanol. *Thermochimica Acta*, *222*(2), 279–290.
28. Williams, A. T. R., Winfield, S. A., & Miller, J. N. (1983). Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst*, *108*(1290), 1067–1071.
29. Li, J., Zhang, Q., He, C., & Duan, C. (2021). Color tuning of di-boron derived TADF emitters: Molecular design and property prediction. *Journal of Materials Chemistry C*, *9*(42), 15309–15320
30. Jantra, S., Pungkun, V., & Thamyongkit, P. (2023). A new colorimetric paper-based detection of furfural vapor as a fuel marker. *Dyes and Pigments*, *214*, 11210.
31. Sagdeev, D. O., Shamilov, R. R., & Galyametdinov, Y. G. (2023). Quantum dots luminescent compounds with multimodal luminescence for fuel labeling. *Physica Scripta*, *98*(10), 105101.
32. Guieu, S., Esteves, C. I., Rocha, J., & Silva, A. M. (2020). Multicomponent Synthesis of Luminescent Iminoboronates. *Molecules*, *25*(24), 6039.
33. Savickienė, V., Bieliauskas, A., Belyakov, S., Arbačiauskienė, E., & Šačkus, A. (2024). Multicomponent Synthesis of New Fluorescent Boron Complexes Derived from 3-Hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde. *Molecules*, *29*(14), 3432.
34. Secretaría de Energía. (2016). *Diesel Fischer-Tropsch (FT): Alternativa para reducir emisiones en el sector transporte*. Gobierno de México.
35. PEMEX. (2022). *Pemex Diésel*.
36. International, ASTM. Standard specification for diesel fuel oils (ASTM D975-23). 2023.
37. Fatmi, Zeeshan. Optical and chemical characterisation of the effects of high-pressure hydrodynamic cavitation on diesel fue. *Unpublished Doctoral thesis*. 2018.
38. International, ASTM. ASTM D93-20: Standard test methods for flash point by Pensky-Martens closed cup tester. 2020.
39. Inc, Bruker AXS. APEX 2 crystallographic software suite* [Crystallography software]. Madison, WI, USA : s.n., 2004.
40. Hübschle, C. B., Sheldrick, G. M., & Dittrich, B. (2011). ShelXle: A Qt graphical user interface for SHELXL. *Journal of Applied Crystallography*, *44*(6), 1281–1284.
41. Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, *71*(1), 3–8.
42. Cáceres-Castillo, D., Mirón-López, G., García-López, M. C., Chan-Navarro, R., Quijano-Quiñones, R. F., Briceño-Vargas, F. M., & Herrera-España, A. D. (2023). Boronate derivatives of damnacanthal: Synthesis, characterization, optical properties and theoretical calculations. *Journal of Molecular Structure*, *1271*, 134048.

43. Silverstein, R. M., & Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11), 546.
44. González-Flores, V. E., León-Negrete, A., Morales-Cueto, R., Sánchez-Portillo, P., & Barba, V. (2023). Heterocyclic boronates as colorimetric and chemical sensors for dialkyltin derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1285, 135515.
45. Höpfl, H. (1999). The tetrahedral character of the boron atom newly defined—A useful tool to evaluate the N→B bond. *Journal of Organometallic Chemistry*, 581(1–2), 129–149.
46. Spackman, P. R., Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2021). CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 54(3), 1006–1011.
47. Timkovich, R. (2000). Analysis of regulatory dye in diesel petroleum. *Dyes and Pigments*, 46(2), 69–79.
48. Agencia Nacional del Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles. (2011). *Resolución ANP N° 3*. Diario Oficial de la Unión.
49. Urgel, J. J. D. T., Briones, J. M. A., Diaz, E. B., Jr., Dimaculangan, K. M. N., Rangel, K. L., & Lopez, E. C. R. (2024). Removal of diesel oil from water using biochar derived from waste banana peels as adsorbent. *Carbon Research*, 3(1), 13.
50. Kermanioryani, M., Mutalib, M. I. A., Kurnia, K. A., Lethesh, K. C., Krishnan, S., & Leveque, J. M. (2016). Enhancement of π - π aromatic interactions between hydrophobic Ionic Liquids and Methylene Blue for an optimum removal efficiency and assessment of toxicity by microbiological method. *Journal of Cleaner Production*, 137, 1149–1157..
51. DeFuria, M. D., Zeller, M., & Genna, D. T. (2016). Removal of pharmaceuticals from water via π - π stacking interactions in perfluorinated metal-organic frameworks. *Crystal Growth & Design*, 16(6), 3530–3534.
52. Churipard, S. R., Kanakikodi, K. S., Rambhia, D. A., Raju, C. S. K., Halgeri, A. B., Choudary, N. V., & Maradur, S. P. (2020). Porous polydivinylbenzene (PDVB) as an efficient adsorbent for hydrocarbons: Effect of porogens on adsorption capacity. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122481.

ANEXOS

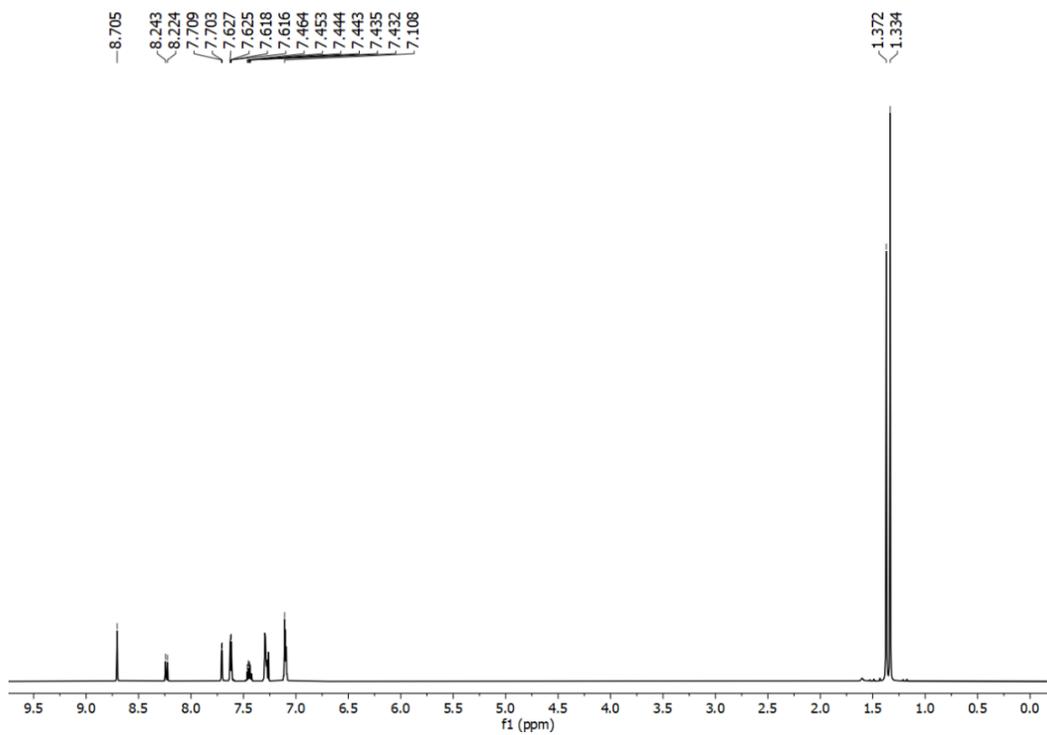


Fig. A1. Espectro RMN ¹H compuesto 2 en CDCl₃ a 400 MHz.

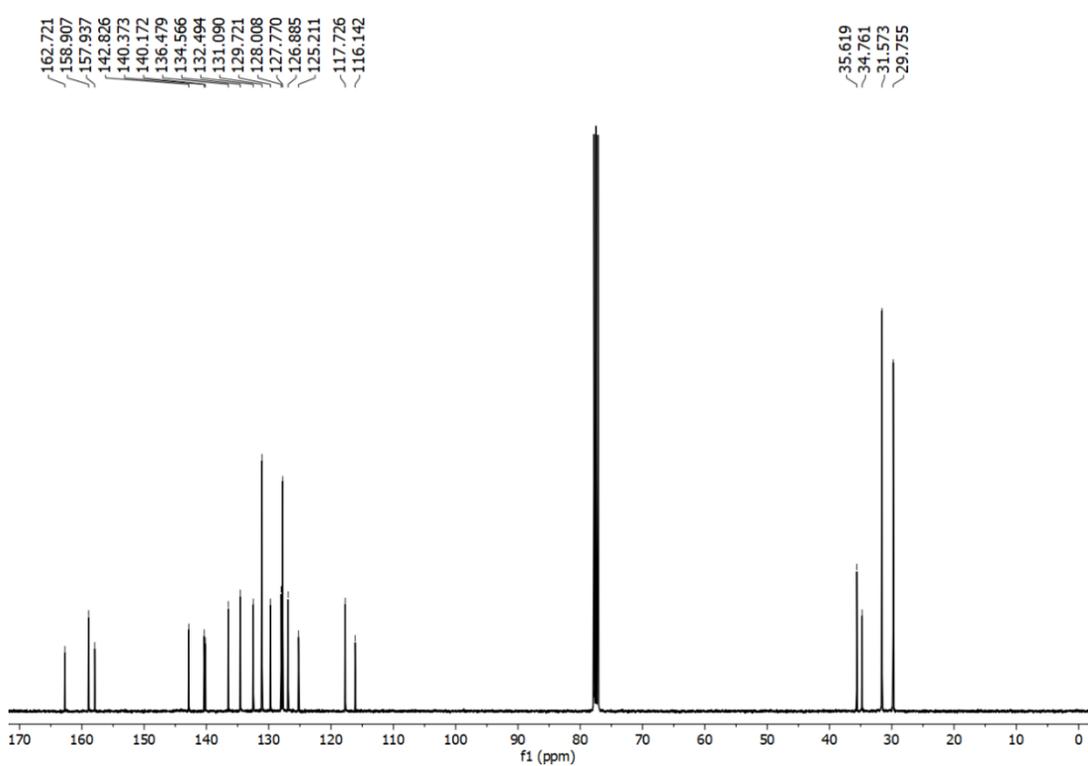


Fig. A2. Espectro RMN ¹³C compuesto 2 en CDCl₃ a 400 MHz.

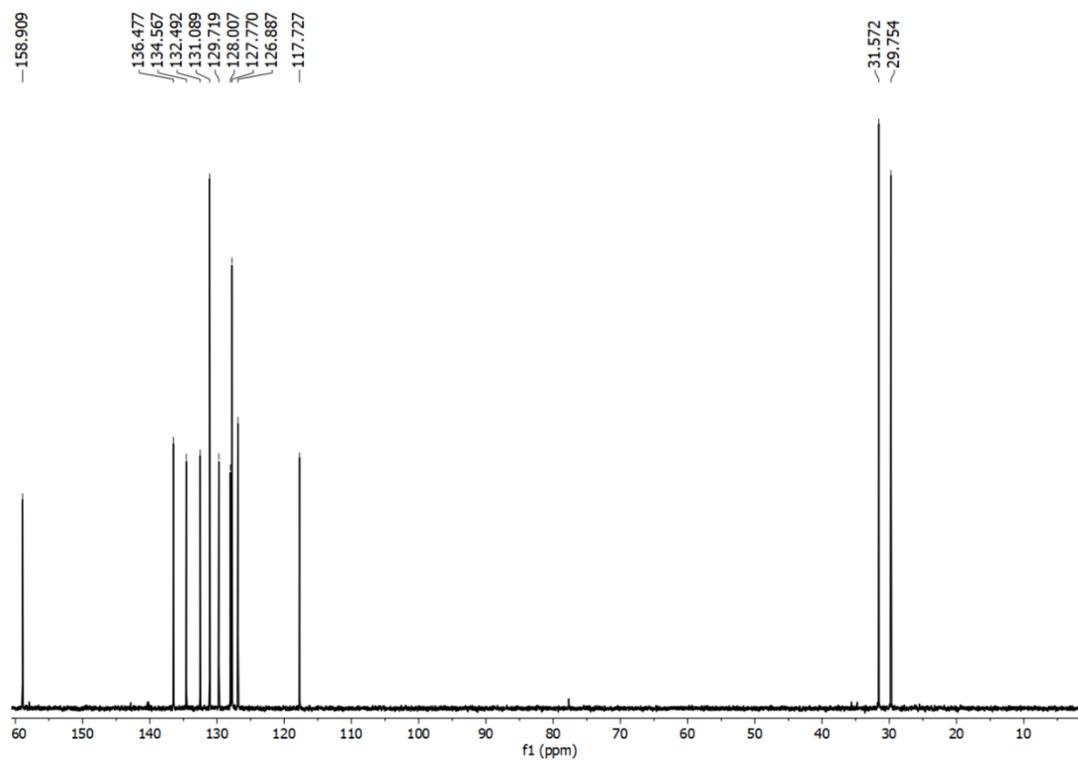


Fig. A3. Espectro RMN DEPT 135° compuesto **2** en CDCl₃ a 400 MHz.

