



Universidad Nacional Autónoma de México



Facultad de Química

**Síntesis y caracterización de una familia
de N-salicilidenanilinas y su evaluación
preliminar en la obtención de
compuestos fluorescentes como
boraniles y acoplados de carbazol.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

SAMANTHA MORENO FRANCO



CDMX

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

Presidente: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

Vocal: Dr. José Luz González Chávez

Secretario: Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

Suplente I: Dra. Ana Laura Maldonado Hermenegildo

Suplente II: M. en C. Paola Malinalli Hernández Hernández

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 1-6, departamento de química Orgánica.

Instituto de química, UNAM.

Asesor del tema:

Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

Sustentante:

Samantha Moreno Franco

CONTENIDO

Síntesis y caracterización de una familia de N-salicilidenanilinas y su evaluación preliminar en la obtención de compuestos fluorescentes como boraniles y acoplados de carbazol.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	6
2. ANTECEDENTES	7
2.1 Bases de Schiff	7
2.1.1 Síntesis.....	7
2.1.2 Tautomería de las bases de Schiff.	9
2.1.3 Fotocromismo en las bases de Schiff.	10
2.1.4 Termocromismo en las bases de Schiff.....	10
2.1.5 Diferencias en bases de Schiff termocrómicas y fotocromicas.....	11
2.1.6 Aplicaciones más conocidas de las bases de Schiff.....	12
2.2 Luminiscencia	13
2.2.1 Diagrama de Jablonski.	13
2.2.2 Rendimiento cuántico.	14
2.2.4 Electroluminiscencia	14
2.2.5 El efecto ACQ.....	15
2.2.6 El efecto AIE.....	15
2.3 Nuevas aplicaciones luminiscentes de las bases de Schiff.....	16
2.3.1 Compuestos tipo quelato N,O	17
2.4 Complejos entre las bases de Schiff y trifluoruro de Boro	18
2.5 Cristalización impulsada por puentes de halógeno.....	19
3. OBJETIVOS	21
4. JUSTIFICACIÓN.....	21
5. HIPÓTESIS	22
6. METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF.....	22
7. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF.....	23
7.1 Caracterización espectroscópica de las iminas	24
7.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.....	24
7.1.2 Caracterización por RMN de las iminas seleccionadas.	26
7.1.3 Caracterización EM de las Iminas seleccionadas.....	29
7.1.4 Caracterización por Difracción de Rayos X de Monocristal.....	31

8.	METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE BORANILES	32
9.	RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE BORANILES	33
9.1	Caracterización Espectroscópica de los Boraniles.....	35
9.1.1	Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo de los boraniles.	35
9.1.2	Caracterización por RMN de boraniles.	37
9.1.3	Caracterización por EM de boraniles.	42
10.	DISEÑO DE UNA BASE DE SCHIFF CON CARBAZOL COMO SUSTITUYENTES ..	44
10.1	Experimentos de RMN de ¹ H a temperatura variable de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes.....	56
10.2	Caracterización Espectroscópica de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes	57
10.2.1	Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes.....	57
10.2.2	Caracterización por espectroscopía de RMN de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes.....	58
10.2.3	Caracterización por espectroscopía EM de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes.	60
10.2.4	Caracterización por Difracción de Rayos X de Monocristal.	61
10.2.5	Análisis de Fluorescencia	61
11.	EXPERIMENTO CONTROL PARA EXPLORAR EL TERMOCROMISMO EN LAS IMINAS SINTETIZADAS.	63
12.	CONCLUSIONES.....	67
13.	INFORMACIÓN DE SOPORTE	68
13.1	Información General.....	68
13.2	Parte experimental	68
13.3	Caracterización espectroscópica de los compuestos sintetizados.....	71
13.3.1	Síntesis del anil 1.	71
13.3.2	Síntesis del anil 2.	74
13.3.3	Síntesis del anil 3.	76
13.3.4	Síntesis del anil 4.	79
13.3.5	Síntesis del anil 5.	81
13.3.6	Síntesis del anil 6.	84
13.3.7	Síntesis del anil 7.	86

13.3.8 Síntesis del anil 8	89
13.3.9 Síntesis del compuesto No. 9.....	92
13.3.10 Síntesis del compuesto No. 10	95
13.3.11 Síntesis del compuesto No.11.	97
13.3.12 Síntesis de 4-Bromo,2-hidroxibenzaldehído (compuesto 16).....	99
13.3.13 Síntesis de 4-Iodo,2-hidroxibenzaldehído (compuesto 18).....	102
13.3.14 Síntesis de 2-Iodo,6-hidroxibenzaldehído (compuesto 19).	104
13.3.15 Síntesis del compuesto 20.	106
13.3.16 Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)-2-hidroxibenzaldehído (compuesto 21).....	108
13.3.17 Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)nitrobenceno (compuesto 22).	111
13.3.18 Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)anilina (compuesto 23).....	113
13.3.19 Síntesis del anil 10: (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)imino)metil)-5-(9-H-carbazol-9-il)fenol (compuesto 24).	114
14. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

1. INTRODUCCIÓN

La luminiscencia puede ser definida como el proceso por el cual una sustancia absorbe energía y después, espontáneamente, emite radiación en el espectro visible o cercano a éste. Si la emisión dura menos de un segundo después de la excitación, la luminiscencia se llama fluorescencia y si la emisión dura más de un segundo se denomina fosforescencia. En cualquier caso, una frecuente limitante que se ha descrito para los compuestos orgánicos es que sus propiedades emisivas observadas en disolución usualmente se eliminan cuando forman cristales o películas delgadas, por lo que es importante estudiar las características estructurales que favorecen la fluorescencia en sólidos.

Las bases de Schiff o iminas, que se sintetizan por la condensación entre un compuesto con un grupo amino y otro con un grupo aldehído, son una clase importante de compuestos que han sido ampliamente estudiados en la industria de los colorantes, en química analítica, en catálisis, como fungicida, en agroquímicos y en sistemas biológicos. De manera sobresaliente, recientemente se ha descrito que algunas bases de Schiff poseen interesantes propiedades fluorescentes en el estado sólido cuando forman compuestos de coordinación. Se considera que esta propiedad permitirá utilizarlas en el futuro como sensores fluorescentes y dispositivos electroluminiscentes. Por ejemplo, el estudio de las estructuras y las propiedades optoelectrónicas de estos nuevos compuestos harán posible el desarrollo de diodos emisores de luz orgánicos (OLED).

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos hasta este momento en la síntesis de diversas iminas, las cuales se eligieron de acuerdo con su facilidad de síntesis, estabilidad y rendimiento obtenido, para explorar la obtención tanto de complejos con Boro III como para su inclusión en compuestos que contengan carbazol, un fragmento conocido con propiedades emisivas.

2. ANTECEDENTES

2.1 Bases de Schiff

Los compuestos con la estructura mostrada en la figura 1 son conocidos como iminas, azometinos ó bases de Schiff.

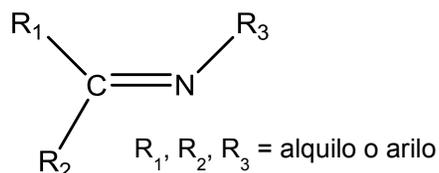
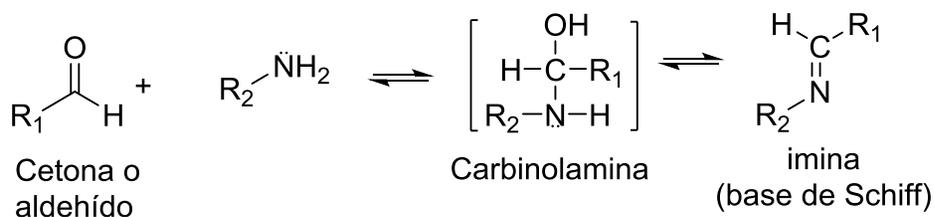


Figura No. 1. Estructura general de una Base de Schiff.

Las bases de Schiff se sintetizan por la condensación de un compuesto con grupos amino y un aldehído y son una clase importante de compuestos que pueden coordinar iones metálicos y han sido ampliamente estudiados en la industria de los colorantes, en química analítica, en catálisis y en sistemas biológicos.¹

2.1.1 Síntesis

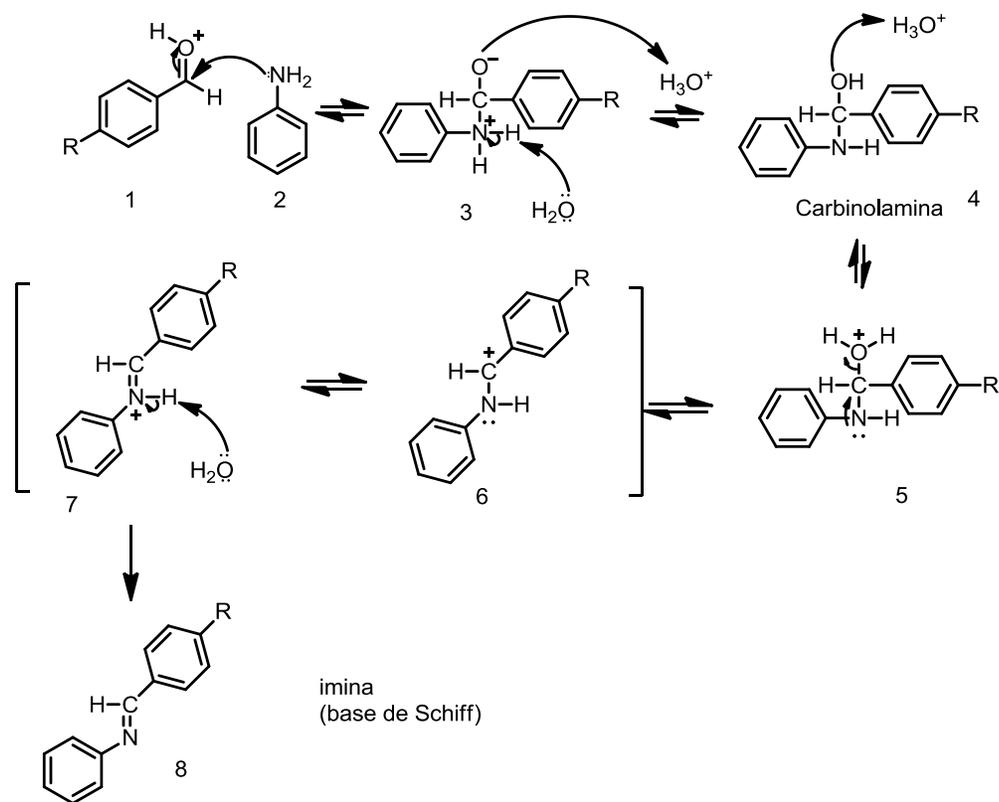
La primera preparación de iminas se informó en el siglo XIX por Hugo Schiff (1864). La síntesis clásica reportada implica la condensación de un compuesto carbonílico con una amina bajo destilación azeotrópica. Desde entonces se han descrito una variedad de métodos para la síntesis de iminas. Actualmente los tamices moleculares se utilizan para eliminar completamente el agua formada de la reacción. En la década de 1990 se desarrolló un método in situ para eliminación de agua, utilizando disolventes deshidratantes tales como ortosilicato de tetrametilo o ortoformiato de trimetilo. En 2004, Chakraborti demostró que la eficacia de estos métodos depende de la utilización de compuestos carbonílicos altamente electrofílicos y aminas fuertemente nucleofílicas. Se propuso el empleo de sustancias que funcionan como ácidos de Bronsted-Lowry o de Lewis para activar el grupo carbonilo de aldehídos y catalizar el ataque nucleofílico de las aminas, eliminando agua como el paso final. Ejemplos de ácidos de Bronsted-Lowry o Lewis utilizados para la síntesis de bases de Schiff incluyen NaHCO_3 , MgSO_4 y CH_3COOH .¹



Esquema No. 1. Esquema general de la formación de iminas

En la síntesis de bases de Schiff se propone la formación de un intermediario (la carbinolamina), como se observa en el esquema general de la reacción del Esquema No. 1. El mecanismo propuesto de la reacción² plantea la formación de varios equilibrios ácido-base para obtener el producto final (Esquema No. 2). Como se observa en el mecanismo el primer paso es la adición nucleofílica de la anilina (2) al centro electrofílico del aldehído (1), dicha electrofilia se favorece si el oxígeno del aldehído se encuentra protonado, lo cual se logra con ayuda de un ácido de Lewis.

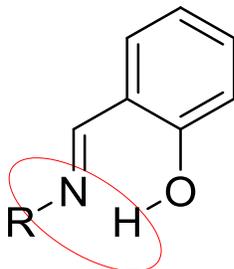
Se forma la especie (3) que mediante un equilibrio ácido-base da lugar a la formación de la carbinolamina (4). Por medio de la adición de un protón al grupo alcohol (5) y gracias a la estabilización por resonancia de la especie (6), el sistema pierde una molécula de agua. Mediante un equilibrio ácido-base la especie (7) da lugar a la formación de la imina (8).



Esquema No. 2. Mecanismo de reacción de la formación de Bases de Schiff²

2.1.2 Tautomería de las bases de Schiff.

Además de las iminas descritas, las bases de Schiff que se obtienen a partir de derivados de 2-hidroxibenzaldehídos representan un grupo muy interesante de compuestos para el estudio de propiedades del enlace de hidrógeno. El hidrógeno que se encuentra sobre el hidroxilo puede formar dicho enlace con el átomo de nitrógeno de la imina, de acuerdo con lo que se observa en la figura 2.³



Bases de Schiff: formación de puente de hidrógeno

Adicionalmente, es evidente que la deslocalización resultante de electrones- π es considerable en estas bases de Schiff. En principio, la estructura electrónica y las longitudes de los enlaces de hidrógeno, pueden ser influenciados por cuatro efectos³:

1. Intercambio rápido del protón, debido al efecto electro-donador del grupo hidroxilo y electro-aceptor del nitrógeno del grupo C=N.
2. El intercambio del protón conduce a un rearrreglo electrónico molecular.
3. El comportamiento también puede ser afectado por otros sustituyentes de los anillos aromáticos.
4. La distancia interatómica N...O influye fuertemente en las interacciones O-H...N, las cuales también están presente en la red cristalina.

Gracias a la formación de los enlaces de hidrógeno y al intercambio de protón, este tipo de bases de Schiff presentan dos tautómeros en disolución, se describe como un equilibrio ceto-enólico.^{3,4}

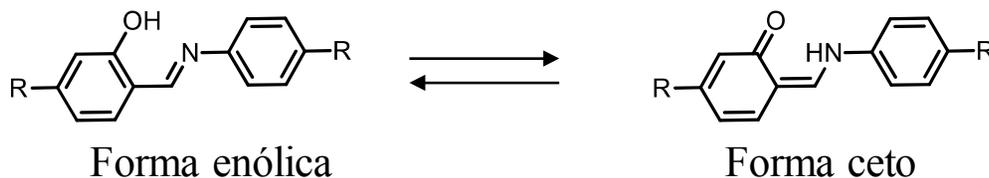


Figura No. 3. Equilibrio de tautomería Ceto-enólica de las Bases de Schiff^{3,4}

El equilibrio ceto-enólico en este tipo de moléculas favorece la presencia de fotocromismo y termocromismo.

rango de aplicaciones como termómetros planos, probadores de baterías, ropa, indicadores de cambio de temperatura, etc. Coors Light utiliza tinta termocrómica sobre sus latas actualmente, cambiando de blanco a azul para indicar que la lata está fría.

A continuación se observa el diagrama energético y fórmulas constitucionales de los fenómenos foto y termocrómicos en las N-salicilideneanilinas.

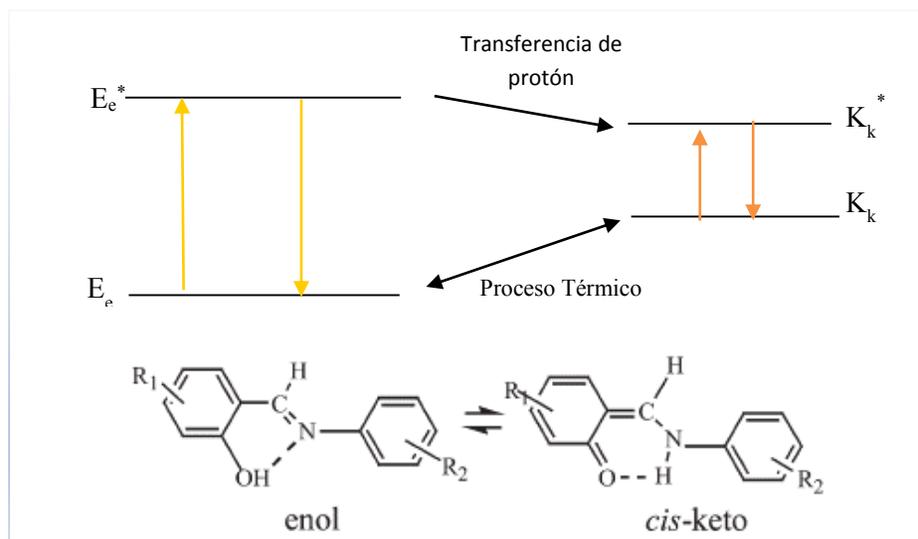


Figura No. 5. Diagrama energético de N-salicilideneanilinas termocrómicas.⁴

La importancia de caracterizar los tautómeros en las formas cis y keto, ha impulsado un gran número de estudios de sus estructuras cristalinas por cristalografía de rayos X y otras técnicas complementarias. Inabe encontró que en las estructuras de los compuestos fotocromáticos *N*-(2-hidroxi-1-naftilmetileno)-1-pyrenamina y *N,N*-bis(2-hidroxi-1-naftilmetileno)-1,4-fenilendiamina, existen poblaciones iguales de tautómero enol y ceto en equilibrio. La estabilización se atribuye al efecto deslocalización π -electrón que estabiliza la forma NH.⁴

2.1.5 Diferencias en bases de Schiff termocrómicas y fotocromáticas.

Con base en las estructuras cristalinas tridimensionales de rayos X, las iminas fueron clasificadas como fotocromáticas o termocrómicas. En cristales termocrómicos, las moléculas son esencialmente planares exhibiendo la interacción intermolecular del puente de hidrógeno $-O-H\dots N-$ (empaquetamiento compacto) con distancias interplanares cortas (3.5 Å). En cristales fotocromáticos solo una parte de la molécula es planar y exhibe enlaces hidrógeno intramoleculares, mientras que el anillo de la

anilina se gira hasta 50° con respecto al plano, por lo que evita formar un empaquetamiento compacto en la red cristalina como se indica en la figura No. 6.^{4,5}

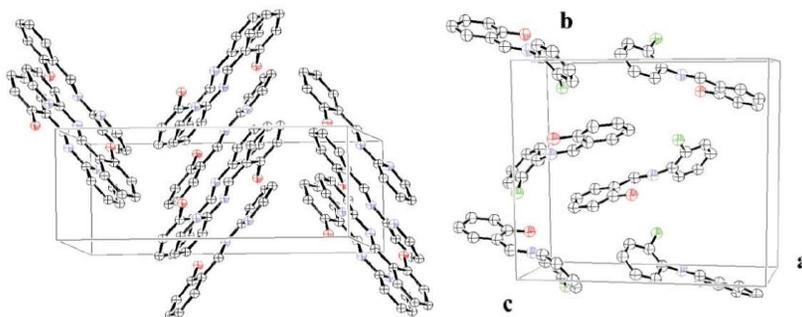


Figura No. 6. Forma de empaquetamiento cristalino compacto y abierto de N-salicilidenanilinas.⁴

2.1.6 Aplicaciones más conocidas de las bases de Schiff

Las bases de Schiff son algunos de los compuestos orgánicos con más aplicaciones. Se utilizan como pigmentos y colorantes, catalizadores, productos intermediarios en síntesis orgánica y como estabilizadores de polímeros.⁶ Las bases de Schiff también han demostrado que presentan una amplia gama de actividad biológica, incluyendo la actividad antifúngica, antibacteriana, como antipalúdicos, antiproliferativo, anti-inflamatorio, antiviral y algunas presentan propiedades antipiréticas. Los grupos imina o azometina están presentes de manera natural, como derivados de productos naturales y como compuestos sintéticos, algunos ejemplos lo podemos observar en la figura 7.¹

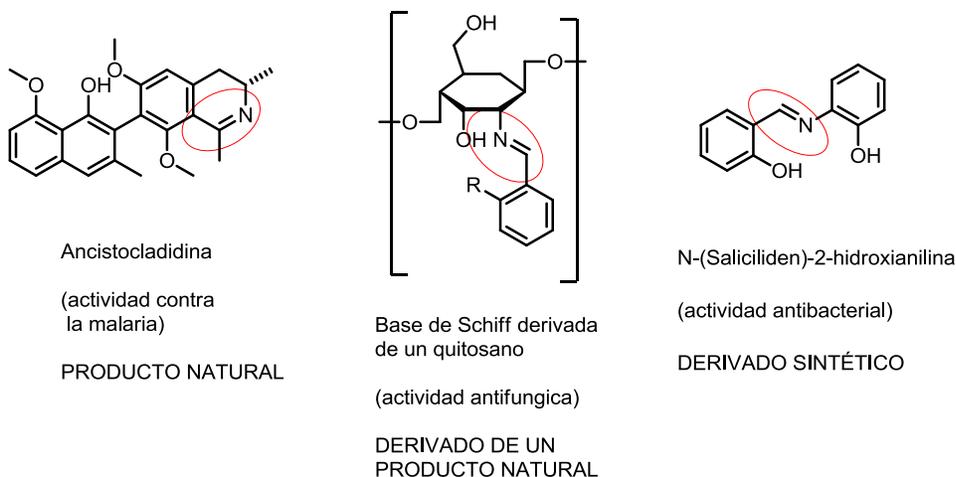


Figura No. 7. Ejemplos de bases de Schiff con actividad biológica.¹

El enlace $C=N$ es esencial para la actividad biológica, se han reportado varios compuestos de este grupo por poseer notable actividad como antibacterianos, antifúngicos, contra el cáncer y actividades diuréticas. En la química de coordinación moderna, también se pueden encontrar en los puntos clave en el desarrollo de la bioquímica inorgánica y la catálisis.³

2.2 Luminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno que experimentan algunos compuestos capaces de absorber energía y de volver a emitirla en forma de luz visible. Los fotones de luz emitida se generan por transiciones electrónicas en el sólido. Se absorbe energía al promover un electrón a un estado excitado; se emite luz visible cuando el electrón cae a un estado energético inferior. La luminiscencia se clasifica según el tiempo que dura la emisión de luz después de la absorción. Si la emisión dura menos de un segundo, el fenómeno se denomina fluorescencia y si dura más se denomina fosforescencia.^{7,8}

2.2.1 Diagrama de Jablonski.

El proceso mediante el cual ocurre la absorción y emisión de la luz es usualmente ilustrado por el diagrama de Jablonski. Estos diagramas de Jablonski son utilizados para ilustrar varios procesos moleculares que pueden ocurrir en estados excitados.⁸

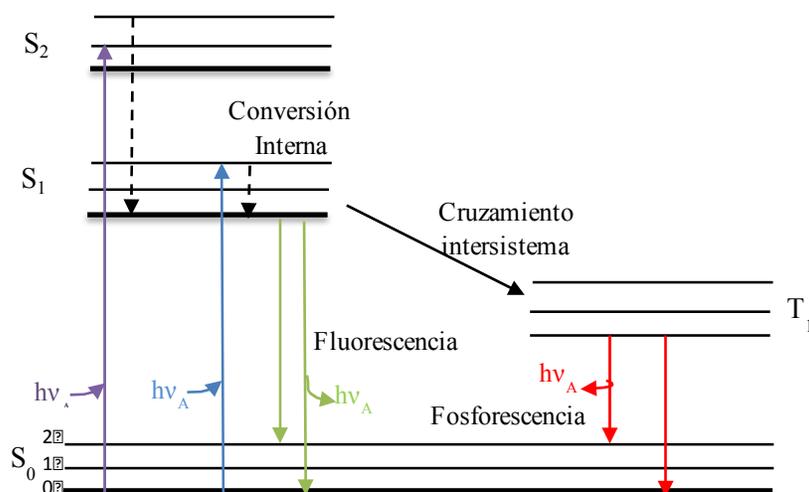


Figura No. 8. Diagrama de Jablonski.⁸

El primer estado singulete, el primero, y los estados electrónicos secundarios están representados por S₀, S₁ y S₂, respectivamente. En cada uno de los niveles de energía electrónicos pueden existir fluoróforos en un número de niveles vibracionales de energía, representados por 0, 1, 2, etc. En este diagrama de Jablonski se excluyen cierto número de interacciones como el apilamiento π-π de las moléculas orgánicas que producen el efecto ACQ, transferencia energética e interacciones con el disolvente. Las transiciones entre estados son representadas como líneas verticales para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de luz. La diferencia energética entre los S₀ y estados excitados S₁ es grande, sin embargo, la luz es capaz de inducir fluorescencia a diferencia de la energía térmica. Un fluoróforo es usualmente excitado a un nivel vibracional energético mayor ya sea a S₁ o a S₂. Con

algunas raras excepciones, moléculas en fase condensada rápidamente se relajan al nivel vibracional más bajo de S_1 . Este proceso es llamado conversión interna y generalmente ocurre en alrededor de 10^{-12} s o menos. Los tiempos de vida de fluorescencia son típicamente cercanos a 10^{-8} s o menos, la conversión interna generalmente es anterior a la emisión.⁷ Moléculas en el estado S_1 también pueden llevar a cabo una conversión de spin hacia el primer estado triplete T_1 . La emisión de T_1 es llamado fosforescencia, y generalmente ocurre a longitudes de onda larga (baja energía) a diferencia de la fluorescencia. Moléculas que contienen átomos pesados como bromo o yodo son frecuentemente fosforescentes. Los átomos pesados facilitan el cruzamiento intersistema y por lo tanto aumentan los rendimientos cuánticos.

2.2.2 Rendimiento cuántico.

Es una manera de interpretar la eficiencia del proceso de la fluorescencia. El rendimiento cuántico es el número de fotones emitidos en relación al número de fotones absorbidos. El máximo rendimiento cuántico de 1 significa que cada fotón absorbido resulta en un fotón emitido. Substancias con rendimientos cuánticos grandes, cercanos a la unidad, como las rodaminas, exhiben las más altas emisiones luminiscentes.⁷ Sin embargo compuestos con rendimientos cuánticos de 0.10 se consideran aún bastante fluorescentes.⁹

El rendimiento cuántico está dado por⁸:

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}}$$

Tasa de emisión del fluoróforo (Γ)

Tasa de decaimiento no radiativo a S_0 (k_{nr})

2.2.4 Electroluminiscencia

La electroluminiscencia de un material orgánico fue reportada por primera vez en la década de 1960 con cristales de antraceno, sin embargo, la eficiencia cuántica no era lo suficientemente buena para su uso práctico. En 1987 por Tang y VanSlyke en el Eastman Kodak Co hicieron un dispositivo con capas moleculares sublimadas intercaladas entre los electrodos, y obtuvo la emisión de color verde brillante a través del ánodo.¹⁰

Después de este informe, los materiales orgánicos electroluminiscentes y sus dispositivos fueron estudiados extensivamente. Una gran variedad de moléculas fluorescentes disponibles a la deposición de vapor al vacío han sido exploradas. Las moléculas pequeñas tienen la ventaja de una facilidad de purificación, procesabilidad y variedad, pero desventajas de baja eficiencia y estabilidad. Sin embargo, la

eficiencia y estabilidad de los OLEDs se han mejorado por la incorporación de moléculas altamente fluorescentes.¹¹ Además, los estudios de dispositivos EL (electroluminiscentes) de la banda de energía han ayudado a optimizar su rendimiento. Como resultado, la primera pantalla OLED fue comercializada en 1997.¹⁰

2.2.5 El efecto ACQ

En el área de la investigación de luminiscencia, existe un fenómeno fotofísico notable llamado ACQ “Aggregation-Caused Quenching”, el cual consiste en que un compuesto luminóforo que emite en disolución al aumentar la concentración de dicha solución la emisión se inactiva. Esto se debe principalmente a que en disoluciones concentradas, normalmente se forman agregados del compuesto luminóforo y generalmente muchos compuestos en esta forma tampoco presentan fluorescencia. El efecto ACQ es también un fuerte problema para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos eficientes tales como diodos emisores de luz orgánicos, en la que los luminóforos que se utilizan comúnmente forman delgadas películas sólidas. Evidentemente, ACQ es un efecto perjudicial en términos fotofísicos de emisión de luz y aplicaciones prácticas.



Figura No. 9. Fenómenos fotofísicos ACQ.¹²

2.2.6 El efecto AIE

Este fenómeno fotofísico, asociado con la formación de agregados de un compuesto luminiscente es el AIE “Aggregation-Induced Emission”, que es opuesto el fenómeno ACQ.

En el proceso de AIE, compuestos débilmente luminiscentes en disolución tienden a emitir eficientemente al formar agregados. Un número de moléculas luminiscentes se han encontrado con estructuras distorsionadas que muestran de manera pronunciada el efecto AIE. Tales luminógenos con atributo AIE se han referido como AIEgenos (como en el caso del cristales líquidos, donde las moléculas similares a barras que muestran mesomorfismo son nombrados como mesógenos).

El efecto AIE ofrece una gran plataforma para buscar agregados luminógenos, que puede facilitar información sobre relaciones de estructura-propiedad en los procesos de emisión de luz y conocimientos sobre los mecanismos en los procesos de luminiscencia en estado sólido, la investigación de AIE puede conducir a las innovaciones tecnológicas que hasta ahora son imposibles.¹²

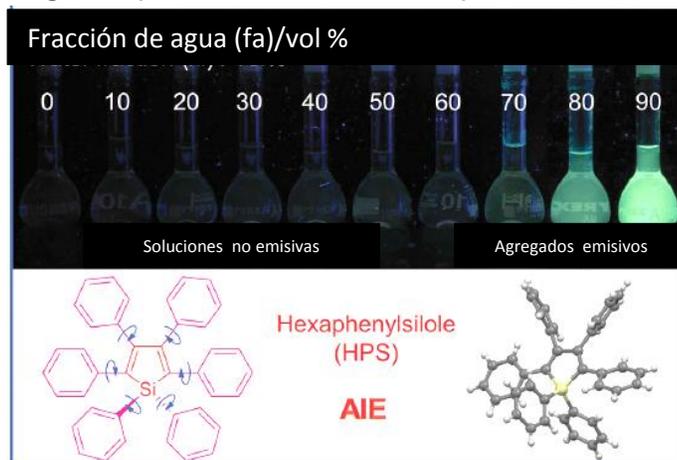


Figura No. 10. Fenómenos fotofísicos AIE.¹²

2.3 Nuevas aplicaciones luminiscentes de las bases de Schiff

El diseño y síntesis de compuestos luminiscentes organoborados tri- y tetracoordinados han recibido considerable atención en las últimas décadas. Los compuestos organoborados tetracoordinados son en general más estables en comparación con los tricoordinados que requieren sustituyentes voluminosos para estabilizarlos.^{13,14} En consecuencia, los compuestos tetracoordinados de boro han emergido como materiales muy atractivos para diferentes aplicaciones optoelectrónicas como sensores, en imágenes biológicas y como materiales fotosensibles.^{15,16} Se han reportado varios compuestos luminiscentes de organoboro tetracoordinado del tipo $(LNL')BR_2$ (R = alquilo, arilo; LNL' = Ligandos quelantes) que contienen una variedad de ligandos conjugados quelantes aniónicos.¹⁵

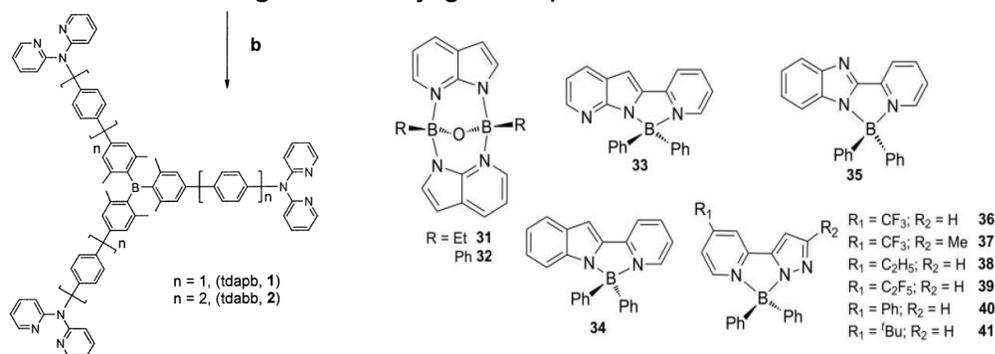


Figura No. 11. Compuestos Tri y tetracoordinados.¹⁴

El átomo de boro se comporta como un ácido de Lewis que estabiliza a los ligandos quelantes aniónicos mediante la formación de enlaces covalentes y disipa las cargas negativas del ligando, reforzando así la conjugación π en el ligando. El orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de los compuestos de boro se localiza generalmente en el ligando quelante- π conjugado, mientras que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) se localiza ya sea en el ligando quelante o el grupo R, dependiendo de la naturaleza de este último. Las transiciones electrónicas del quelato o la transición de transferencia de carga de $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo R para el quelato son generalmente responsables de sus propiedades luminiscentes. Por lo tanto, las variaciones en el grupo ligando quelante o R de la molécula pueden influir en los niveles HOMO-LUMO y por lo tanto el color de la emisión.¹⁴

Los compuestos luminiscentes de organoboro tetracoordinado se pueden clasificar en cuatro tipos diferentes en función de la naturaleza de ligandos quelantes:

- (i) compuestos de quelato N,O
- (ii) compuestos quelato N, N'
- (iii) compuestos quelato N,C
- (iv) otros compuestos de quelato

Aquí solo se hará referencia del tipo (i) que son los de interés en el grupo de investigación del Dr. Rodríguez Molina.

2.3.1 Compuestos tipo quelato N,O

S. Wang y colaboradores informaron por primera vez compuestos organoboro tetracoordinado que contienen 8-hidroxiquinolato, en donde el ligando quelante es N,O'. Compuestos de organoboro luminiscentes del tipo (NNO) BR₂ (Fig. 12, 1-3), donde NNO es el 8-hidroxiquinolinato y R pueden ser etilo, fenilo o grupos 2-naftilo, muestran luminiscencia verde-azul brillante con longitudes de onda de emisión de 495-500 nm.

Más tarde, el grupo de Jakle reportó varios compuestos luminiscentes de organoboro del tipo (NNO)BPh₂ (Fig. 12, 4-10) que contiene ligandos quinolato modificados. Las observaciones experimentales mostraron que la longitud de onda de emisión es de color azul para los derivados que contienen grupos aceptores de electrones con respecto al compuesto no sustituido, mientras que los grupos donantes de electrones (9 y 10) conducen a una fuerte emisión desplazada al rojo en el espectro de fotoluminiscencia (PL). El equipo de Y. Wang informó de un nuevo tipo de compuestos luminiscentes azules estables (NNO) BR₂ (Fig. 12, 11-14) con ligandos que contienen difenoxilato piridilo. Estos compuestos emiten en la región azul con

máximos de emisión a 461, 478, 459 y 479 nm, con rendimientos cuánticos moderados de 0.30, 0.21, 0.16 y 0.14, respectivamente.¹⁵

Los compuestos organoboro 15-21 (Fig. 12) que contienen ligandos oxazolil fenolato fueron reportados por Kang y colaboradores. Las propiedades fotofísicas de estos complejos son modulados por la densidad electrónica que se ve modificada por los sustituyentes en la posición 4 del arilo. Las longitudes de onda de emisión se afinaron 422-520 nm con relativamente bajos rendimientos cuánticos de 0.04-0.34.¹⁵

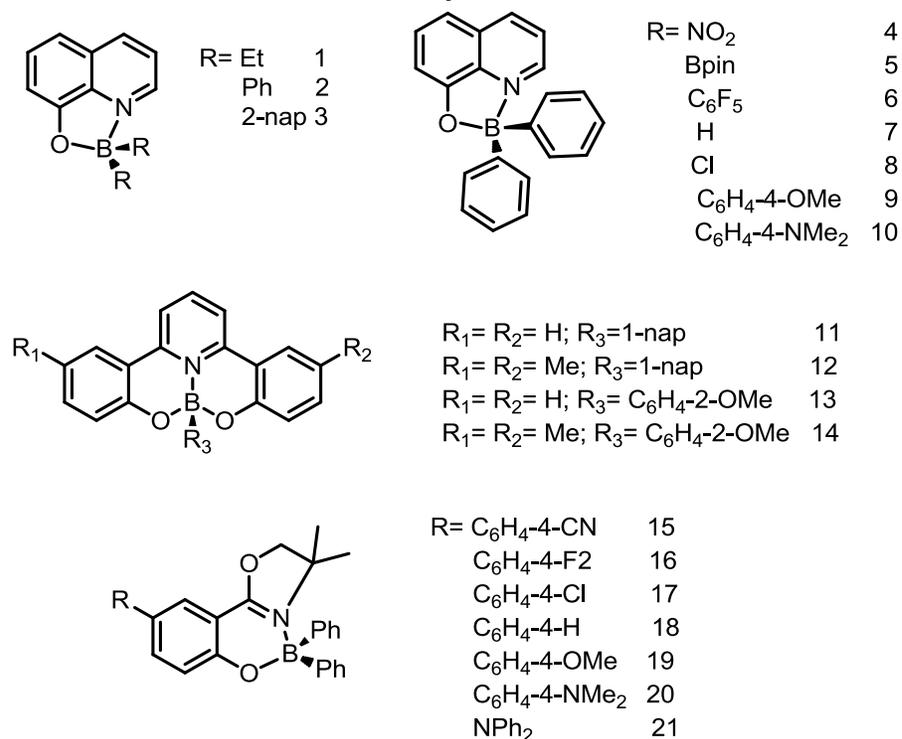


Figura No. 12. Compuestos de quelato N,O¹⁵

2.4 Complejos entre las bases de Schiff y trifluoruro de Boro

Una serie particular de complejos de bases de Schiff cuando formados por la coordinación con trifluoruro de boro ha atraído mucha atención por sus interesantes propiedades ópticas no lineales y magnéticas.^{15, 16} Estos compuestos pueden ser buenos candidatos para el desarrollo de sensores fluorescentes y dispositivos electroluminiscentes (EL). La reacción de complejación se puede llevar a cabo empleando BF₃·Et₂O en condiciones básicas (diisopropiletilamina) para neutralizar en el medio el HF que se genera.¹⁰

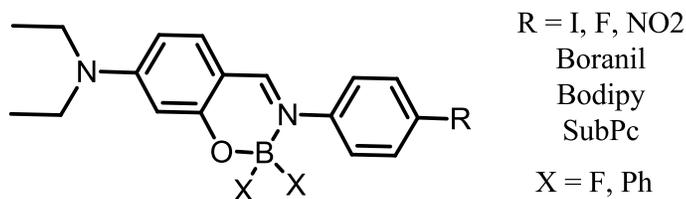


Figura No. 13. Estructura de complejos de Bases de Schiff con Boro III.¹⁷

Entre las ventajas de compuestos tetra-coordinados de boro son una alta afinidad electrónica intrínseca, una gran capacidad para perturbar la estructura electrónica al disminuir el nivel LUMO, así como la posibilidad de obtener compuestos muy estables con alta transparencia.¹⁷ En el caso de los compuestos de boro su diseño estructural accesible y fácil de síntesis hace de ellos los materiales interesantes para varios dispositivos fotónicos y optoelectrónicos, tales como diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) y en células orgánicas fotovoltaicas (OPV).^{17,18}

2.5 Cristalización impulsada por puentes de halógeno

El enlace de halógeno es una interacción atractiva en la que un átomo de halógeno electrófilo se aproxima a especies polarizadas negativamente. Interacciones cortas de halógeno en los cristales se han conocido por 50 años. Estas interacciones se encuentran en dos variedades: tipo I, que es simétrica, y el tipo II, que es doblada. Ambas están influenciados por consideraciones geométricas y químicas, diversos grupos de investigación han estado utilizando estas interacciones atómicas de halógeno como elementos de diseño de compuestos con determinadas formas cristalinas por casi 30 años.¹⁹

La unión halógeno describe una interacción bidireccional entre átomos de halógeno unidos covalentemente (X) y bases de Lewis (A). El átomo de halógeno está unido típicamente a un carbono u otro halógeno. Los átomos de halógeno en sí pueden actuar como bases de Lewis en interacciones halógeno \cdots halógeno (X \cdots X). La fuerte preferencia observada por la interacción lineal D-X \cdots A paralela a la que se conoce a D-H \cdots A de los puentes de hidrógeno (HB) y las preferencias de las geometrías del aceptor (base Lewis) también son consistentes con los observados en el puente de hidrógeno. Esta analogía ha conducido a definir el átomo de halógeno como donador XB, la base de Lewis como XB aceptor, incluso si este último es el donador de densidad electrónica en estas interacciones. Mientras Hassel fue uno de los primeros en darse cuenta de que los átomos de halógeno pueden formar interacciones atractivas con bases de Lewis, los siguientes estudios se concentraron en productos de adición de moléculas dihalogenados con bases de Lewis. El papel de las interacciones cloro-cloro reportados por Schmidt en la ingeniería de cristales, la preferencia por dos geometrías distintas, identificadas como tipo I y tipo II por

Parthasarathy y Jeffrey, además las discusiones sobre la geometría y la naturaleza de XB por Desiraju son hitos importantes en este campo.¹⁹

Si nos limitamos a átomos de halógeno unido a carbono, la unión de halógeno se puede separar en dos grupos que a menudo fueron investigados de forma independiente (i) interacciones halógeno...halógeno (C-X...X'-C) y (ii) las C-X...A donde A es una bases de Lewis. En estos sistemas X...X' o X...A, los enlaces de halógeno se caracterizan por que las distancias son significativamente más cortas que la suma de los radios de Van der Waals. Además, para el interacciones X...X, hay dos geometrías identificadas, la forma I y la forma II, mientras interacción con bases de Lewis que C-X...A se caracteriza por su fuerte linealidad (Figura 14).²⁰

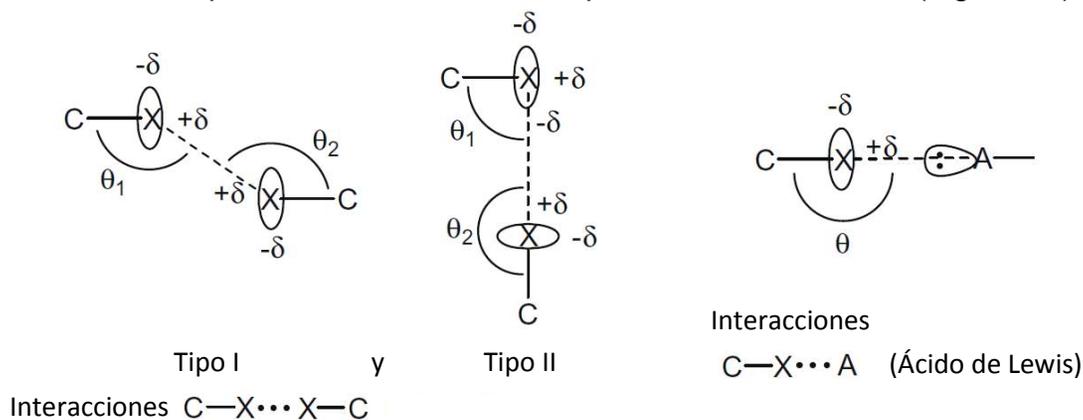


Figura No. 14. Modelos de formación de puentes de halógeno²⁰

Con base en los antecedentes presentados, se desarrolló una estrategia para este trabajo que consta de los siguientes:

3. OBJETIVOS

- Sintetizar una familia de bases de Schiff con sustituyentes en los anillos aromáticos con base en la disponibilidad de reactivos.
- Caracterizar por métodos espectroscópicos los compuestos orgánicos sintetizados.
- Identificar formas cristalinas no reportadas de los compuestos sintetizados y estudiarlos mediante difracción de rayos X.
- Sintetizar tres complejos tetracoordinados con bases de Schiff seleccionadas y el trifluoruro de boro.
- Caracterizar espectroscópicamente los complejos tetracoordinados obtenidos.
- Sintetizar un compuesto altamente conjugado con sustituyentes fuertemente donadores π conteniendo una base de Schiff.
- Evaluar la fluorescencia de compuestos seleccionados.