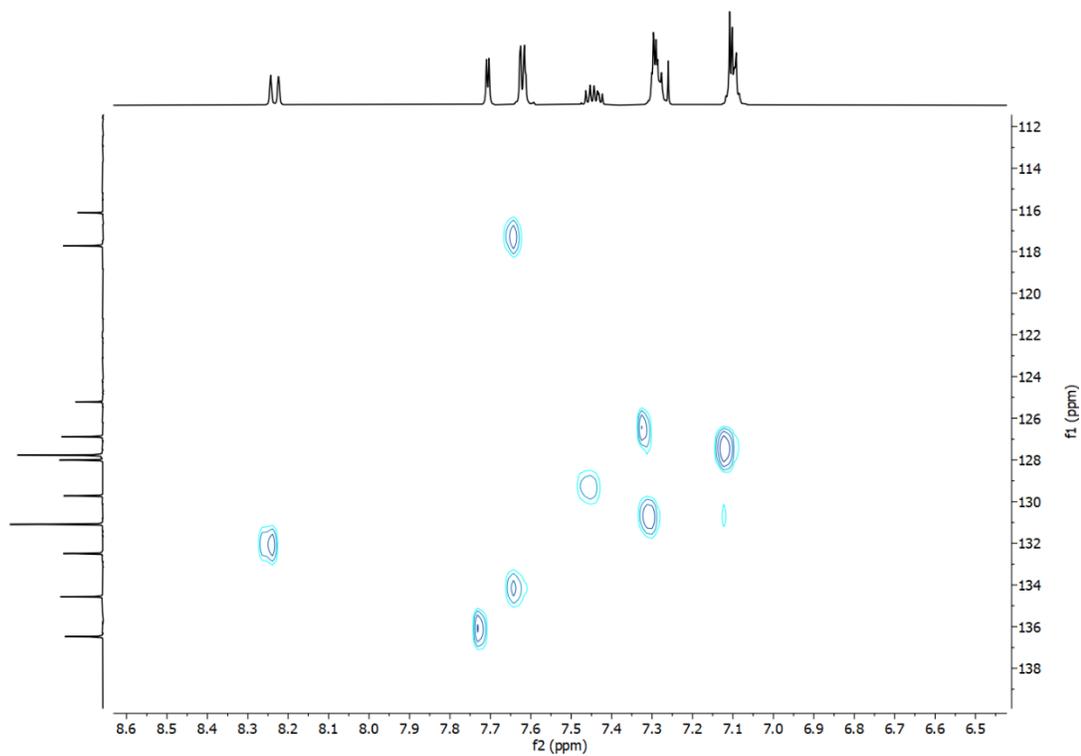


Fig. A4. Espectro RMN HETCOR compuesto **2** en CDCl₃ a 400 MHz.

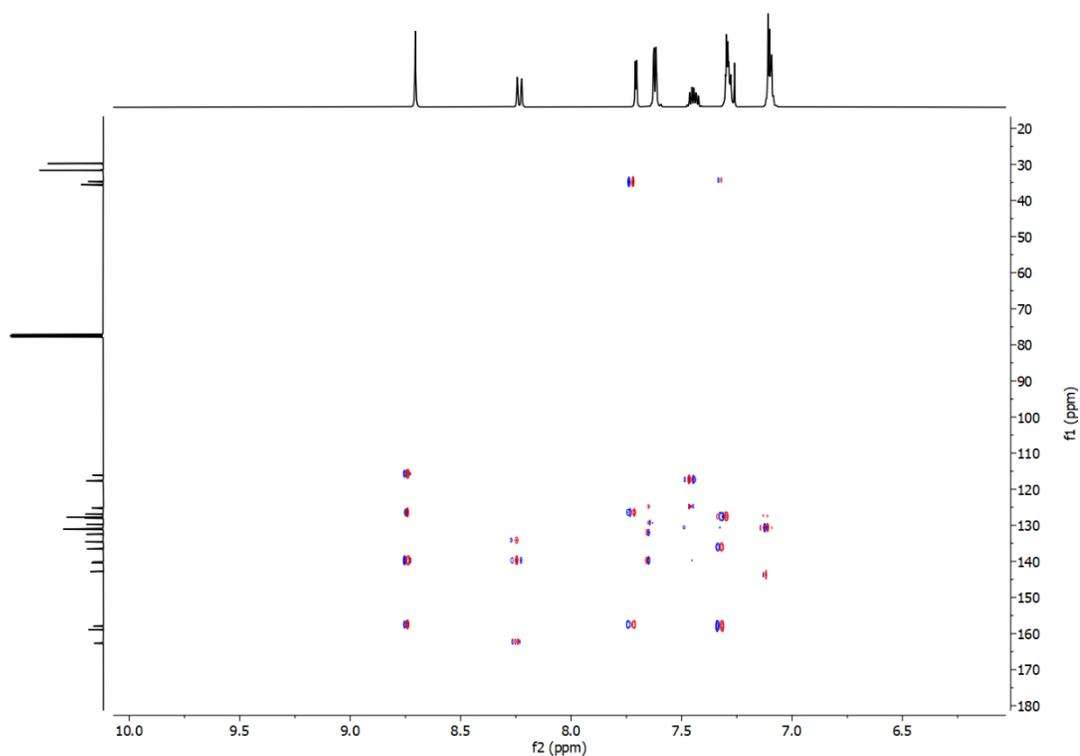


Fig. A5. Espectro RMN HMBC compuesto **2** en CDCl_3 a 400 MHz.

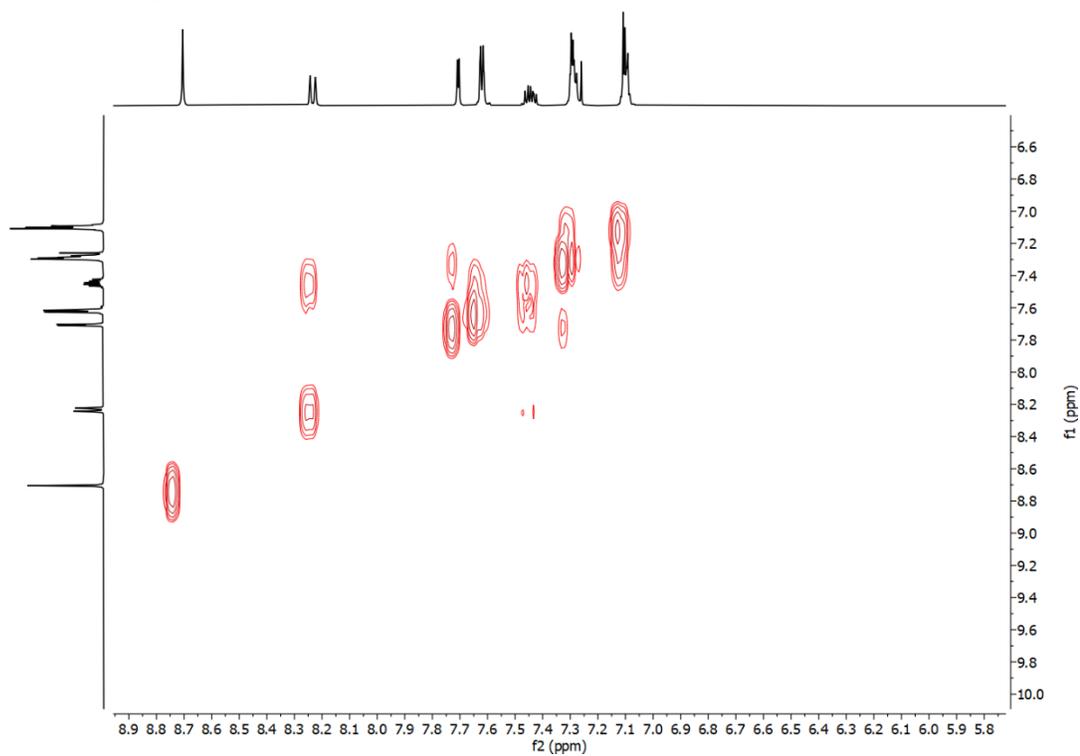


Fig. A6. Espectro RMN COSY compuesto **2** en CDCl_3 a 400 MHz.

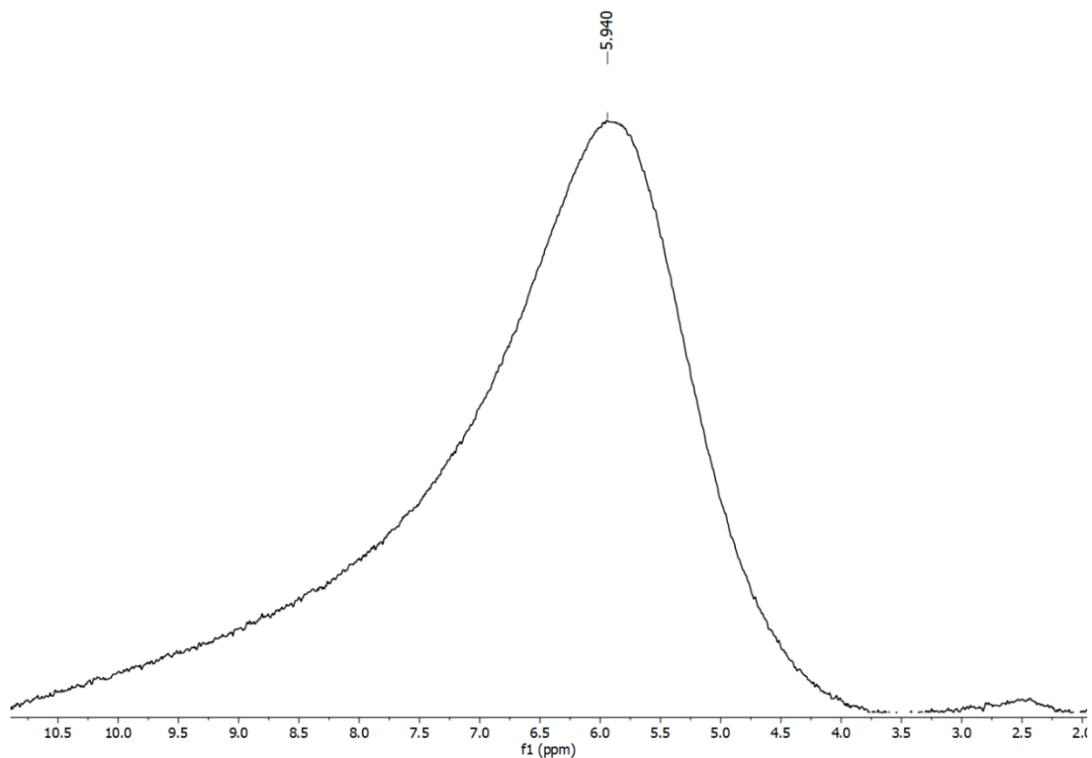


Fig. A7. Espectro RMN ^{11}B compuesto **2** en CDCl_3 a 128 MHz.

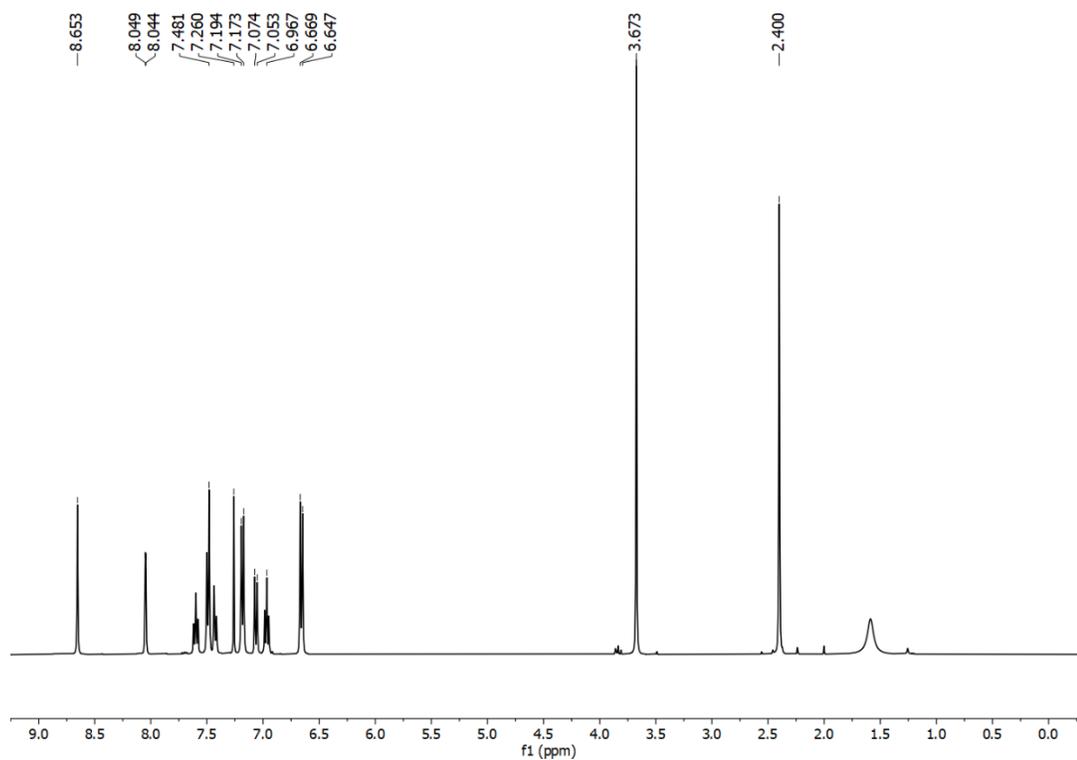


Fig. A8. Espectro RMN ^1H compuesto **3** en CDCl_3 a 400 MHz.