4. JUSTIFICACIÓN

Las bases de Schiff por si mismas pueden poseer fluorescencia que puede atribuirse a su disposición estructural, ya que por medio del puente de hidrógeno O-H \cdots N se restringe la libre rotación en el centro de la molécula y extiende la conjugación de la imina, como se describió anteriormente. Se considera que la formación de los complejos con boro (III) podría resultar en una restricción completa de la rotación intramolecular y dar como resultado fluorescencia en el estado sólido (Figura 15). Además, el uso de halógenos como sustituyentes en estos compuestos generaría interacciones favorables que conllevan a estructuras con arreglos cristalinos preferidos.

Adicionalmente, los cambios en la distribución electrónica de la molécula gracias a los sustituyentes permite modificar la emisión de los compuestos para lograr emitir en la región del azul, de gran interés en dispositivos OLED. Derivado de lo anterior, se consideró la síntesis de una molécula compleja que contiene tanto una base de Schiff como carbazol, un fragmento heterocíclico que emite en la región azul, lo que permitirá evaluar posteriormente las propiedades emisivas del compuesto sintetizado.

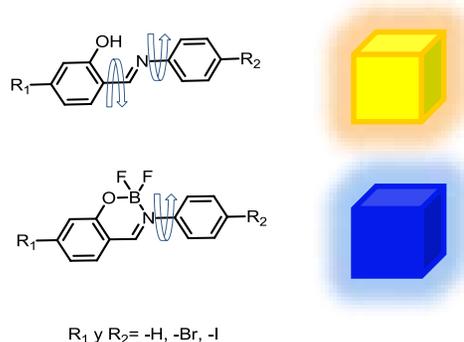


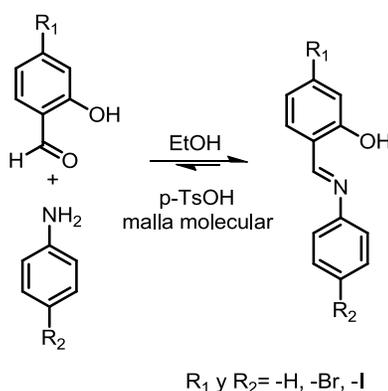
Figura No. 15. Dinámica molecular y fluorescencia.

5. HIPÓTESIS

Es posible obtener diversas bases de Schiff con alta cristalinidad y estabilidad térmica a partir de 2-hidroxibenzaldehídos y anilinas funcionalizadas para evaluar su reactividad en la síntesis de compuestos tetracoordinados de boro con posible fluorescencia.

6. METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF

La síntesis de las bases de Schiff seleccionadas se llevó a cabo empleando las condiciones de condensación que se resumen en el Esquema 3, la reacción se lleva a cabo en condiciones anhidras, empleando trazas de ácido p-toluensulfónico como catalizador de la reacción y malla molecular como desecante, calentando a temperaturas moderadas para acelerar el proceso de síntesis, las materias de partida que poseen sustituyentes en diversas posiciones para la formación de las bases de Schiff se emplearon por su disponibilidad en el laboratorio.



Esquema No. 3. Síntesis de iminas en medio etanólico, usando trazas de Ác. p-Toluensulfónico como catalizador y malla molecular como agente desecante.

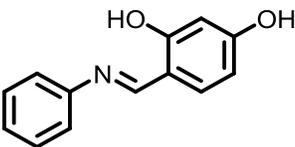
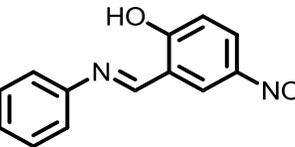
La caracterización estructural se llevó a cabo empleando técnicas espectroscópicas de infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C, y en los casos

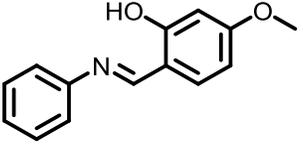
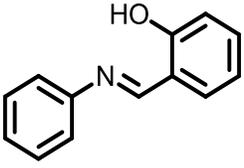
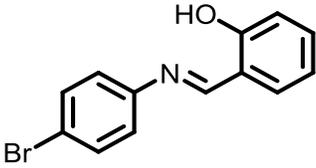
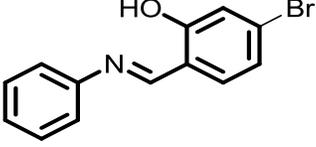
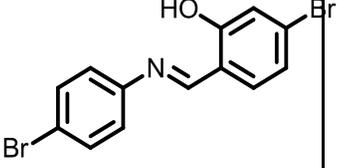
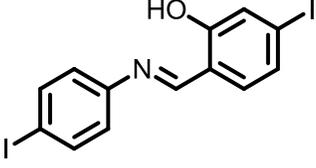
seleccionados se determinó la estructura por rayos X de monocristal. En los compuestos seleccionados, se determinará la fluorescencia en el Centro de Investigaciones en Óptica, en León, Guanajuato.

7. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF

Se realizó la síntesis de diversas iminas con las materias primas que se disponían en el laboratorio, tras optimizar el método general de síntesis que se describe a detalle en la metodología, se buscó sintetizar bases de Schiff con sustituyentes halógeno en las posiciones *para* de los anillos aromáticos que conforman las materias primas, para mejorar la estabilidad de las moléculas y las propiedades cristalinas para estudiar las interacciones intermoleculares. Se encontró que el empleo de tamiz molecular y trazas de ácido paratoluensulfónico catalizan la reacción hacia la obtención de los productos deseados en rendimientos variables, los rendimientos dependen de los sustituyentes en la posición 4 al aldehído de partida, encontramos que los sustituyentes como el $-OH$ y el $-NO_2$ favorecen la carga positiva sobre el carbonilo por efecto inductivo, aumentan los rendimientos, en cambio los grupos como el $-OCH_3$ y $-Br$ que por efecto inductivo disminuyen los rendimientos. Además de esta tendencia, la cristalización de los compuestos se vió favorecida por la presencia de los grupos halógeno en la posición *para* a la imina, como en la imina 7 y 8 como se observa en la Tabla No. 1 lo cual impacta en la obtención de buenos rendimientos. A continuación se muestra un resumen de resultados de las bases de Schiff sintetizadas (Tabla No. 1).

TABLA No. 1 Síntesis de bases de Schiff

	BASE DE SCHIFF	p.f.		%R	Tiempo de reflujo	Color
		Reportado	Exp.			
1		106-108 °C	112-113 °C	70 %	2 h	Anaranjado-rojizo
2		133 °C	131-132 °C	74 %	2 h	Anaranjado

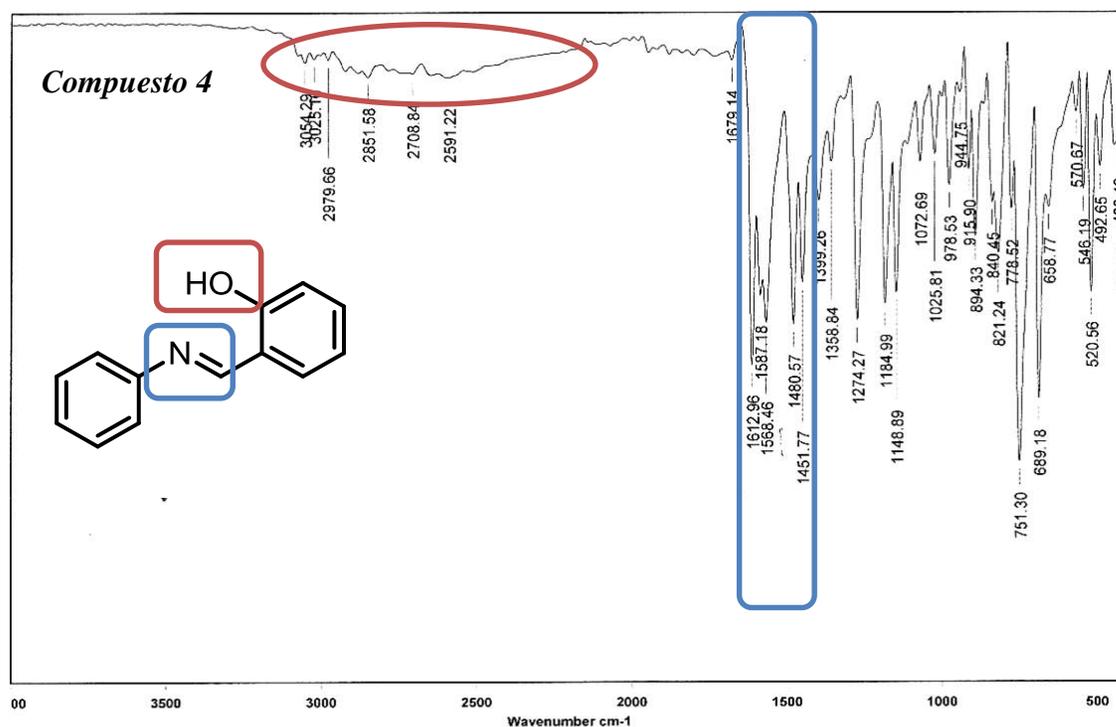
3		----	56-57 °C	20%	4-5 h	Amarillo
4		49.5 °C	47-48 °C	56 %	3 h	Amarillo
5		107 °C	106-107 °C	80 %	2 h	Amarillo
6		-	128- 130 °C	33%	2h	Amarillo
7		-	165 °C	80%	1 h ó 2 h en agitación a temperatura ambiente	Amarillo
8		-	A 130 °C sublima, a 150 °C se torna naranja.	88 %	A temperatura ambiente, formación inmediata del producto.	Amarillo

7.1 Caracterización espectroscópica de las iminas

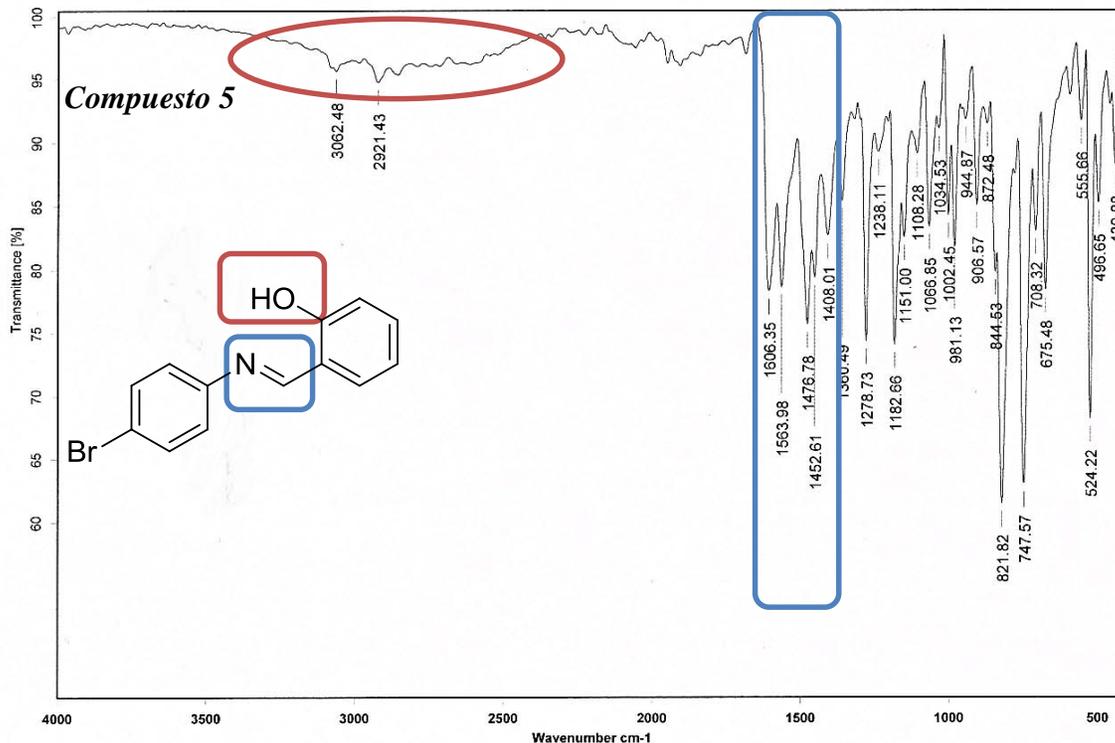
7.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.

La caracterización completa de las iminas sintetizadas se inició mediante su estudio por espectroscopía de infrarrojo (IR) empleando el método de ATR (Reflectancia Total Atenuada), la cual nos permite estudiar muestras sólidas para identificar los diversos grupos funcionales y proporciona también información cristalográfica, como la presencia de puentes de hidrógeno.

Como se ejemplifica a continuación con el espectro de la molécula 4, la región más característica e informativa de las iminas sintetizadas se encuentra de 1620 cm^{-1} a 1450 cm^{-1} , donde es posible apreciar bandas que pueden ser atribuidas a los enlaces $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ y $=\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ las cuales forman parte de la formación del pseudoanillo formado por el puente de hidrógeno. Señales inferiores a 1350 cm^{-1} en los espectros pertenecen a la región que se denomina huella digital y es característica de cada compuesto.



En algunos casos, se considera que la simetría de las moléculas y sus interacciones afectan el momento dipolar de los enlaces así como las frecuencias y las intensidades a las que aparecen en el espectro infrarrojo, como en el caso de la imina 5, donde todas las señales características se ven desplazadas hacia frecuencias más bajas, lo cual se atribuyó a la presencia de sustituyentes $-\text{Br}$ en uno de los anillos aromáticos.



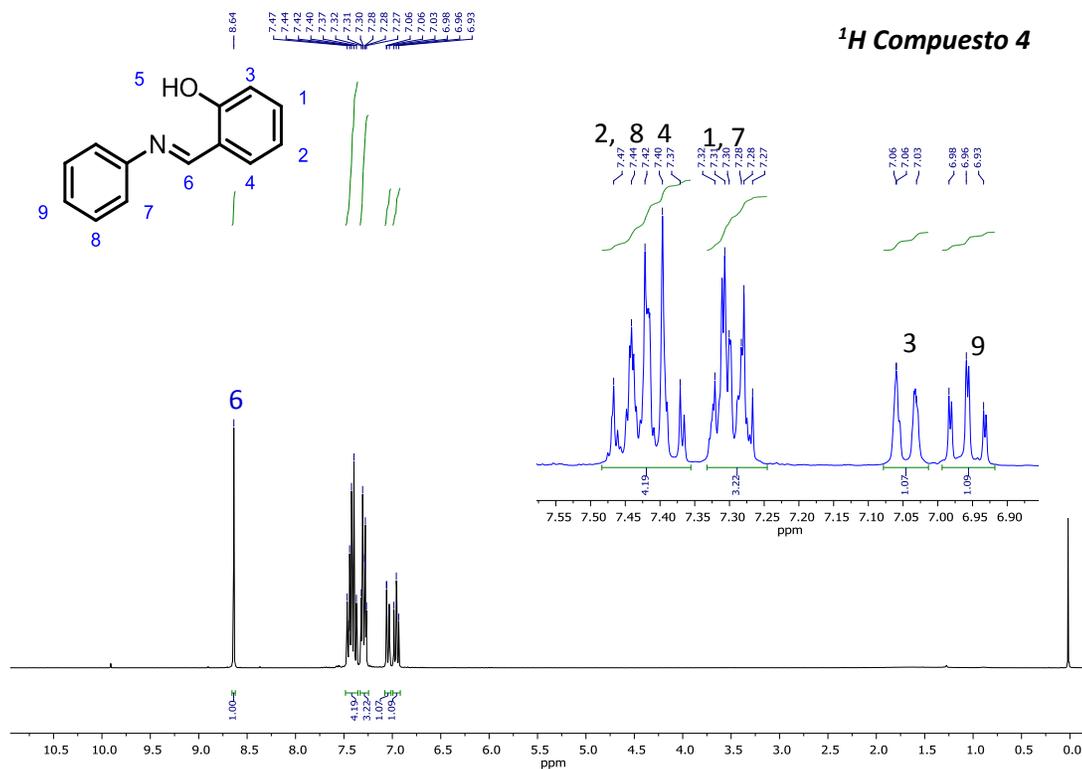
Los espectros de IR de cada una de las bases de Schiff sintetizadas se encuentran contenidos en la información soporte. A continuación se presentan los análisis de RMN de los mismos compuestos seleccionados anteriormente.

7.1.2 Caracterización por RMN de las iminas seleccionadas.

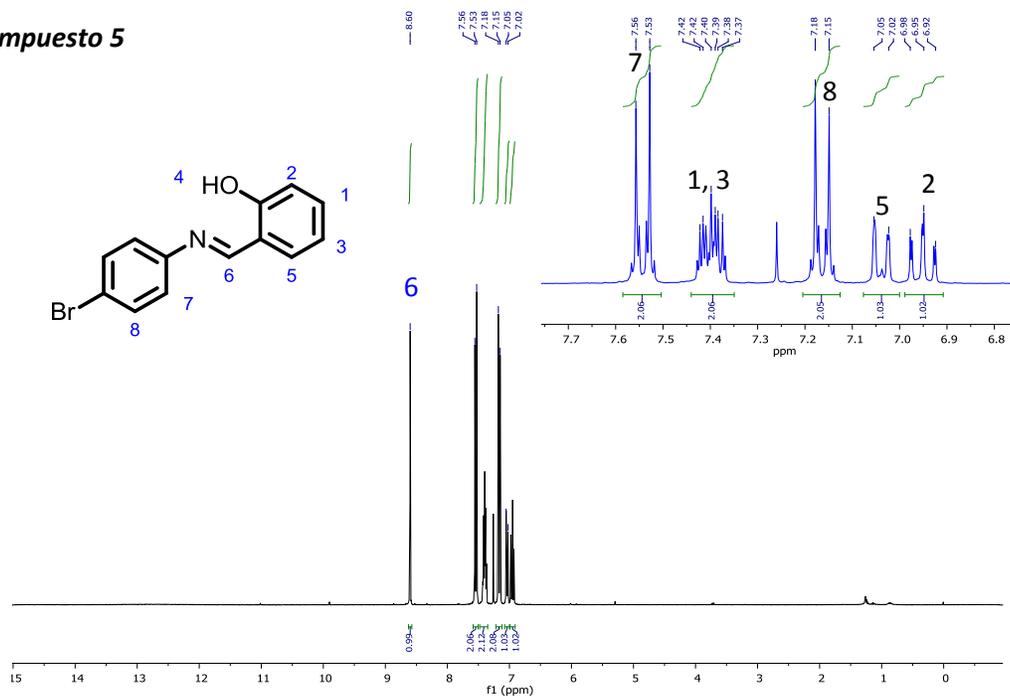
La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en disolución es una gran herramienta que permitió caracterizar cada compuesto sintetizado estudiando las señales características de núcleos presentes en las estructuras como ¹H y ¹³C, cuando las muestras se encuentran en un disolvente deuterado el cual fue principalmente cloroformo (CDCl₃) y en algunos casos acetona-*d*₆, como se indica en cada espectro. A continuación se describen las señales características de las bases de Schiff tomando como ejemplo el compuesto 4 y 5. Los estudios de RMN en disolución en conjunto con IR y la espectrometría de masas permiten confirmar obtención de la estructura propuesta.

La región de señales características de ¹H de los compuestos que contienen anillos aromáticos se encuentran en la región de 9 a 7 ppm. En las iminas, la señal correspondiente al protón imínico se observa como un singulete que se encuentra entre 9-8.5 ppm. En algunas salicilidenanilinas es además posible apreciar el protón perteneciente al -OH como un singulete, como en el compuesto 8 (espectros que se pueden visualizar en la información soporte) que se observa a 8.4 ppm. Sin embargo, en otros casos no es posible observarla debido al rápido intercambio que se puede

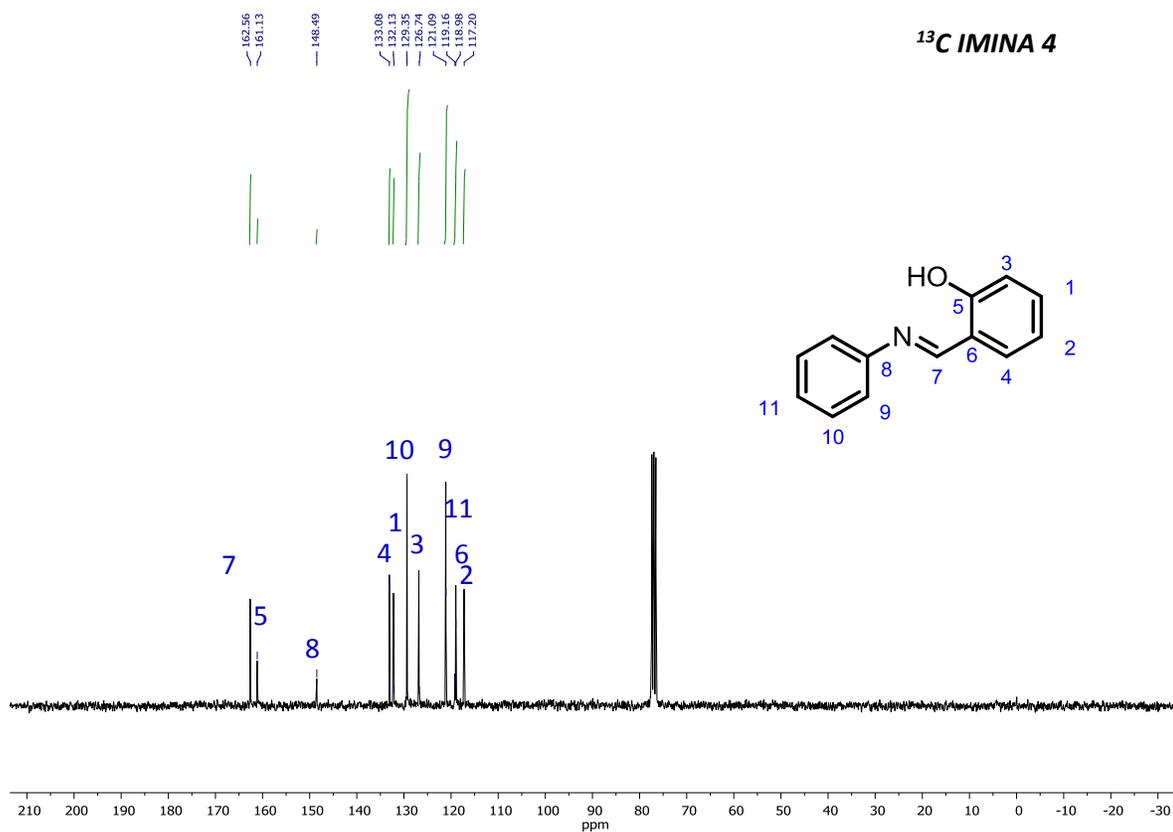
establecer en disolución y es posible apreciar en los espectros correspondientes a los compuestos 4 y 5.



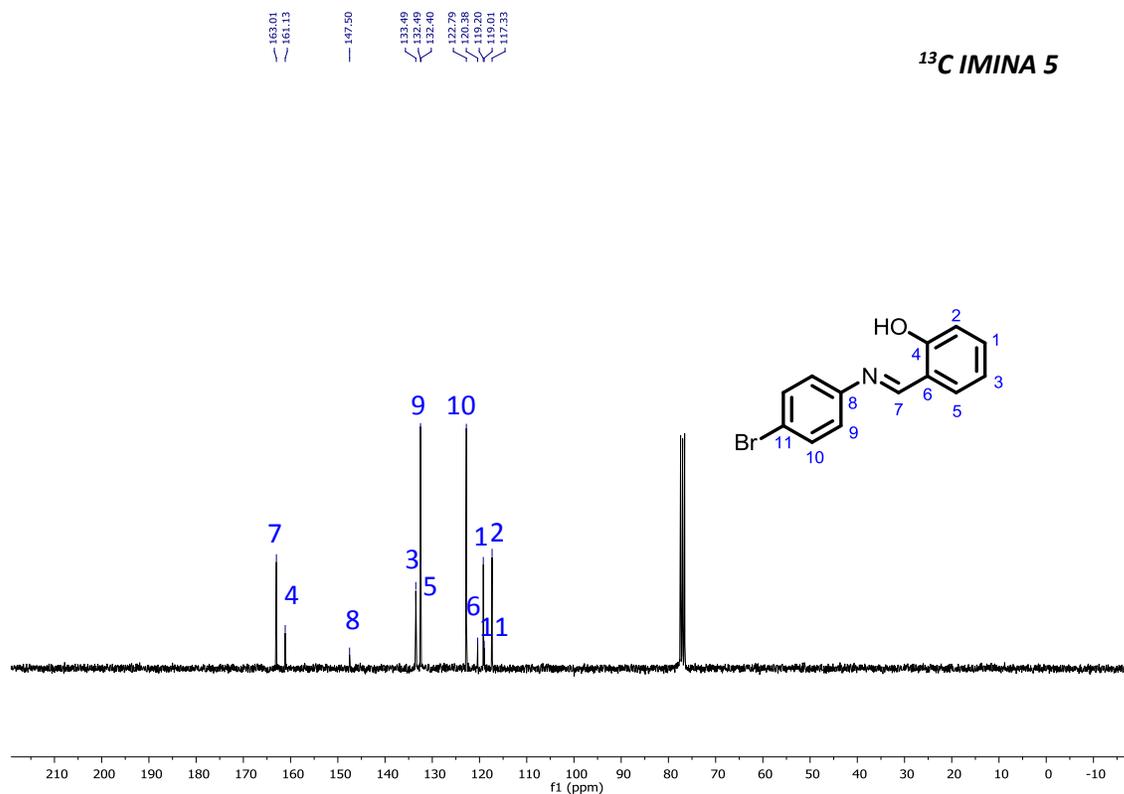
¹H Compuesto 5



En el caso de los espectros RMN de ^{13}C la región de señales características de estos compuestos se encuentra de 180-110 ppm. En las iminas es la señal correspondiente al carbono imínico que se observa de intensidad baja y que se encuentra entre 180-165 ppm. El carbono base -OH aparece entre 165 y 160 ppm, el carbono base -N=C-R aparece alrededor de 150 ppm. Los carbonos del sistema del anillo *p*-disustituido son fáciles de reconocer ya que son las señales de mayor intensidad y están alrededor de 130 y 120 respectivamente.



Espectro de ^{13}C del compuesto 4 en CDCl_3 .



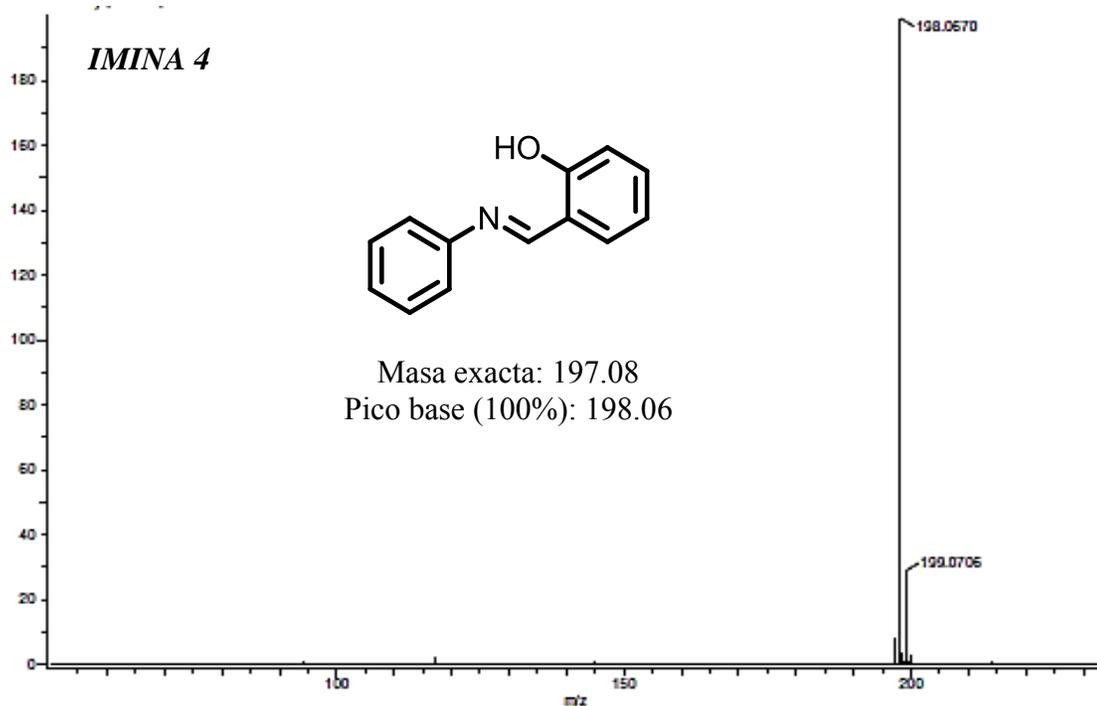
Espectro de ¹³C del compuesto 5 en CDCl₃.

El comportamiento de las señales obtenidas por RNM de todas las iminas sintetizadas es muy semejante, los análisis de las iminas restantes es posible consultarlas en la información soporte. A continuación se describen los análisis correspondientes a espectrometría de masas de las iminas anteriores.

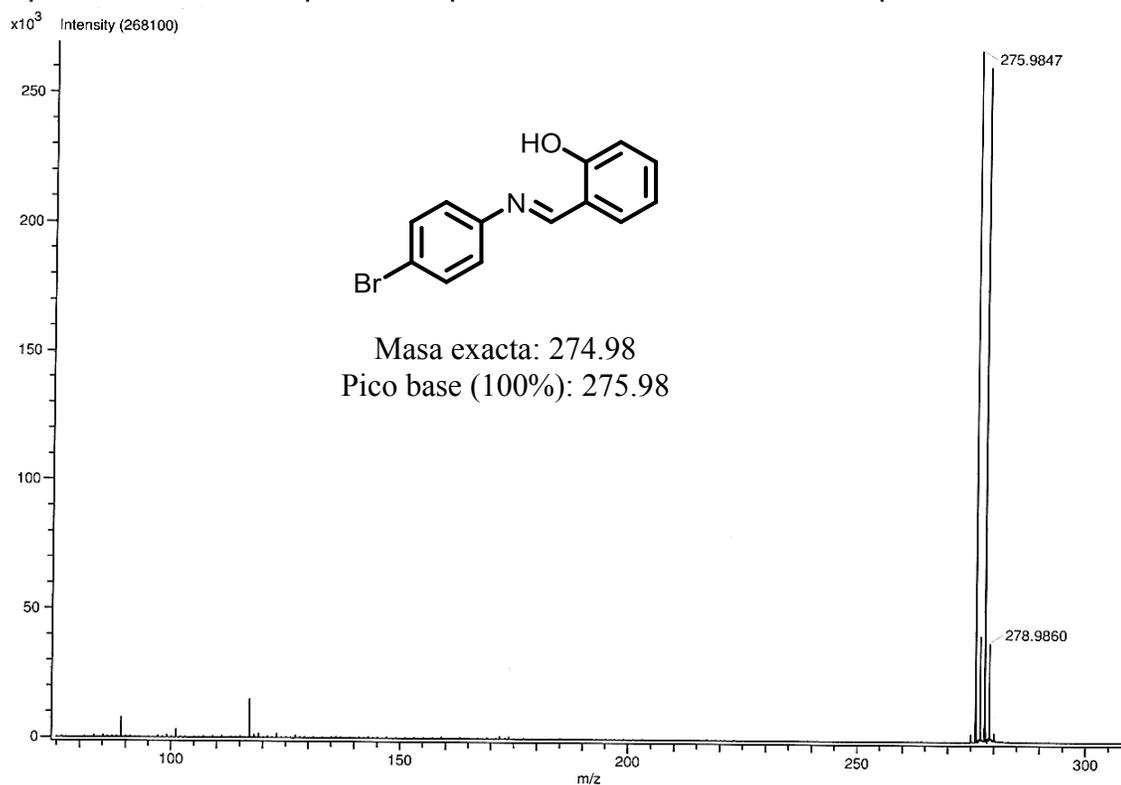
7.1.3 Caracterización EM de las Iminas seleccionadas.

Es posible apreciar en los análisis de Espectrometría de Masas (EM) las masas obtenidas por Análisis Directo en Tiempo Real (DART) y que se comparan con el teórico que se esperaba y confirman que los compuestos han sido obtenidos de forma satisfactoria.

Para el espectro de masas del compuesto 4 se observa que el pico base aparece a un $m/z = 198.0670$ que corresponde al ion molecular más una unidad de masa, con lo cual es posible corroborar que el compuesto de masa 197.06 corresponde a la imina 4.



En el espectro de masas del compuesto 5 se observa un patrón muy distinto, lo que se atribuye a la presencia de las masas que confieren los isotopos de bromo (^{79}Br , ^{81}Br), el pico base aparece a un $m/z = 275.98$ que corresponde al ion $M+1$, con lo cual es posible corroborar que el compuesto de masa 274.98 corresponde a la imina 5.



Para finalizar la sección de los resultados obtenidos de iminas se presentaran los resultados de los cristales de tres iminas distintas.

7.1.4 Caracterización por Difracción de Rayos X de Monocristal.

La cristalografía de rayos X es una técnica muy empleada en la determinación de la estructura tridimensional de una molécula dentro de un arreglo cristalino. Se obtuvieron cristales a partir de la evaporación lenta de disoluciones saturadas de diclorometano de las iminas 6, 7 y 8 que no se encuentran reportados en la base de datos cristalográfica y cuyos datos cristalográficos se muestran a continuación.

En el análisis obtenido del cristal de la imina 6 se observó que los anillos aromáticos de la imina no son coplanares, un anillo esta torsionado con respecto al otro formando un ángulo de 18.32° (Fig. No. 16a), en la figura No.16b es posible apreciar en un sistema cristalino tetragonal y la formación de interacciones débiles como $C-H \cdots O$ y $-Br \cdots Br-$ (Figura No. 16 c).

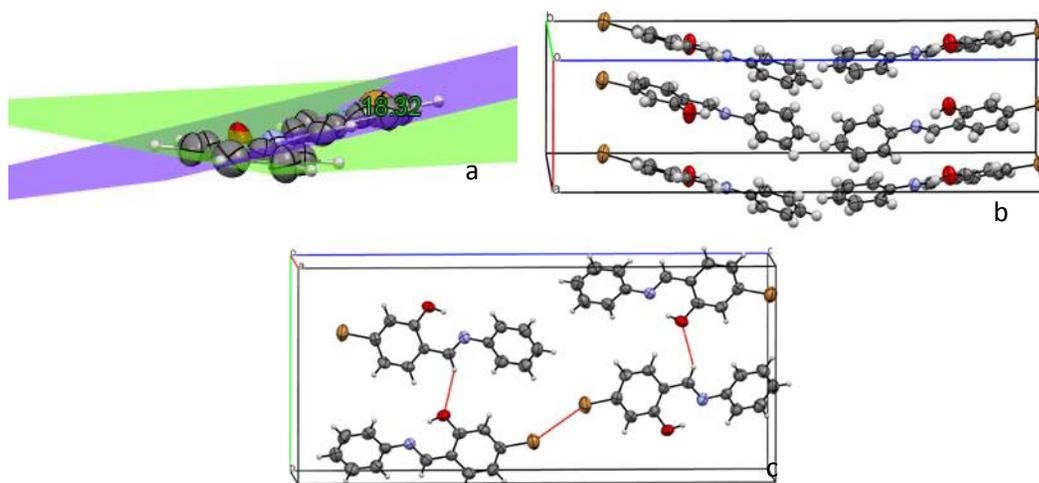


Figura No. 16. Monocristal de la Imina 6.

En el cristal de la imina No. 8 (Fig. No 17) se observa cierto desorden en el cristal debido a la estructura simétrica de la molécula, ya que al poseer dos sustituyentes lodo a ambos extremos de la imina y conforme las estructuras se apilan, esta técnica no alcanza a distinguir la posición en la que se encuentra realmente el sustituyente $-OH$ de la salicilidenanilina. La información que se obtiene del cristal es que aparentemente si se establece una interacción $-I \cdots I-$, aunque la longitud de esta interacción es de 4.08 \AA , mayor a lo reportado en este tipo de interacciones.

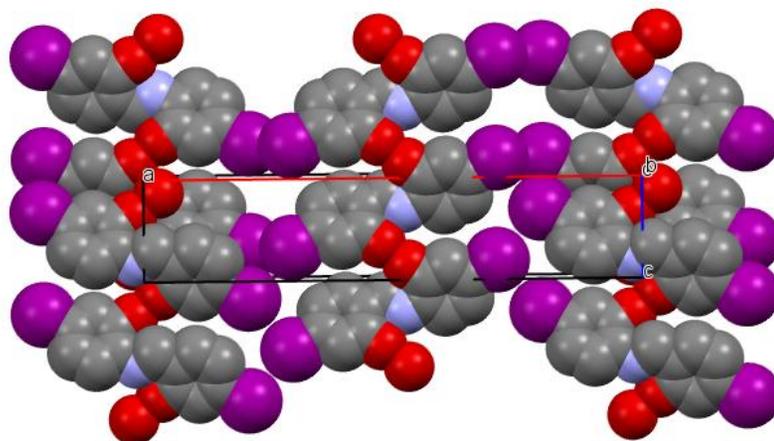
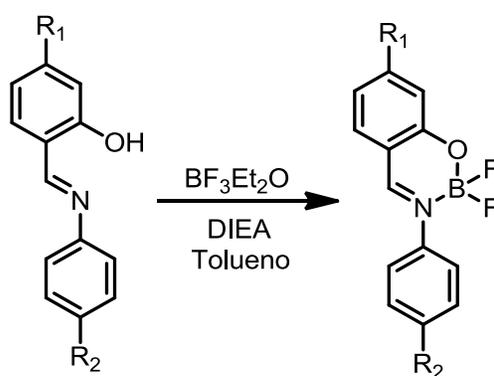


Figura No. 17. Monocristal de la imina 8.

También fue posible obtener cristales de la imina 7, sin embargo los datos adquiridos no fueron óptimos debido a que no se logra establecer un modelo de conectividad, se procedió a crecer cristales de mejor calidad para su análisis, los cuales están en espera de ser colectados.

8. METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE BORANILES

La síntesis de boraniles se llevó a cabo empleando las condiciones de condensación optimizadas que se muestran en esquema de síntesis No. 4, las iminas de partida fueron seleccionadas de acuerdo a su fácil obtención y su alta tendencia a formar cristales.



R1 y R2= -H, -Br, -I

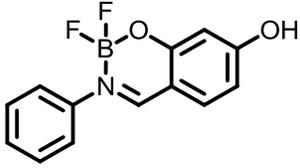
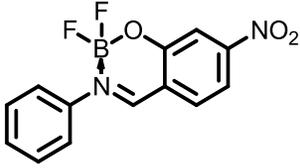
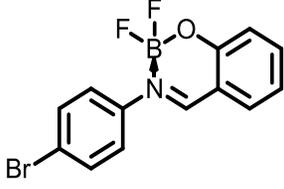
Esquema No. 4. Síntesis de Boraniles

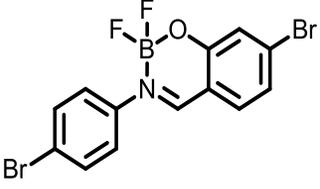
La caracterización estructural se llevó a cabo empleando técnicas espectroscópicas de infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C y espectroscopia de masas.

9. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE BORANILES

Tras desarrollar un método general de síntesis que se describe en la metodología, la reacción se realizó en condiciones anhidras, a temperatura ambiente, ya que se libera ácido fluorhídrico del medio, en estas condiciones es posible controlar la reacción, permitiendo que se lleve a cabo la neutralización del ácido sin que haya descomposición de la imina por saturación de vapores ácidos, la adición del $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ se realizó por goteo y con agitación rápida, se exploró la reacción de complejación de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ con las iminas seleccionadas para formar los Boraniles que se observan en la Tabla No. 2.

TABLA No. 2 Síntesis de Boraniles de las bases de Schiff seleccionadas

Compuest o	BORANIL	%R	Punto de fusión
-		***NOTA	-
-		***NOTA	-
9		75 %	>250 °C
10		92 %	>250 °C

11		63 %	>250 °C
----	---	------	---------

*****NOTA:** Con estas bases de Schiff se probó la reacción de complejación bajo las mismas condiciones de reacción, sin embargo se forma un precipitado rojo intenso que no fue posible aislar y caracterizar, ya que por la coloración de esta sustancia se atribuyó a la descomposición de la imina de partida debido a los vapores ácidos que se liberan del medio, sin embargo, algunos boraniles han sido reportados como sustancias de color rojo, amarillo ó anaranjado¹³.

Los complejos con $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ son sólidos de color beige y son difíciles de manipular ya que son muy sensibles a la descomposición por presencia de humedad. Se ha observado que si el compuesto permanece en disolución tiende a la descomposición total formando un sólido rojo, ya que no es posible recuperar la imina de partida, lo cual se ha corroborado mediante cromatografía en capa fina analítica (TLC), por lo que se cree que existe un ataque nucleofílico por el agua.



Figura No. 18 Fluorescencia del Boranil 10.

Aunque los boraniles 9, 10 y 11 se lograron aislar, solo el 9 y 10 fueron fáciles de manipular para llevar a cabo su caracterización completa, el boranil 10 presenta fluorescencia azul bajo luz UV de longitud de onda larga (365 nm) en estado sólido como se observa en la Figura No. 18.

9.1 Caracterización Espectroscópica de los Boraniles

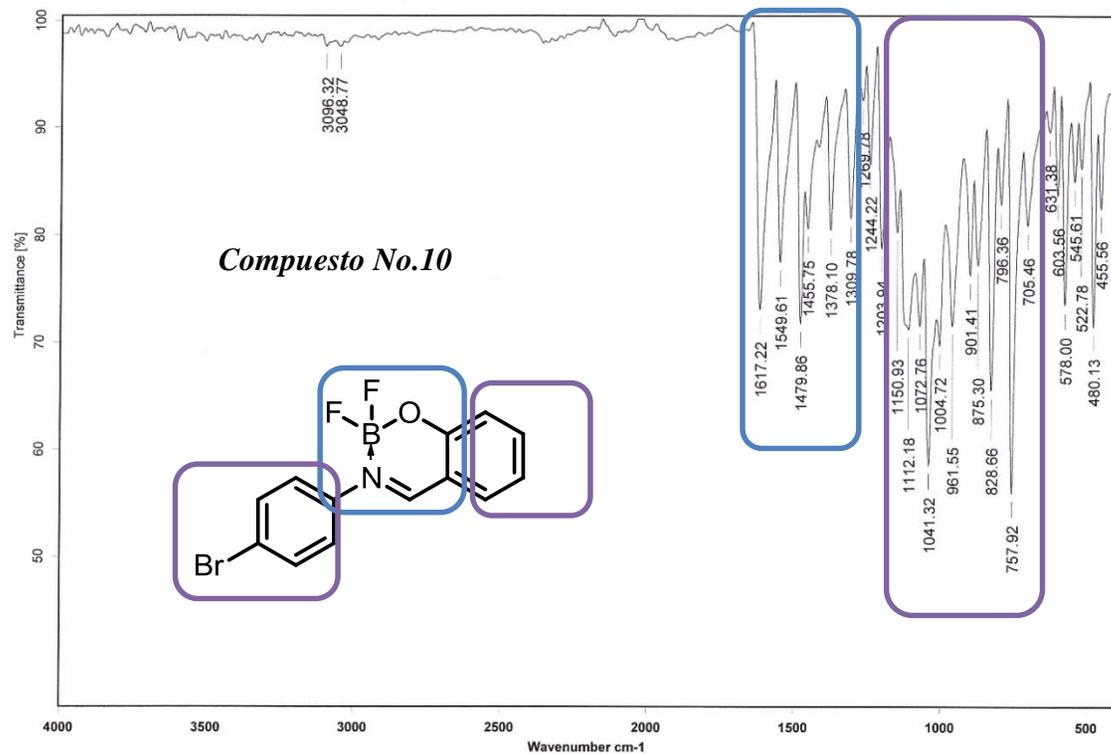
En esta sección se mostraran los análisis de los tres boraniles sintetizados, los análisis de caracterización se presentaran en orden descendente de estabilidad.