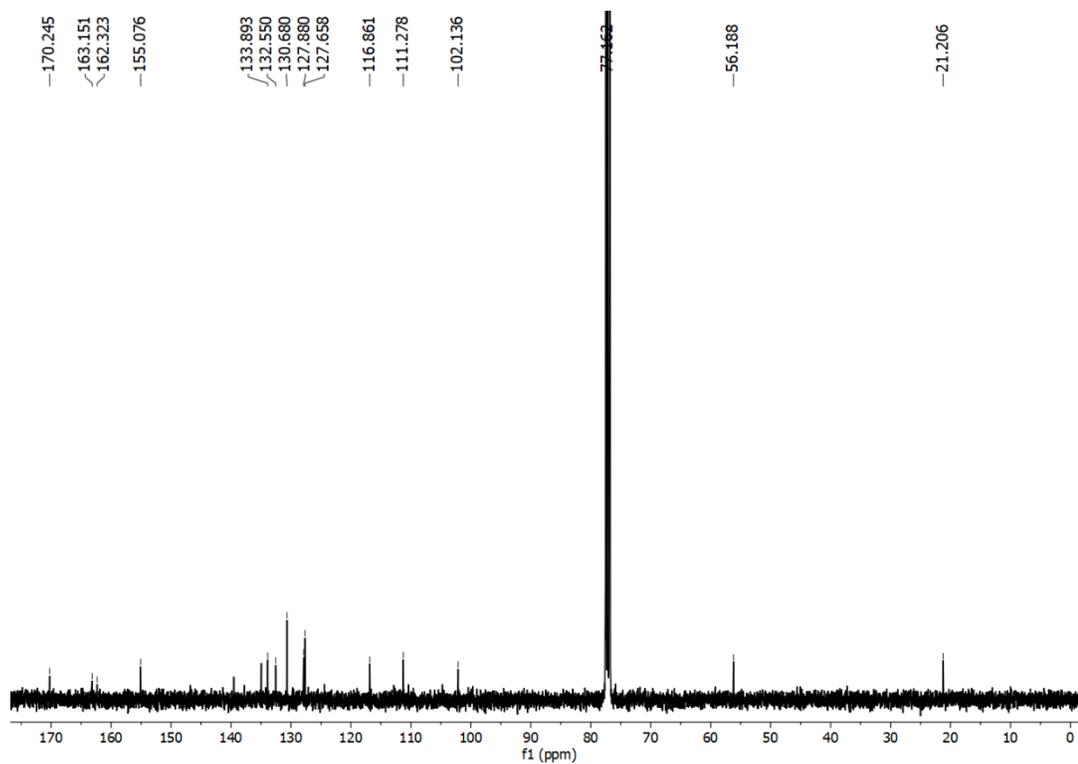


Fig. A9. Espectro RMN ^{13}C compuesto **3** en CDCl_3 a 400 MHz

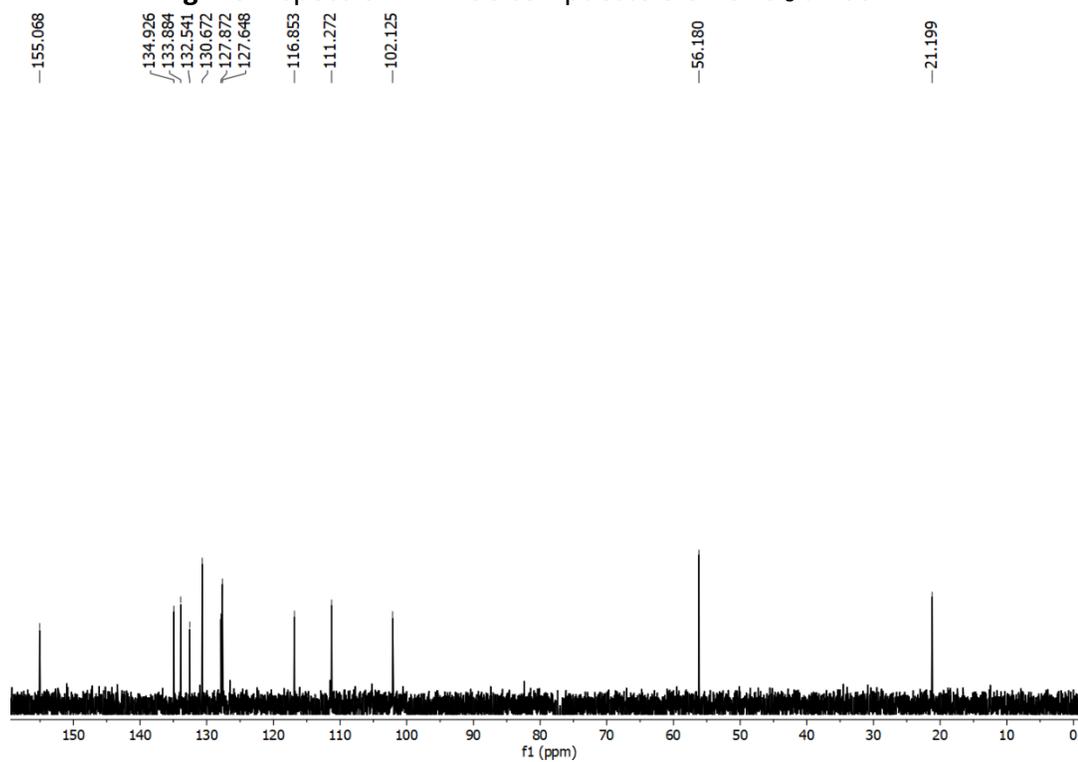


Fig. A10. Espectro RMN HDEPT 135° compuesto **3** en CDCl_3 a 400 MHz

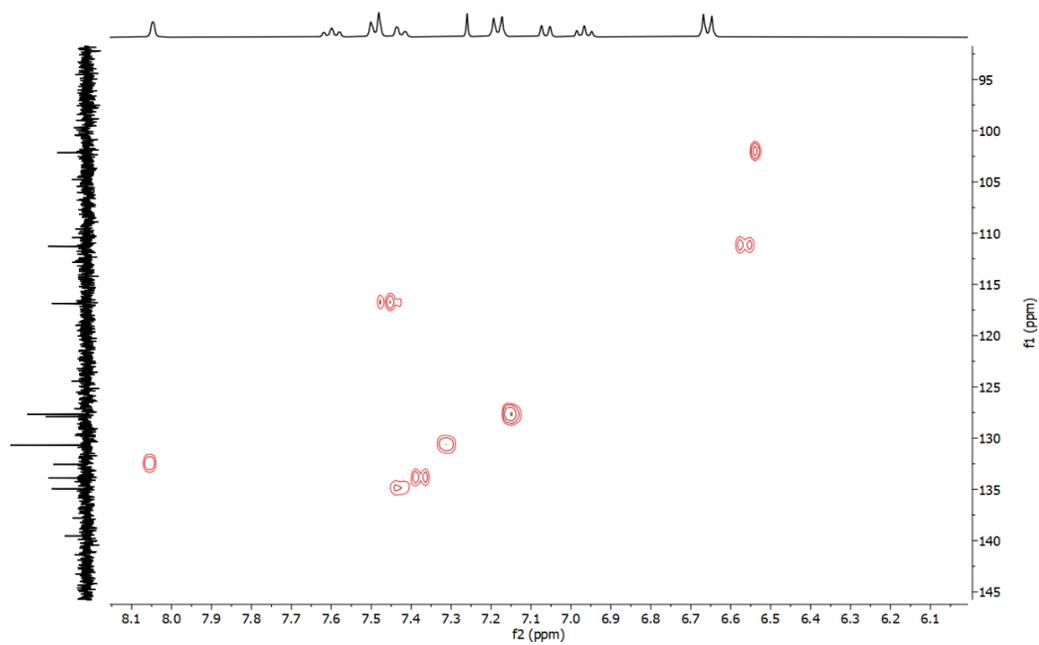


Fig. A11. Espectro RMN HETCOR compuesto **3** en CDCl_3 a 400 MHz

5.254

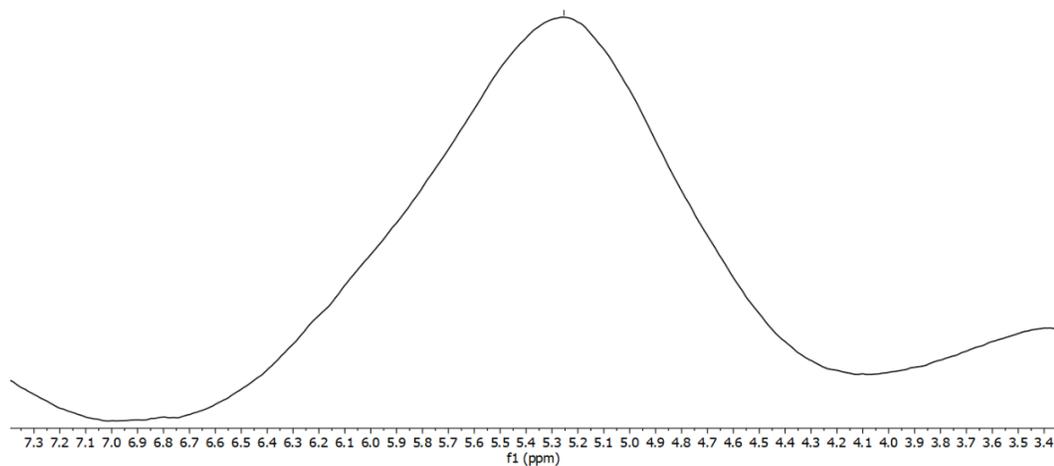


Fig. A12. Espectro RMN ^{11}B compuesto **3** en CDCl_3 a 128 MHz

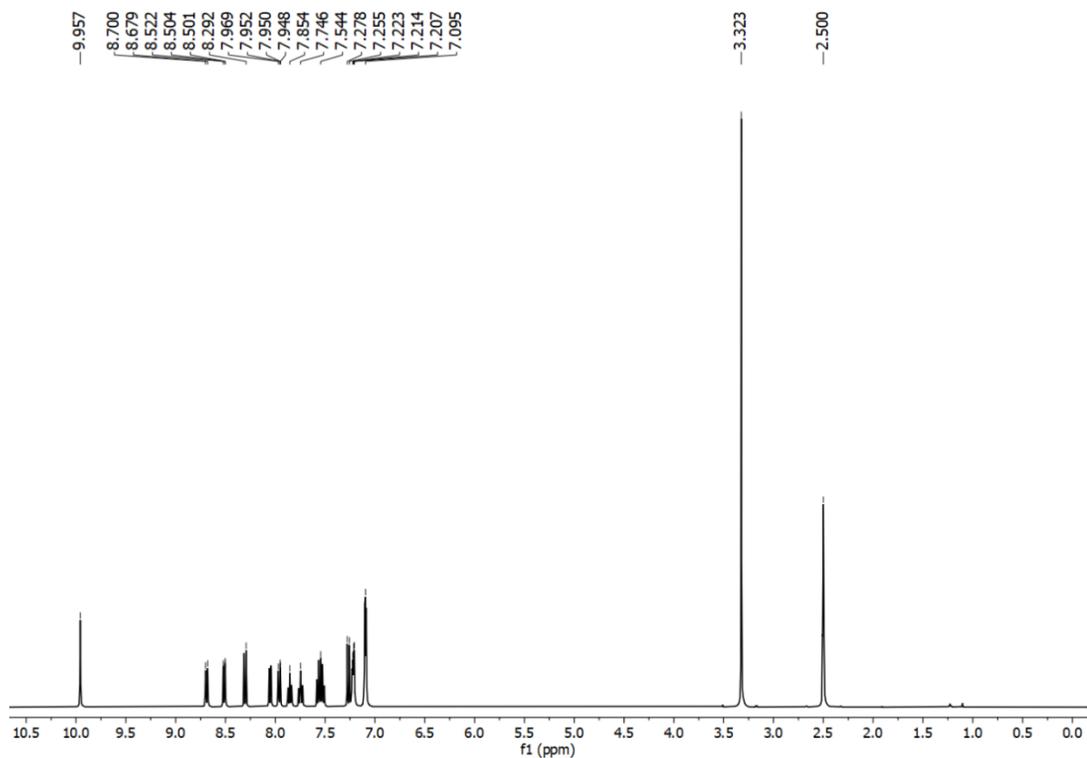


Fig. A13. Espectro RMN ^1H de compuesto 4 in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ at 400 MHz.

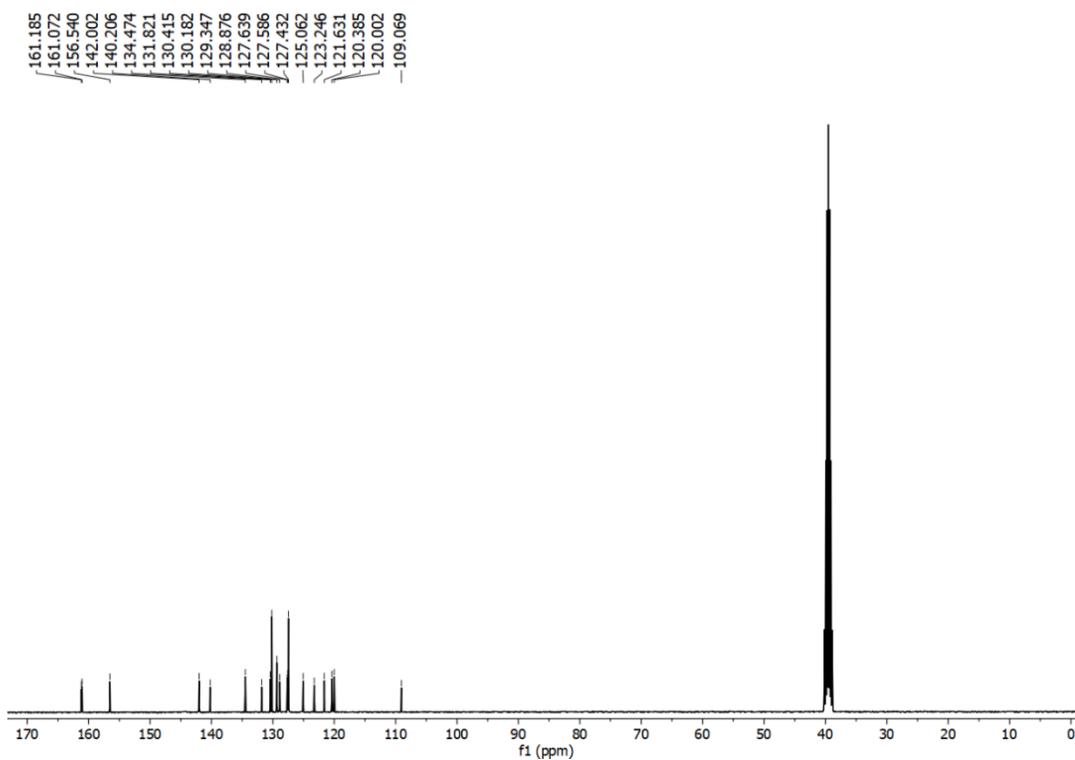


Fig. A14. Espectro RMN ^{13}C de compuesto 4 in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ at 400 MHz.

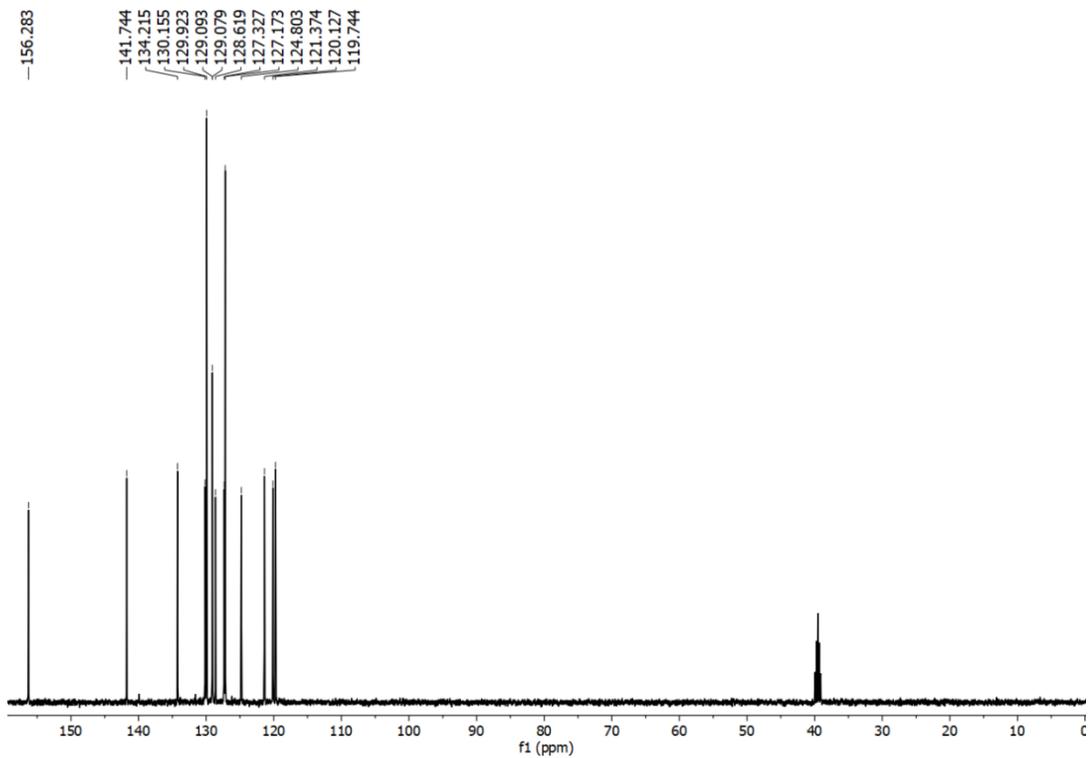


Fig. A15. Espectro RMN DEPT 135° de compuesto 4 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 400 MHz.

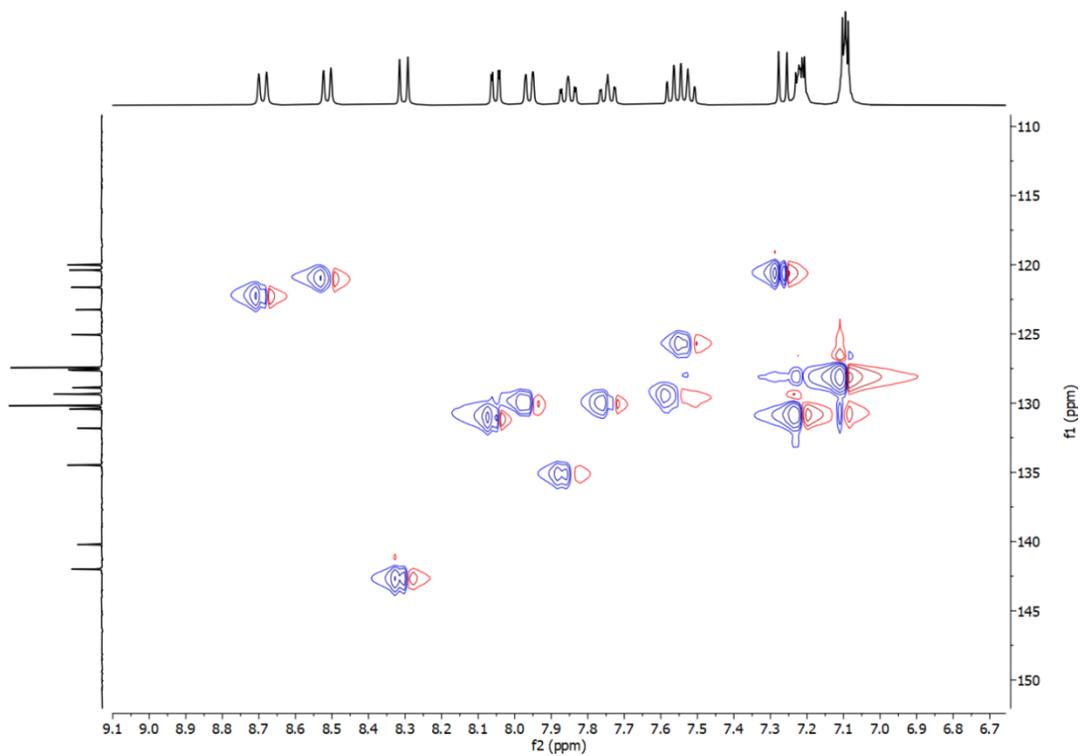


Fig. A16. Espectro RMN HETCOR de compuesto 4 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 400 MHz.

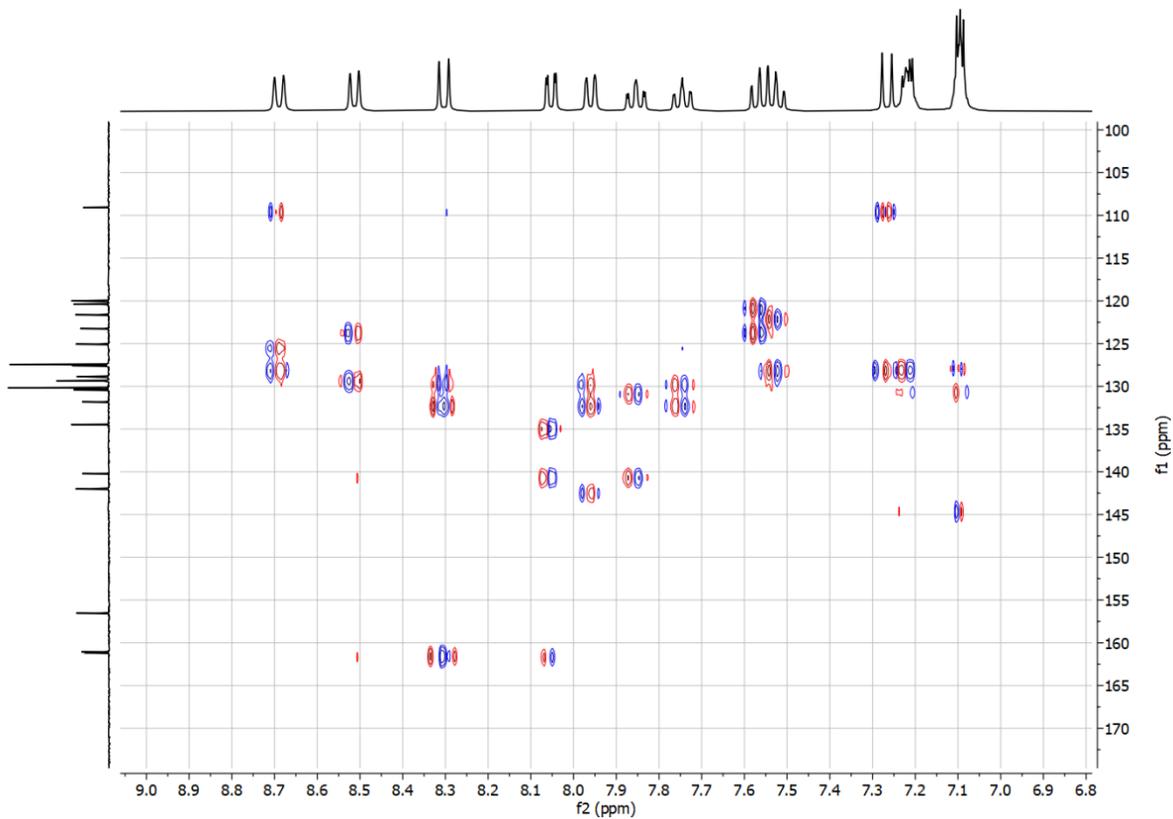


Fig. A17. Espectro RMN HMBC de compuesto 4 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ at 400 MHz

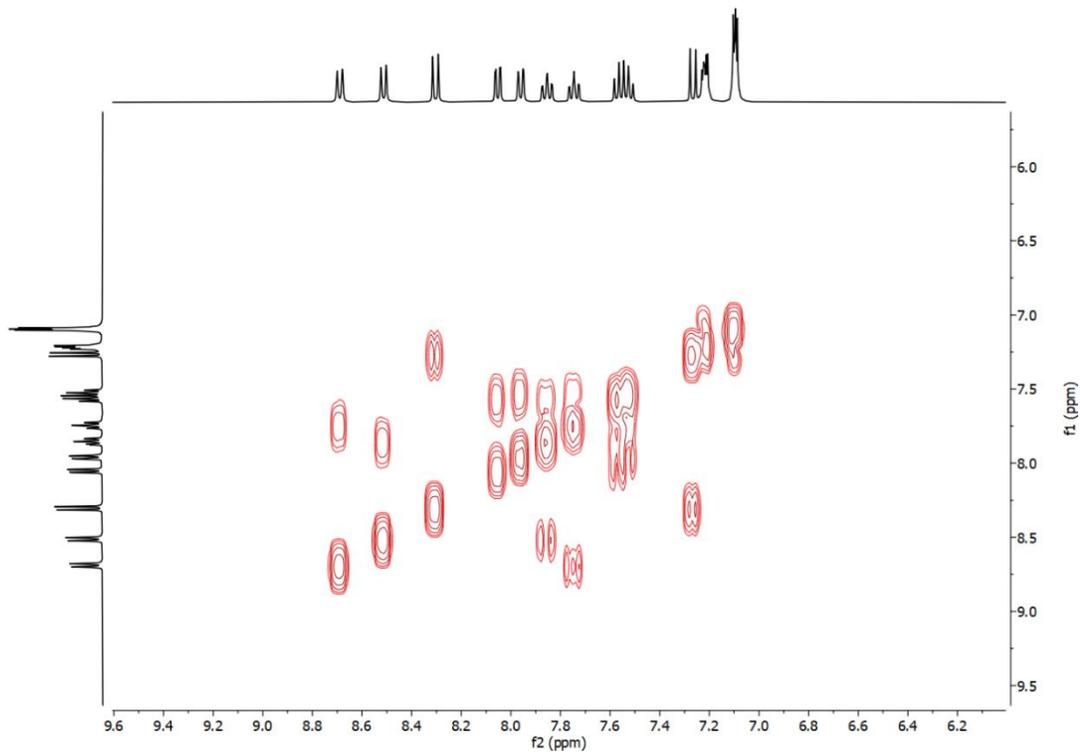


Fig. A18. Espectro RMN COSY de compuesto 4 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ at 400 MHz

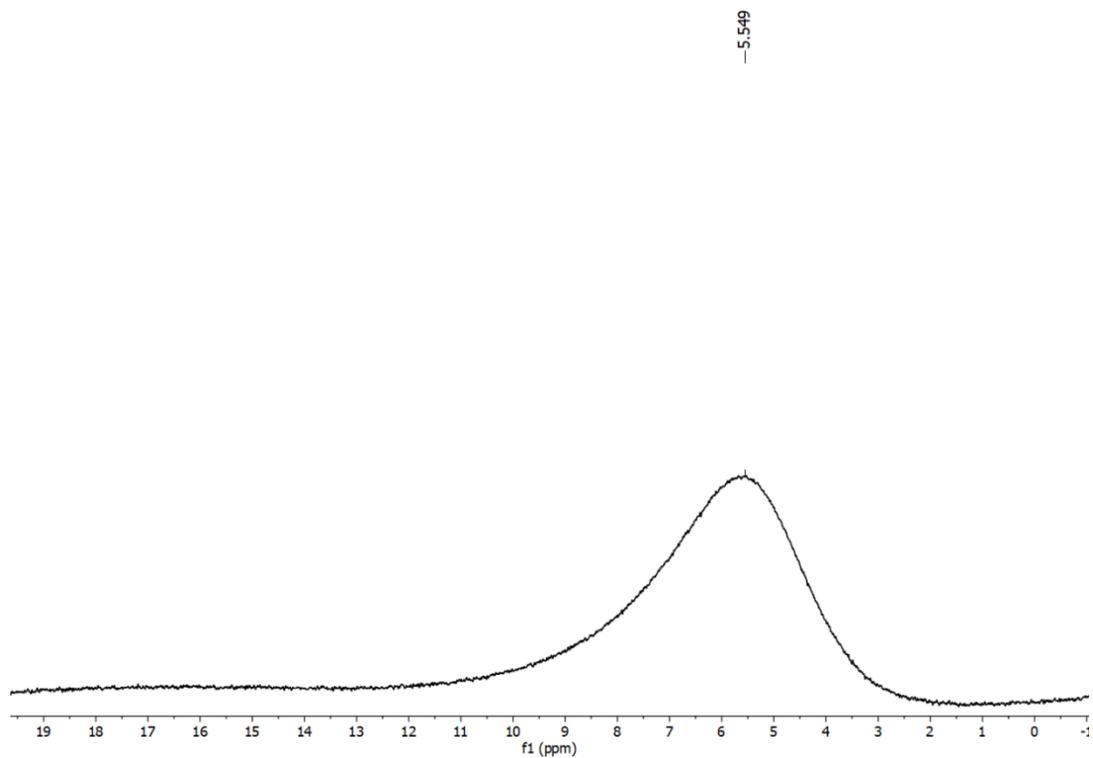


Fig. A19. Espectro RMN ^{11}B de compuesto 4 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ at 400 MHz

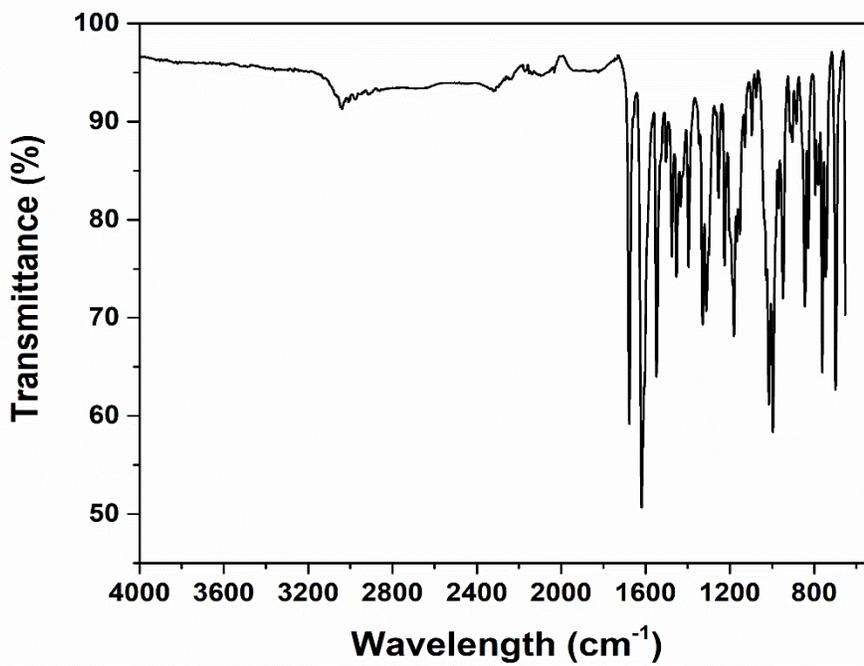


Fig. A20. Espectro de IR-ATR compuesto 1.