9.1.1 Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo de los boraniles.

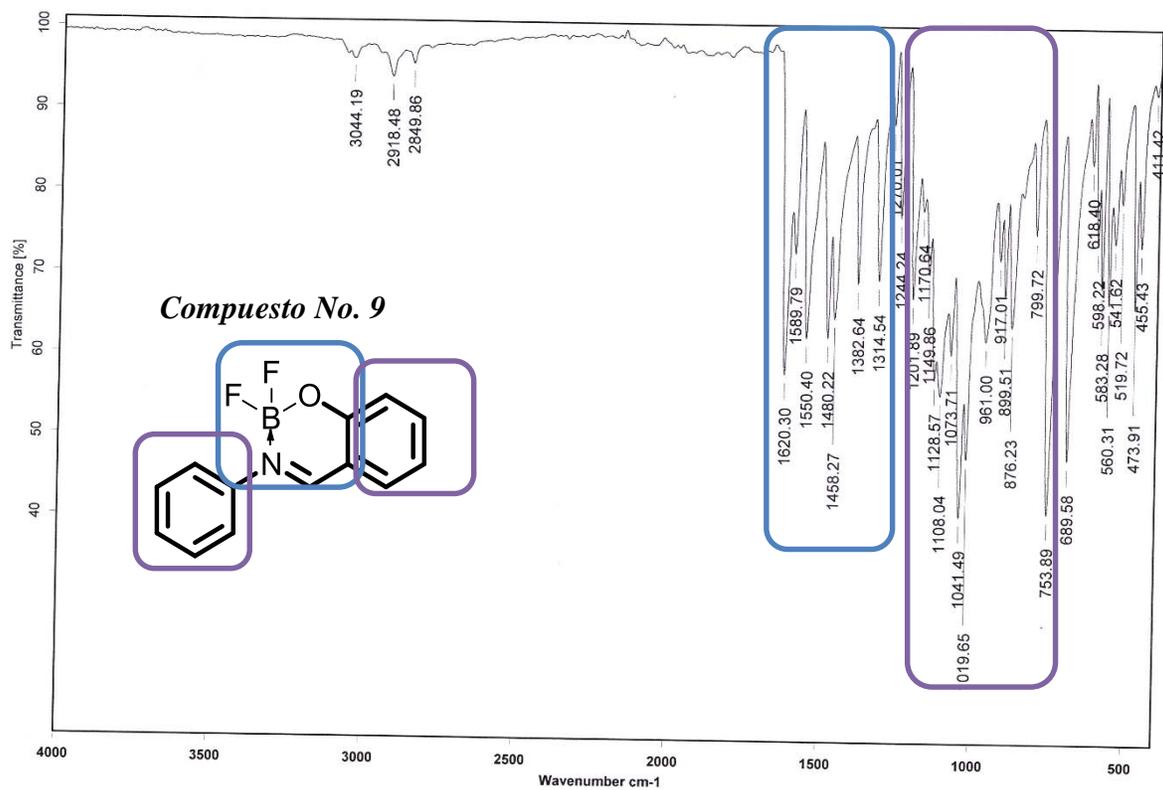
La caracterización completa de los boraniles sintetizados al igual que las iminas se realizó por espectroscopía de infrarrojo empleando el método de ATR (Reflectancia Total Atenuada), la cual nos permite estudiar muestras sólidas para identificar los diversos grupos funcionales y proporciona también información cristalográfica, de tal forma que al comparar los espectros IR del boranil e imina de partida es posible apreciar bandas más definidas para los boraniles debido a la formación completa del anillo con BF_3 .

Se muestran los espectros IR donde hay una región muy característica de 1623 cm^{-1} a 1380 cm^{-1} es posible apreciar cinco señales de mediana intensidad las cuales pueden ser atribuidas a los enlaces $=\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{N}$, $-\text{O}-\text{B}$, $=\text{N}-\text{B}$ y $\text{B}-\text{F}$ las cuales forman parte de la formación del anillo heteroatómico (formado por C, N, O y B). Señales inferiores a 1300 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de las sustituciones aromáticas.

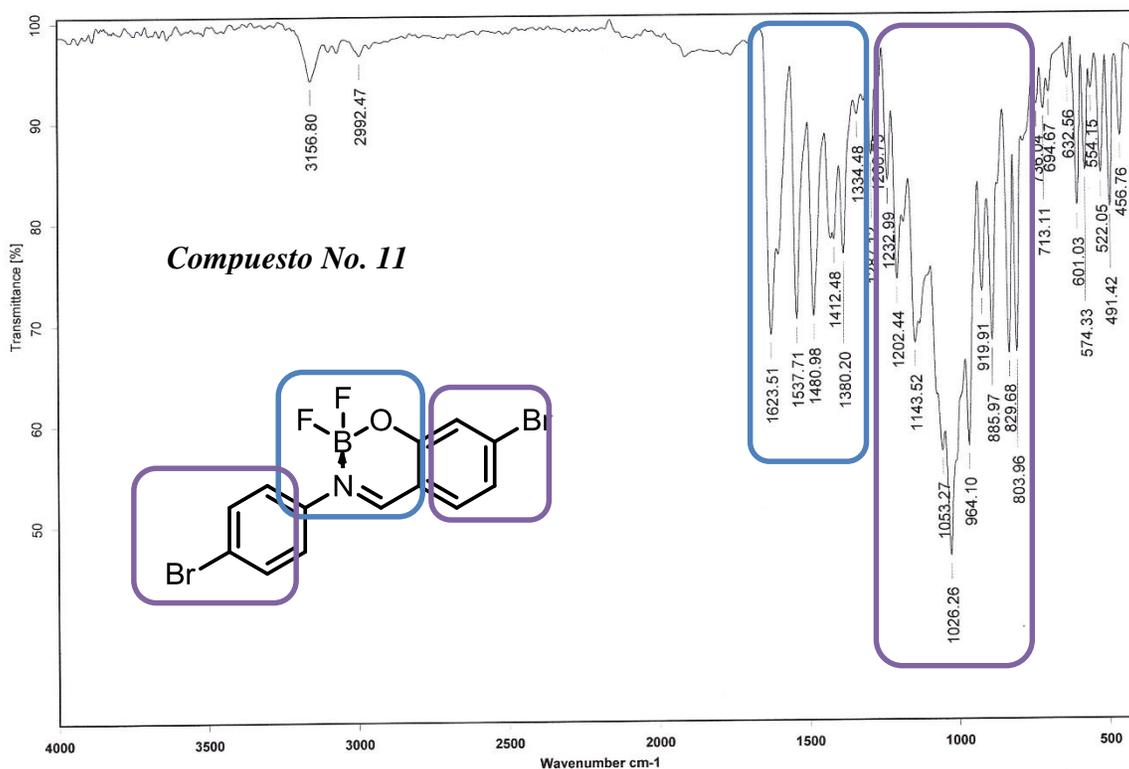
El primer espectro que se presenta a continuación corresponde al compuesto No. 10 cuya imina de partida es el compuesto No. 5 el cual se analizó previamente.



El siguiente espectro IR corresponde al compuesto No. 9 cuya imina de partida es el compuesto No. 4 y se analizó anteriormente.



El compuesto No. 11 boranil que proviene de la complejacion del compuesto 7 con BF_3 , tambien contiene un patrón muy similar a los IR de los complejos antes tratados.

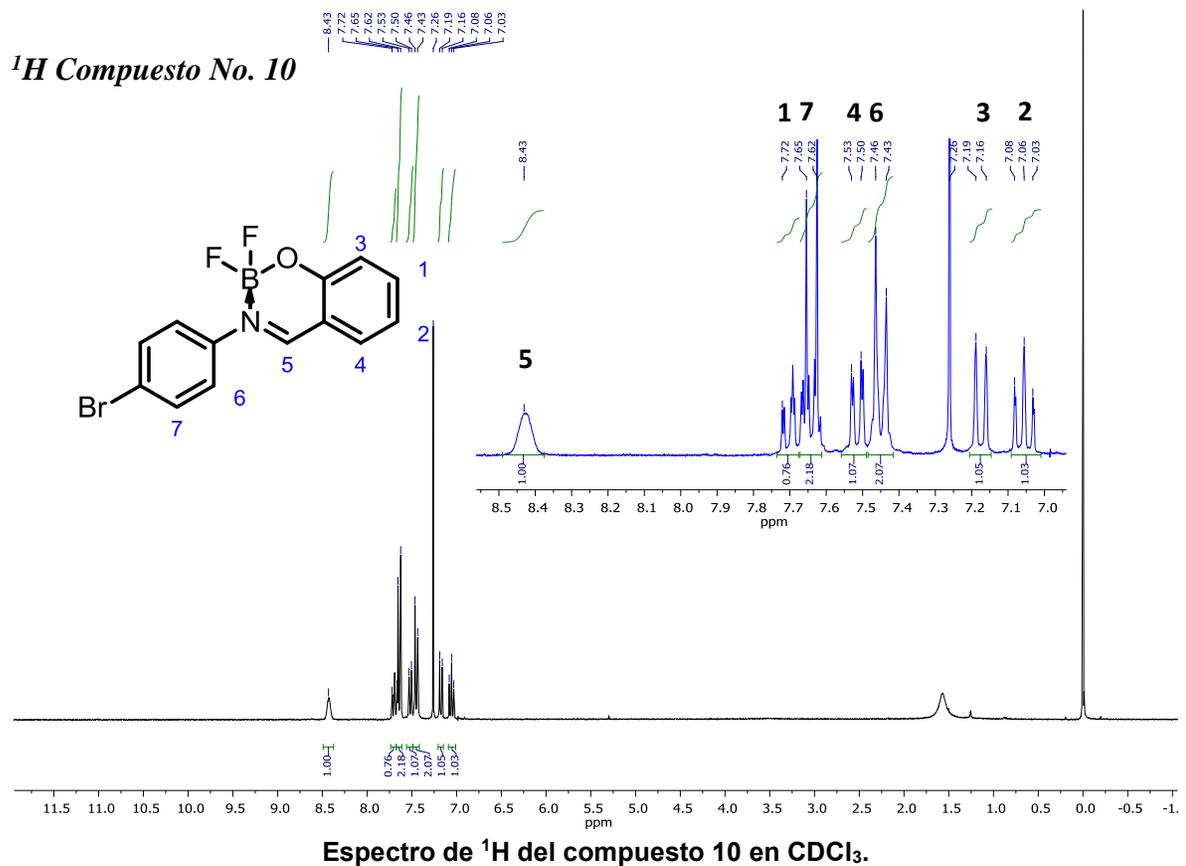


9.1.2 Caracterización por RMN de boraniles.

A continuación se describen las señales características de las bases de los boraniles presentando los compuestos 9, 10 y 11 que fueron obtenidos. Los estudios de RMN en disolución en conjunto con IR y la espectrometría de masas permiten confirmar obtención de la estructura propuesta. El orden en el que se presentan los espectros corresponde a la facilidad con la que fueron caracterizados por RMN, ya que en el caso de los boraniles 9 y 11 mostraron cierta tendencia a descomponerse en disolución, por esta razón el boranil 9 no se caracterizó en cloroformo deuterado ya que la descomposición era más notoria. El compuesto 10 fue el más fácil de purificar y de obtener.

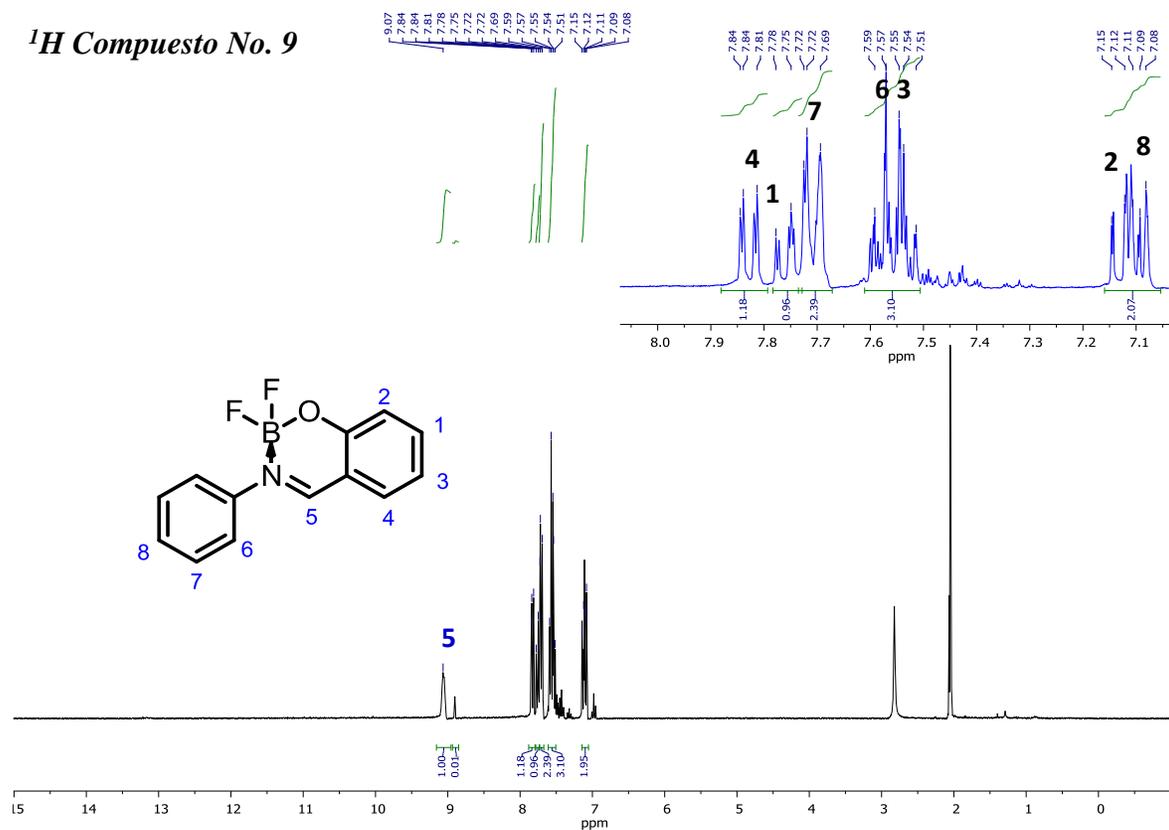
La región de señales características de estos compuestos se encuentra de 9-7 ppm. En algunos casos estas moléculas al ser electrónicamente tan distintas a las iminas, las señales en RMN tienden a ser más fáciles de interpretar porque las señales son más nítidas. En los boraniles la señal correspondiente al protón imínico que se observa como un singulete de intensidad baja (ligeramente ensanchada) se encuentra alrededor de 9 ppm, esta señal es muy característica ya que el protón imínico se ve afectado por la coordinación del boro al nitrógeno de la imina. A

continuación se presentan los espectros de RMN de ^1H obtenidos de los compuestos 9, 10 y 11.



En el compuesto No. 9 se observan tanto las señales del compuesto deseado como trazas de materia prima la cual se puede atribuir a la descomposición en disolución.

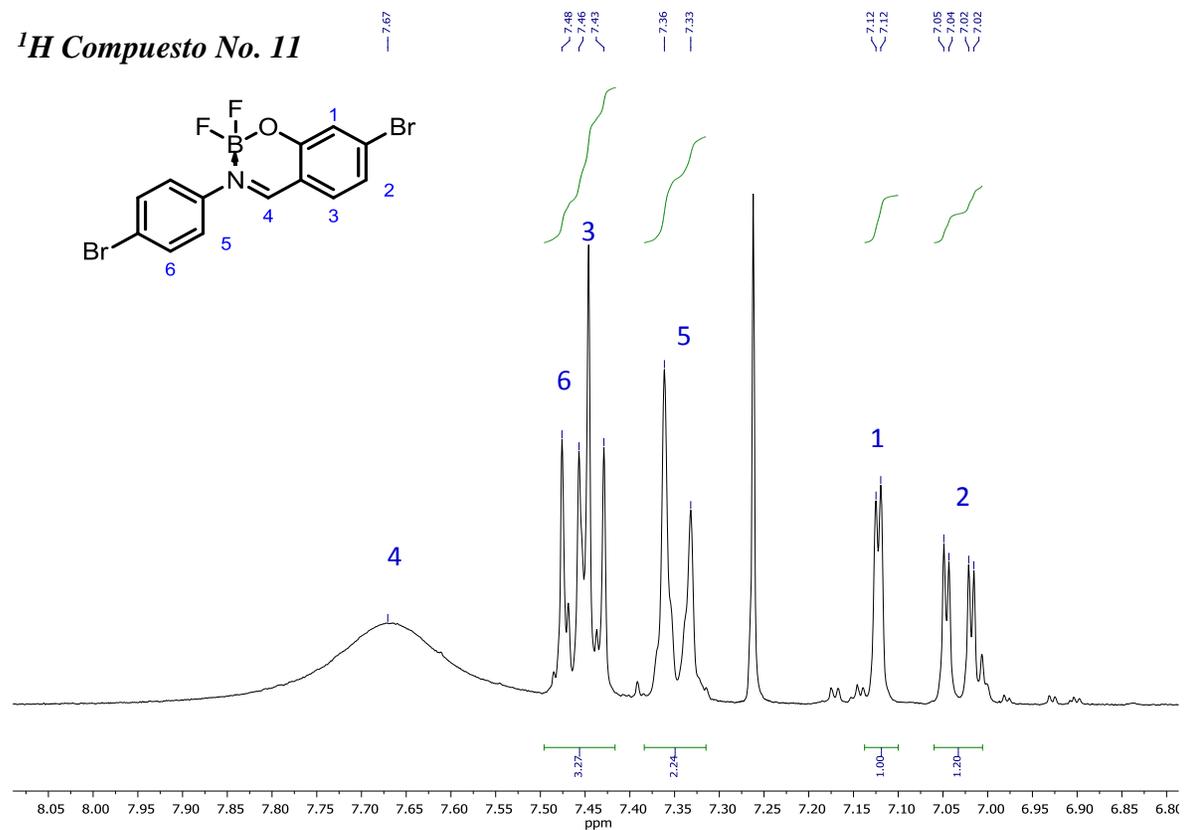
¹H Compuesto No. 9



Espetro de ¹H del compuesto 9 en (CD₃)₂CO.

En el caso del boranil 11 debido a su baja solubilidad se realizó empleando una mezcla de disolventes deuterados como CDCl₃, (CD₃)₂CO y DMSO, lamentablemente es el compuesto que presenta una tendencia mayor a descomposición en disolución, incluso es posible corroborar el mecanismo de descomposición de estos compuestos que se mencionó anteriormente, ya que se observa la señal característica de la imina de partida a 8.6 y señales del aldehído de partida alrededor de 10 ppm.

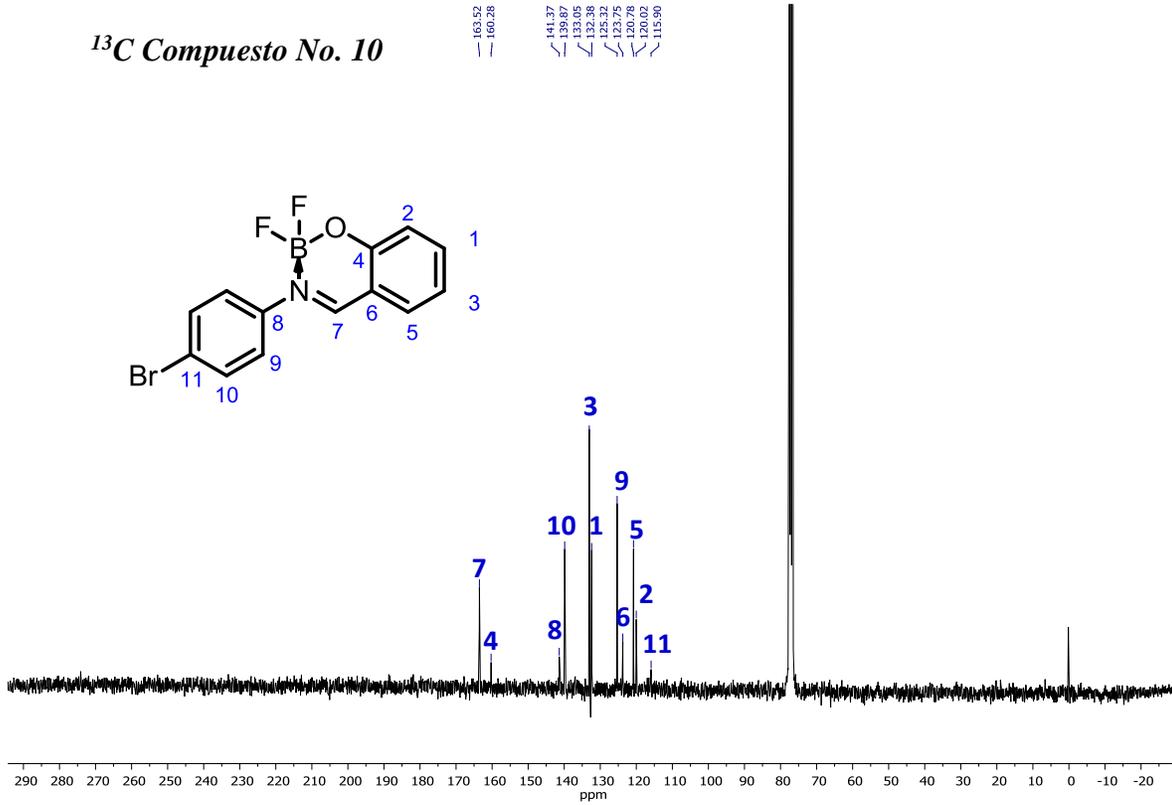
¹H Compuesto No. 11



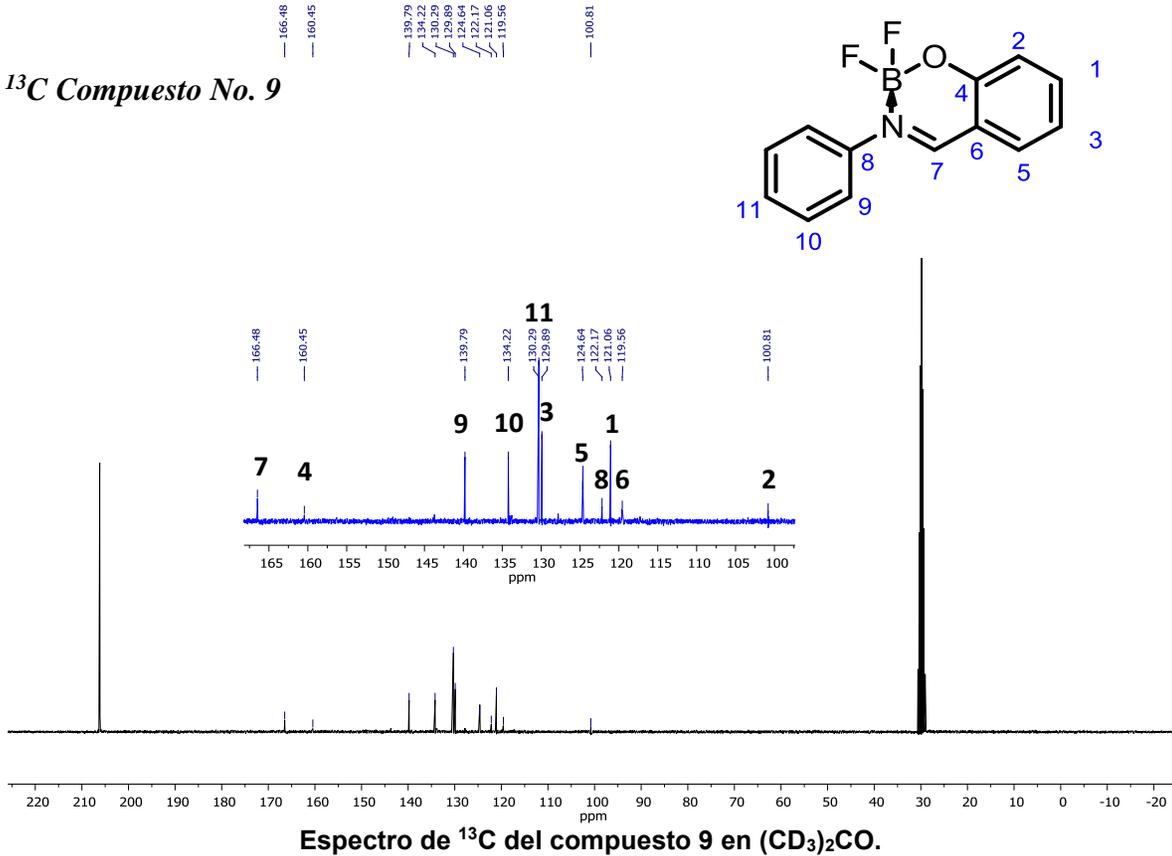
Espectro de ¹H del compuesto 11 en Mezcla CDCl₃, (CD₃)₂CO y DMSO.

En el caso de los espectros RMN de ¹³C la región de señales características de estos compuestos se encuentra de 170-110 ppm. En los boraniles la señal del carbono imínico que se observa como una señal de intensidad baja que se encuentra entre 170-160 ppm, el carbono base –O-B aparece alrededor de 160 ppm. A continuación se presentan los espectros de los compuestos.

¹³C Compuesto No. 10

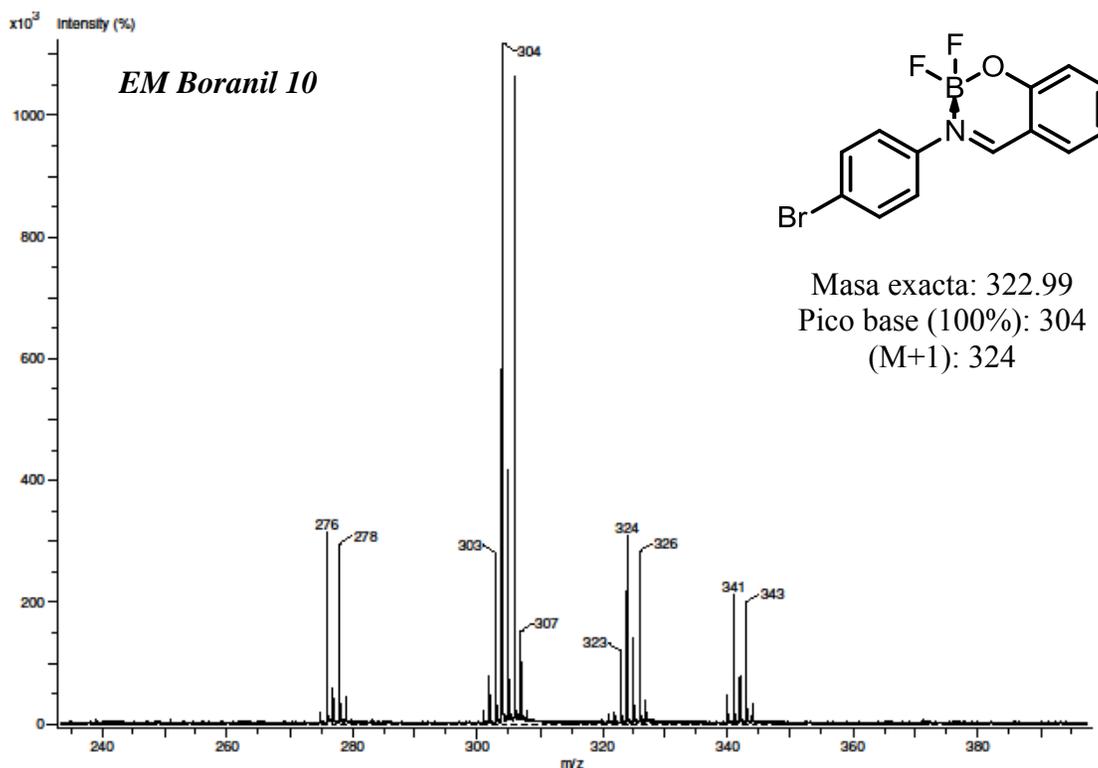


¹³C Compuesto No. 9

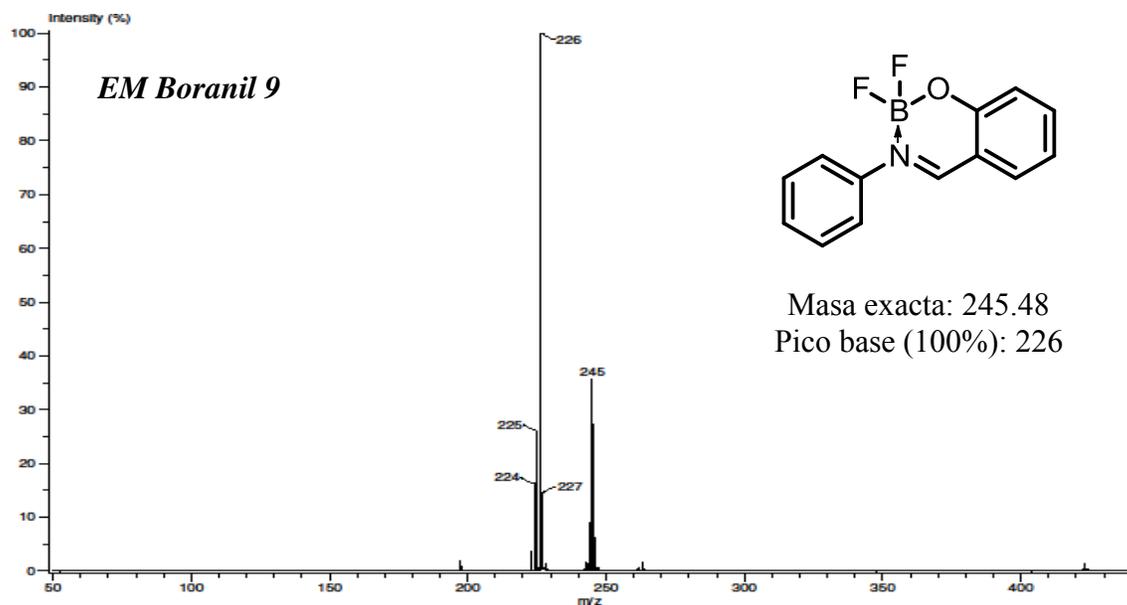


9.1.3 Caracterización por EM de boraniles.

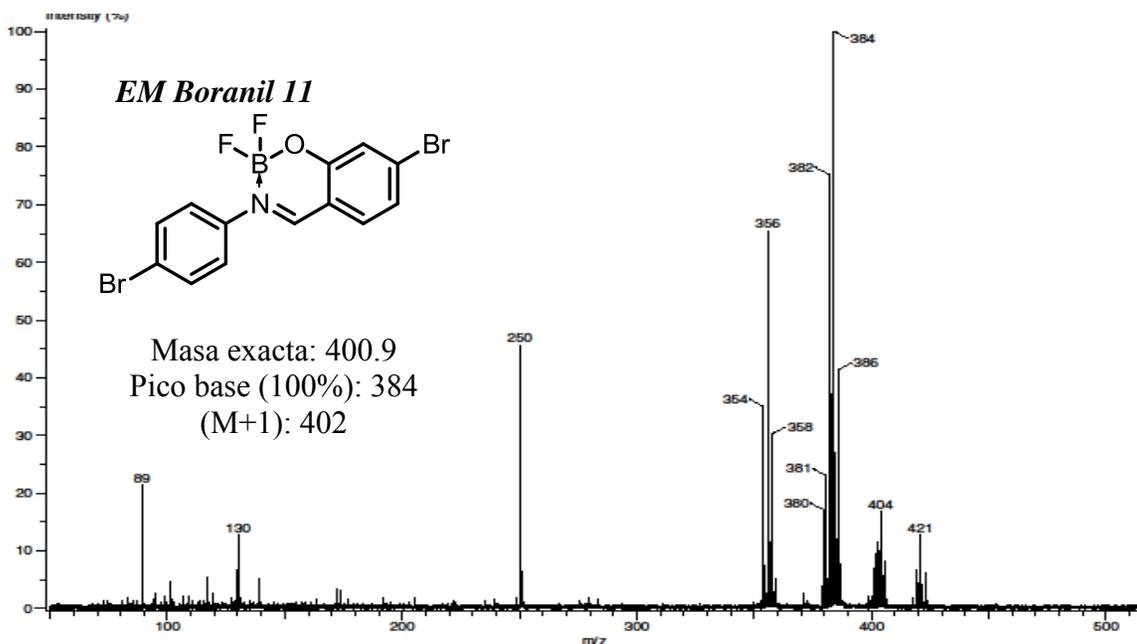
Se observa en los espectros de masas del compuesto 10 y 11 una pérdida de masa de 17 unidades hasta el ion molecular M+1, dicha masa se atribuye a pérdida de agua. Para el compuesto 10 en el espectro de masas se observa el ion M+1 que aparece a un $m/z = 324$, el espectro presenta un patrón de fragmentación muy característico para los boraniles, ya que se observa pérdida de F de $m/z = 324$ a $m/z = 304$ (pérdida de 20 unidades de masa atribuido a ^{19}F), y pérdida de algún ion tipo ($[^{11}\text{B}^{19}\text{F}]^+$) que corresponde a una pérdida de 28 unidades, por lo que se forma el ion de la imina de partida con un $m/z = 276$. Con lo cual es posible corroborar que el compuesto de masa 323.0 corresponde al boranil 10.



En el espectro de masas del compuesto 9 se observa que el pico base aparece a un $m/z = 226$, se observa a $m/z = 245$ el ion M+1, también se observa la pérdida de F de $m/z = 245$ a $m/z = 226$ (pérdida de 19 unidades de masa atribuido a ^{19}F), a diferencia de los otros dos boraniles, éste forma un enlace $-\text{O}-\text{B}-\text{F}$ estable con la imina por lo que no se fragmenta esta parte de la molécula para dar lugar a la imina de partida, con lo cual es posible corroborar que el compuesto de masa 245 corresponde al boranil 9.



El análisis EM del compuesto 11 se observa un patrón de fragmentación muy semejante al boranil 10, de $m/z = 421$ a $m/z = 404$ ion molecular $M+1$ [$^{12}\text{C}_{13}^{1}\text{H}_9^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^{14}\text{N}^{16}\text{O}+\text{H}$] $^+$ hay una pérdida de 17 unidades de masa que se atribuyen a agua, del ion molecular $M+1$ al pico base de $m/z = 384$ hay una pérdida de 20 unidades atribuidas a ^{19}F , del pico base a $m/z = 356$ hay una pérdida másica de 28 unidades, que corresponden a pérdida de algún ion tipo ($[^{11}\text{B}^{19}\text{F}]^+$), $m/z = 356$ corresponde a la masa del precursor del boranil. Por lo que es posible corroborar que el compuesto de masa 402 corresponde al boranil 11.



10. DISEÑO DE UNA BASE DE SCHIFF CON CARBAZOL COMO SUSTITUYENTES

Con base en los resultados anteriores, se consideró que era necesario buscar un grupo donador electrónico más estable y eficiente que le brindara una alta estabilidad térmica la base de Schiff y al potencial derivado boranil, por lo que se decidió utilizar el fragmento heterocíclico carbazol como sustituyente por ser un sistema altamente conjugado, donador electrónico π de mayor fuerza que los grupos halógeno, alta estabilidad térmica y con buena tendencia a la formación de cristales, lo cual brindará al sistema imínico mayor estabilidad y potenciales propiedades luminiscentes debido a su estructura, la molécula que se decidió sintetizar se puede observar en la Fig. No. 19.

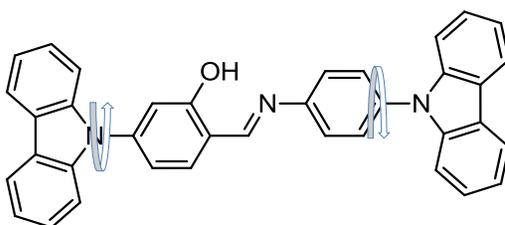
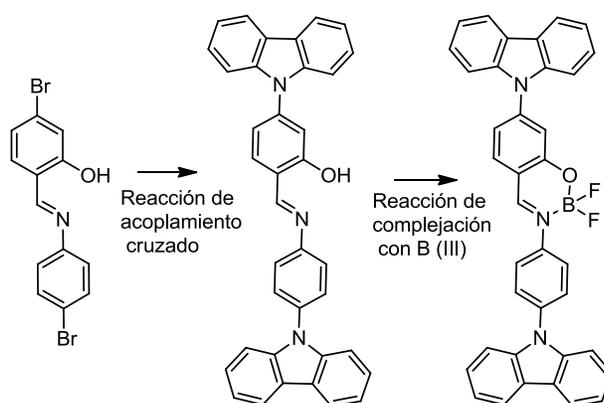


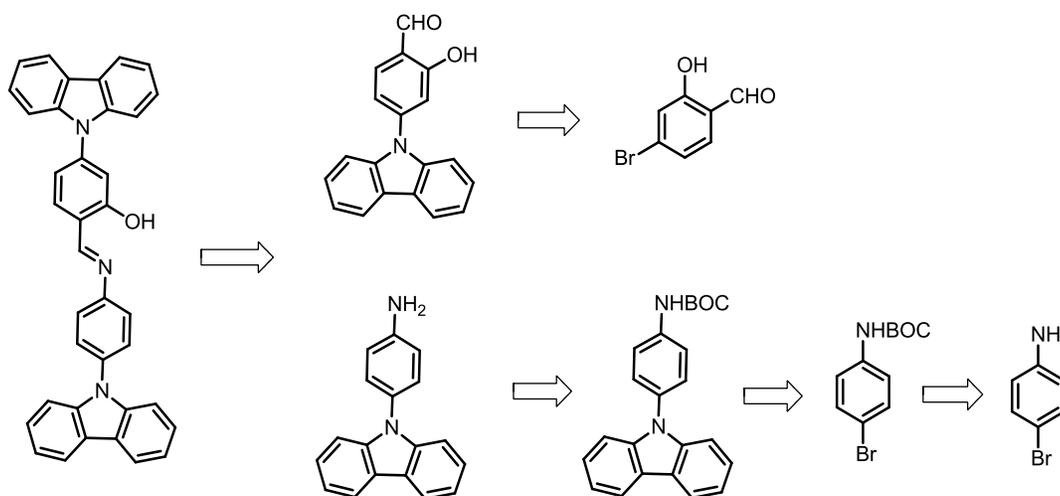
Fig. No. 19. Imina con carbazol como sustituyentes

Durante el diseño inicial de la estrategia sintética, se consideró el esquema de síntesis No. 5, bajo las condiciones de reacción del acoplamiento carbono-nitrógeno de Ullman se esperaba que la funcionalidad imínica tendiera a romperse por las condiciones tan drásticas de reacción.



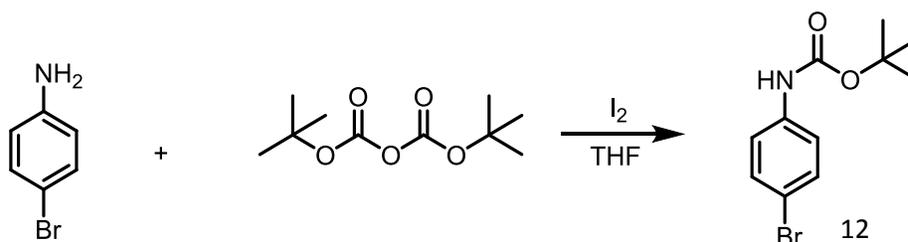
Esquema No. 5. Síntesis propuesta para la formación de la Imina con carbazol como sustituyentes.

Considerando lo anterior se propuso una ruta de síntesis alterna (Fig. No. 20). Esta ruta de síntesis fue explorada en el laboratorio, sin embargo, los resultados preliminares no fueron muy alentadores como se describe a continuación.



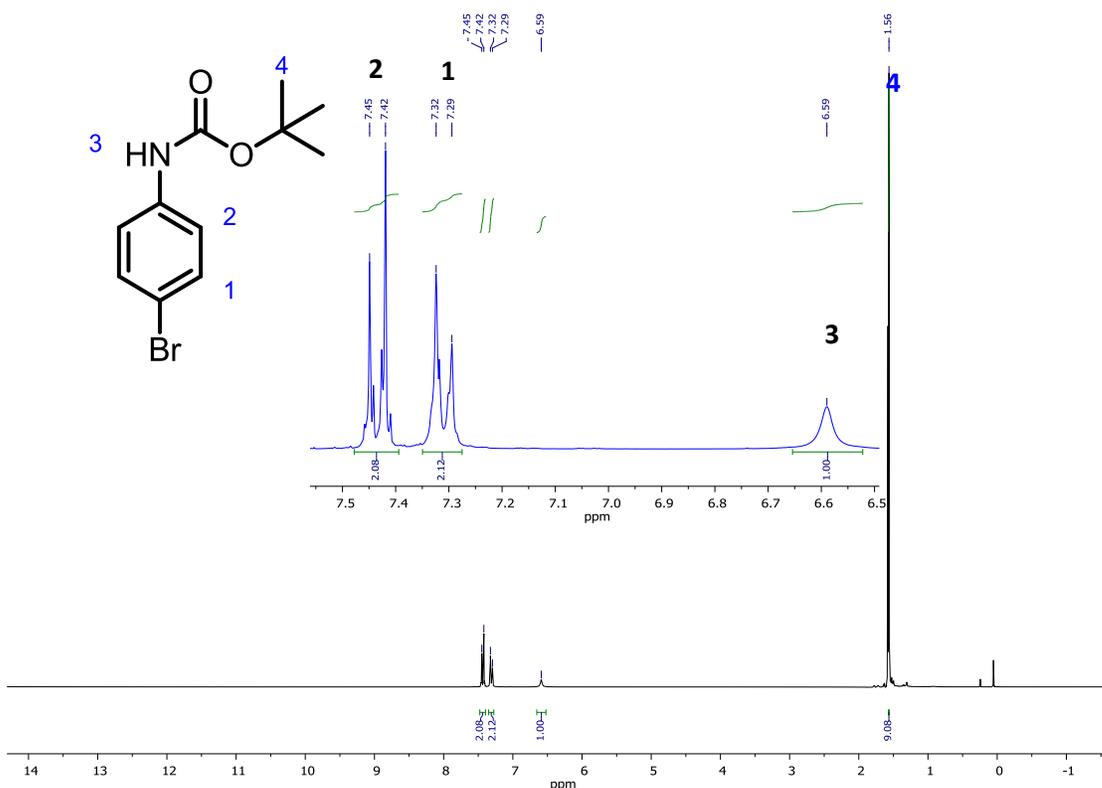
Retrosíntesis planteada para la formación de la Imina con carbazol como sustituyentes.

Los pasos sintéticos de protección y desprotección de la amina son relativamente sencillos de realizar, se llevó a cabo la reacción de protección de la amina con di-terbutildicarbonato (Esquema No. 6), a temperatura ambiente, en condiciones anhidras empleando I_2 en cantidades catalíticas, el producto de la reacción es el compuesto No. 12 el cual es un sólido blanco con un punto de fusión de 101-102 °C.