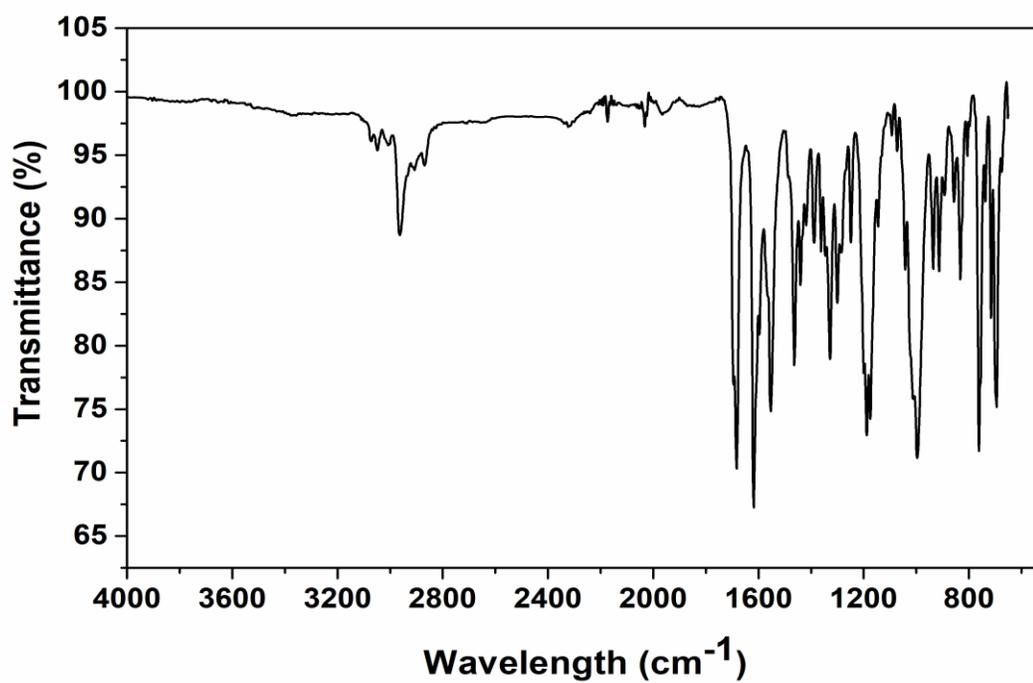


Fig. A21. Espectro de IR-ATR compuesto 2.

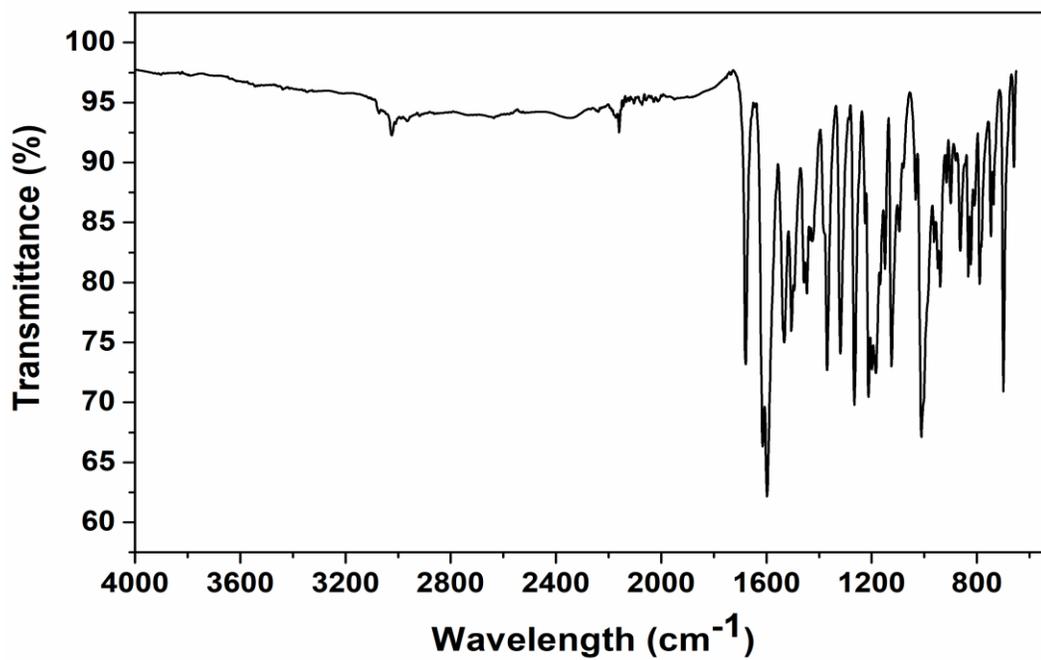


Fig. A22. Espectro de IR-ATR compuesto 3.

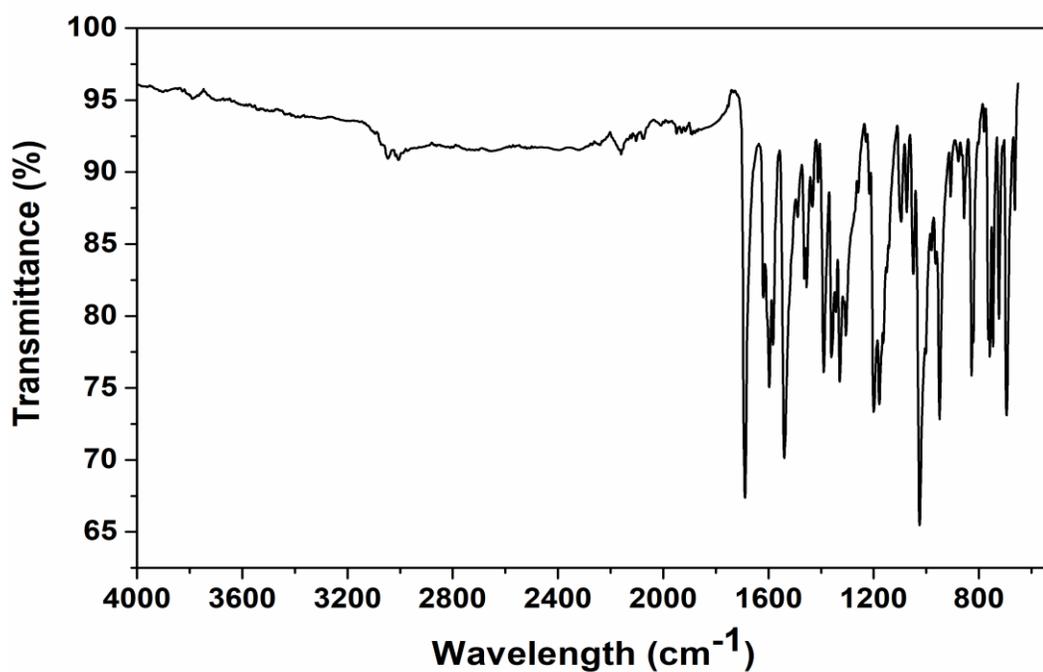


Fig. A23. Espectro de IR-ATR compuesto 4.

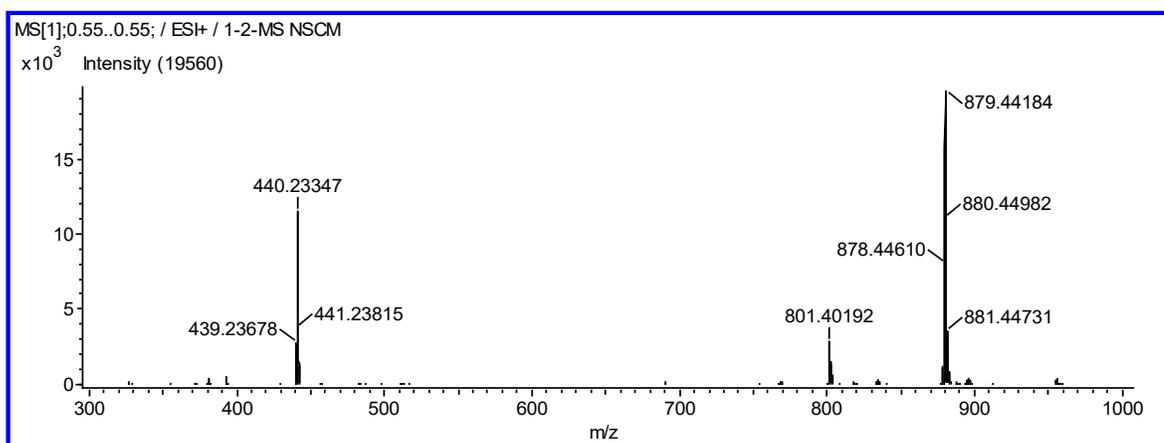


Fig. A24. Espectro DART-MS compuesto 2.

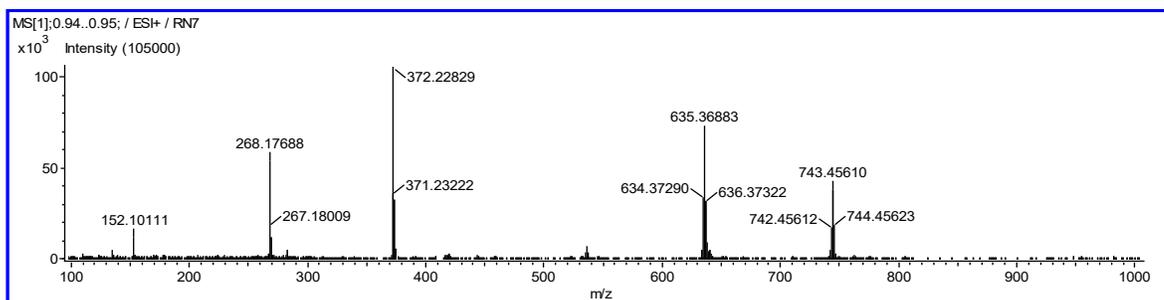


Fig. A25. Espectro DART-MS compuesto 3

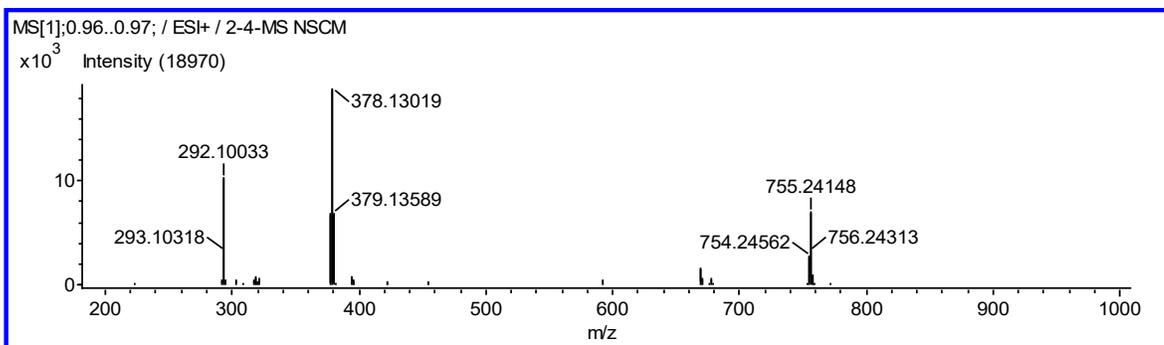


Fig. A26. Espectro DART-MS compuesto 4

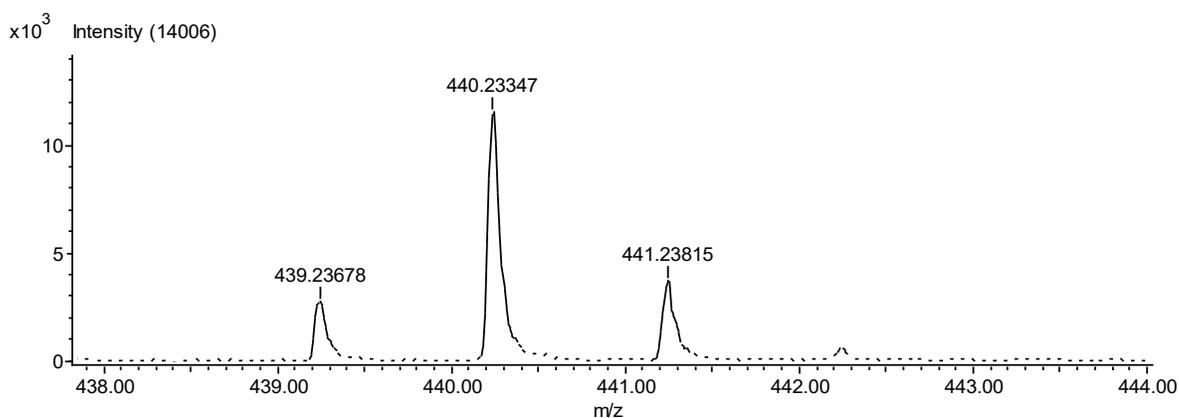


Fig. A27. Patrón isotópico de espectro DART-MS compuesto 2.