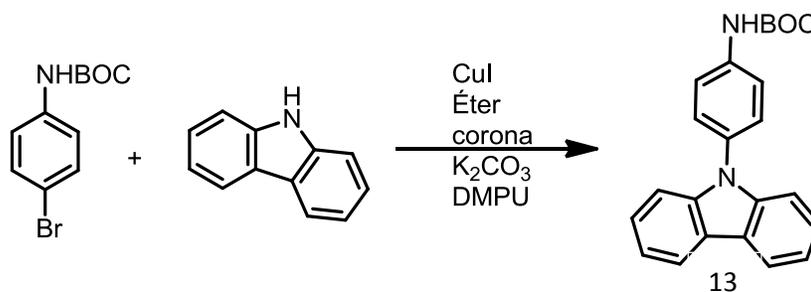
Esquema No.6. Síntesis para la formación de 12.

Caracterización RMN.



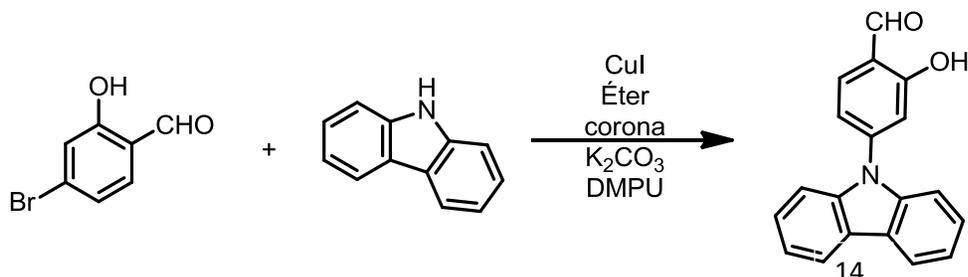
Espectro de ¹H del compuesto 12 en CDCl₃

A continuación, se exploró la reacción de acoplamiento (Esquema No. 7), pero esta presentó inconvenientes para generar el compuesto 13, ya que al usar como catalizador CuI era necesario llevar la reacción a temperaturas mayores de 185 °C, lo cual acarrea problemas en el control de la reacción, en algunas reacciones conlleva a generar hasta 5 productos diferentes y en el mejor de los casos se oxidaba materia orgánica que forma parte de la materia prima. Empleando las mismas condiciones de acoplamiento a una temperatura de 175 °C, la reacción no ocurre.



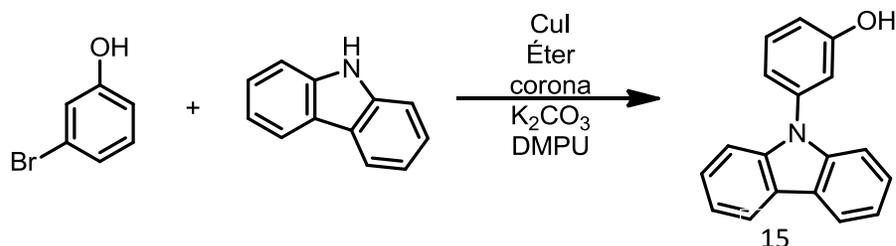
Esquema No.7. Reacción de acoplamiento para la formación de 13.

También se realizó la reacción que se muestra en el Esquema No. 8 para la obtención del compuesto 14, que al llevarla a temperaturas de 175 °C durante dos horas es posible observar por CCF la formación de un producto distinto, ya que el producto no presenta la reactividad del grupo aldehído cuando se realiza la prueba de confirmación de existencia mediante el indicador de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH, reactivo de Brady).



Esquema No.8. Reacción de acoplamiento para la formación de 14.

En el caso de la reacción que se muestra en el Esquema No. 9 fue propuesta para generar primero el acoplamiento entre 3-Bromofenol y carbazol para producir posteriormente el aldehído deseado, se observó que al llevar la reacción a temperaturas de 185 °C durante dos horas es posible observar por CCF la formación de cuatro sub productos, se confirmó mediante RMN de ¹H señales pertenecientes al compuesto 15 sin embargo la reacción no es viable por la pérdida de control en la generación de 5 subproductos y su difícil purificación.



Esquema No.9. Reacción de acoplamiento para la formación de 15.

Debido al gran número de desafíos sintéticos y el bajo rendimiento, se consideró que la baja reactividad de los compuestos bromados podría incrementarse si las materias primas fuesen yodadas, puesto que requieren temperaturas menores para reaccionar. Para lograr lo anterior fue necesario que se remplazaran las materias primas por sustancias yodadas, ya que con el yodo es más fácil generar el acoplamiento C-N, lo que conlleva a emplear temperaturas cercanas a 120 °C y preservar los grupos funcionales de interés, también sería posible cambiar el catalizador de cobre por uno de paladio, sin embargo, por cuestiones de disponibilidad y costos no fue posible emplearlo, así que se planteó un nuevo esquema de síntesis (Fig. No. 21).

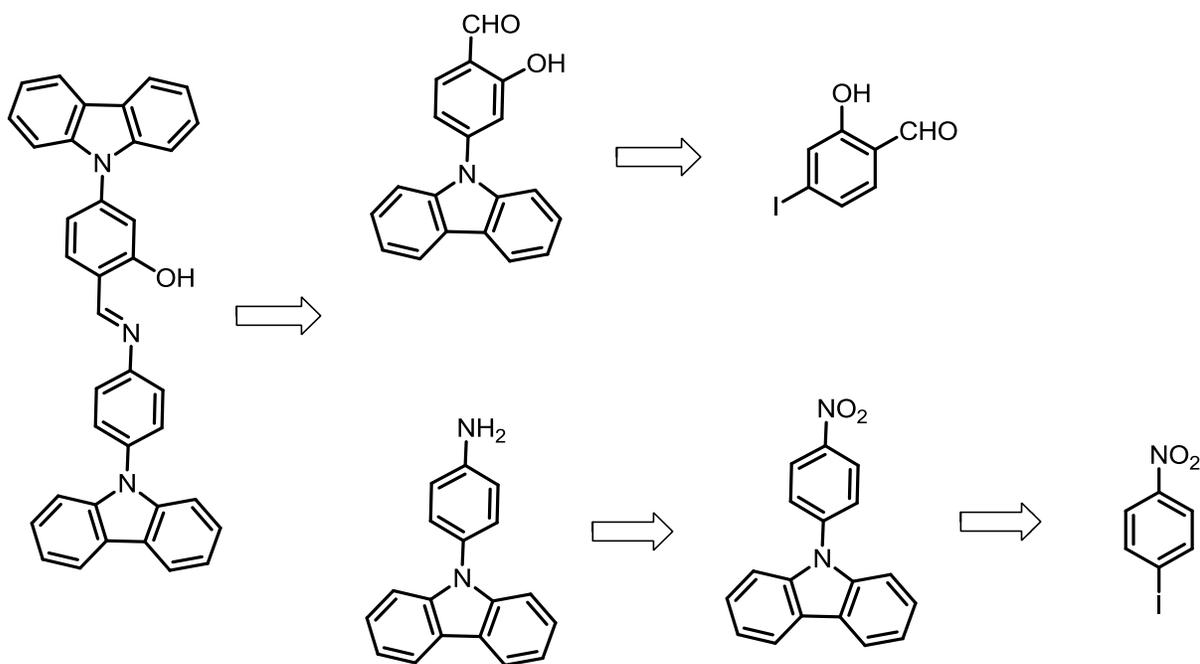
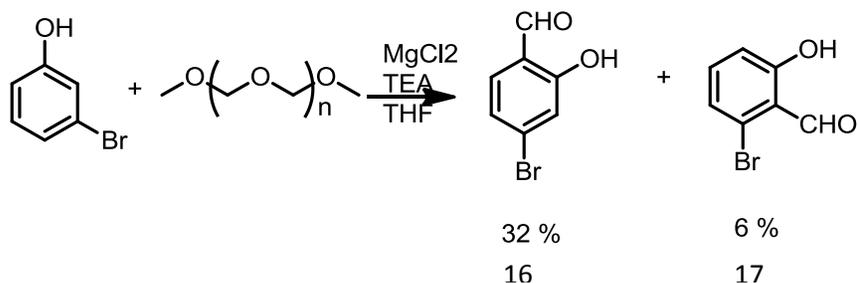


Fig. No. 21. Retrosíntesis propuesta para la formación de la imina con carbazol como sustituyentes.

La primera reacción que se llevó a cabo de la Fig. No.21 es la formación del aldehído a partir de 3-iodofenol, se emplearon las mismas condiciones de reacción que para la formación del aldehído precursor de la imina 6 y 7 de cuyos resultados y observaciones se discutirán y compararán a continuación.

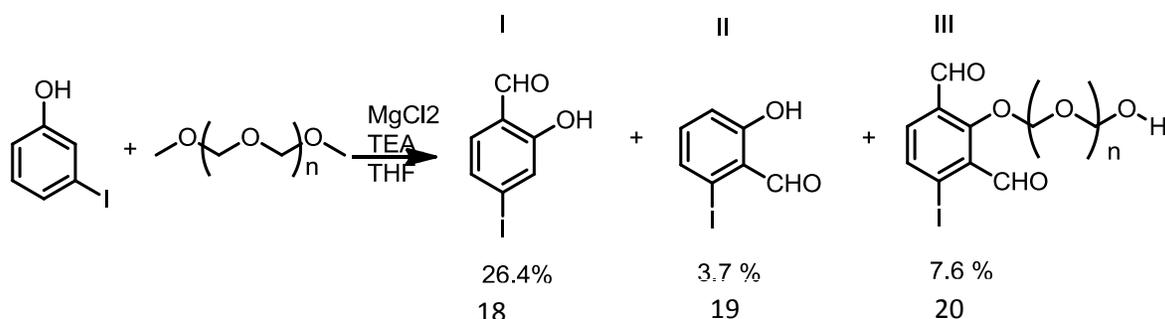
En el caso de la formación del 4-Bromo,2-hidroxibenzaldehído (Esquema No. 10, compuesto 16) se observó que las mejores condiciones de reacción son a temperatura ambiente ya que se propicia generar en mayor proporción el aldehído de interés y como subproducto reportado se genera el isómero del aldehído (2-bromo,6-hidroxibenzaldehído, 17).



Esquema No. 10. Síntesis para la formación del 4-Bromo,2-hidroxibenzaldehído.

De esta reacción no fue posible caracterizar completamente el isómero 17, debido a las cantidades tan pequeñas que se generan en cada reacción. Se observó un comportamiento totalmente distinto cuando se emplea como materia prima 3-

iodofenol (Esquema No. 11), ya que se generan tres productos de la reacción (18, 19, 20), los rendimientos son totalmente distintos y uno de los productos posee luminiscencia muy interesante.



Esquema No. 11. Síntesis para la formación del 4-iodo,2-hidroxibenzaldehído.

Los compuestos 18 y 20 fueron caracterizados por IR, RMN y EM, para el compuesto 19 (2-iodo,6-hidroxibenzaldehído) sólo fue posible obtener los espectros de RMN, ya que al observarse contaminada con parte del producto 20 y debido a la baja cantidad obtenida de dicho producto no se realizaron los demás estudios.

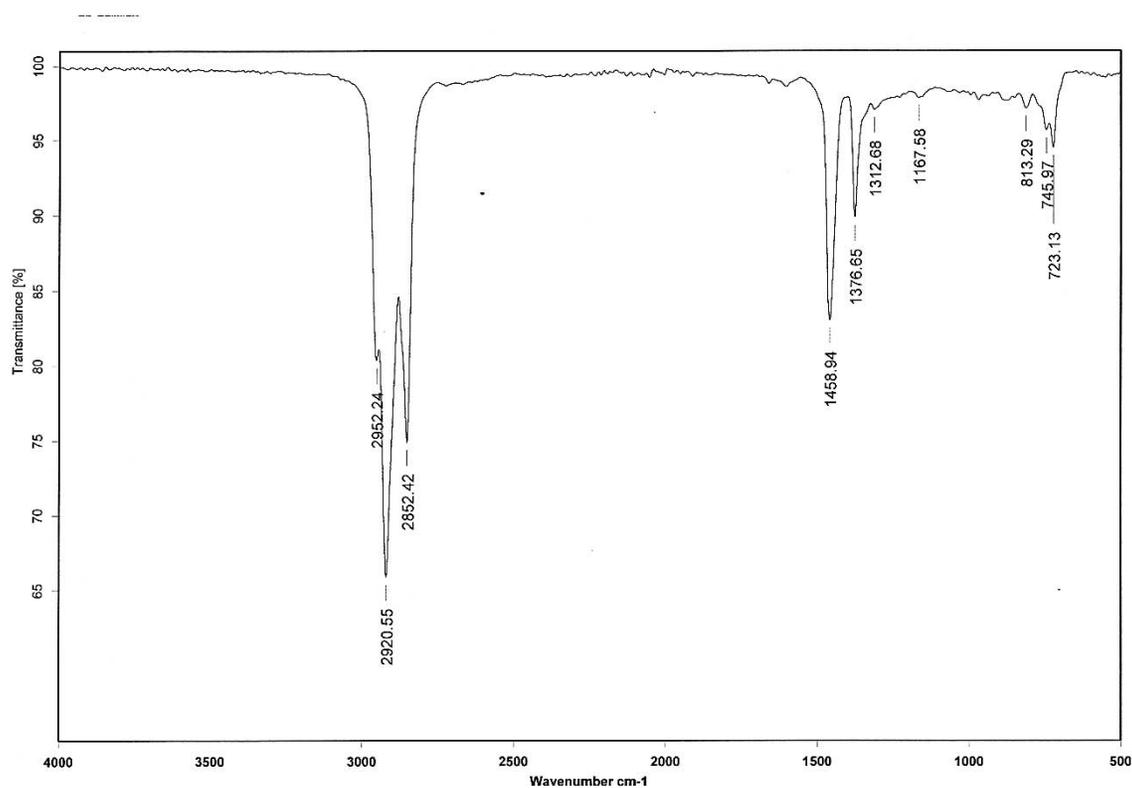
El compuesto número 20 (Fig. No. 22) presenta fluorescencia azul bajo radiación uv de onda larga (365 nm) por lo que fue relevante caracterizarlo. Físicamente es un líquido altamente viscoso.



Fig. No. 22 Compuesto No. 20

A continuación se presentan los análisis que contribuyeron a la elucidación de la estructura molecular del compuesto 20.

Caracterización IR del compuesto No. 20.

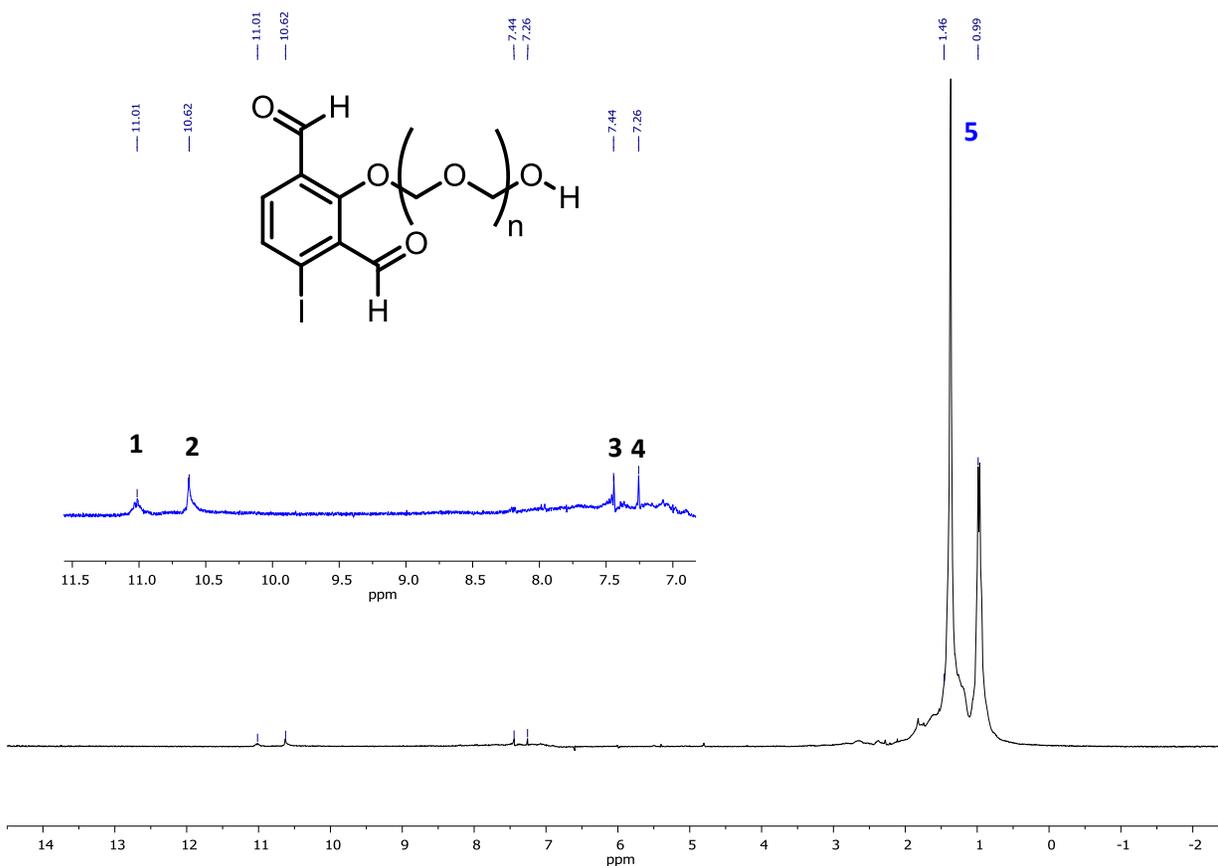


En el espectro IR del compuesto 20 es posible apreciar dos señales intensas a 2920 y 2852 cm^{-1} las cuales se atribuyen a la presencia de metilenos ($-\text{CH}_2-$) en la molécula, posteriormente se observan bandas de mediana intensidad a 1458 cm^{-1} que se deben a los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ del sistema aromático, dicha señal se encuentra a frecuencias más bajas, lo cual puede atribuirse a la distribución electrónica del sistema aromático, hay una señal de baja intensidad a 1376 cm^{-1} , la cual pertenece a los grupo aldehído ($-\text{CHO}$) de la molécula.

Caracterización RMN del compuesto No. 20.

En el espectro de protón, se observa un singulete de gran intensidad a 1.46 ppm lo que indica la presencia de gran cantidad de protones debida a los metilenos, lo que nos da información de posibles cadenas alifáticas, esto provoca que las señales de los protones pertenecientes a los aldehídos y al anillo aromático de la molécula sean de muy baja intensidad, sin embargo, son apreciables.

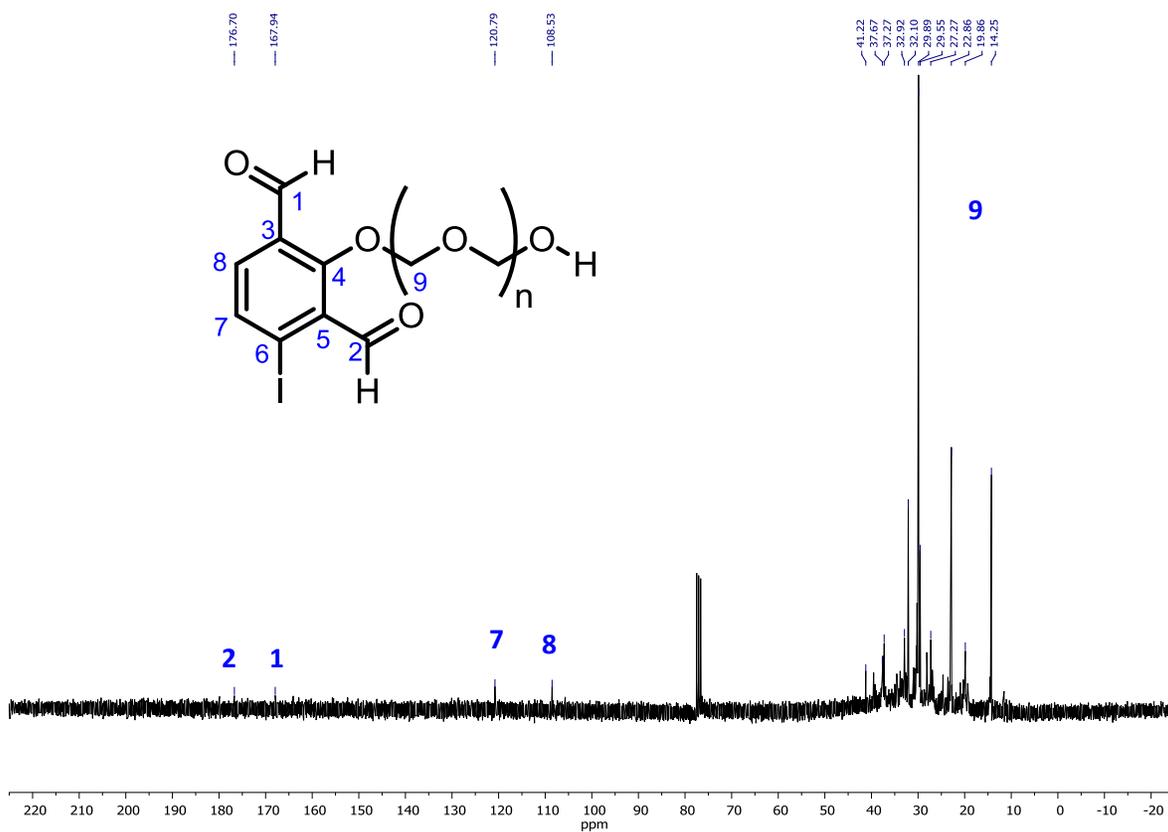
^1H del compuesto No. 20



Espectro de ^1H del compuesto 20 en CDCl_3 .

En el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto No. 20 es posible observar dos señales de baja intensidad de 180-185 ppm, las cuales corresponden a los carbonos del aldehído, dos señales a 120 y a 110 correspondientes a los carbonos protonados del anillo aromático, los demás carbonos pertenecientes al anillo son cuaternarios por lo que se esperarían al menos 4 señales más en el espectro, sin embargo, no es posible observarlas, también se observan múltiples señales de variable intensidad de 40-10 ppm correspondientes a metilenos, lo que nos lleva a pensar que posee una cadena alifática de al menos tres metilenos.

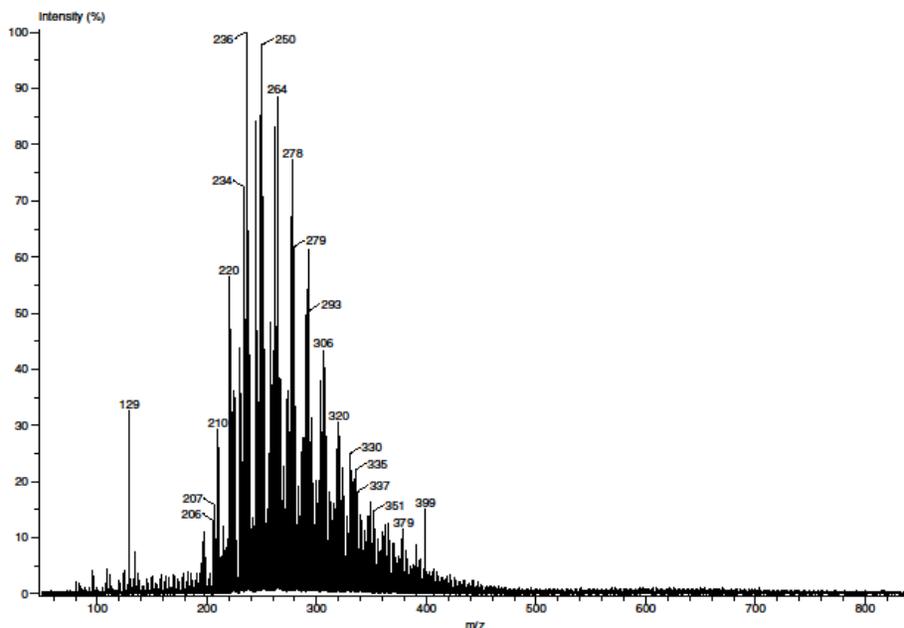
¹³C del compuesto No. 20



Espectro de ¹³C del compuesto 20 en CDCl₃.

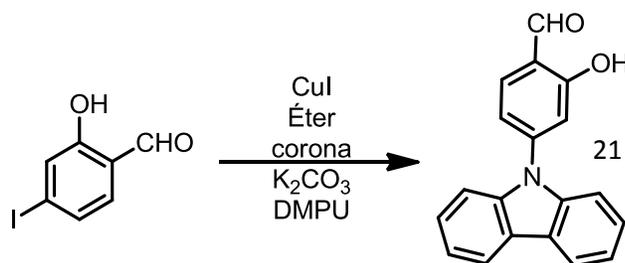
Caracterización EM del compuesto No. 20.

En el espectro de masas del compuesto No. 20 es posible observar un patrón de fragmentación complejo, el pico a $m/z = 399$ es posible atribuirlo a la molécula con $n=3$.



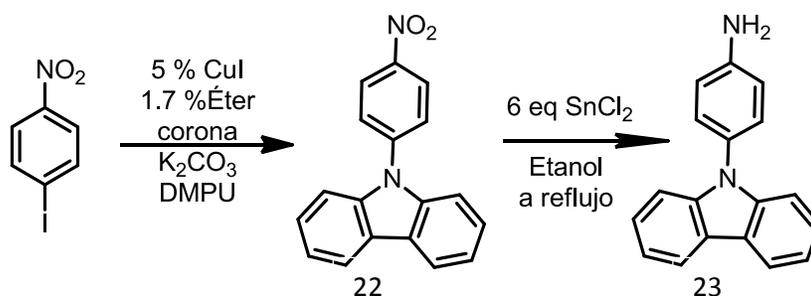
Uno de los artículos en el que reportan una metodología similar de obtención del 4-iodo,2-hidroxibenzaldehído no reportan subproductos de reacción. Es posible que la presencia de agua en el medio de reacción favorezca la formación de los subproductos 19 y 20.

Una vez caracterizados los productos de la obtención del aldehído No. 18 a partir de 3-iodofenol, éste se hizo reaccionar con carbazol (Esquema No. 12) por medio de la reacción de Ullman, la temperatura a la que ocurre el acoplamiento es a 125 °C durante 3 horas, el medio de reacción se torna rojiza, fue posible obtener el compuesto No. 21 con un rendimiento del 26.47 %, no se logra recuperar materia prima.



Esquema No. 12. Síntesis del compuesto No. 21

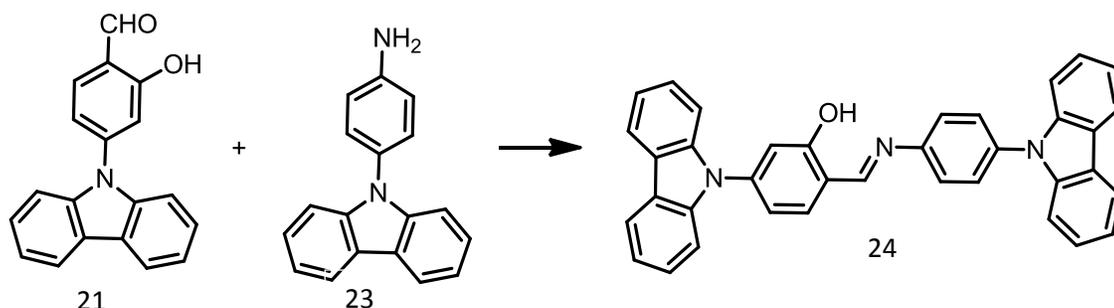
Para obtener la 4-(9H-carbazol-9-yl)anilina (compuesto No. 23) se partió de 4-iodonitrobenzeno, el cual se hizo reaccionar con carbazol mediante un acoplamiento C-N tipo Ullman para formar el 4-(9H-carbazol-9-yl)nitrobenzeno (22, Esquema No. 13), de cuya reacción se obtiene el 88 %.



Esquema No. 13. Síntesis del compuesto No. 22 y 23

Se realizó la reducción del 4-(9H-carbazol-9-yl)nitrobenzenu puro (Compuesto No. 23), el avance de reacción a reflujo se observa inmediatamente, ya que el medio de reacción pasa de ser una disolución amarilla a incolora, se libera in situ ácido clorhídrico, por lo que para liberar la sal de la amina se neutraliza y se obtiene de una extracción líquido-líquido. Se obtiene un líquido incoloro que se torna de color café en poco tiempo, por lo que la amina es sensible a descomposición, debido a esta razón se decidió que una vez obtenida la amina se hiciera reaccionar inmediatamente con el 4-(9H-carbazol-9-yl)-2-hidroxibenzaldehído (Compuesto No. 21).

Al hacer reaccionar el 4-(9H-carbazol-9-yl)-2-hidroxibenzaldehído (Compuesto No. 21) con la 4-(9H-carbazol-9-yl)anilina (Compuesto No. 23) en exceso, durante dos horas con agitación a temperatura ambiente se obtiene el (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-yl)fenil)imino)metil)-5-(9-H-carbazol-9-il)fenol (3) con un rendimiento del 68.9 % (Esquema No. 14).



Esquema No. 14. Síntesis del compuesto No. 24

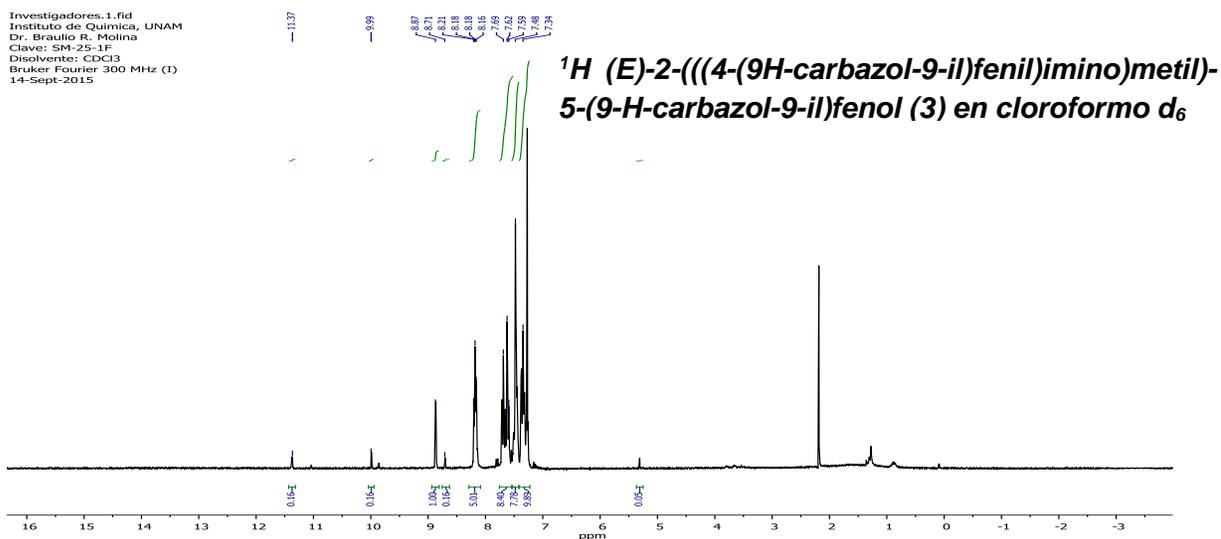
Esta sustancia (24) posee interesantes propiedades que se descubrieron mientras se caracterizaba. Esta nueva imina posee baja solubilidad en la mayoría de los disolventes, es parcialmente soluble en DCM por lo que para caracterizarlo se empleó cloroformo deuterado, en los primeros análisis de RMN se observaron señales pertenecientes a materia prima, por lo que se procedió a recristalizarlo con una mezcla acetona-etanol 8:2, en cromatoplaaca se lograba apreciar sólo un compuesto, nuevamente RMN mostró las mismas señales adicionales y el mismo cambio de coloración al disolverlo en cloroformo deuterado, generalmente las iminas

en disolución son amarillas, pero esta imina se tornaba de color anaranjado. Por lo que se decidió hacer el análisis en benceno deuterado en el que se observaba una solubilidad baja, los análisis salieron limpios con este disolvente. A continuación se muestran imágenes de la especie 24 de la Fig. No. 23 en los disolventes deuterados que se emplearon.



Fig. No. 23. Compuesto No. 24 disuelto en benceno d-6 (disolución color amarilla) y en cloroformo d (disolución color anaranjado)

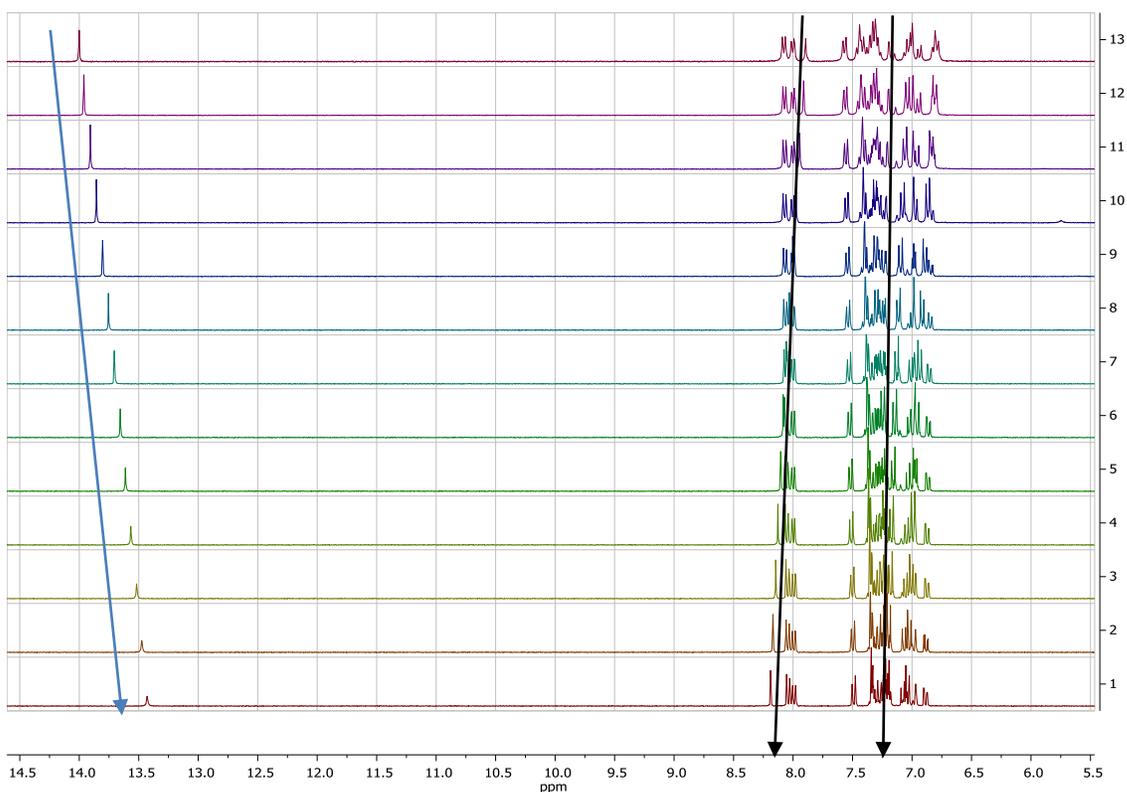
Es muy conocido que las iminas son muy sensibles a los medios ácidos, favoreciendo el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de sus productos de partida. A continuación se muestra el análisis de RMN de la muestra que se tomó en cloroformo deuterado.



10.1 Experimentos de RMN de ^1H a temperatura variable de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes

Considerando la posibilidad de que en esta estructura tan voluminosa fuera posible estudiar el equilibrio ceto-enólico, se decidió realizar experimentos de RMN a temperatura variable, para corroborar el intercambio del protón que está sobre el grupo hidroxilo y el nitrógeno que forma parte de la base de Schiff, el experimento se realizó en benzeno deuterado desde $-50\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Experimento 1-H a temperatura variable



Espectro de ^1H del compuesto 24 en C_6D_6 .

Como es posible observar en el espectro de resonancia la señal de 14-13.5 ppm que corresponde al protón del grupo hidroxilo al aumentar la temperatura, la señal se va haciendo más pequeña y se recorre ligeramente hacia campos altos. La señal que se encuentra como un singulete alrededor de 8 ppm corresponde al protón imínico, la cual se recorre a campos bajos, en la región del espectro que va de 7.5-7 ppm se observan cambios muy ligeros de algunas señales, lo cual es razonable, ya que tanto el protón imínico, como el protón del hidroxilo forman parte del pseudoanillo que se establece en la imina por el puente de hidrógeno entre el hidroxilo y el grupo imínico, lo cual indica que los protones adyacentes al pseudo-anillo no permanecen inalterados. A temperaturas más altas la forma enólica es la que predomina la cual

es químicamente más estable (la señal del hidrógeno perteneciente al hidroxilo alrededor de 13.5 ppm es menos intensa) y a temperaturas bajas predomina la forma ceto de la imina.

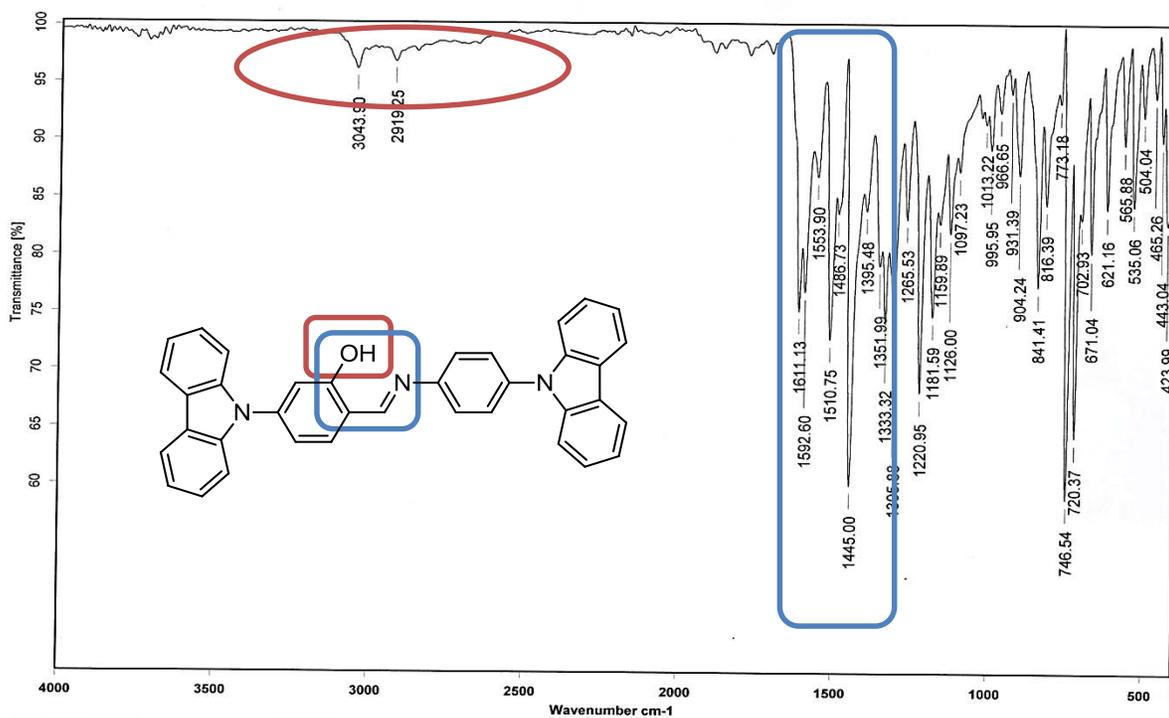
10.2 Caracterización Espectroscópica de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes

A partir de los resultados anteriores era necesario confirmar por IR, RMN y EM que efectivamente era la especie química que se deseaba, por lo que se mostrará a continuación la caracterización de esta imina.

10.2.1 Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes.

El espectro IR presenta el mismo patrón que para las iminas analizadas anteriormente, en este caso de 1620 cm^{-1} a 1305 cm^{-1} , donde es posible apreciar bandas que pueden ser atribuidas a los enlaces C=C, C=N y =N...H-O, las cuales forman parte de la formación del pseudoanillo formado por el puente de hidrógeno, las señales aromáticas pertenecientes a carbazol deben estar traslapadas con las señales de los anillos aromáticos.

Caracterización IR de (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)imino)metil)-5-(9H-carbazol-9-il)fenol (24).



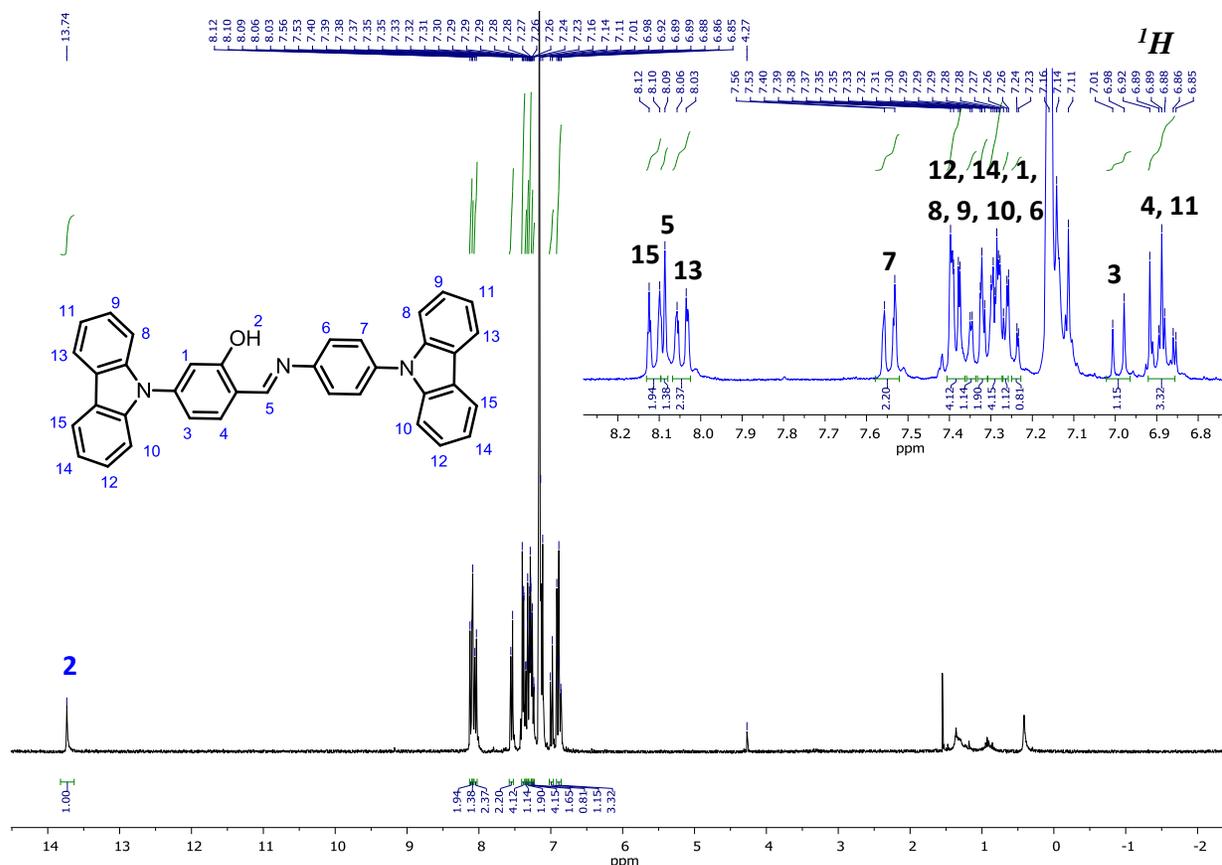
Espectro de ¹H del compuesto 24 en C₆D₆.

A continuación se presentaran los resultados obtenidos de RMN.

10.2.2 Caracterización por espectroscopía de RMN de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes.

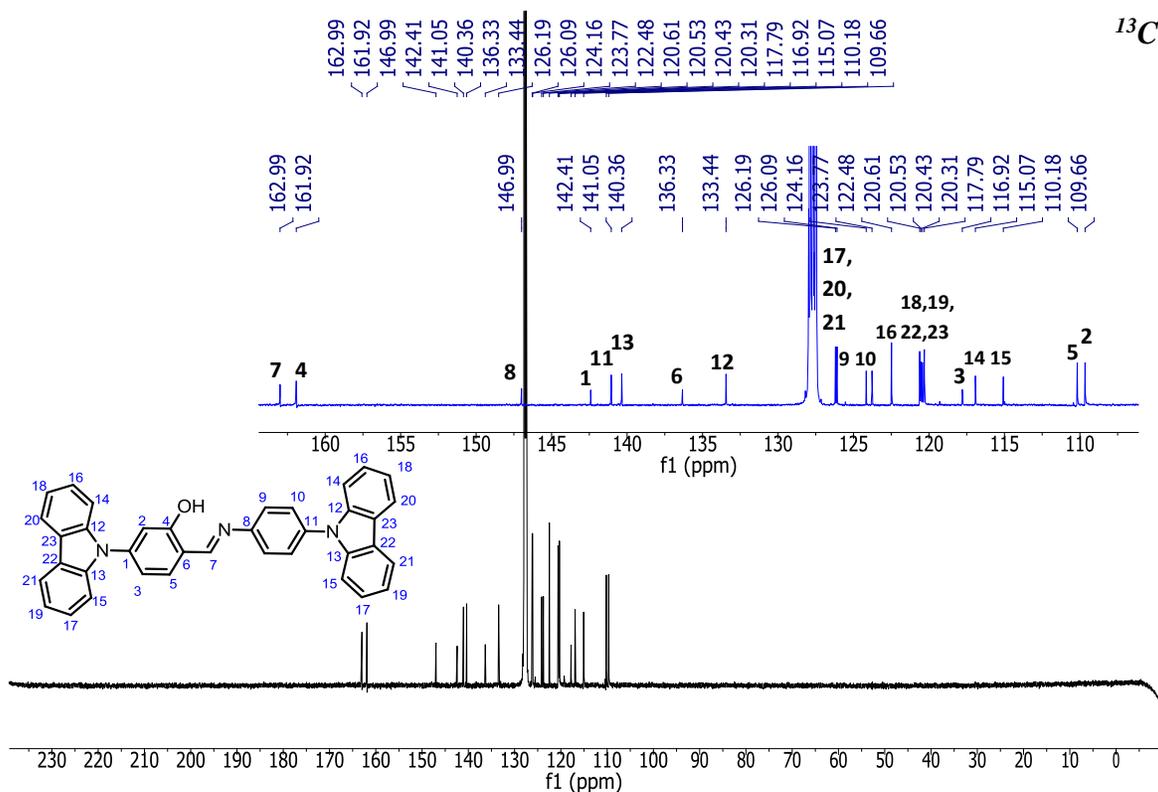
Caracterización RMN de ^1H de (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)imino)metil)-5-(9-H-carbazol-9-il)fenol (24). (Benzeno d-6)

El análisis obtenido es complejo, porque se presentan muchas señales de diversos protones traslapadas lo que impide diferenciar las multiplicidades, lo que nos da buena referencia de que el espectro si pertenece a la molécula sintetizada son las integrales obtenidas para los multipletes obtenidos, ya que en conjunto el número total de protones si corresponde al de la molécula propuesta. Los protones correspondientes a las unidades de carbazol de la molécula se consideraron como semejantes, ya que en disolución al poseer libre rotación son indistinguibles, lo más recomendable para hacer una asignación certera de los átomos de hidrógeno a las señales correspondientes es la obtención de una correlación bidimensional $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY, dicho experimento no fue posible realizarlo debido a la baja solubilidad del compuesto 24. La asignación que se presenta a continuación se realizó de manera estratégica de acuerdo con las integrales y a los desplazamientos de las señales.



Caracterización RMN de ^{13}C de (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)imino)metil)-5-(9-H-carbazol-9-il)fenol (24). (Benzeno d-6)

El experimento de ^{13}C se adquirió durante 24 horas debido a la baja solubilidad de la muestra, a pesar de esto las intensidades de las señales son débiles, se realizó la asignación de carbonos a las señales y el espectro confirma por la cantidad de carbonos detectados que si es el producto deseado.



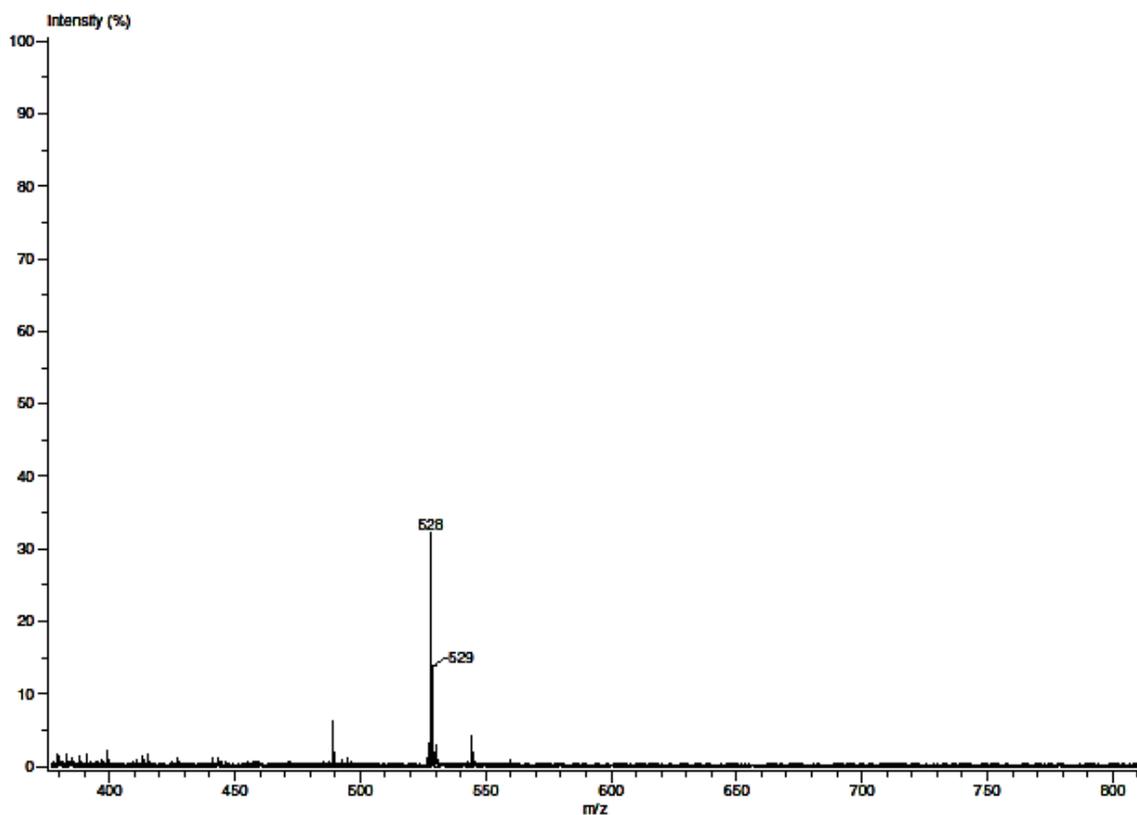
Espectro de ^{13}C del compuesto 24 en C_6D_6 .

Las señales observadas concuerdan con las antes caracterizadas para iminas en RMN de ^{13}C como la señal correspondiente al carbono imínico que se observa de intensidad baja y que se encuentra alrededor de 165 ppm. El carbono base -OH aparece entre 162 ppm, el carbono base -N=C-R aparece alrededor de 155 ppm. Los carbonos del anillo aromático 1,4 disustituido son fáciles de reconocer ya que son las señales de mayor intensidad y están alrededor de 125 ppm.

10.2.3 Caracterización por espectroscopía EM de la base de Schiff con carbazol como sustituyentes.

Caracterización EM de (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)imino)metil)-5-(9H-carbazol-9-il)fenol (24).

Fue posible obtener el análisis de EM (DART), es posible apreciar el ion molecular M+1 correspondiente a $[C_{37}H_{26}N_3O+H]^+$ cuyo $m/z= 528.0000$, por lo que la masa corresponde a la del compuesto deseado (527.27).



10.2.4 Caracterización por Difracción de Rayos X de Monocristal.

Adicionalmente se obtuvo el cristal de la imina (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)imino)metil)-5-(9-H-carbazol-9-il)fenol (24). Estos cristales se crecieron a partir de una solución saturada de diclorometano por evaporación lenta. Como es posible apreciar en la Figura No. 24 la imina es planar y los anillos de carbazol están torsionados con respecto a esta sección. Las unidades de carbazol dirigen la cristalización por la interacción de densidad electrónica π que se forma entre ellas.

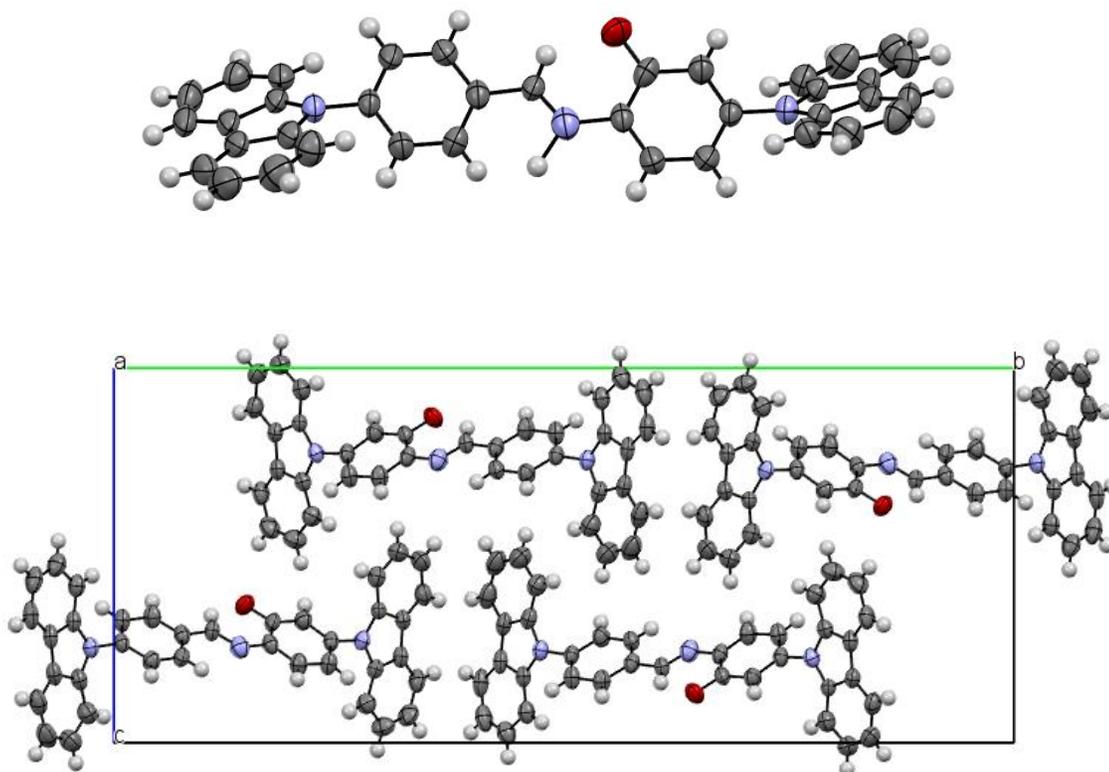


Fig. No. 24. Cristal del compuesto No. 24

10.2.5 Análisis de Fluorescencia

Se realizaron experimentos preliminares de fluorescencia sobre el compuesto 24 obteniendo como resultado que en disolución en diclorometano no posee fluorescencia, sin embargo, al realizar una suspensión del mismo compuesto con diclorometano y agua se observa la formación de aglomerados del compuesto registrándose un máximo a 525 nm de longitud de onda (longitud de onda muy

cercana al azul) por lo tanto el compuesto No. 24 en estado sólido es altamente fluorescente.

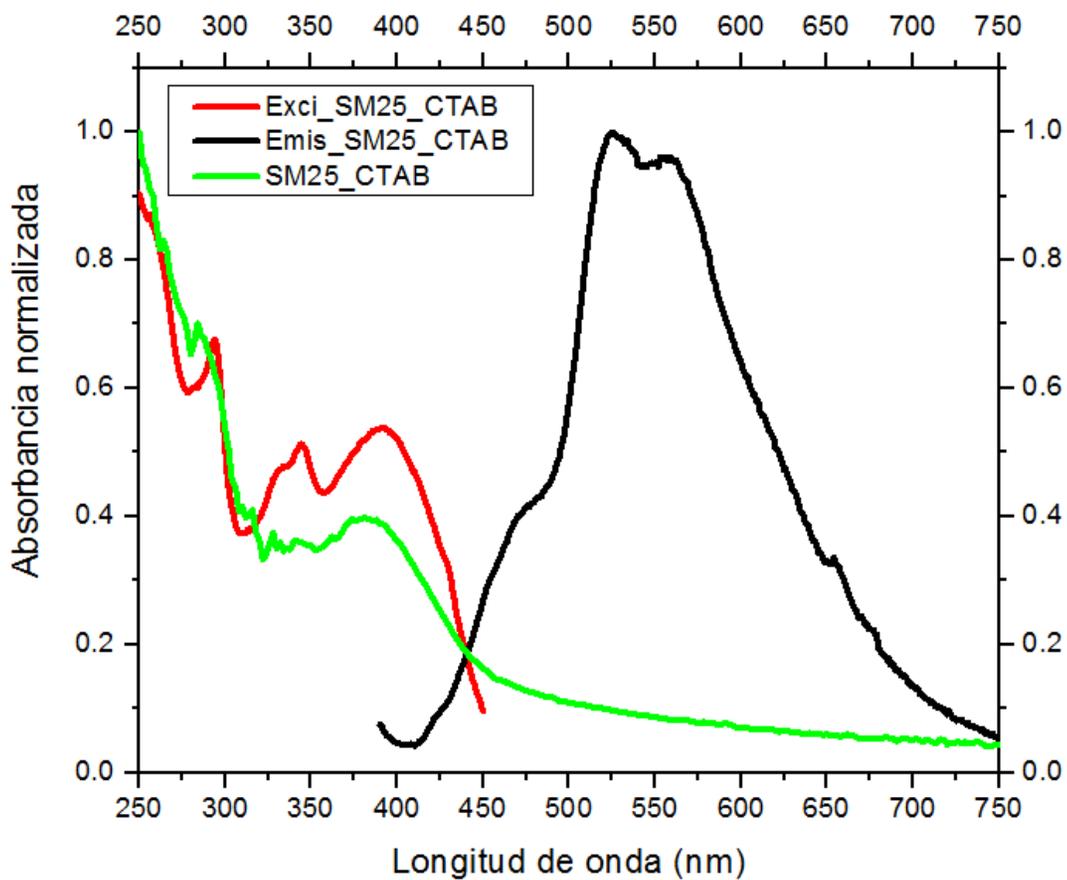


Fig. No. 25. Análisis de Fluorescencia del compuesto No. 24

11. EXPERIMENTO CONTROL PARA EXPLORAR EL TERMOCROMISMO EN LAS IMINAS SINTETIZADAS.

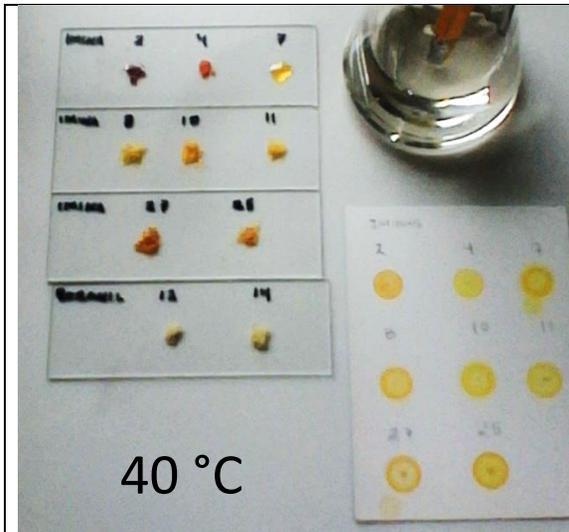
Se realizó un experimento montando un sistema de calentamiento, midiendo la temperatura de calentamiento con ayuda de una parrilla, la medición de temperatura se realizó indirectamente sumergiendo el termómetro en aceite mineral que estaba en contacto con la plancha de la parrilla como se observa en la Figura No. 26.



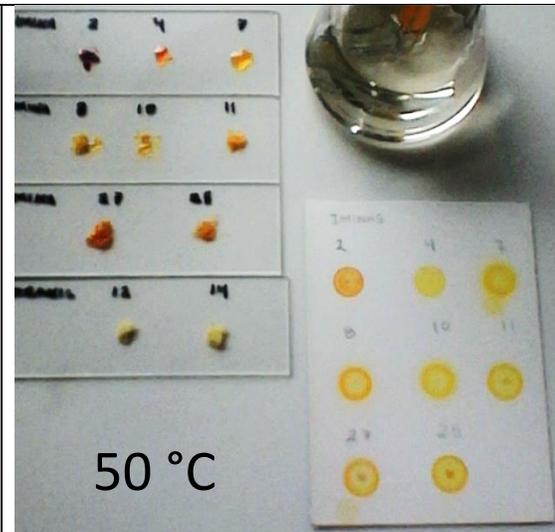
Fig. No. 26 Cristal del compuesto No. 24

Se realizó el experimento tomando una fotografía conforme aumentaba la temperatura 10°C , a continuación se muestran todas las fotografías tomadas con sus respectivas temperaturas Figura No. 27. Al final se colocaron la fotografía antes del calentamiento de las muestras y la fotografía con la temperatura de 100°C Figura No. 28. A continuación la numeración de los compuestos de acuerdo con este documento y marcamos con anaranjado los compuestos que dan positivo al cambio de coloración que va de amarillo a anaranjado y que por lo tanto presentan el fenómeno de termocromismo.

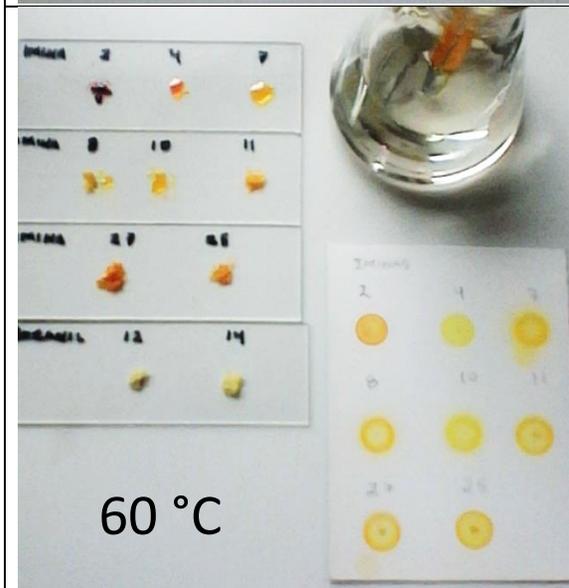
Imina 1	Imina 2	Imina 4
Imina 5	Imina 6	Imina 7
	Imina 8	Imina 24
	Boranil 9	Boranil 10



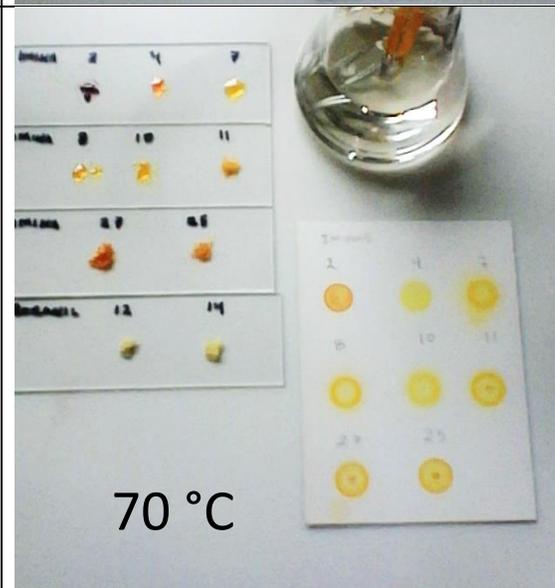
40 °C



50 °C



60 °C



70 °C

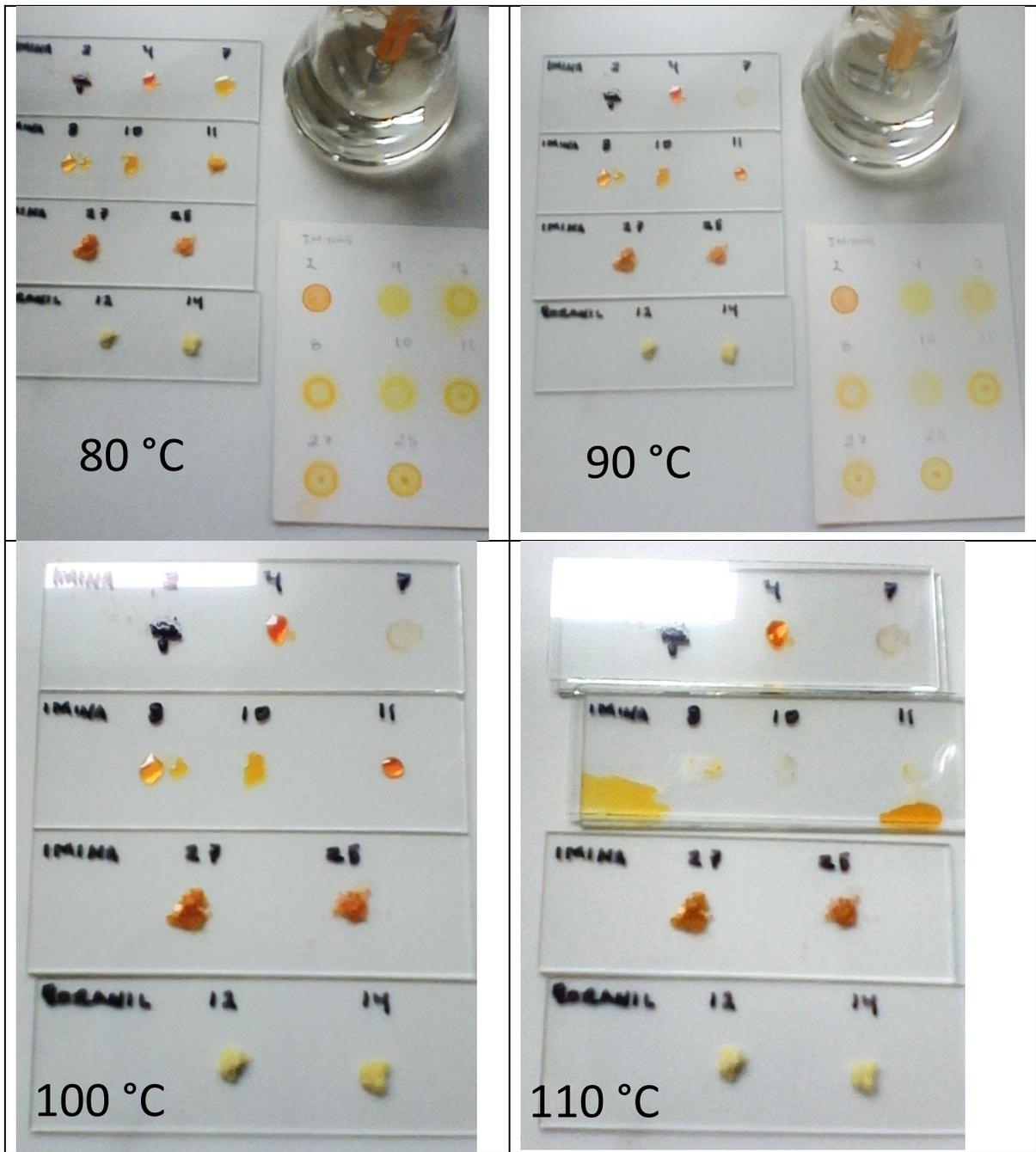


Fig. No. 27 Imágenes de experimento control de termocromismo.

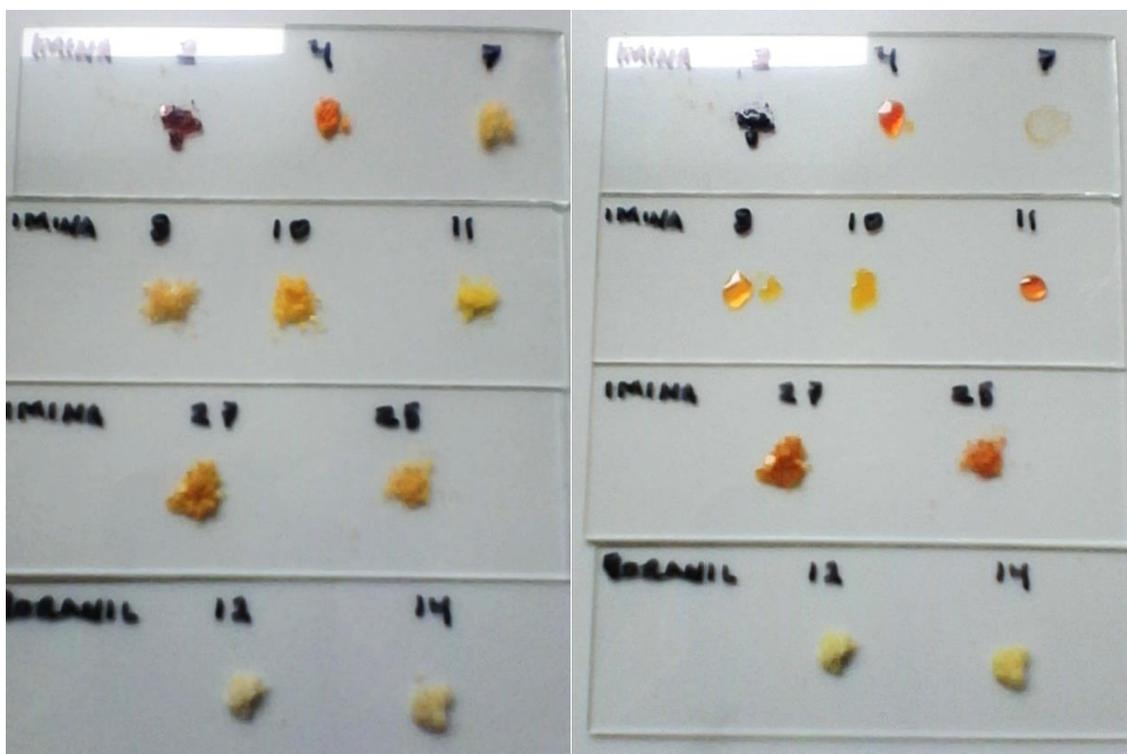


Fig. No.28 Comparación de Imagen de compuestos sin calentamiento y a temperatura de 100 °C.

En el caso de las iminas No. 8 y 24 en la que se observa que los cristales son termocrómicos, el comportamiento observado experimentalmente concuerda con la estructura cristalina obtenida mediante difracción de Rayos X para ambas estructuras, en la que las moléculas son esencialmente planares exhibiendo la interacción intermolecular del puente de hidrogeno $-O-H...N-$ y por tanto un empaquetamiento compacto.

12. CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron ocho iminas distintas, de las cuales tres son compuestos no reportados. Dentro de las nuevas iminas sintetizadas se exploró las interacciones halógeno-halógeno y cómo influyen en su estructura cristalina mediante el estudio de sus cristales que no han sido reportados previamente, su facilidad de obtención y buena estabilidad fueron decisivas para su selección como materias primas en la síntesis de boraniles.

Se obtuvieron tres boraniles, logrando establecer características particulares de los espectros obtenidos que confirman la existencia de dichos compuestos que no han sido reportados previamente, además de observar cambio de los análisis pertenecientes a iminas contra los obtenidos de boraniles. Lamentablemente la estabilidad de algunos boraniles fue muy baja lo que provocó el desarrollo de un sistema químico-estructural de mayor estabilidad y de su ruta sintética, con la idea de generar posteriormente el boranil correspondiente.

El compuesto imínico con unidades de carbazol como sustituyentes, los cuales confieren mayor estabilidad al sistema, posee alto punto de fusión, baja solubilidad, además de que posee fluorescencia en el estado sólido y es termocrómico. Su caracterización por las técnicas tradicionales de IR, RMN y EM fue difícil pero se desarrolló con éxito y fue posible la obtención de la estructura cristalina.

Fue posible correlacionar el termocromismo de manera experimental con la estructura cristalina de algunos compuestos, comprobando lo que ha sido reportado en algunos artículos, en general si hay un empaquetamiento cristalino compacto, se establece una configuración planar en la imina favoreciendo la interacción $-OH...N-$, que a su vez conduce a la formación del isómero cis-keto lo que confiere un comportamiento termocrómico en el cristal.

El estudio de fluorescencia para las iminas y boraniles sigue en desarrollo, ya que los estudios de fluorescencia en estado sólido se realizan en el Centro de Investigaciones en Óptica, en León, Guanajuato. Los resultados proveen una vía para seguir explorando estos compuestos en el grupo de investigación del Dr. Rodríguez Molina.

13. INFORMACIÓN DE SOPORTE

13.1 Información General

Para las reacciones de condensación de obtención de las iminas, todas las reacciones se llevaron a cabo en etanol usando ácido p-toluenosulfónico (p-TsOH) como catalizador y se utilizó malla molecular 4 Å para eliminar el agua del medio de reacción. Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo durante tiempo variable (en función de cada reacción). La cromatografía en capa fina analítica (TLC) se realizó usando placas de TLC pre-recubiertas con gel de sílice 60 F254 y se visualizó usando combinaciones de UV, el revelador de Seebach y 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH, reactivo de Brady). La cromatografía en columna se realizó usando gel de sílice (malla 230-400) como fase estacionaria. Los espectros de resonancia magnética de protón y de carbono-13 se registraron a 300 MHz. Todos los desplazamientos químicos se indican en ppm en la escala δ respecto al TMS (δ 0,0 ppm) utilizando disolvente residual como referencia (CDCl_3 δ 7,26 y δ 76.9 para protón y de carbono, respectivamente). Las constantes de acoplamiento se indican en Hz. Las multiplicidades se informan como amplia (br), singlete (s), doblete (d), triplete (t), cuarteto (q), quinteto (QNT), sexteto (SXT), septuplete (spt) y multiplete (m). Puntos de fusión no corregidos se registraron en un aparato de punto de fusión Fisher-Johns. Los datos espectrales de IR se obtuvieron utilizando una reflectancia total atenuada (ATR) espectrómetro como compuesto puro y las unidades se expresan en cm^{-1} . Los datos de espectrometría de masas fueron obtenidos mediante el análisis directo en tiempo real (DART) espectrómetro de masas.

La síntesis de la mayoría de iminas se llevó a cabo conforme a la disponibilidad de reactivos. También se presentan los resultados de la caracterización de dichos compuestos mediante punto de fusión, IR, RMN y EM.

13.2 Parte experimental

METODOLOGÍA 1: Síntesis de Bases de Schiff

Disolver 2×10^{-3} moles de aldehído en 4 mL de etanol. Añadir un cristal de p-TsOH y de 3 a 4 perlitas de malla molecular (4 Å). Colocar a reflujo, añadir gota a gota la anilina deseada (2×10^{-3} mol). La reacción se coloca en un sistema a reflujo por 2 h. Añadir sulfato de sodio anhidro. Realizar una filtración rápida. Impregnar sobre sílica gel previamente tratada con una disolución de hexano con trietilamina al 3 %. Realizar la purificación con cromatografía de columna. Eluir con un eluyente hexano-

acetato de etilo (95:5). Monitorear con cromatografía en capa fina analítica (TLC). Se procedió a secar el producto con vacío. Se obtiene un sólido de color amarillo.

METODOLOGÍA 2: Síntesis de los complejos de las Bases de Schiff con Boro

Colocar en un matraz bola de 100 mL 1.0909×10^{-3} mol de base de Schiff. Disolver la base de Schiff añadiendo 8 mL de Tolueno seco, cerrar el sistema bajo atmósfera de nitrógeno. Añadir 0.6 mL de DIEA (4 eq). Agitar durante 1 hora. Adicionar 0.3 mL de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2eq). En el medio de reacción se forma in situ en los primeros 15 minutos un precipitado de color beige. Agitar a temperatura ambiente durante 1 hora para asegurar que los vapores de ácido fluorhídrico generado por el medio de reacción se neutralizó con la DIEA. Disolver el sólido formado con DCM, realizar una extracción líquido-líquido con una disolución acuosa saturada de cloruro de amonio. Colocar sulfato de sodio anhidro en la fase orgánica para retirar cualquier remanente de agua que el compuesto pueda ocluir. Realizar una filtración rápida. Evaporar el disolvente de la disolución resultante. Se obtiene un sólido blanco, ligeramente beige. Realizar lavados con acetonitrilo seco para retirar remanentes de la base de Schiff de partida.

METODOLOGÍA 3: Síntesis de 4-Bromo,2-hidroxibenzaldehído

Colocar en un matraz bola de 100 mL 0.45 g de cloruro de magnesio, añadir 0.3 g de 3-Bromofenol y disolver en 12 mL de THF anhidro. Agregar 1.4 mL de TEA. Cerrar el sistema bajo atmósfera de nitrógeno. Mantener en agitación durante una hora. Pesar 0.7 g de p-formaldehído y agregarlo al medio de reacción. Agitar a temperatura ambiente durante 24 hrs. Monitorear el avance de la reacción con revelador DNP (dinitrofenilhidrazina: 2,4-DNFH). Se observa un cambio de coloración del medio de reacción que va de blanco a amarillo pálido debido a la formación de la sal magnesiana del aldehído, lo cual es indicador de avance de reacción. Proceder al tratamiento de la reacción. Acidificar con 1.3 mL de HCl concentrado (verificar pH ácido con papel tornasol o papel indicador)

Realizar una extracción líquido-líquido con una disolución saturada de NaCl o cloruro de amonio. Pasar la fase orgánica sobre una cama de sulfato de sodio anhidro. Impregnar la fase orgánica sobre sílica-gel y montar columna para purificación con un eluyente 95:5 hexano-acetato.

METODOLOGÍA 4: Síntesis de 4-Iodo,2-hidroxibenzaldehído

Colocar en un matraz bola de 100 mL 0.45 g de cloruro de magnesio, añadir 0.3 g de 3-Iodofenol y disolver en 12 mL de THF anhidro. Agregar 1.4 mL de TEA. Cerrar el sistema bajo atmósfera de nitrógeno. Mantener en agitación durante una hora. Pesar

0.7 g de p-formaldehído y agregarlo al medio de reacción. Agitar a temperatura ambiente durante 24 horas. Monitorear el avance de la reacción con revelador DNP (dinitrofenilhidrazina: 2,4-DNFH). Se observa un cambio de coloración del medio de reacción que va de blanco a amarillo pálido debido a la formación de la sal magnesiana del aldehído, lo cual es indicador de avance de reacción. Proceder al tratamiento de la reacción. Acidificar con 1.3 mL de HCl concentrado (verificar pH ácido con papel tornasol o papel indicador).

Realizar una extracción líquido-líquido con una disolución saturada de NaCl o cloruro de amonio. Pasar la fase orgánica sobre una cama de sulfato de sodio anhidro. Impregnar la fase orgánica sobre sílica-gel y montar columna para purificación con hexano puro.

METODOLOGÍA 5: Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)-2-hidroxibenzaldehído.

Colocar en un matraz bola de 50 mL 1.29×10^{-3} mol (0.2158 g) de carbazol, un equivalente de 4-Iodo,2-hidroxibenzaldehído (0.32 g), 5 % de CuI, 1.7 % de éter corona y dos equivalentes de K_2CO_3 , añadir 2 mL de DMF anhidra, cerrar el sistema, purgar con nitrógeno y mantener la atmósfera de nitrógeno. Calentar a 125 °C durante 2 horas. Dejar enfriar a temperatura ambiente. Realizar una extracción líquido-líquido con una disolución saturada de cloruro de amonio y DCM para retirar las sales inorgánicas, obtener la fase orgánica e impregnar sobre sílica gel para purificación por columna. Emplear un eluyente 95:5 hexano acetato para retirar 4-Iodo,2-hidroxibenzaldehído sin reaccionar. Después de retirar este compuesto, emplear solo hexano como eluyente.

METODOLOGÍA 6: Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)nitrobenzeno.

Colocar en un matraz bola de 50 mL 1.97×10^{-3} mol (0.33 g) de carbazol, un equivalente de 4-Iodo,nitrobenzeno (0.5 g), 5 % de CuI, 1.7 % de éter corona y dos equivalentes de K_2CO_3 , añadir 2 mL de DMPU anhidro, cerrar el sistema, purgar con nitrógeno y mantener la atmósfera de nitrógeno. Calentar a 120 °C durante 2 horas. Dejar enfriar a temperatura ambiente. Realizar una extracción líquido-líquido con una disolución saturada de cloruro de amonio y DCM para retirar las sales inorgánicas, obtener la fase orgánica y secar el disolvente, el producto es de baja solubilidad en acetona y etanol, por lo que la purificación se realizó mediante un recristalización acetona:etanol (85:15). Verificar pureza con TLC.

METODOLOGÍA 7: Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)anilina.

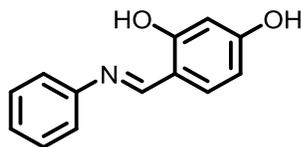
Colocar 1.041×10^{-3} mol (0.3 g) y 5 equivalentes de SnCl_2 (1.17 g) en un matraz bola de 50 mL, añadir 5 mL de etanol. Colocar el sistema a 80°C durante dos horas. Se libera ácido clorhídrico del medio de reacción, por lo que después de dejar enfriar, se vierte el medio de reacción sobre 15 g de hielo, se ajusta a pH 7-8 mediante adición de bicarbonato de potasio. Se realiza una extracción líquido-líquido, asegurándose de saturar la fase acuosa con cloruro de amonio, la fase orgánica de DCM se obtiene para agregar sulfato de sodio anhidro y retirar el remanente de agua. Se impregna sobre sílica gel tratada con trietilamina, se realiza columna con hexano:acetato (40:60).

METODOLOGÍA 8: Síntesis de (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)imino)metil)-5-(9-H-carbazol-9-il)fenol.

Pesar 0.05 g de 4-(9H-carbazol-9-yl)-2-hidroxibenzaldehído colocar en un matraz bola de 25 mL con la 4-(9H-carbazol-9-yl)anilina en exceso y con 4 mL de etanol a dos horas de agitación a temperatura ambiente se obtiene 113 mg de (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)imino)metil)-5-(9-H-carbazol-9-il)fenol (24).

13.3 Caracterización espectroscópica de los compuestos sintetizados.

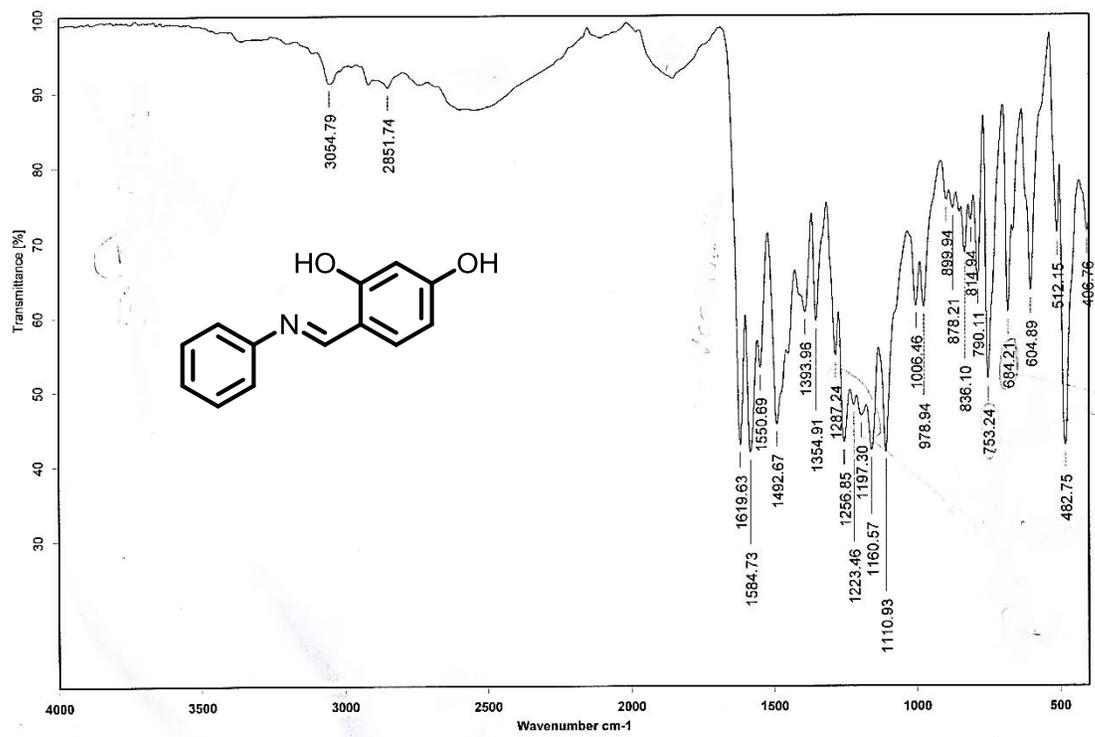
13.3.1 Síntesis del anil 1.



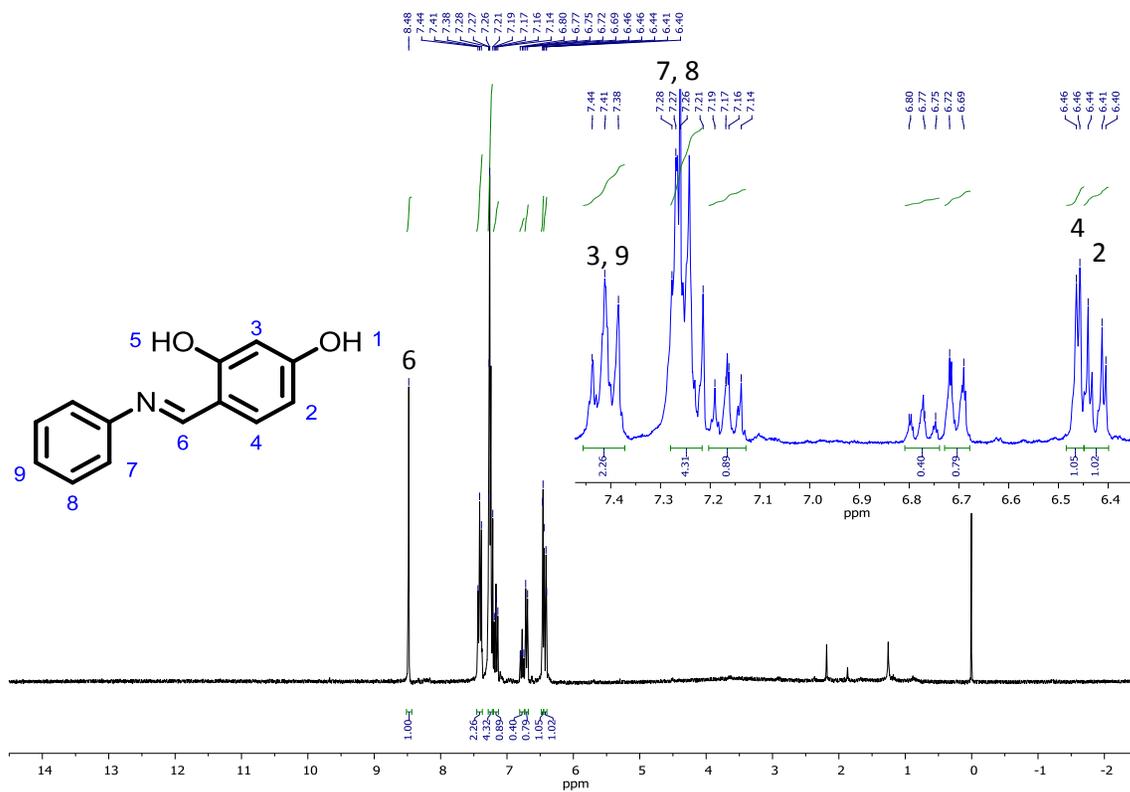
Metodología 1. Sólido rojo intenso (300 mg, 70%) punto de fusión: $112-113^\circ\text{C}$ (lit.: $106-108^\circ\text{C}$).