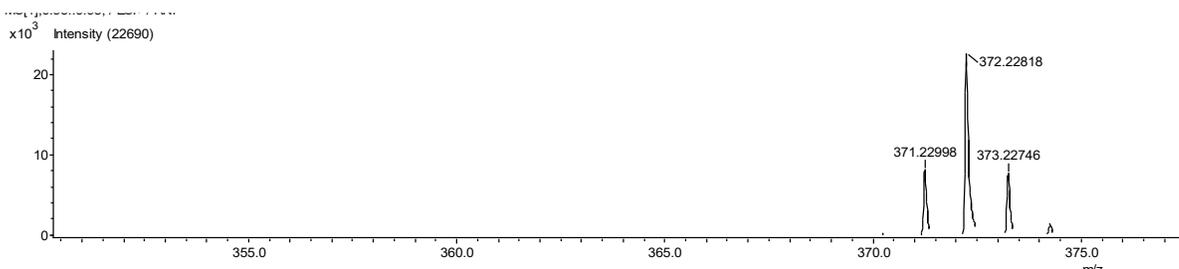


Fig. A28. Patrón isotópico de espectro DART-MS compuesto 3.

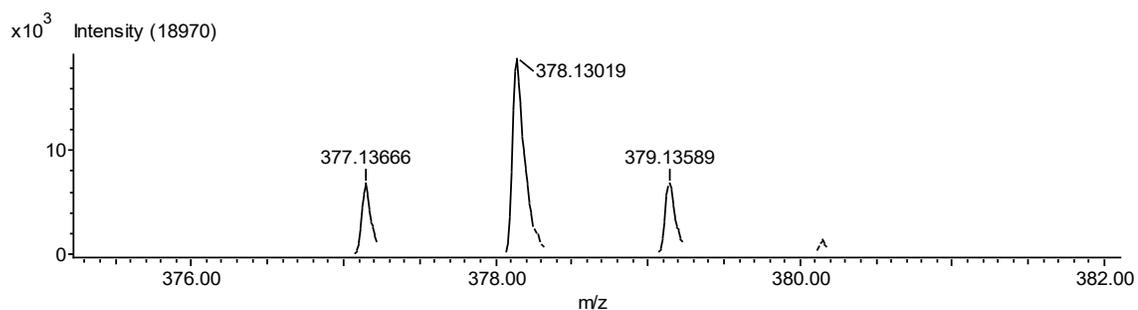


Fig. A29. Patrón isotópico de espectro DART-MS compuesto 4.

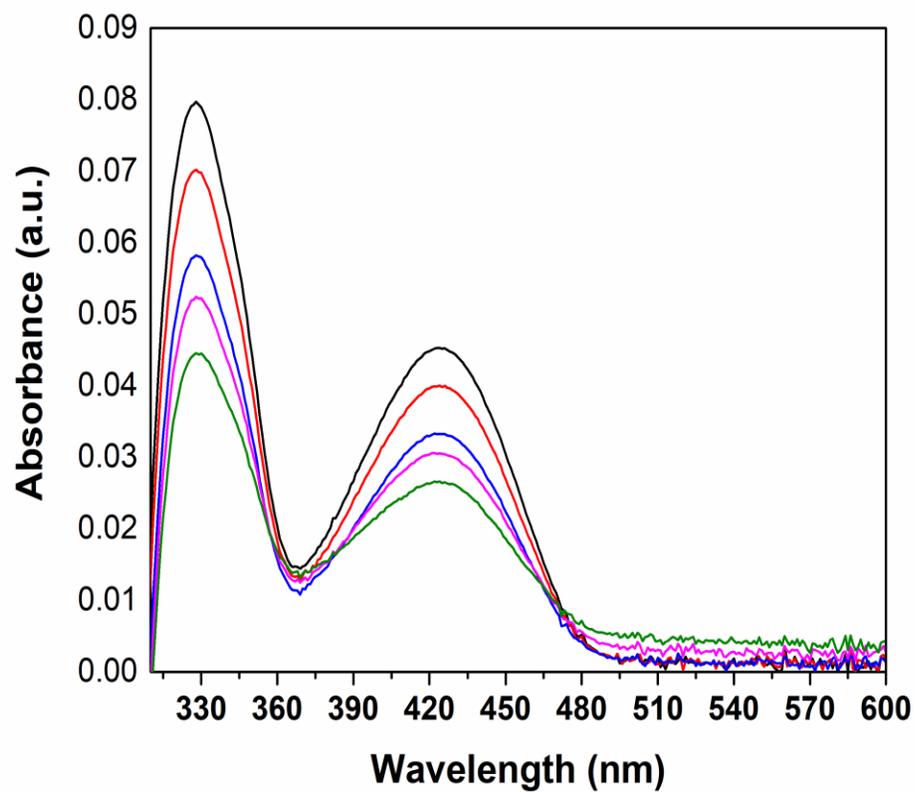


Fig. A30. Espectro UV-Vis del compuesto 1 en soluciones diluidas de cloroformo a partir de 1×10^{-5} M.

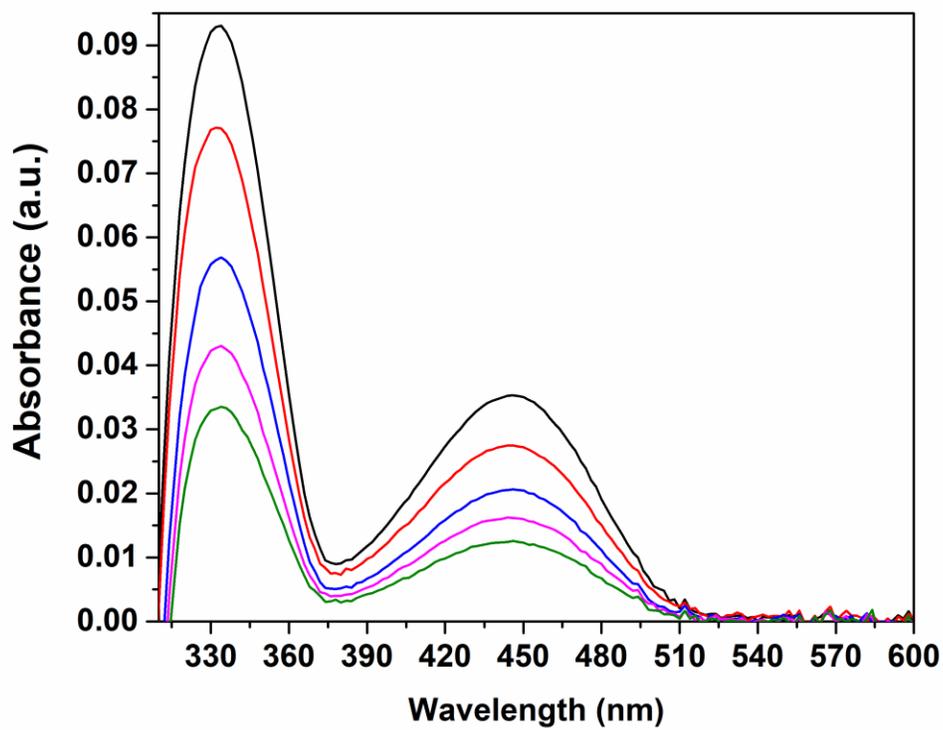


Fig. A31. Espectro UV-Vis del compuesto 2 en soluciones diluidas de cloroformo a partir de 1×10^{-5} M.

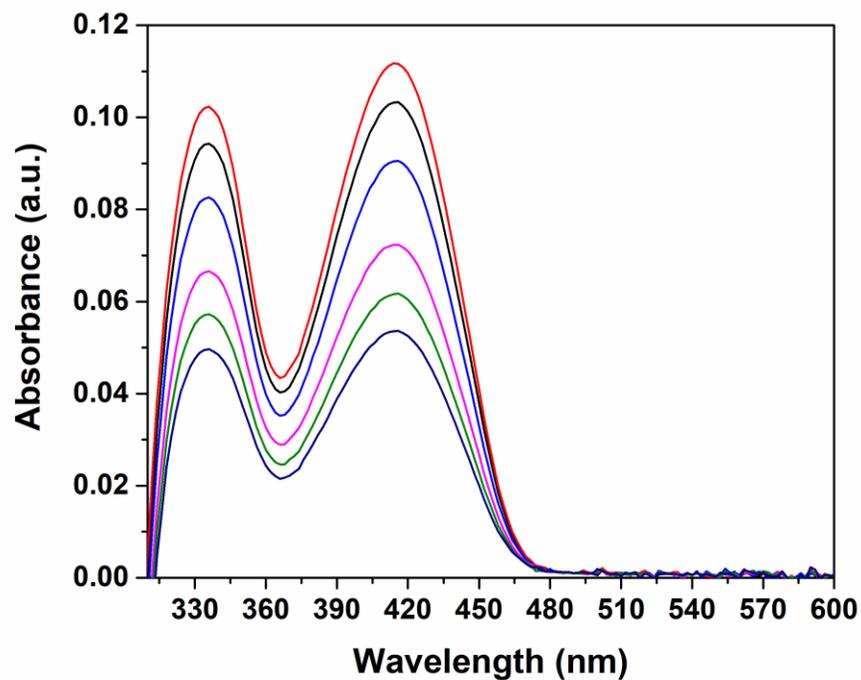


Fig. A32. Espectro UV-Vis del compuesto 3 en soluciones diluidas de cloroformo a partir de 1×10^{-5} M.

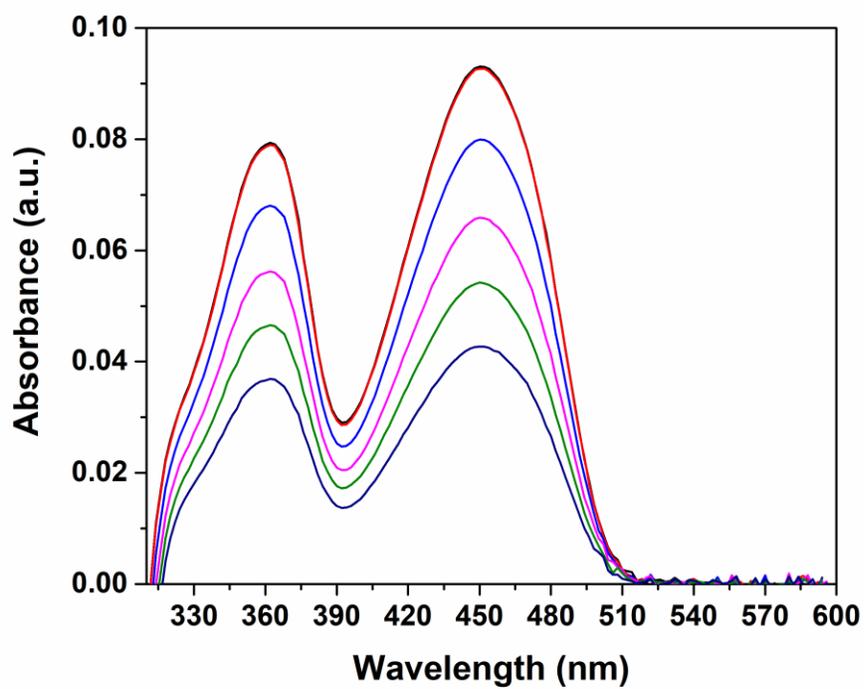


Fig. A33. Espectro UV-Vis del compuesto 4 en soluciones diluidas de cloroformo a partir de 1×10^{-5} M.