IR ν_{max} : 2500, 1619, 1584, 1550, 1492, 1256, 1160, 1110, 1006, 753, 684, 604, 482 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.48 (1H, s, H-6), δ 7.44-7.38 (2H, m, H-3, H-9), δ 7.28-7.24 (4H, m, H-7, H-8), δ 6.46 (1H, d, H-4), δ 6.41-6.4 (1H, dd, H-2). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 160.94 (C-7), δ 134.38 (C-8), δ 129.54 (C-10), δ 129.4 (C-5), δ 126.58 (C-12), δ 120.86 (C-9), δ 118.84 (C-1), δ 115.34 (C-6), δ 107.96 (C-4), δ 103.74 (C-2), δ 100.01 (C-3). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2+\text{H}]^+$: 214.0863, encontrado 214.0612.

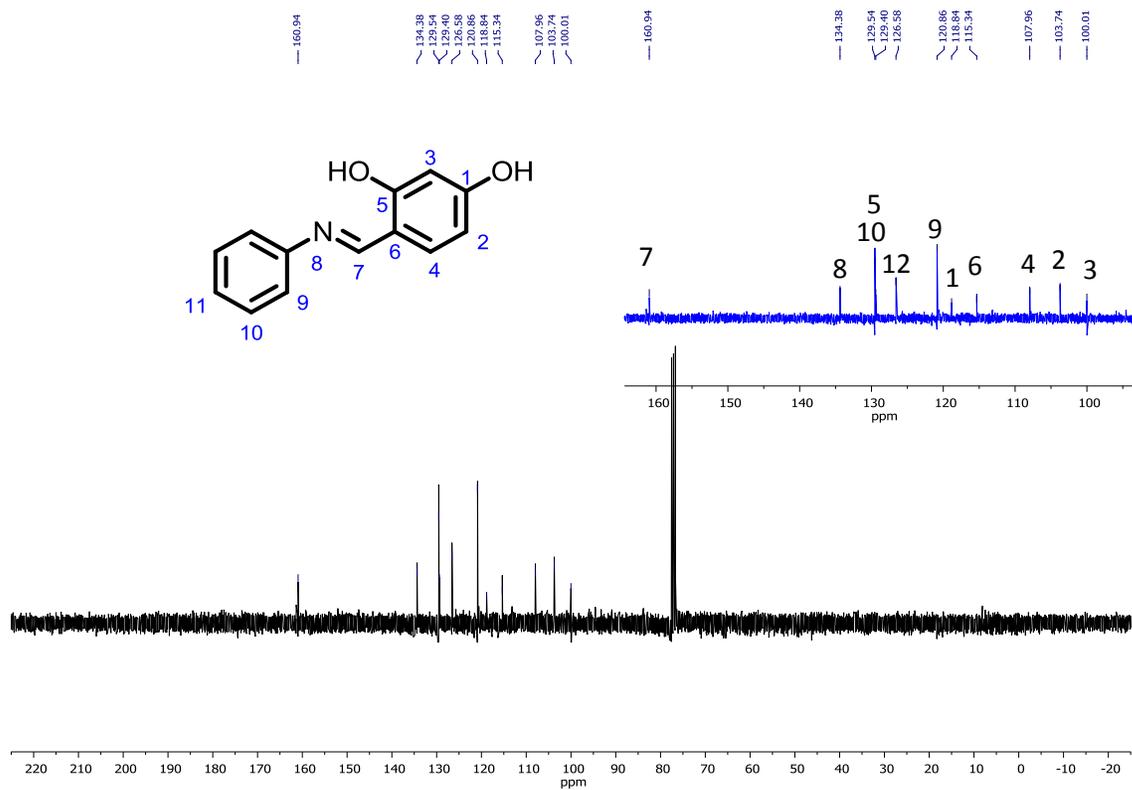
Espectro de IR del compuesto 1.



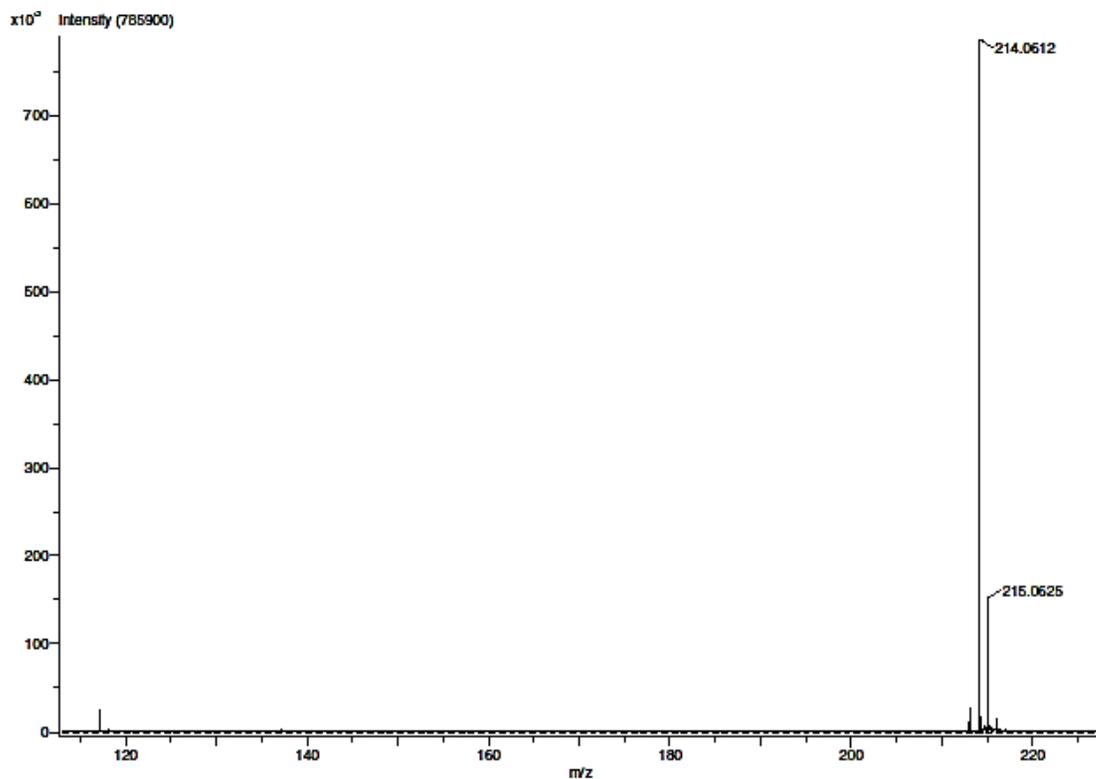
Espectro de ¹H del compuesto 1 en CDCl₃.



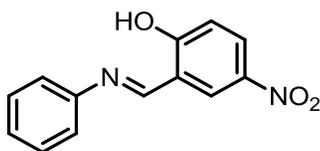
Espectro de ^{13}C del compuesto 1 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 1.



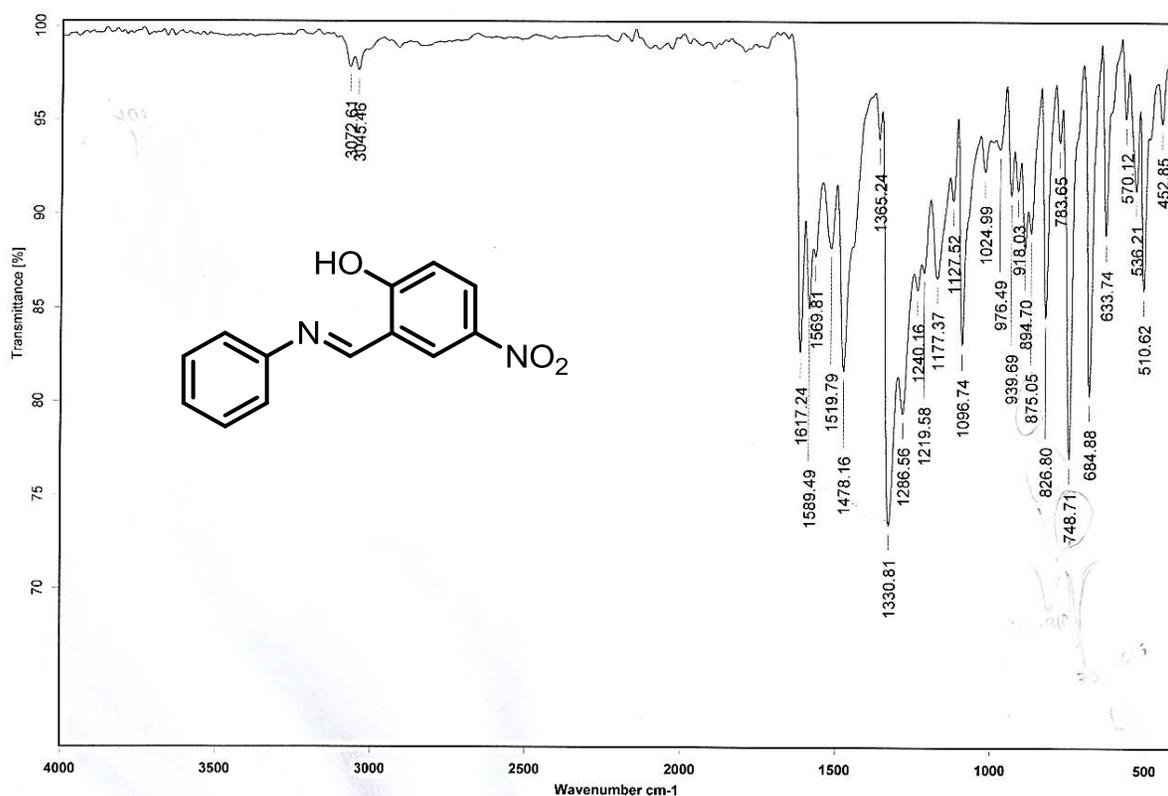
13.3.2 Síntesis del anil 2.



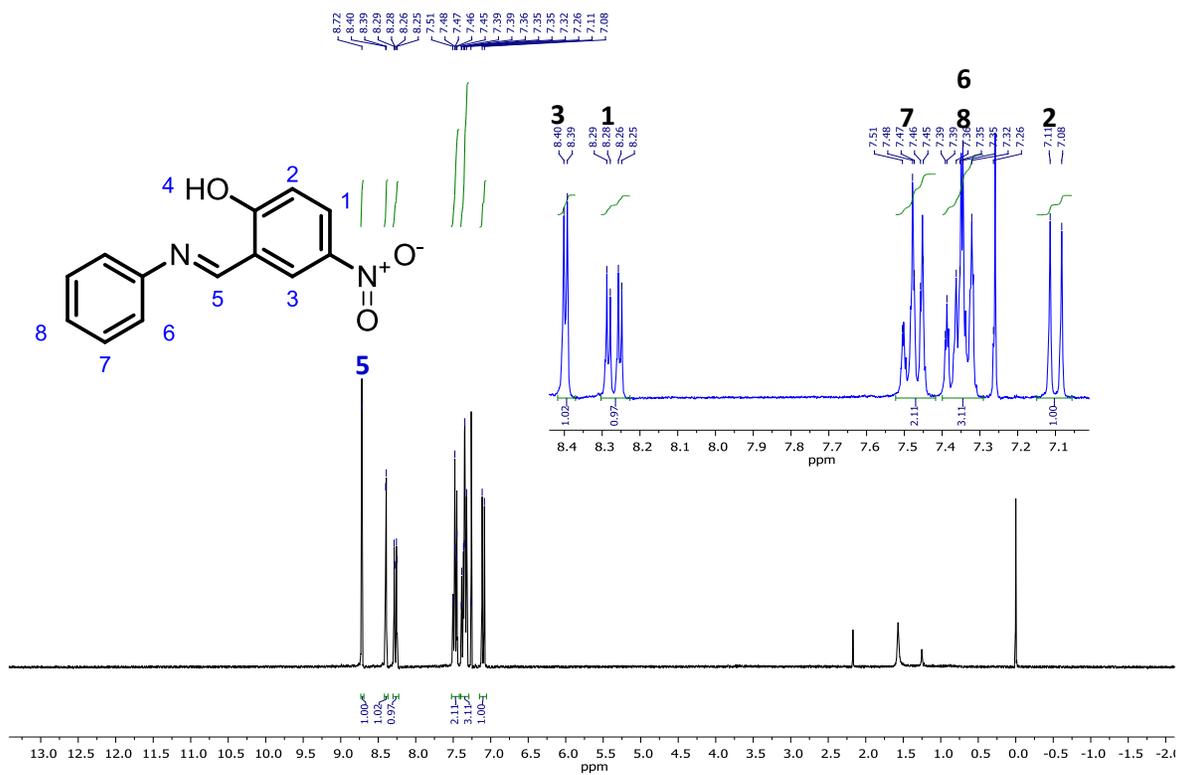
Metodología 1. Sólido anaranjado (357 mg, 74 %) punto de fusión: 131-132 °C (lit.: 133 °C).

IR ν_{max} : 1617, 1589, 1519, 1478, 1330, 1286, 1096, 826, 748, 684 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.72 (1H, s, H-5), δ 8.4 (1H, d, H-3), δ 8.29-8.25 (1H, dd, H-1), δ 7.51-7.45 (2H, d, H-7), δ 7.39-7.32 (3H, t, H-8, d, H-6), δ 7.11-7.08 (1H, d, H-2). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 166.8 (C-7), δ 160.57 (C-4), δ 155.44 (C-8), δ 146.71 (C-3), δ 129.64 (C-5), δ 128.3 (C-1), δ 121.16 (C-9), δ 118.29 (C-1), δ 118.1 (C-6), δ 115.89 (C-2). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NO}_3+\text{H}]^+$: 243.0770, encontrado 243.0454.

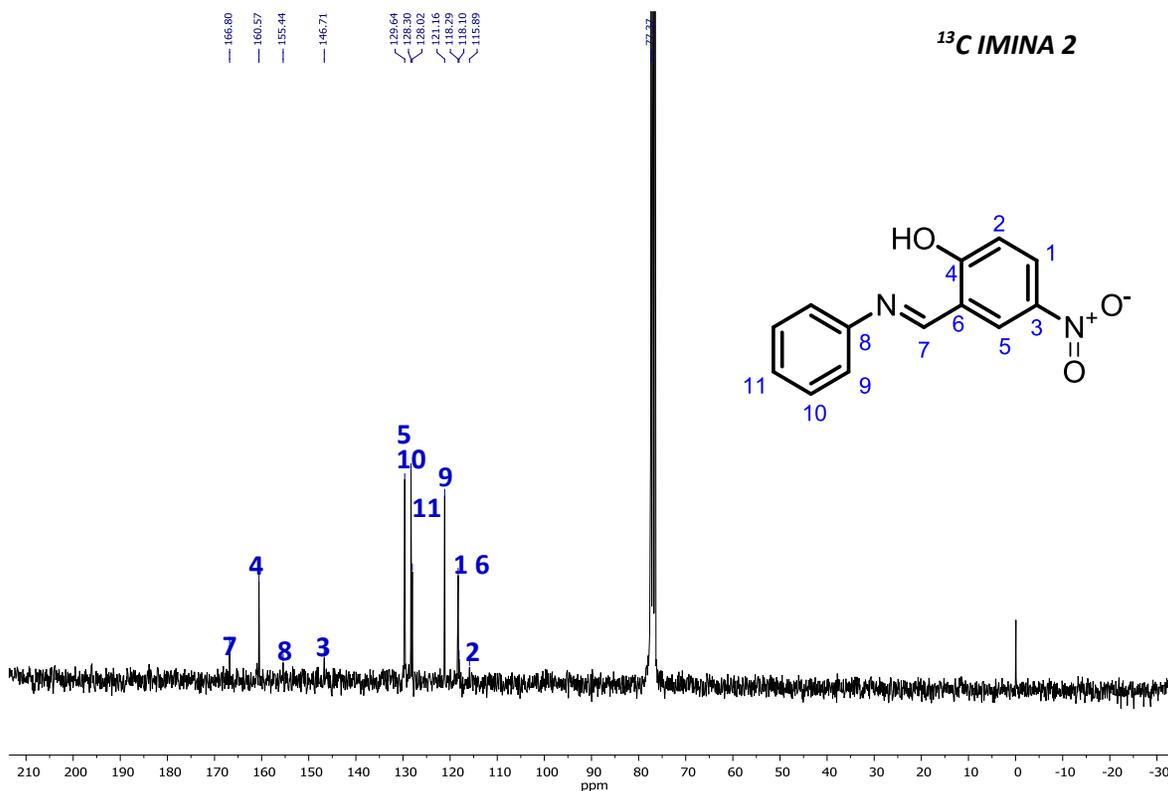
Espectro de IR del compuesto 2.



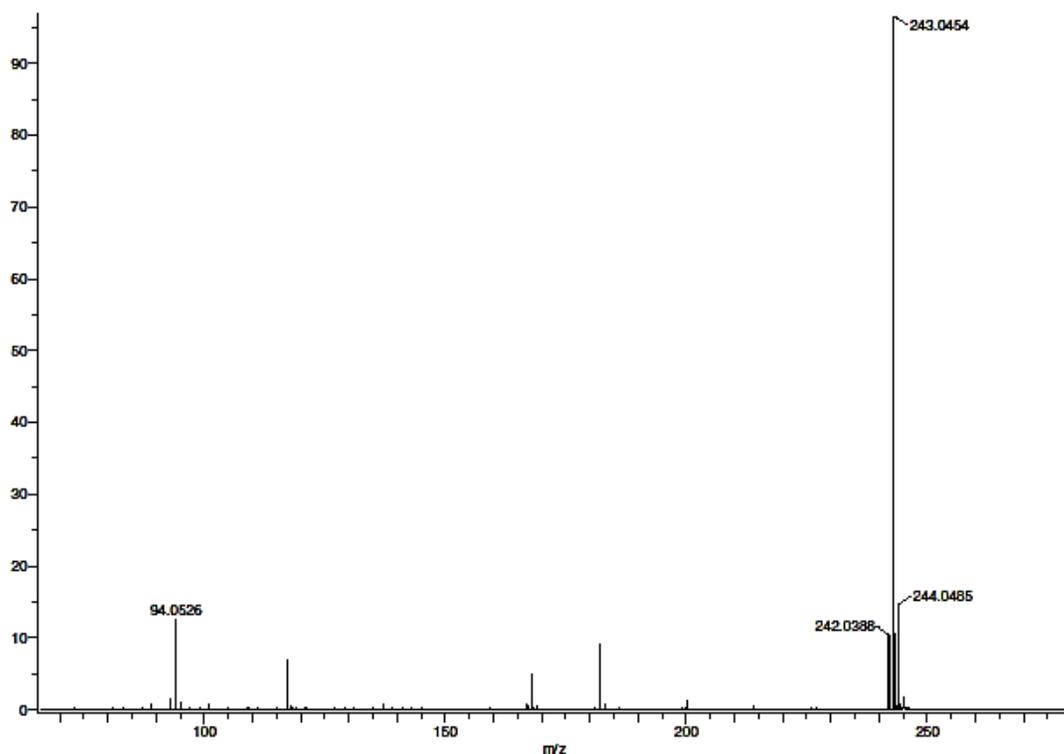
Espectro de ^1H del compuesto 2 en CDCl_3 .



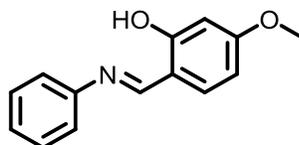
Espectro de ^{13}C del compuesto 2 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 2.



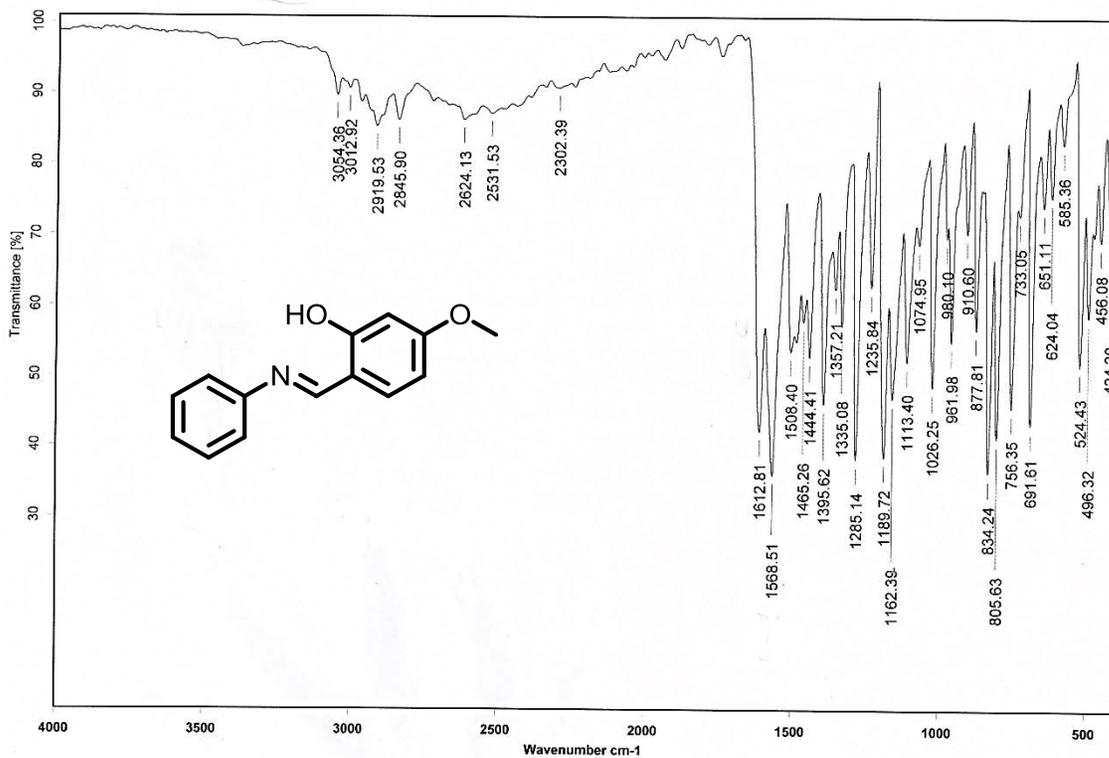
13.3.3 Síntesis del anil 3.



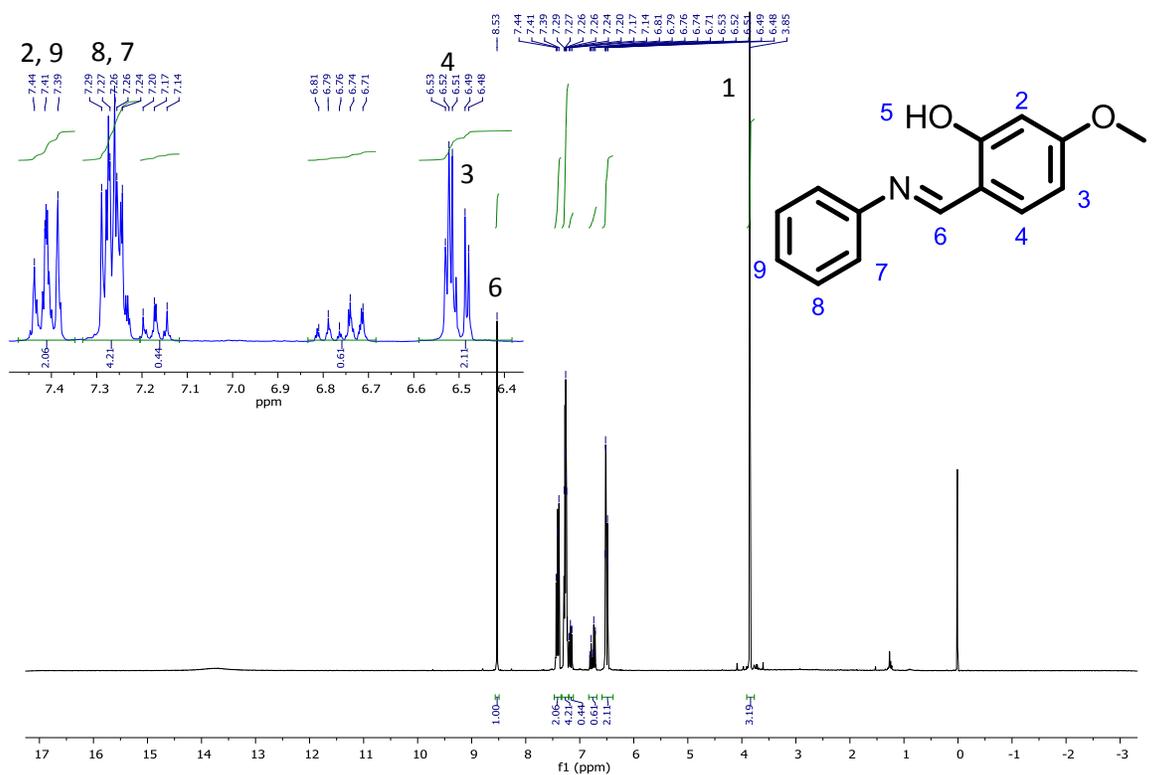
Metodología 1. Sólido amarillo (90.8 mg, 20 %) punto de fusión: 56-58 °C (lit.: no reportado).

IR ν_{max} : 2624, 1612, 1568, 1508, 1444, 1395, 1285, 1189, 1162, 834, 805, 756, 691, 524 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.53 (1H, s, H-6), δ 7.44-7.39 (2H, m, H-2, H-9), δ 7.29-7.24 (4H, m, H-8, H-7), δ 6.53-7.51 (1H, m, H-4), δ 6.49-6.48 (1H, d, H-3), δ 3.85 (1H, s, H-1). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 164.2 (C-8), δ 161.59 (C-6), δ 148.48 (C-9), δ 133.69 (C-2), δ 129.51 (C-10), δ 126.5 (C-12), δ 121.1 (C-11), δ 115.6 (C-7), δ 113.2 (C-5), δ 107.3 (C-3), δ 101.3 (C-4), δ 55.6 (C-1). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2+\text{H}]^+$: 228.1019, encontrado 228.0738.

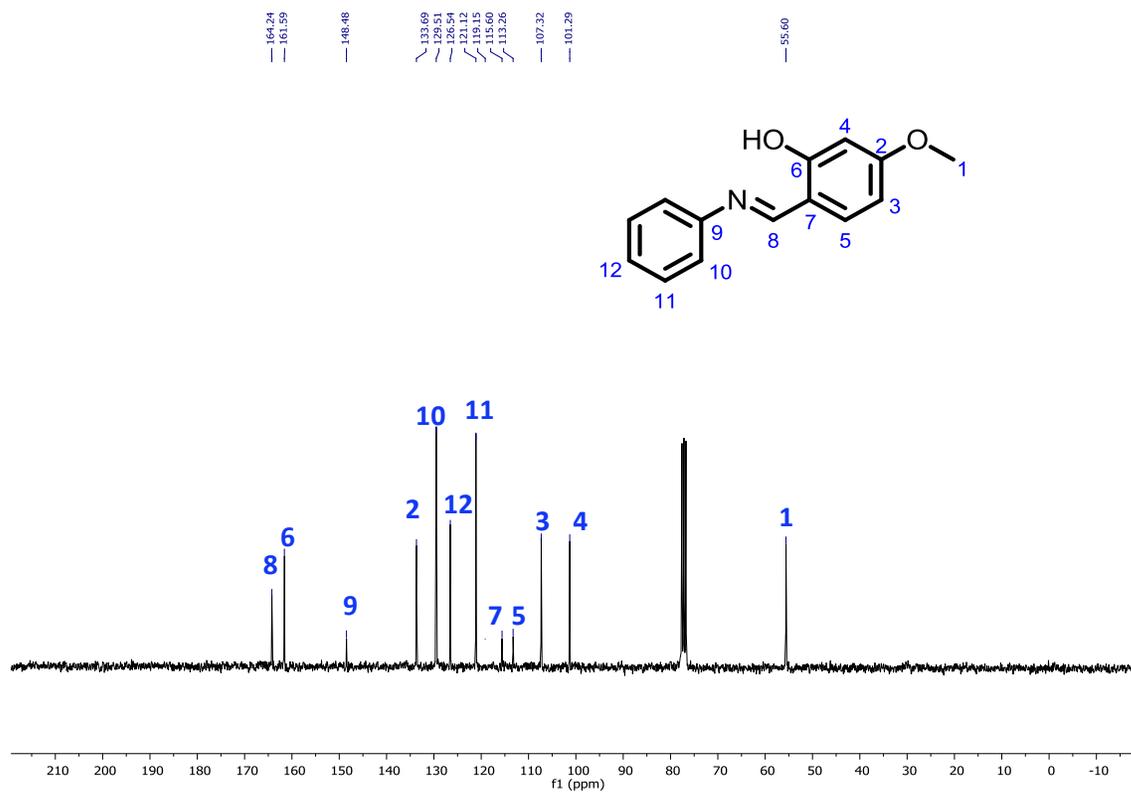
Espectro de IR del compuesto 3.



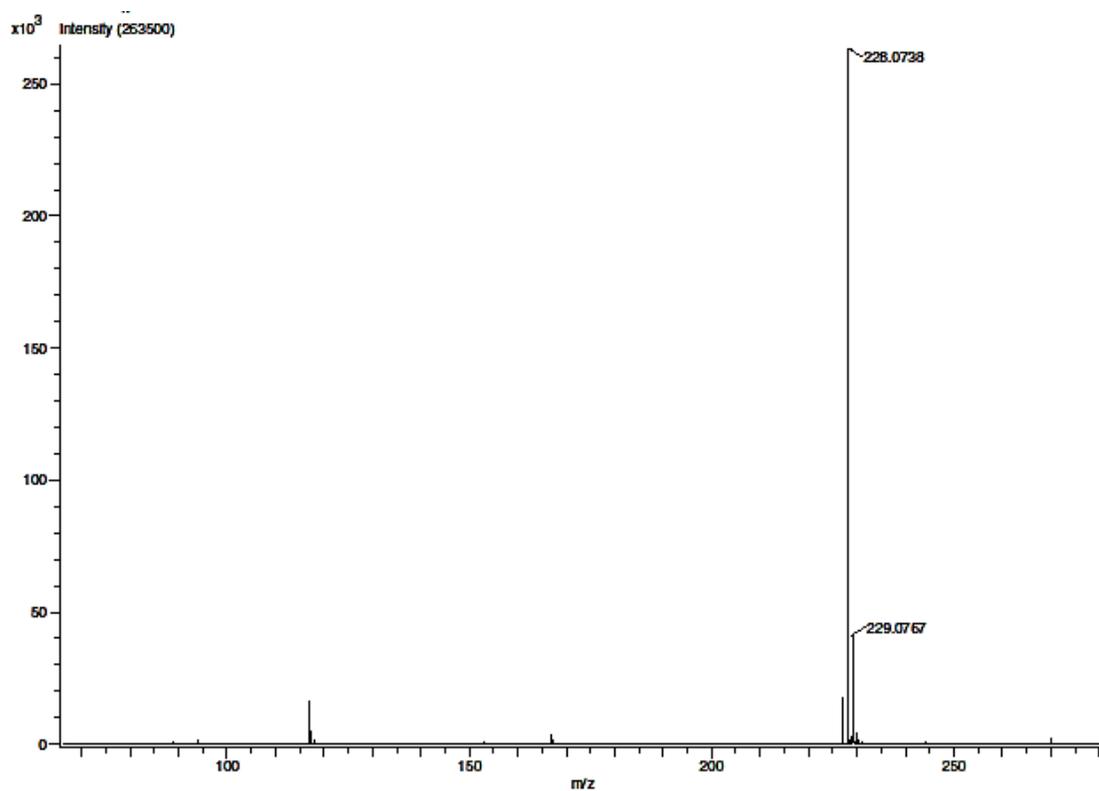
Espectro de ¹H del compuesto 3 en CDCl₃.



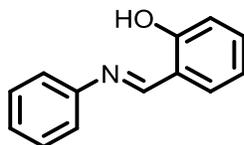
Espectro de ^{13}C del compuesto 3 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 3.



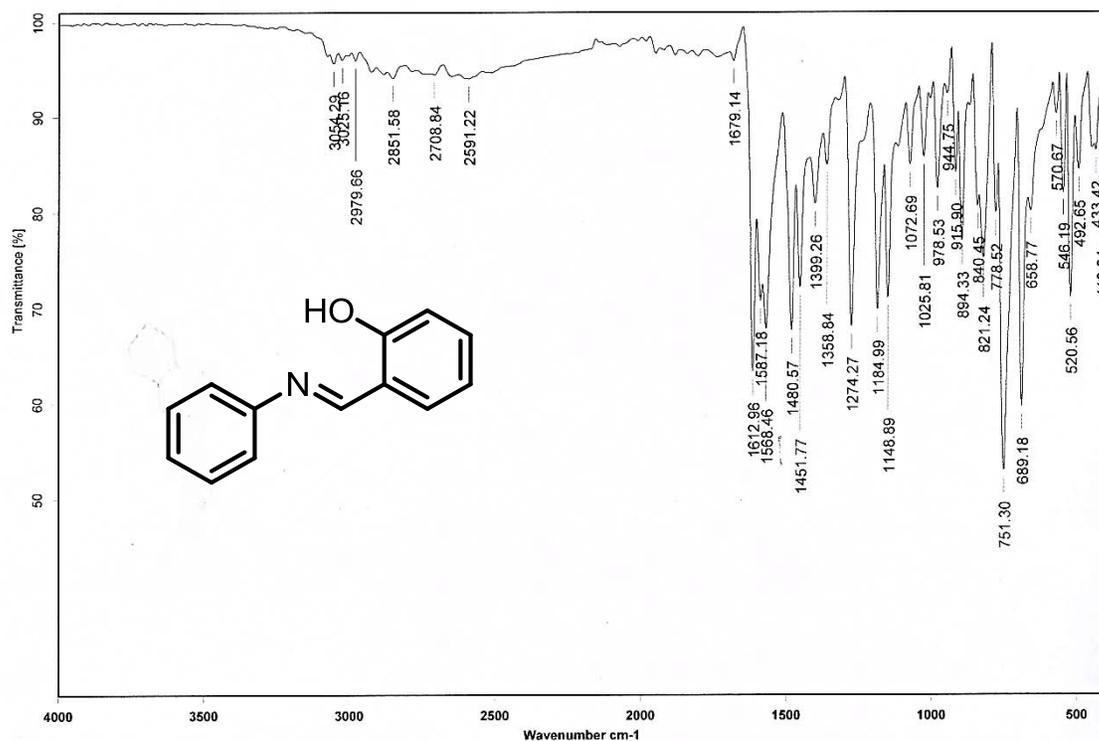
13.3.4 Síntesis del anil 4.



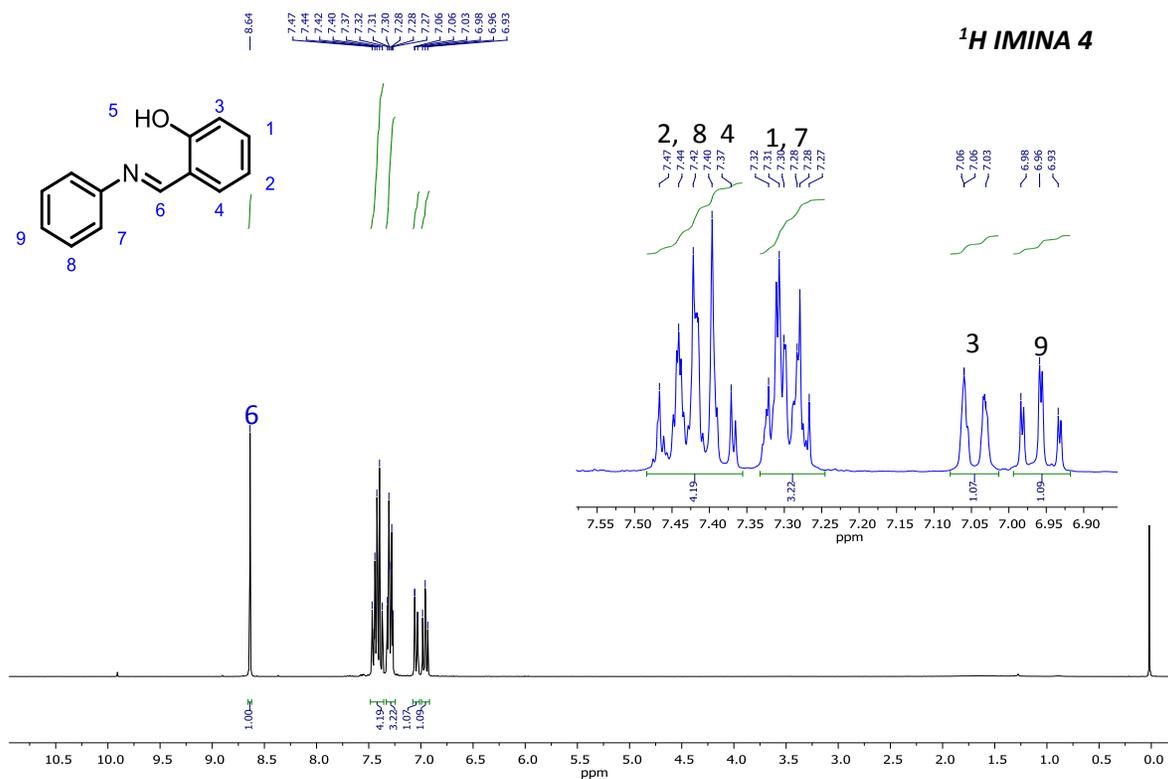
Metodología 1. Sólido amarillo (220 mg, 56 %) punto de fusión: 47-48 °C (lit.: 49.5°C).

IR ν_{\max} : 2591, 1612, 1568, 1480, 1451, 1399, 1274, 1184, 1148, 751, 689, 520 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.64 (1H, s, H-6), δ 7.47-7.37 (4H, m, H-2, H-8, H-4), δ 7.32-7.27 (3H, m, H-1, H-7), δ 7.06-7.03 (1H, d, H-3), δ 6.98-6.93 (1H, t, H-9). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 162.5 (C-7), δ 161.1 (C-5), δ 148.4 (C-8), δ 133.1 (C-4), δ 132.1 (C-1), δ 129.3 (C-10), δ 126.7 (C-3), δ 121.09 (C-9), δ 119.1 (C-11), δ 118.9 (C-6), δ 117.2 (C-2). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}+\text{H}]^+$: 198.0919, encontrado 198.0670.

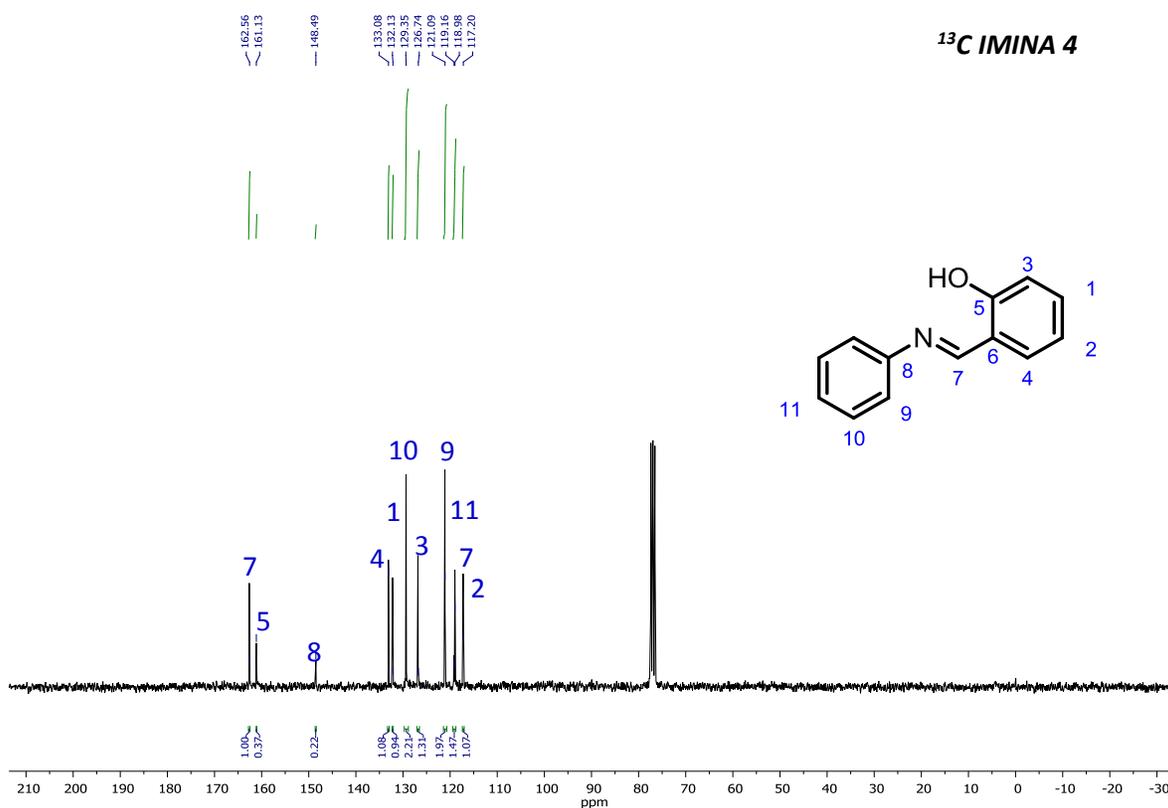
Espectro de IR del compuesto 4.