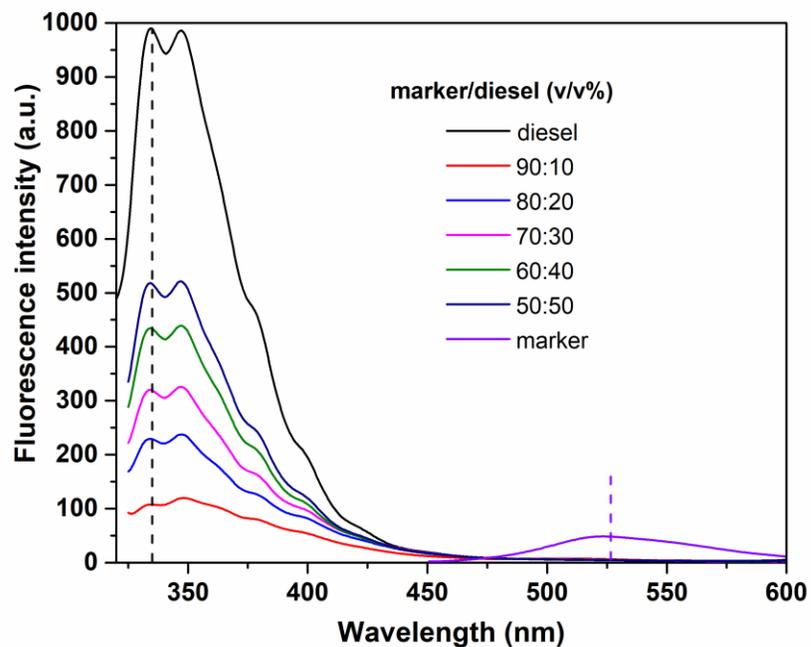


Fig. A34. Espectros de fluorescencia del compuesto 1 en diésel excitado a 310 nm

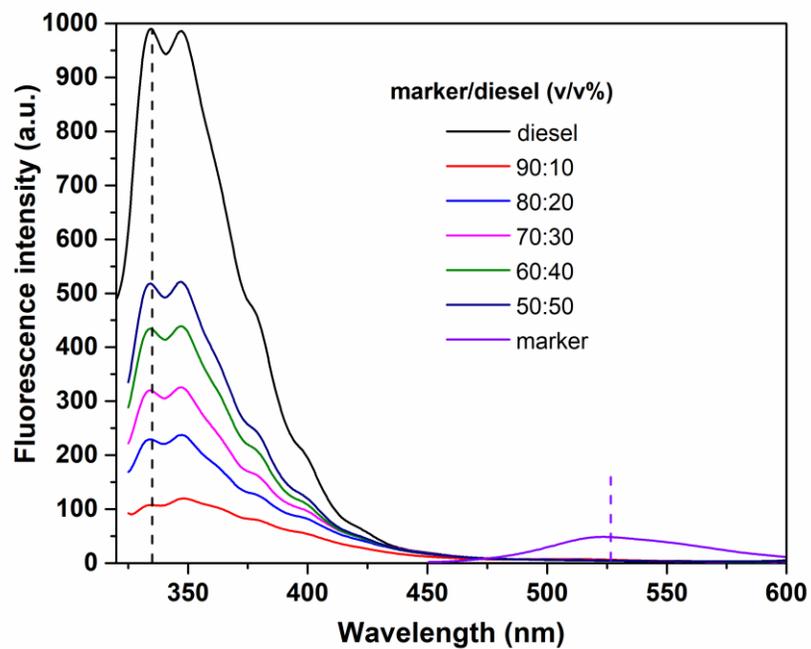


Fig. A35. Espectros de fluorescencia del compuesto 3 en diésel excitado a 310 nm

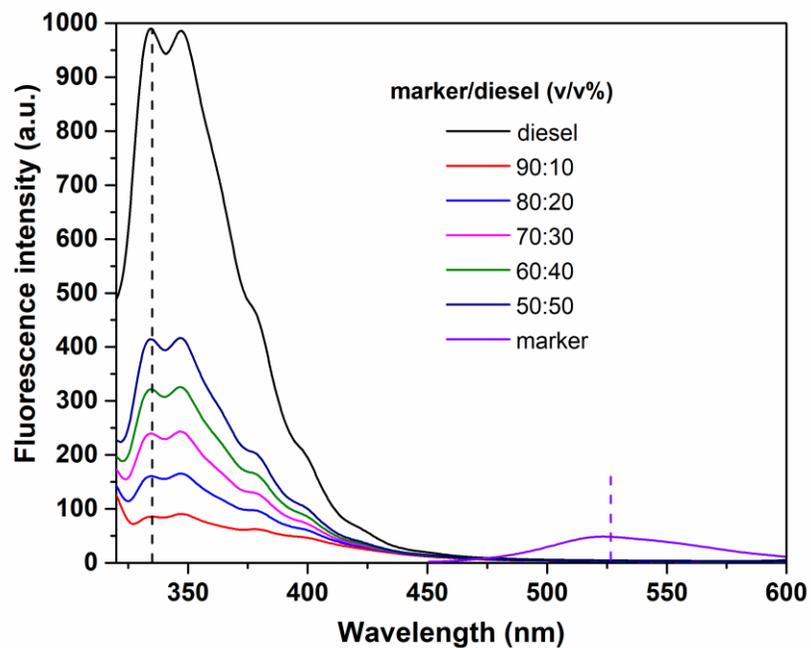


Fig. A36. Espectros de fluorescencia del compuesto 4 en diésel excitado a 310 nm

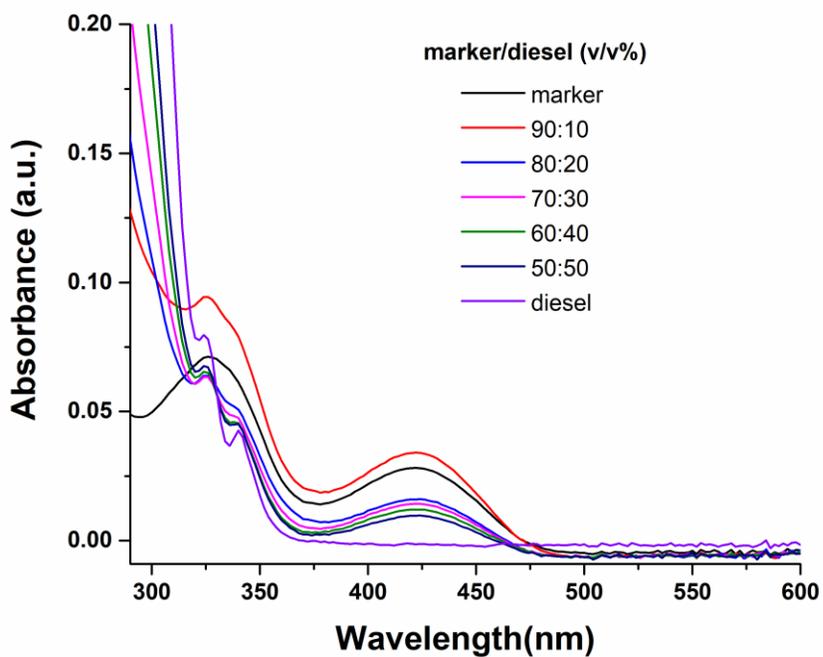


Fig. A37. Espectros UV-Vis del compuesto 1 en diésel a diferentes v/v%

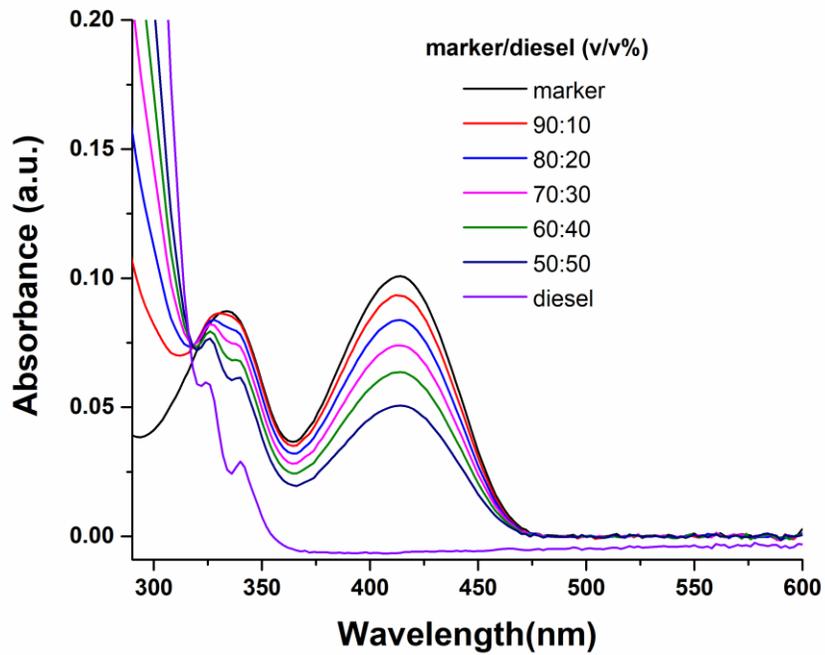


Fig. A38. Espectros UV-Vis del compuesto 3 en diésel a diferentes v/v%

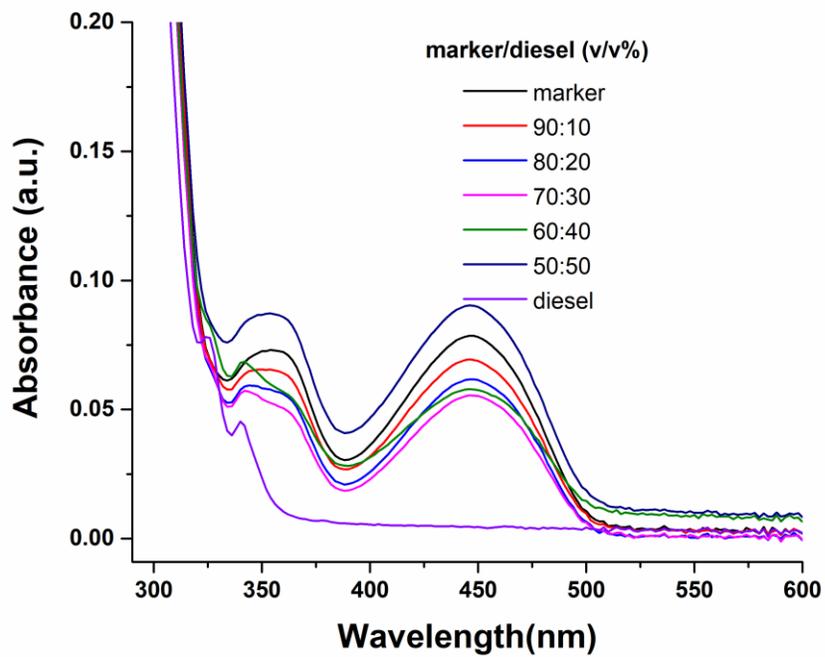


Fig. A39. Espectros UV-Vis del compuesto 4 en diésel a diferentes v/v%