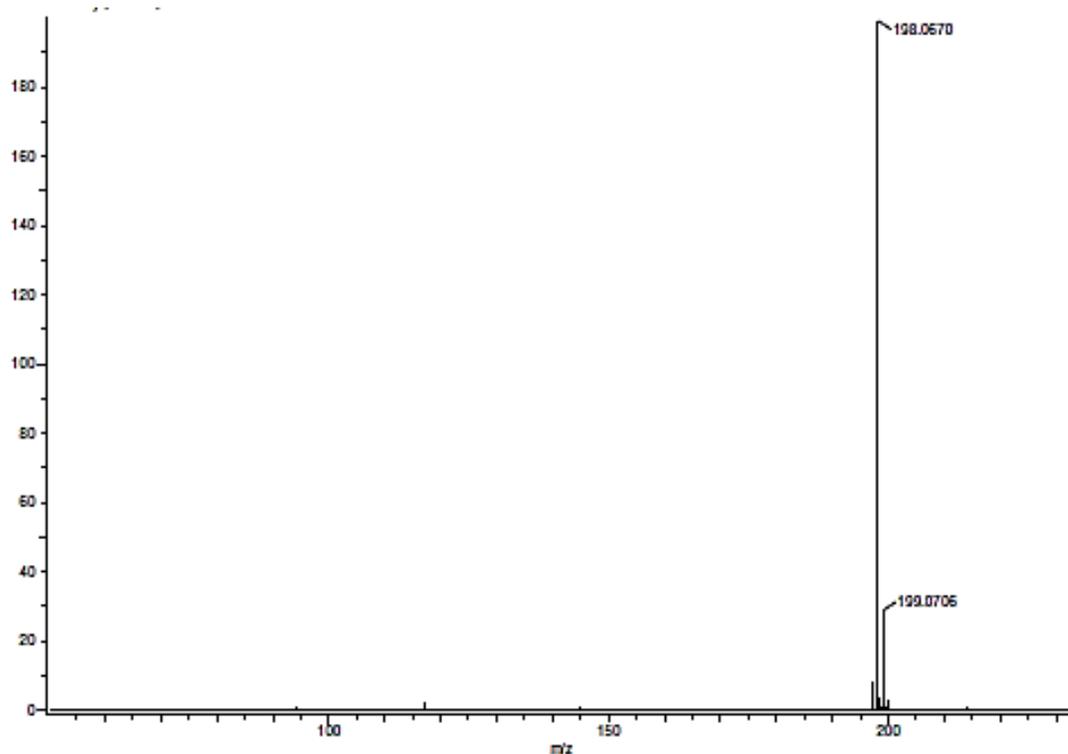
Espectro de ^1H del compuesto 4 en CDCl_3 .



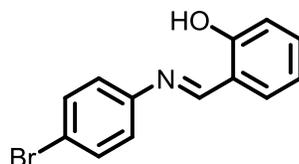
Espectro de ^{13}C del compuesto 4 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 4.



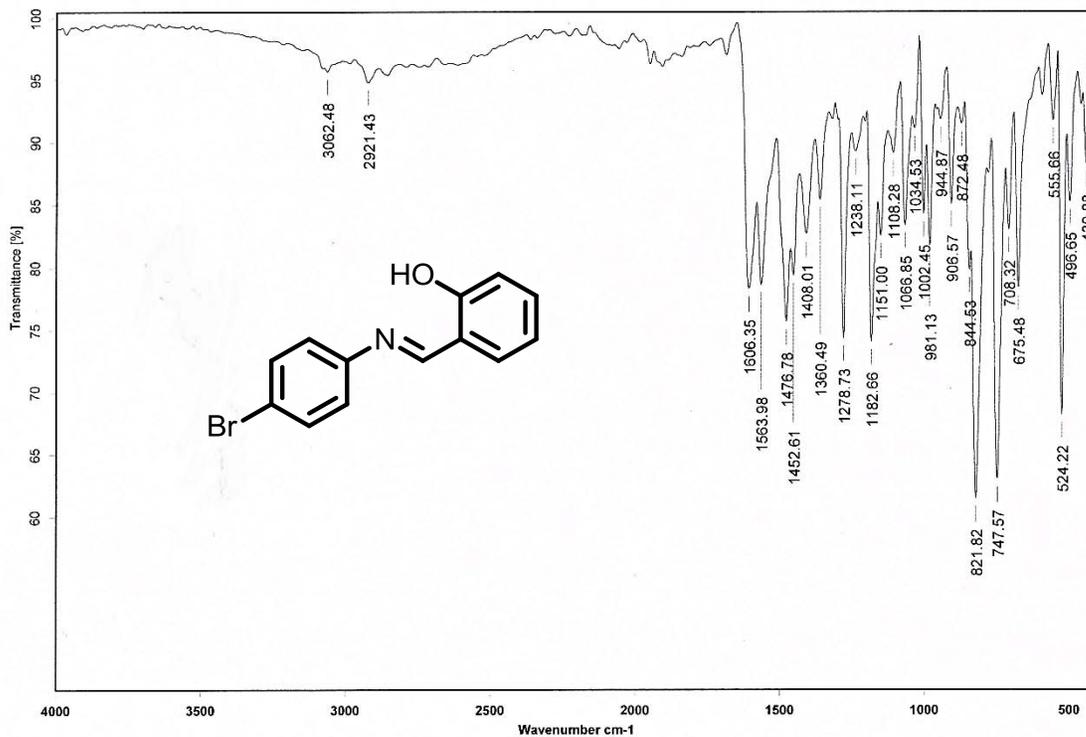
13.3.5 Síntesis del anil 5.



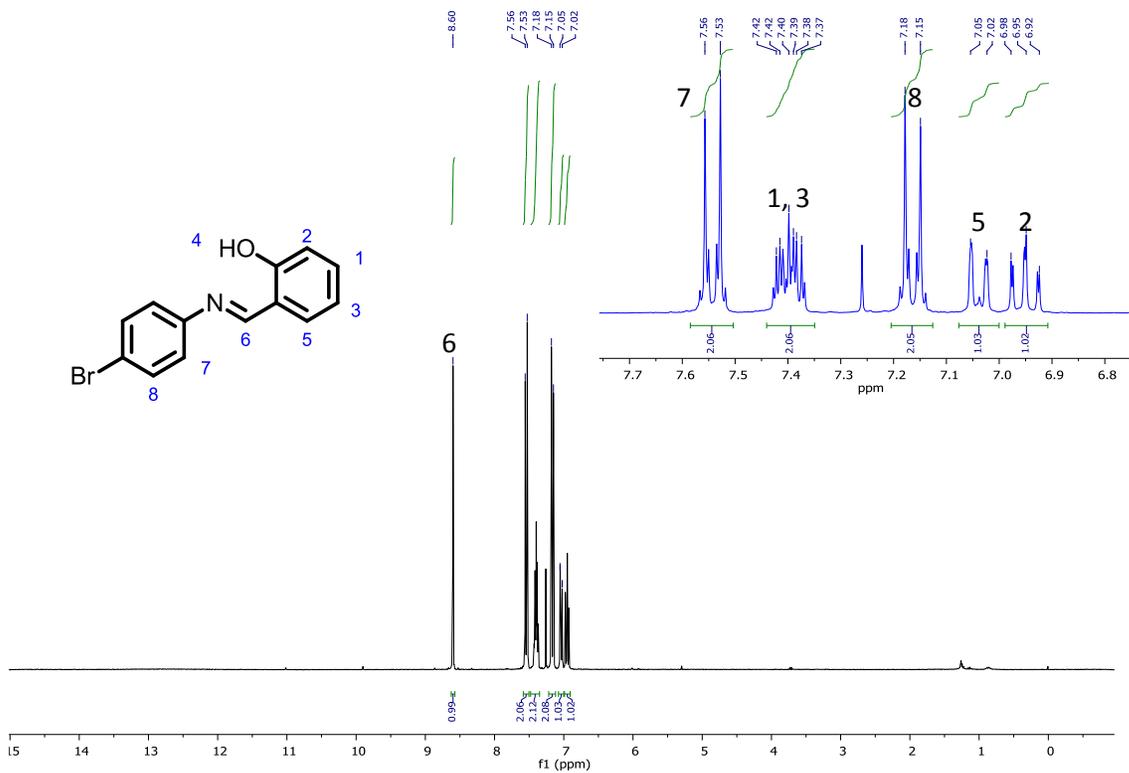
Metodología 1. Sólido amarillo (440 mg, 80.45 %) punto de fusión: 106-107 °C (lit.: 107 °C).

IR ν_{max} : 2780, 1606, 1563, 1476, 1452, 1408, 1360, 1278, 1182, 821, 747, 675, 524 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.6 (1H, s, H-6), δ 7.56-7.53 (2H, d, H-7), δ 7.42-7.53 (2H, m, H-1, H-3), δ 7.42-7.37 (2H, m, H-1, H-3), δ 7.18-7.15 (2H, d, H-8), δ 7.05-7.02 (1H, d, H-5), δ 6.98-6.92 (1H, t, H-2). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 163.0 (C-7), δ 161.13 (C-4), δ 147.5 (C-8), δ 133.49 (C-3), δ 132.49 (C-9), δ 132.4 (C-5), δ 122.79 (C-10), δ 120.38 (C-6), δ 119.2 (C-1), δ 117.33 (C-2). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}+\text{H}]^+$: 276.0024, encontrado 275.9847.

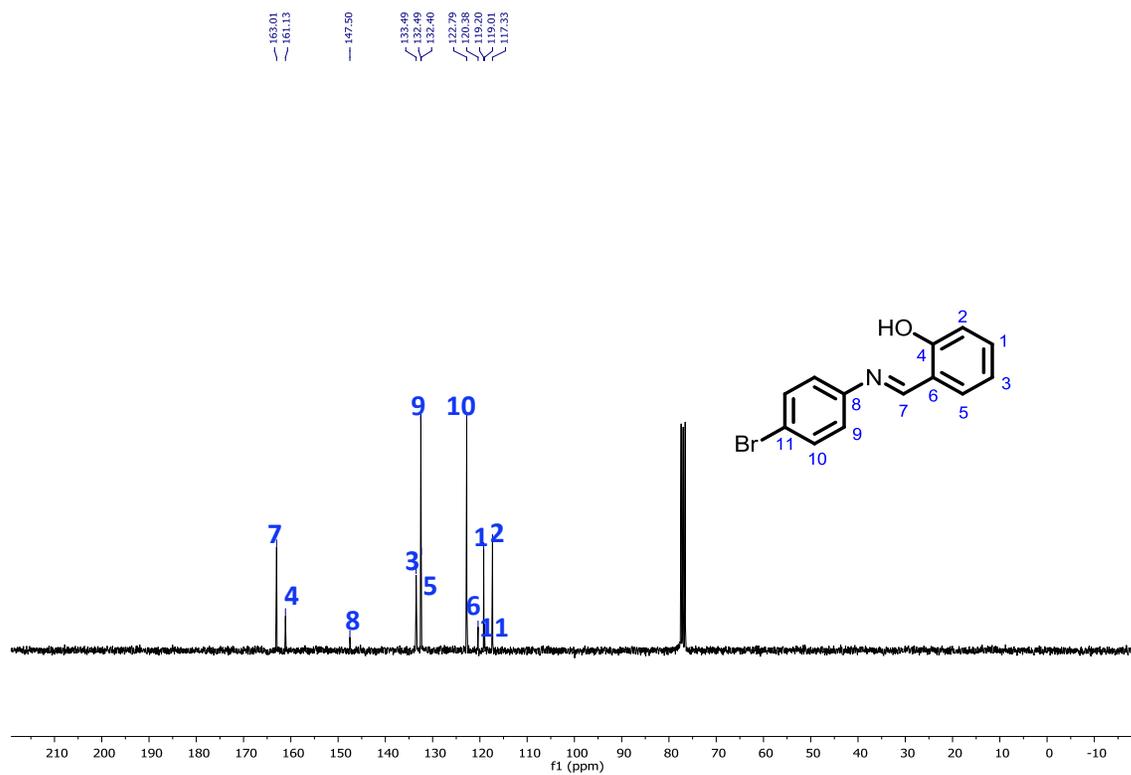
Espectro de IR del compuesto 5.



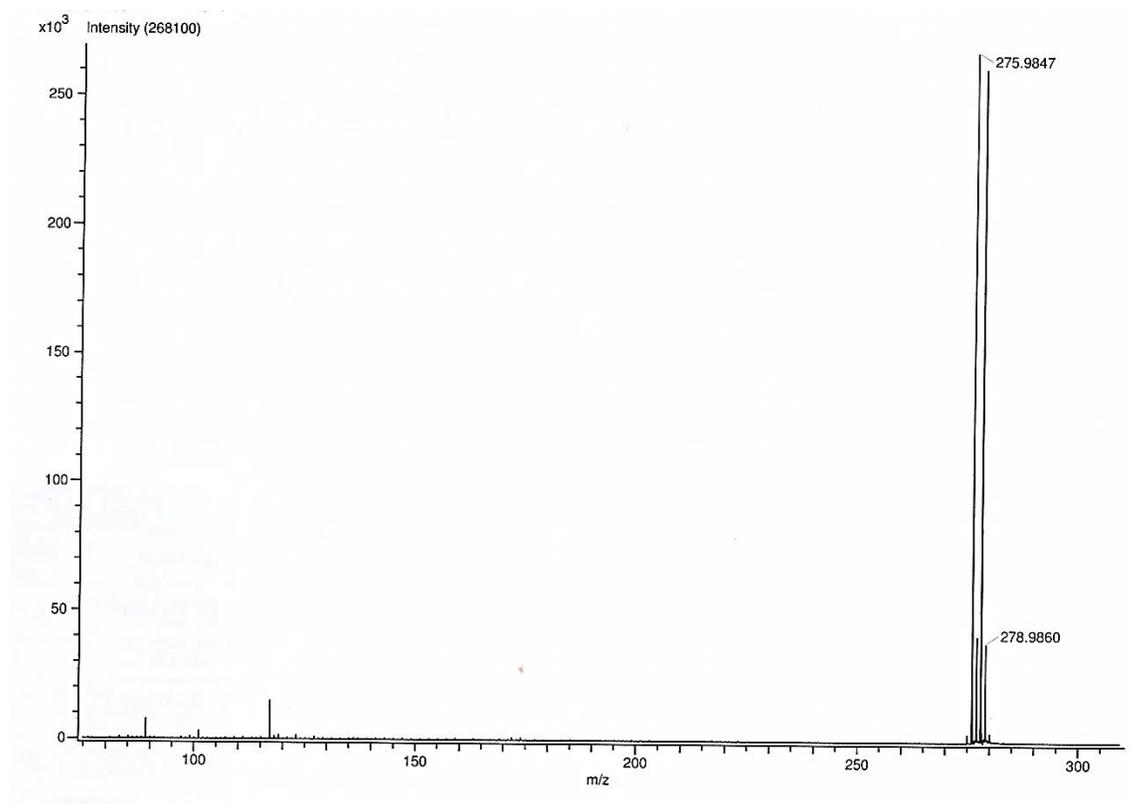
Espectro de ^1H del compuesto 5 en CDCl_3 .



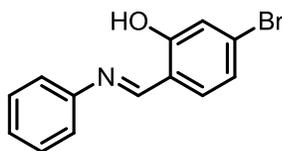
Espectro de ^{13}C del compuesto 5 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 5.



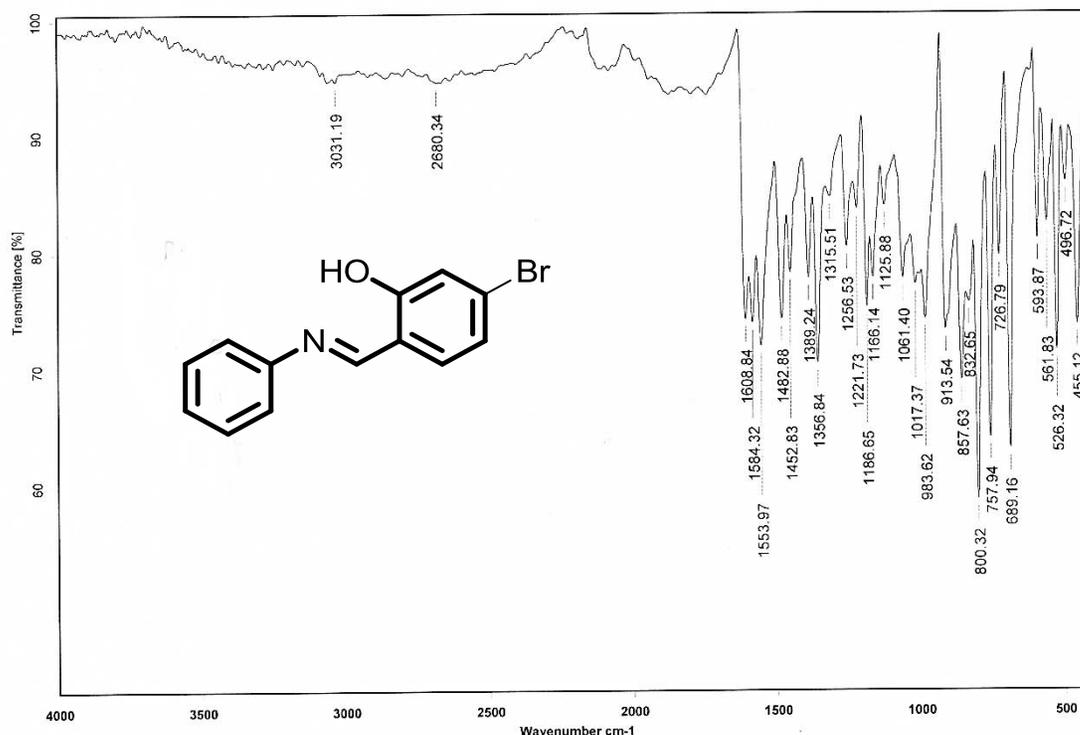
13.3.6 Síntesis del anil 6.



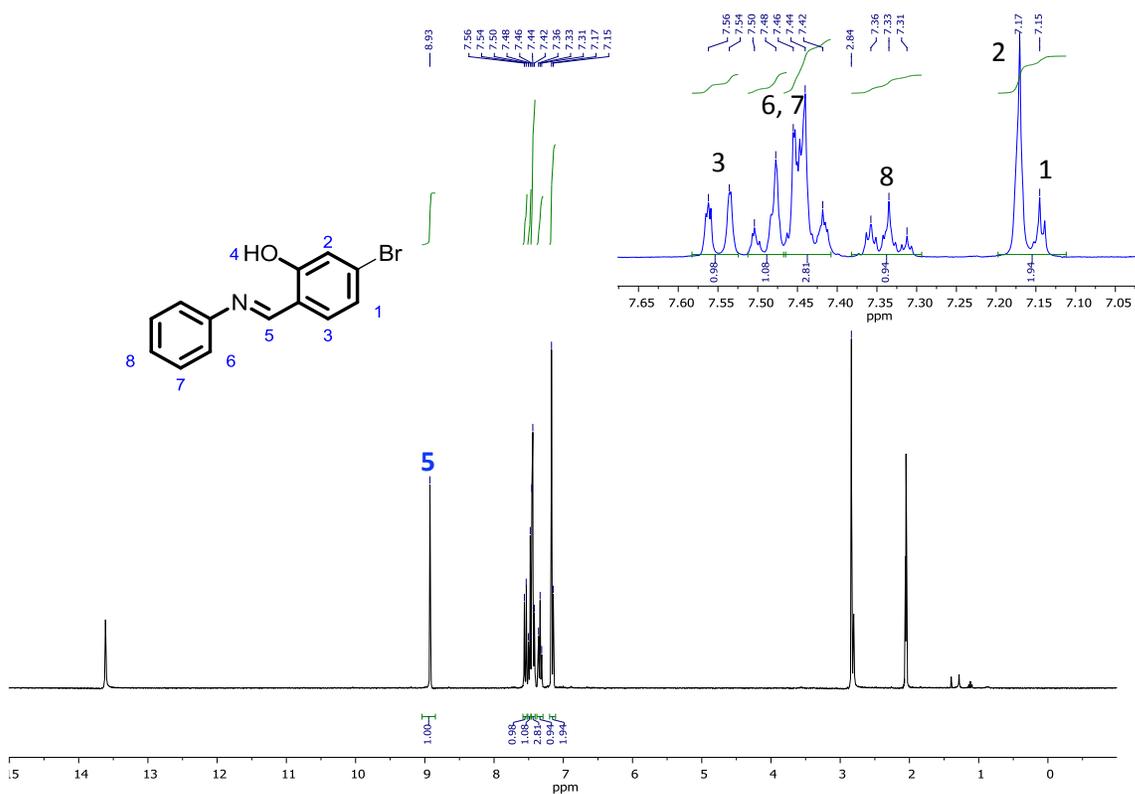
Metodología 1. Sólido amarillo (185 mg, 33.7 %) punto de fusión: 128-130 °C (lit.: no reportado).

IR ν_{\max} : 2850, 1608, 1584, 1553, 1482, 1452, 1356, 1256, 1186, 857, 800, 757, 689, 526 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 8.93 (1H, s, H-5), δ 7.56-7.54 (1H, d, H-3), δ 7.5-7.42 (4H, m, H-6, H-7), δ 7.36-7.31 (1H, t, H-8), δ 7.17 (1H, s, H-2), δ 7.15 (1H, d, H-1). ^{13}C NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 163.09 (C-7), δ 162.03 (C-5), δ 148.08 (C-4), δ 129.57 (C-9), δ 127.34 (C-11), δ 126.7 (C-6), δ 122.34 (C-2), δ 121.41 (C-10), δ 119.41 (C-3), δ 118.67 (C-1). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}+\text{H}]^+$: 276.0024, encontrado 276.0000.

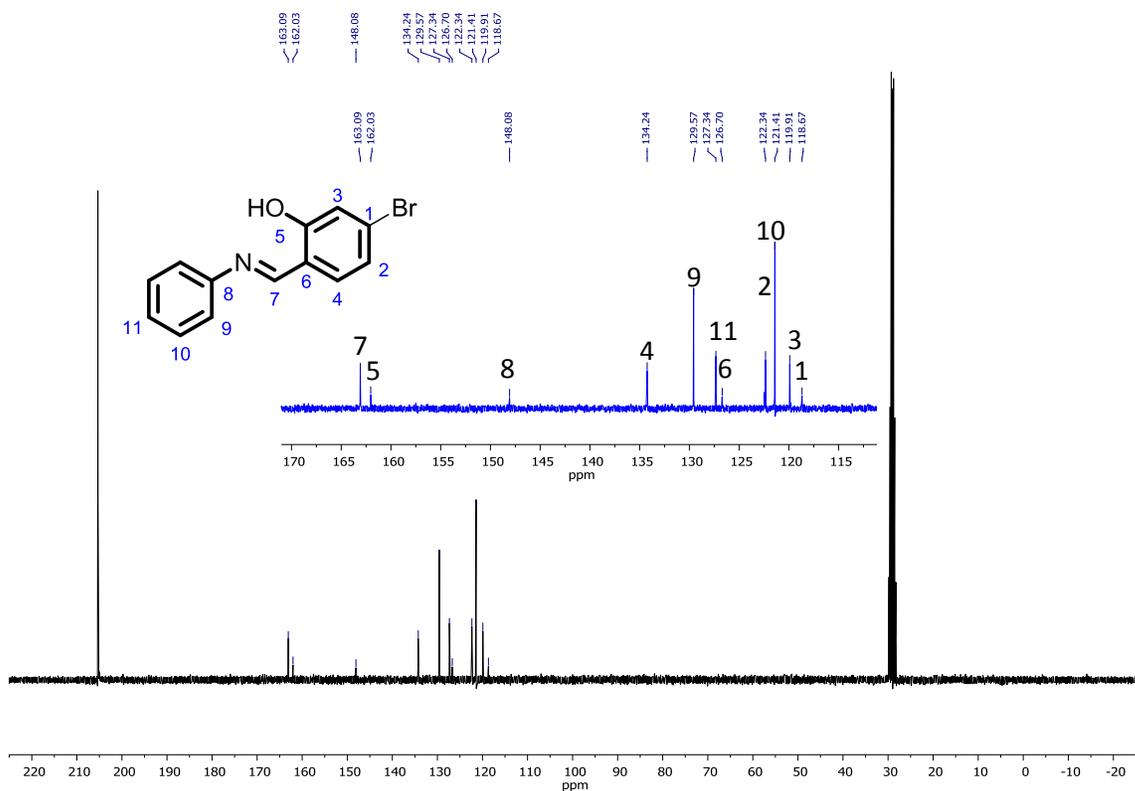
Espectro de IR del compuesto 6.



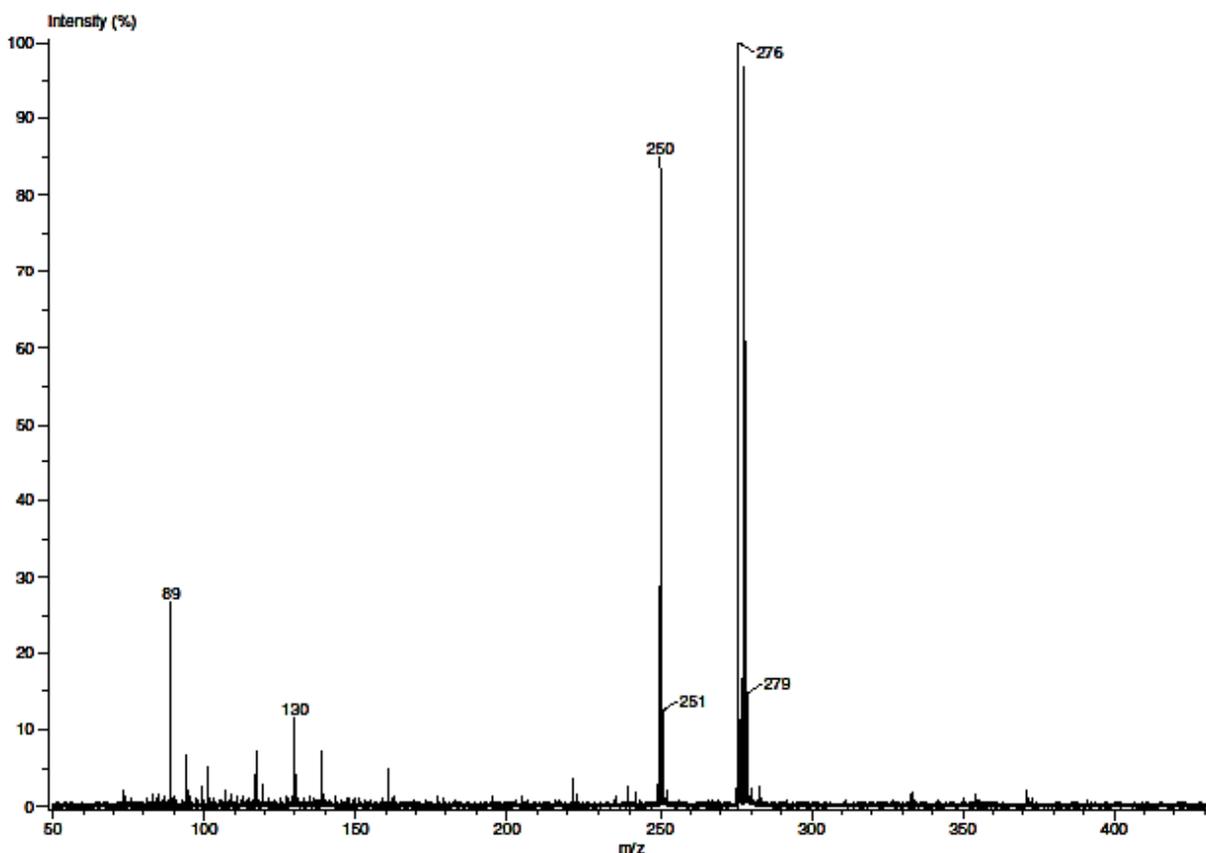
Espectro de ^1H del compuesto 6 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



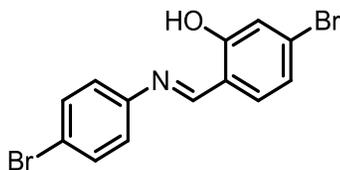
Espectro de ^{13}C del compuesto 6 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de EM del compuesto 6.



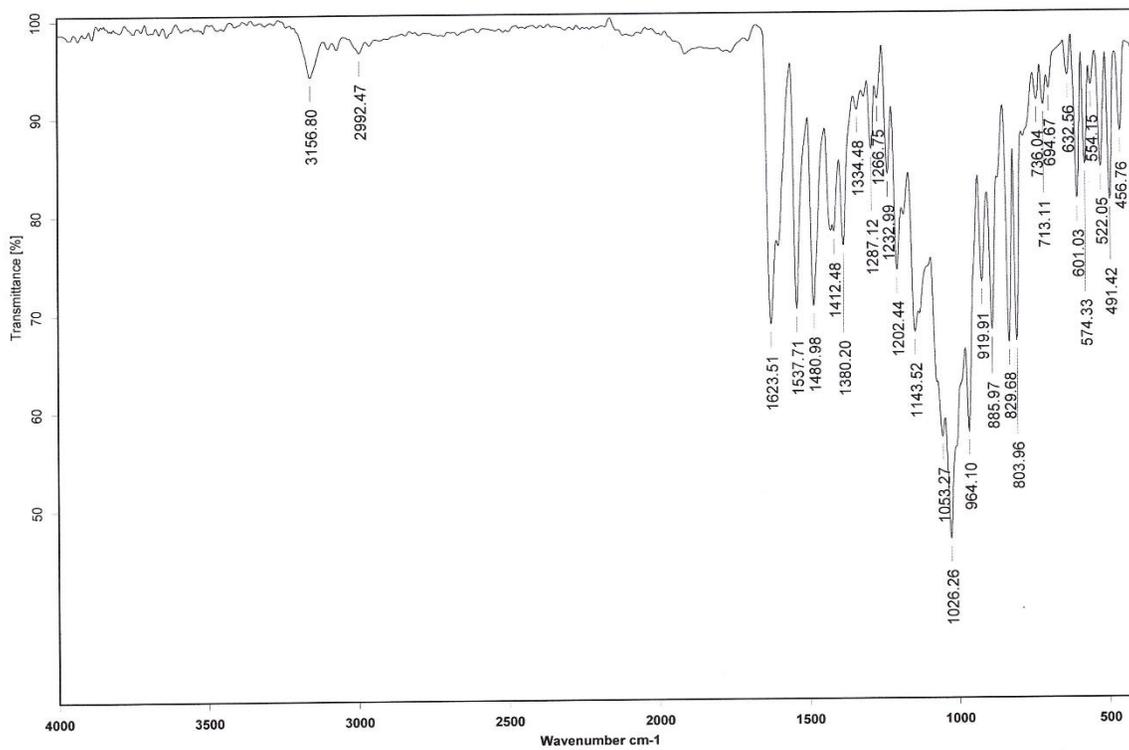
13.3.7 Síntesis del anil 7.



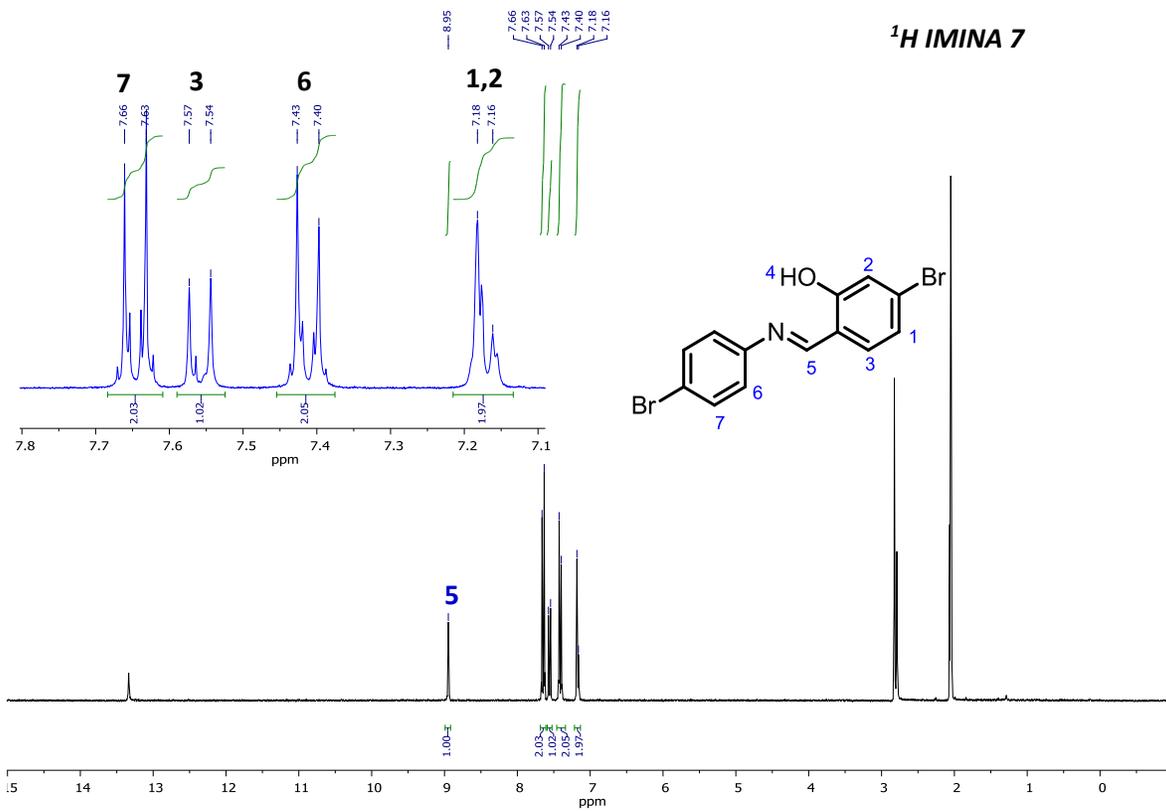
Metodología 1. Sólido amarillo (223 mg, 80 %) punto de fusión: 165 °C (lit.: no reportado).

IR ν_{\max} : 2559, 1550, 1481, 1382, 1352, 1253, 1223, 1179, 1066, 859, 825, 801, 526 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 8.9 (1H, s, H-5), δ 7.66-7.63 (2H, d, H-7), δ 7.57-7.54 (1H, d, H-3), δ 7.43-7.40 (2H, d, H-6), δ 7.18-7.16 (2H, m, H-1, H-2). ^{13}C NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 171.6 (C-7), δ 163.8 (C-4), δ 150.8 (C-8), δ 134.4 (C-5), δ 132.57 (C-10), δ 123.5 (C-9), δ 122.5 (C-2), δ 120.2 (C-1), δ 119.9 (C-11), δ 119.85 (C-3), δ 118.58 (C-6). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}+\text{H}]^+$: 353.9124, encontrado 353.9061.

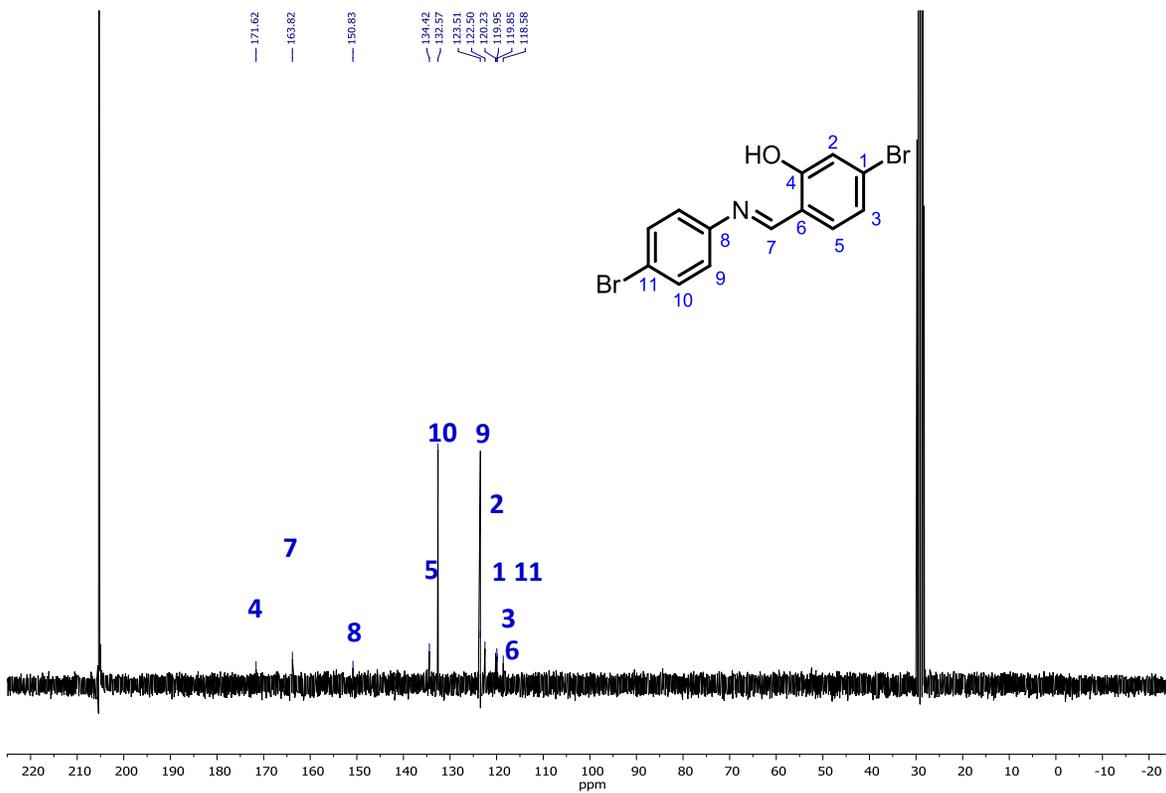
Espectro de IR del compuesto 7.



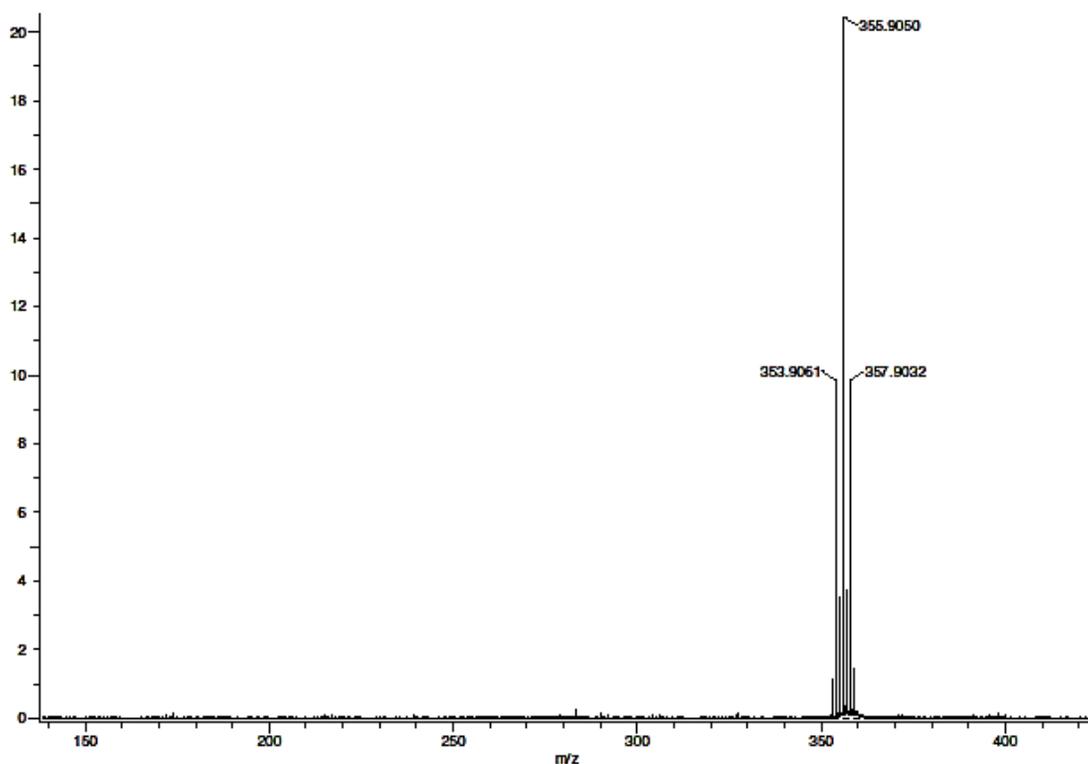
Espectro de ^1H del compuesto 7 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



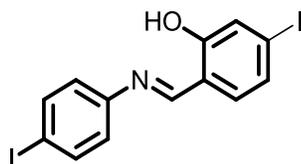
Espectro de ¹³C del compuesto 7 en (CD₃)₂CO.



Espectro de EM del compuesto 7.



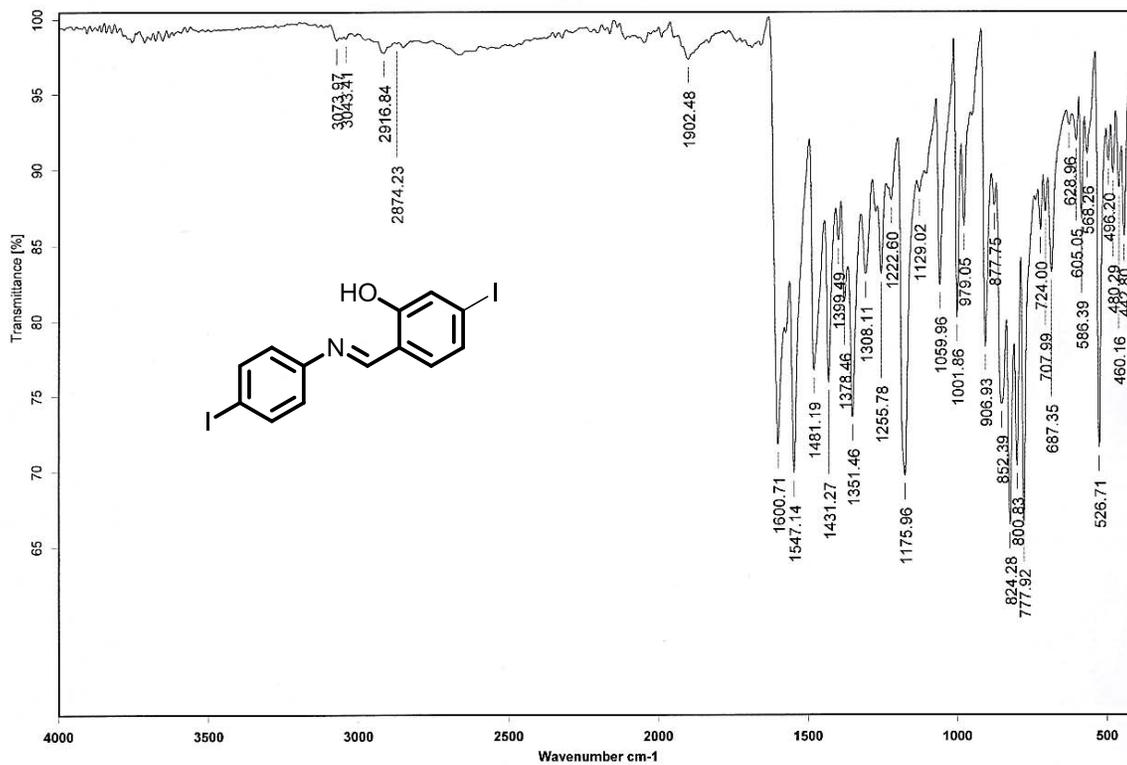
13.3.8 Síntesis del anil 8.



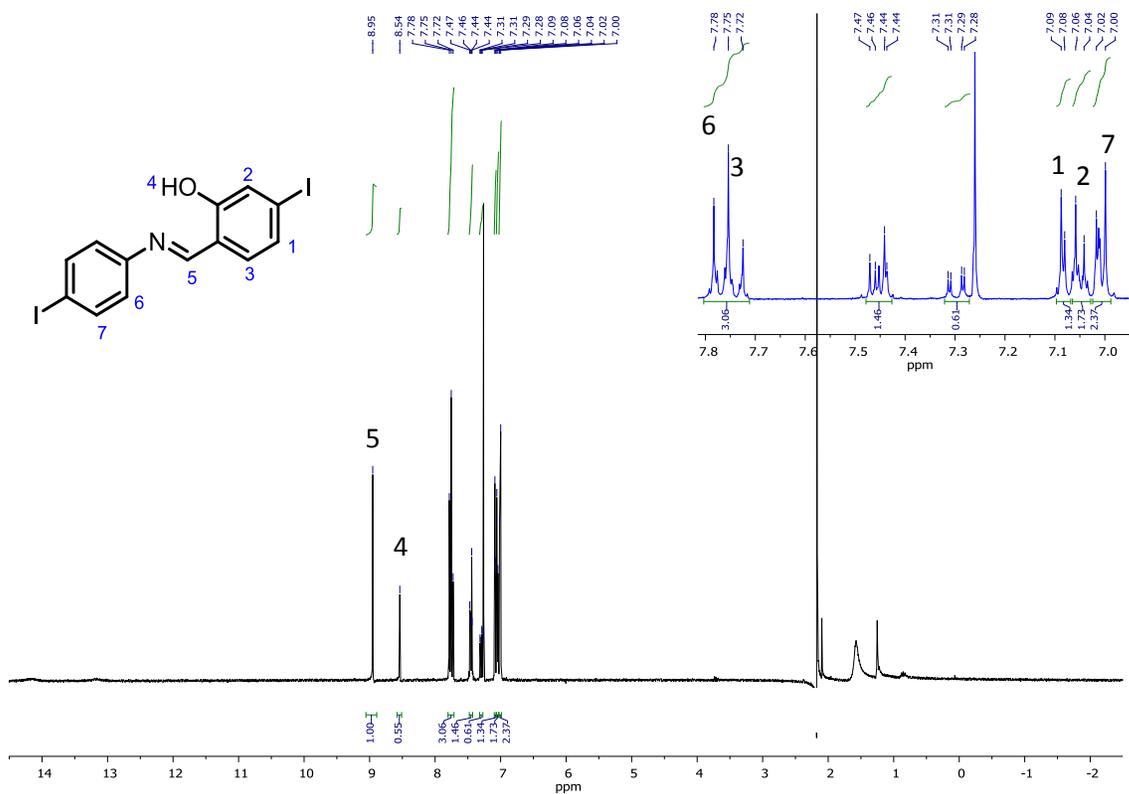
Metodología 1. Sólido amarillo (898 mg, 88.5 %) punto de fusión: ≥ 250 °C (lit.: no reportado).

IR ν_{max} : 1600, 1547, 1481, 1431, 1351, 1308, 1255, 1175, 824, 800, 778, 526 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 8.95 (1H, s, H-5), δ 7.78-7.72 (3H, m, H-6, H-3), δ 7.09-7.0 (4H, m, H-1, H-2, H-7). ^{13}C NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 168.0 (C-7), δ 162.38 (C-4), δ 138.8 (C-9), δ 134.5 (C-8), δ 133.29 (C-5), δ 131.02 (C-3), δ 128.76 (C-6), δ 123.48 (C-10), δ 118.8 (C-2), δ 102.39 (C-11), δ 92.35 (C-1). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{I}_2\text{NO}+\text{H}]^+$: 449.8852, encontrado 450.0000.

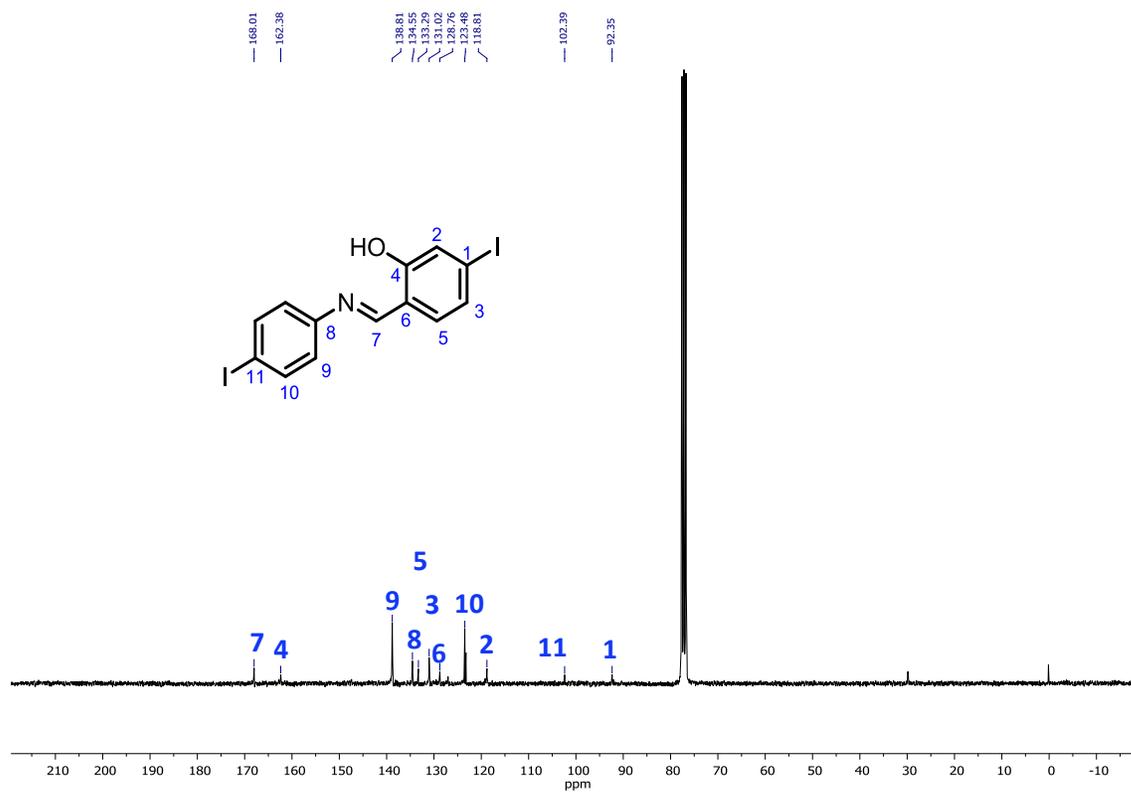
Espectro de IR del compuesto 8.



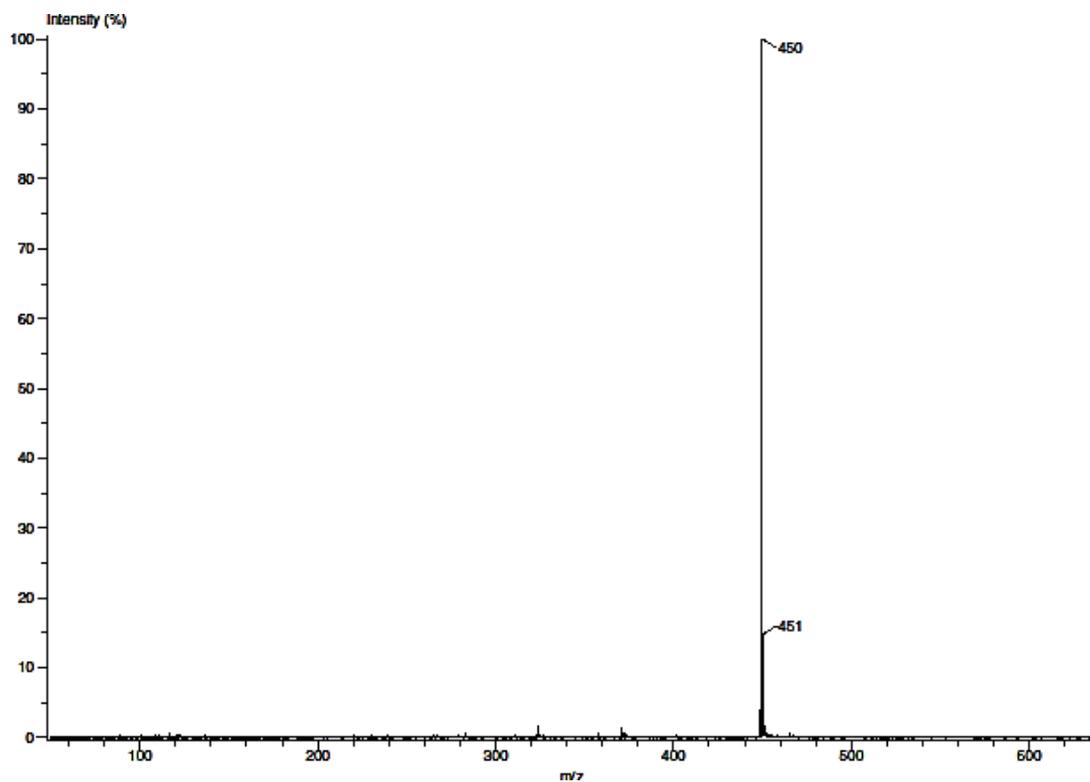
Espectro de ¹H del compuesto 8 en (CD₃)₂CO.



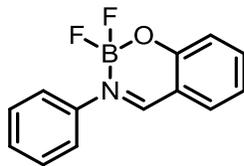
Espectro de ^{13}C del compuesto 8 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de EM del compuesto 8.



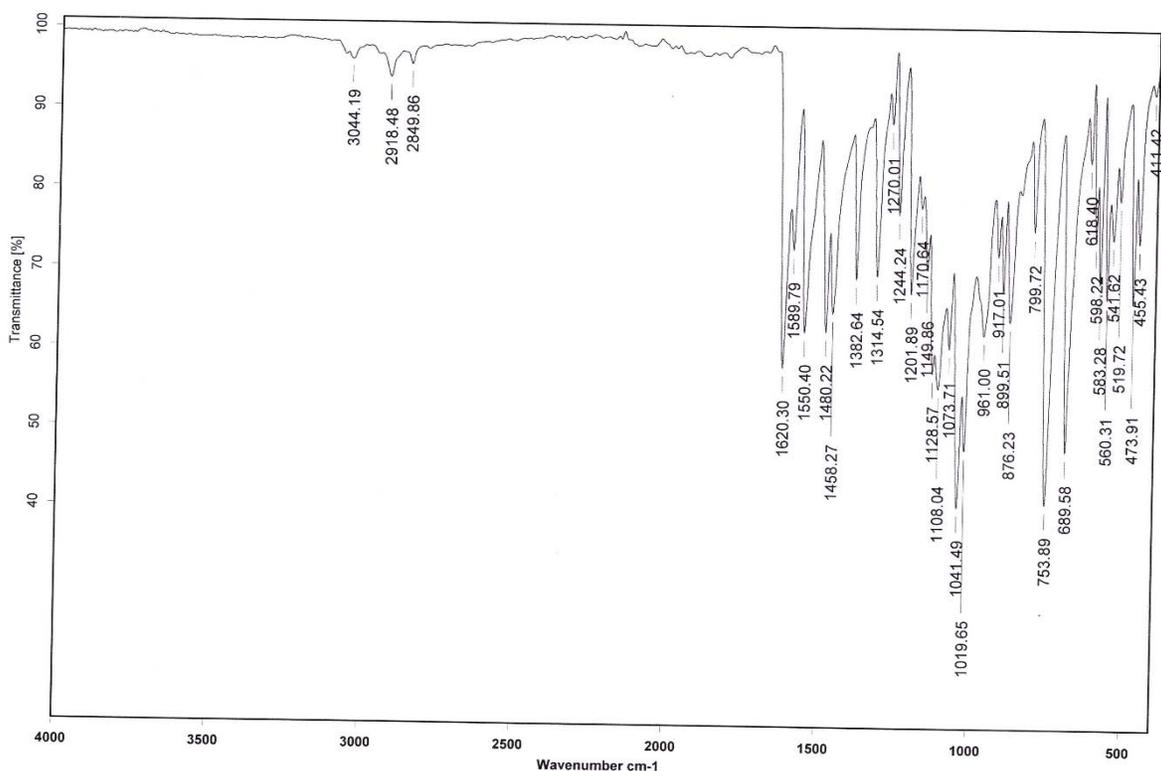
13.3.9 Síntesis del compuesto No. 9.



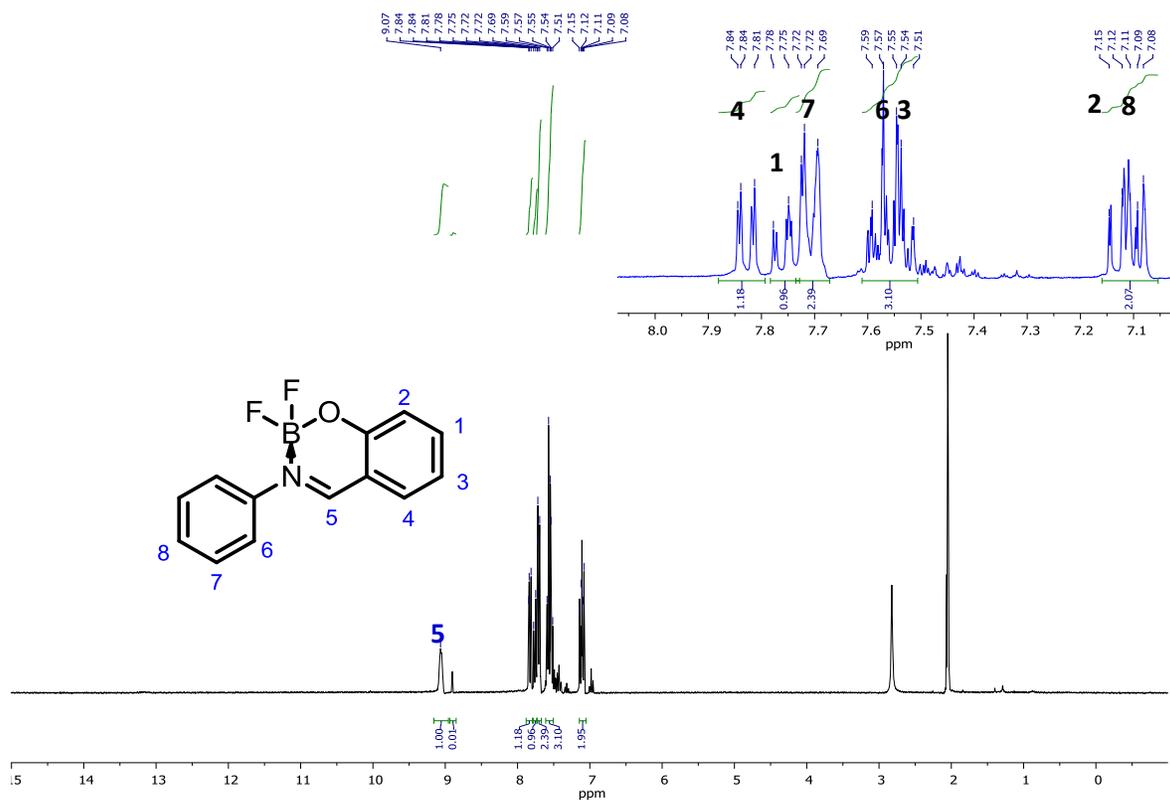
Metodología 2. Sólido beige (352 mg, 88.1 %) punto de fusión: ≥ 250 °C (lit.: no reportado).

IR ν_{max} : 1620, 1550, 1480, 1458, 1382, 1314, 1108, 1041, 753, 689 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 9.07 (1H, s, H-5), δ 7.84-7.81 (1H, dd, H-4), δ 7.78-7.75 (1H, dd, H-1), δ 7.72-7.69 (2H, d, H-7), δ 7.59-7.51 (3H, m, H-6, H-3), δ 7.15-7.08 (2H, m, H-2, H-8). ^{13}C NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 166.48 (C-7), δ 160.45 (C-4), δ 139.79 (C-9), δ 134.22 (C-10), δ 130.29 (C-11), δ 129.89 (C-3), δ 124.64 (C-5), δ 122.17 (C-8), δ 121.17 (C-1), δ 119.56 (C-6), δ 100.81 (C-2). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BF}_2\text{NO}+\text{H}]^+$: 246.0902, encontrado 246.0000.

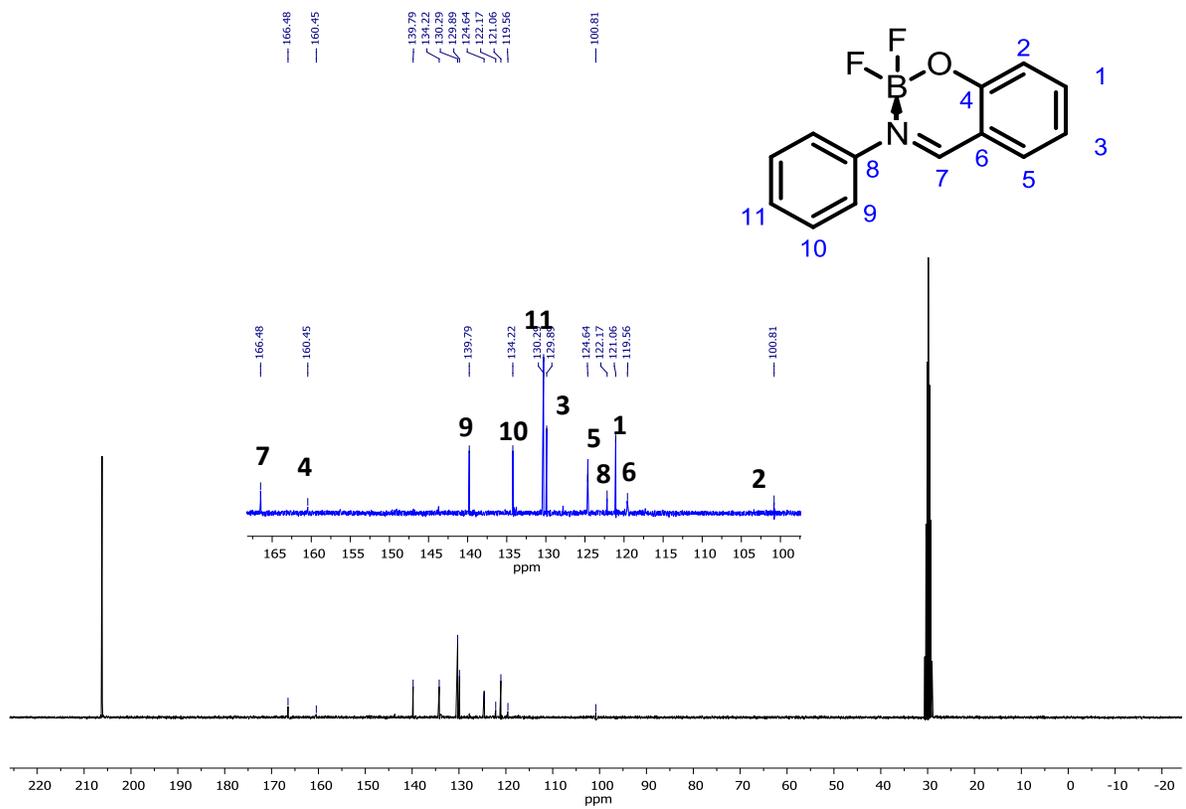
Espectro de IR del compuesto 9.



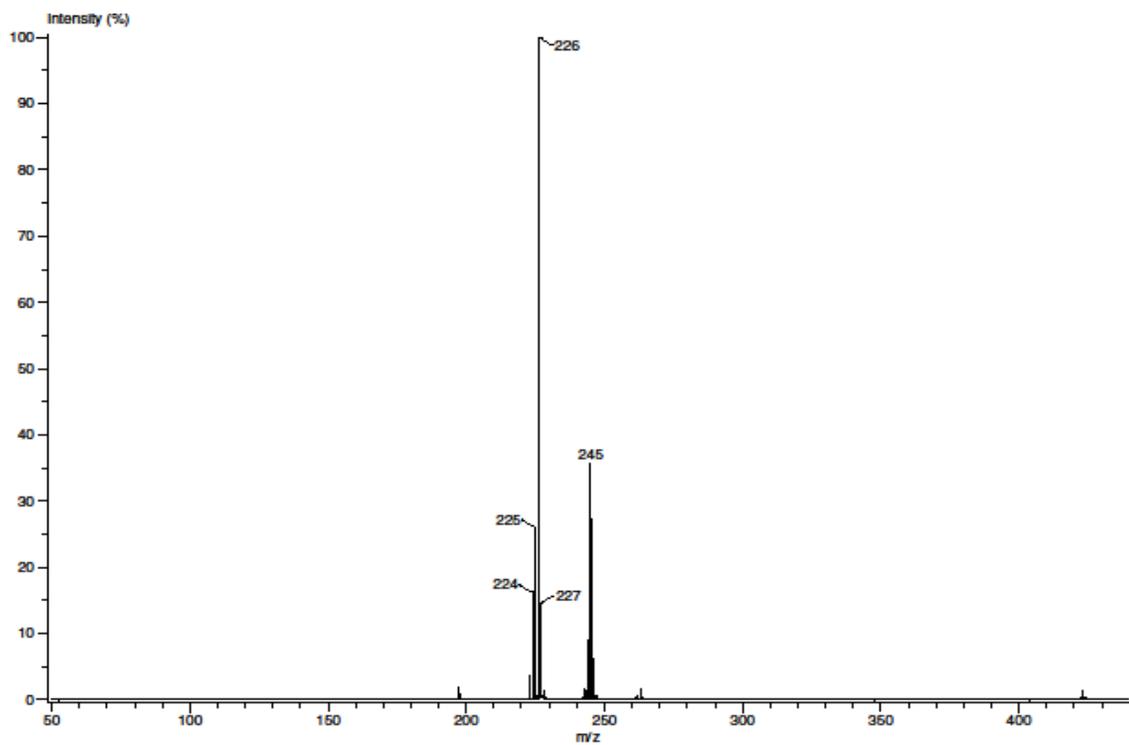
Espectro de ^1H del compuesto 9 en CDCl_3 .



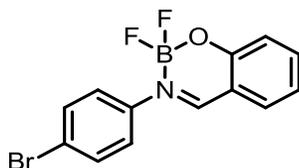
Espectro de ^{13}C del compuesto 9 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 9.



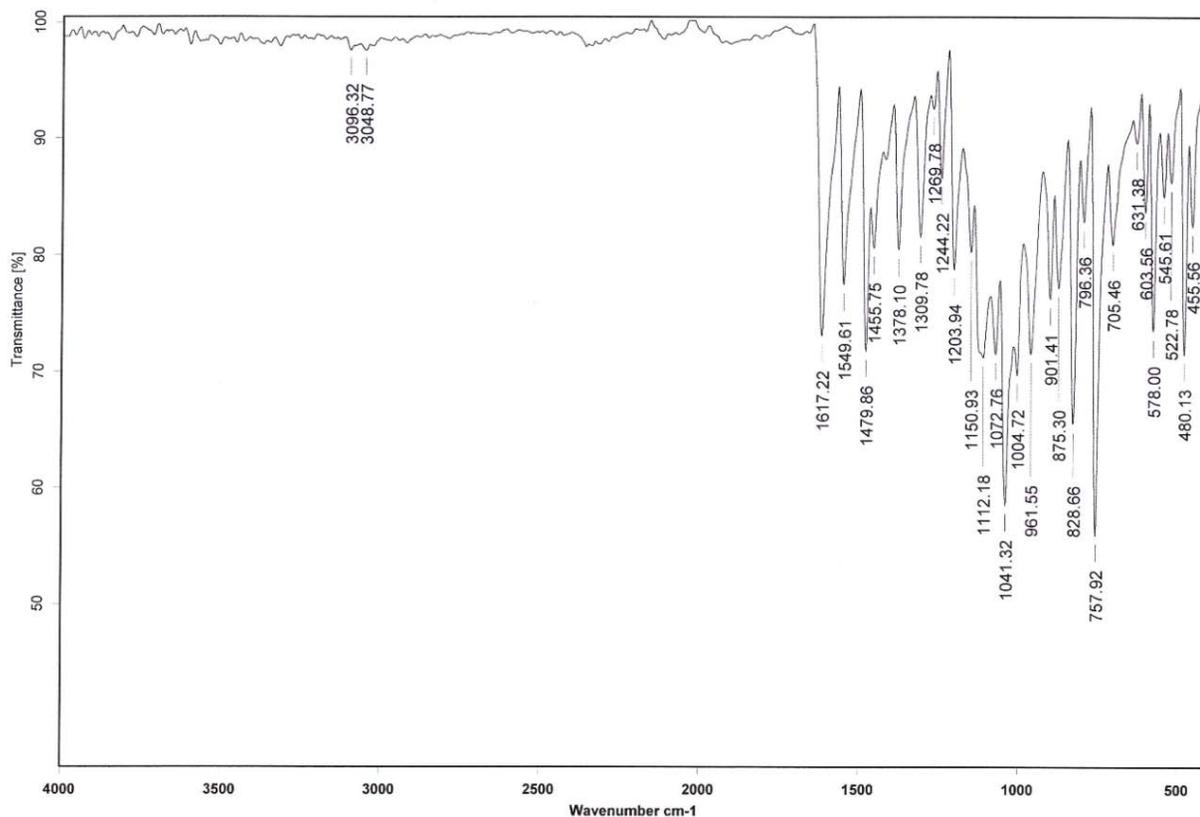
13.3.10 Síntesis del compuesto No. 10



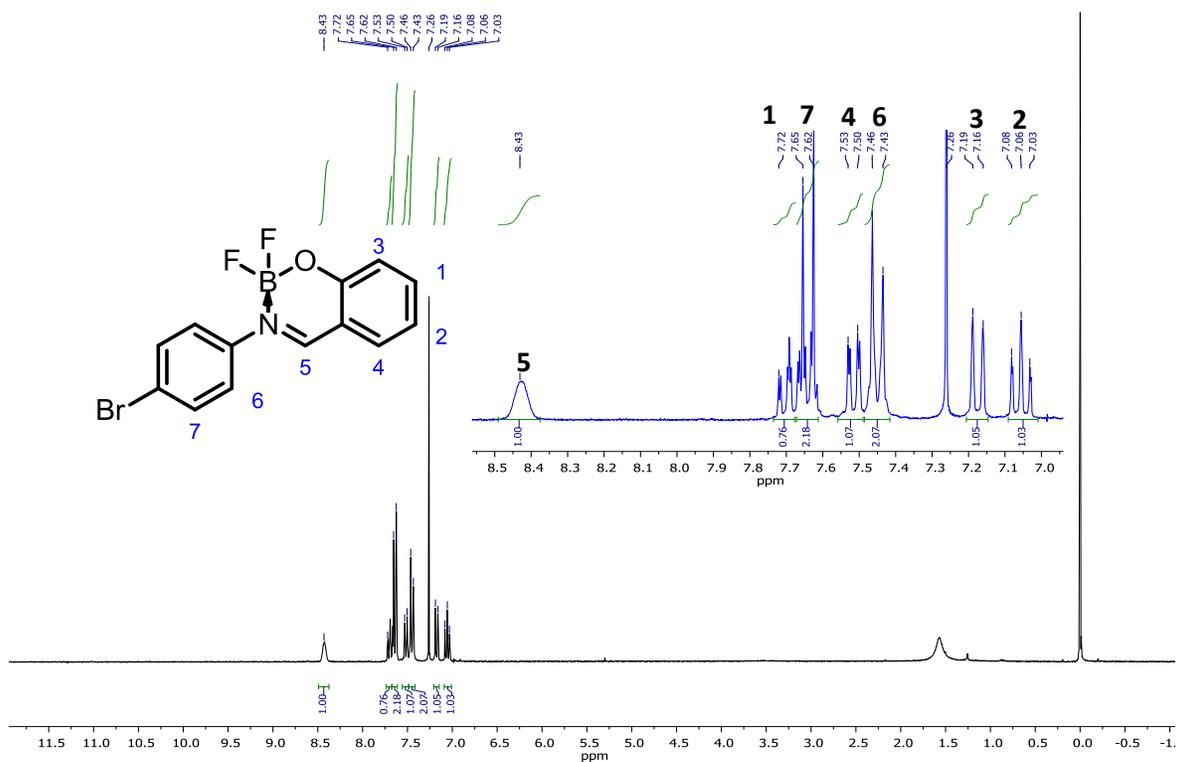
Metodología 2. Sólido beige (241 mg, 68.45 %) punto de fusión: ≥ 250 °C (lit.: no reportado).

IR ν_{\max} : 1617, 1549, 1479, 1378, 1309, 1041, 828, 757, 578, 480 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.43 (1H, s, H-5), δ 7.72-7.65 (1H, t, H-1), δ 7.65-7.62 (2H, d, H-7), δ 7.53-7.5 (1H, dd, H-4), δ 7.46-7.43 (2H, d, H-6), δ 7.19-7.16 (1H, d, H-3), δ 7.08-7.03 (1H, t, H-2). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 163.52 (C-7), δ 160.28 (C-4), δ 141.37 (C-8), δ 139.87 (C-10), δ 133.05 (C-3), δ 132.38 (C-1), δ 125.32 (C-9), δ 123.75 (C-6), δ 120.78 (C-5), δ 120.02 (C-2), δ 115.9 (C-11). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BBBrF}_2\text{NO}+\text{H}]^+$: 324.0007, encontrado 324.0000.

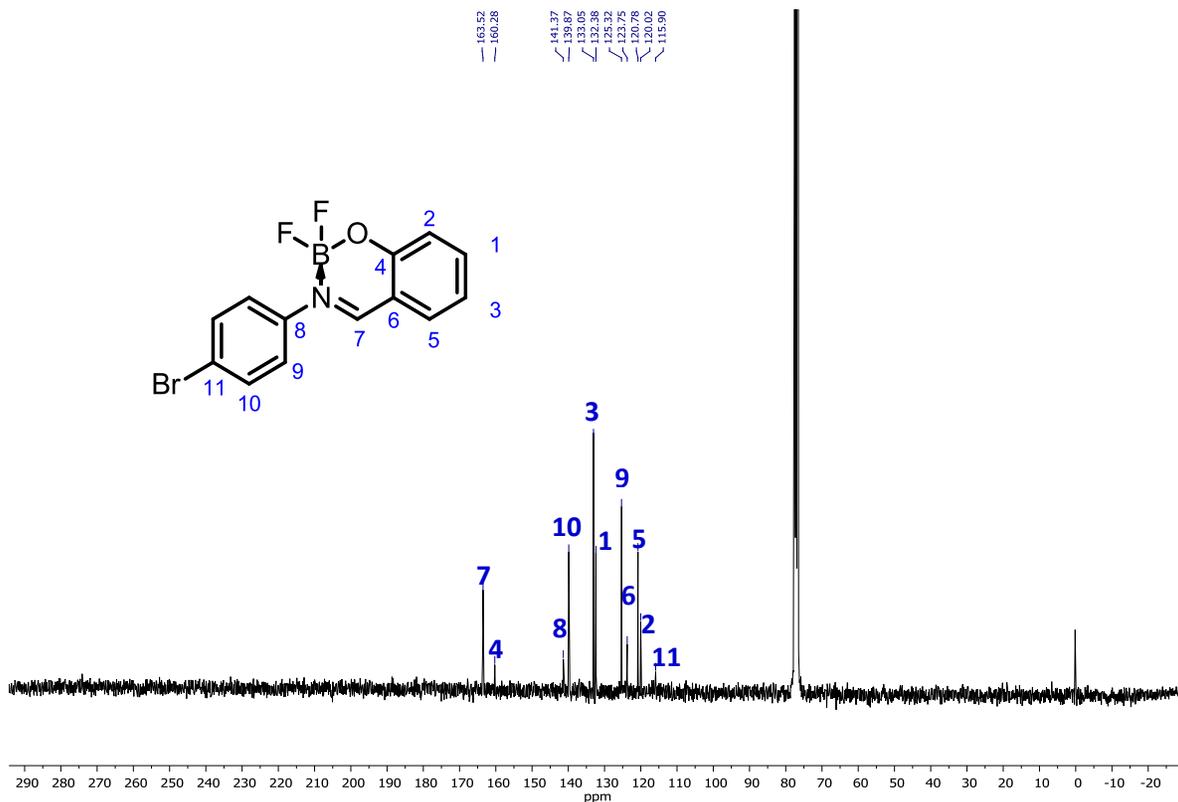
Espectro de IR del compuesto 10.



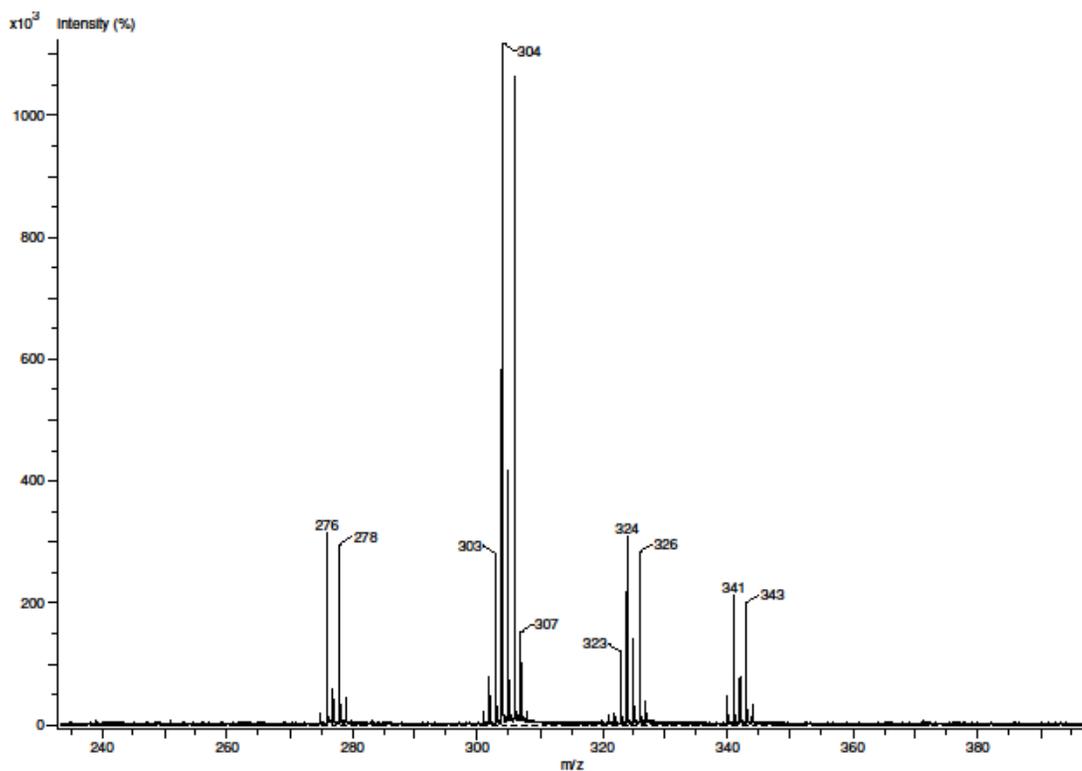
Espectro de ^1H del compuesto 10 en CDCl_3 .



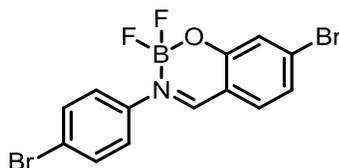
Espectro de ^{13}C del compuesto 10 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 10.



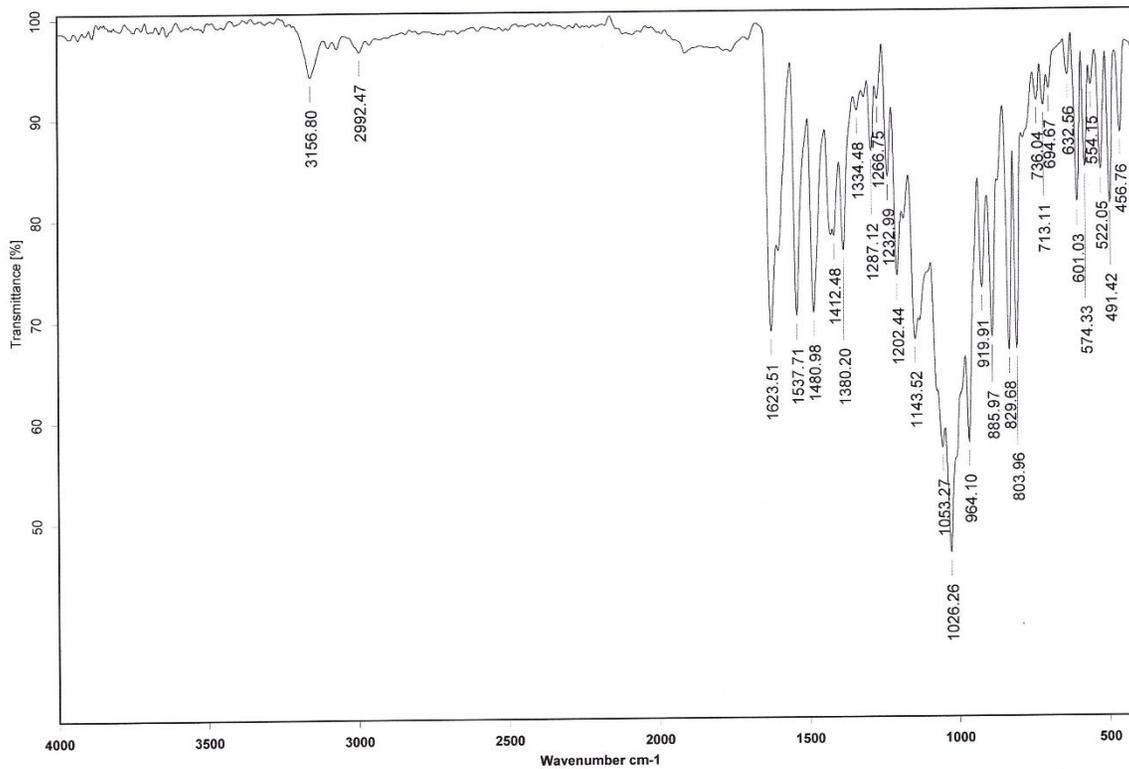
13.3.11 Síntesis del compuesto No.11.



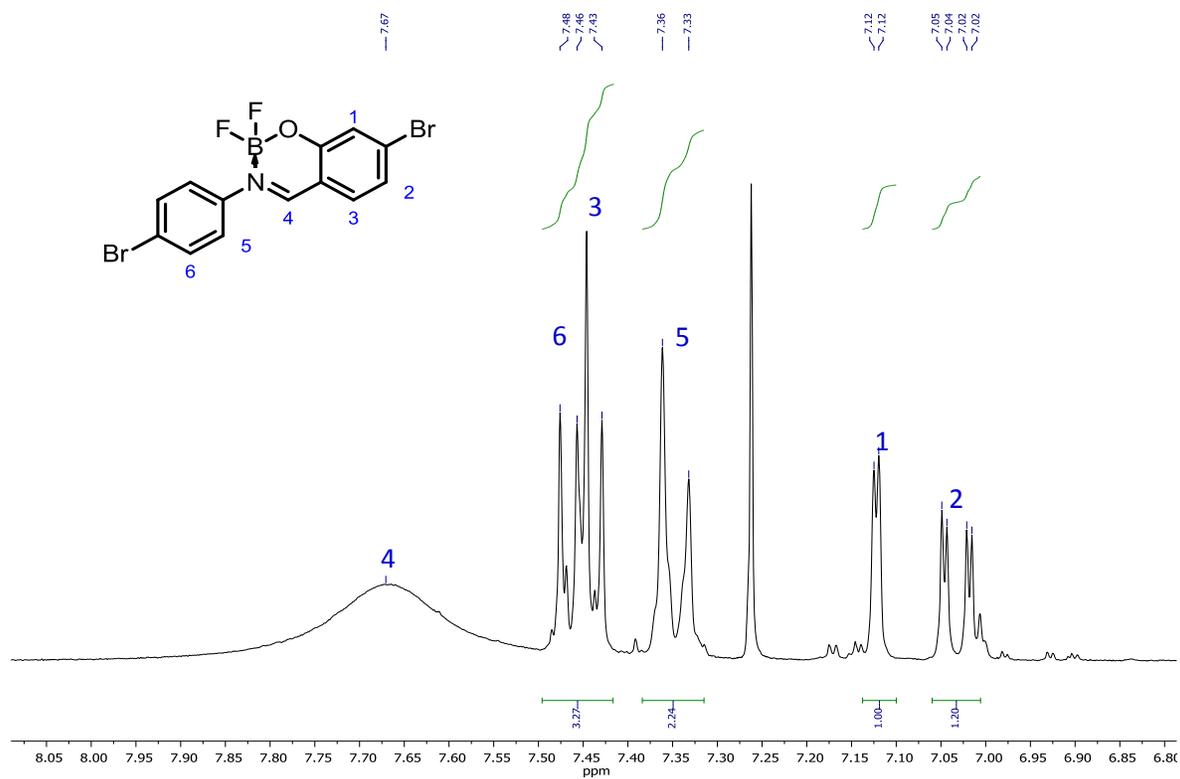
Metodología 2. Sólido beige (252 mg, 57.5 %) punto de fusión: ≥ 250 °C (lit.: no reportado).

IR ν_{max} : 1623, 1537, 1480, 1380, 1202, 1143, 1026, 829, 803, 601, 491 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 7.67 (1H, s, H-4), δ 7.48-7.43 (3H, m, H-6, H-3), δ 7.36-7.33 (2H, d, H-5), δ 7.12 (1H, s, H-1), δ 7.05-7.02 (1H, dd, H-2). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{NO}+\text{H}]^+$: 403.9092, encontrado 404.0000.

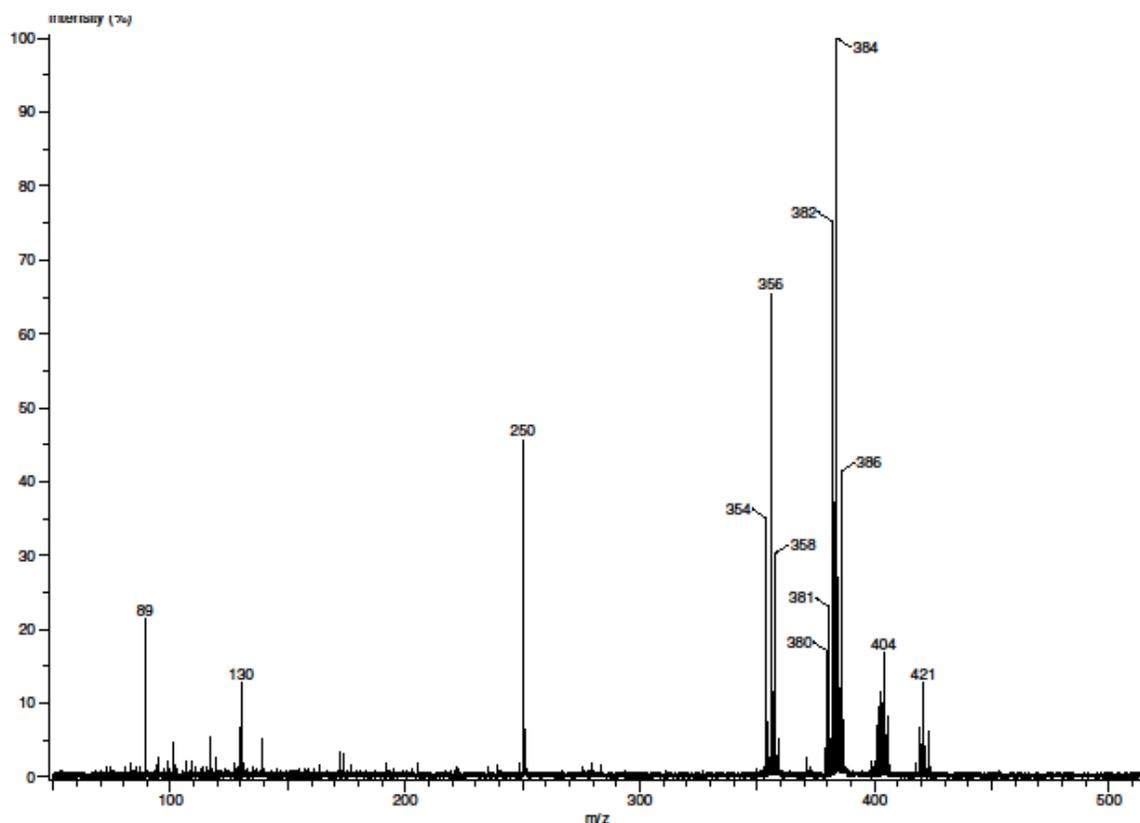
Espectro de IR del compuesto 11.



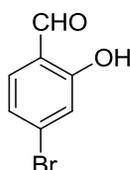
Espectro de ¹H del compuesto 11.



Espectro de EM del compuesto 11.



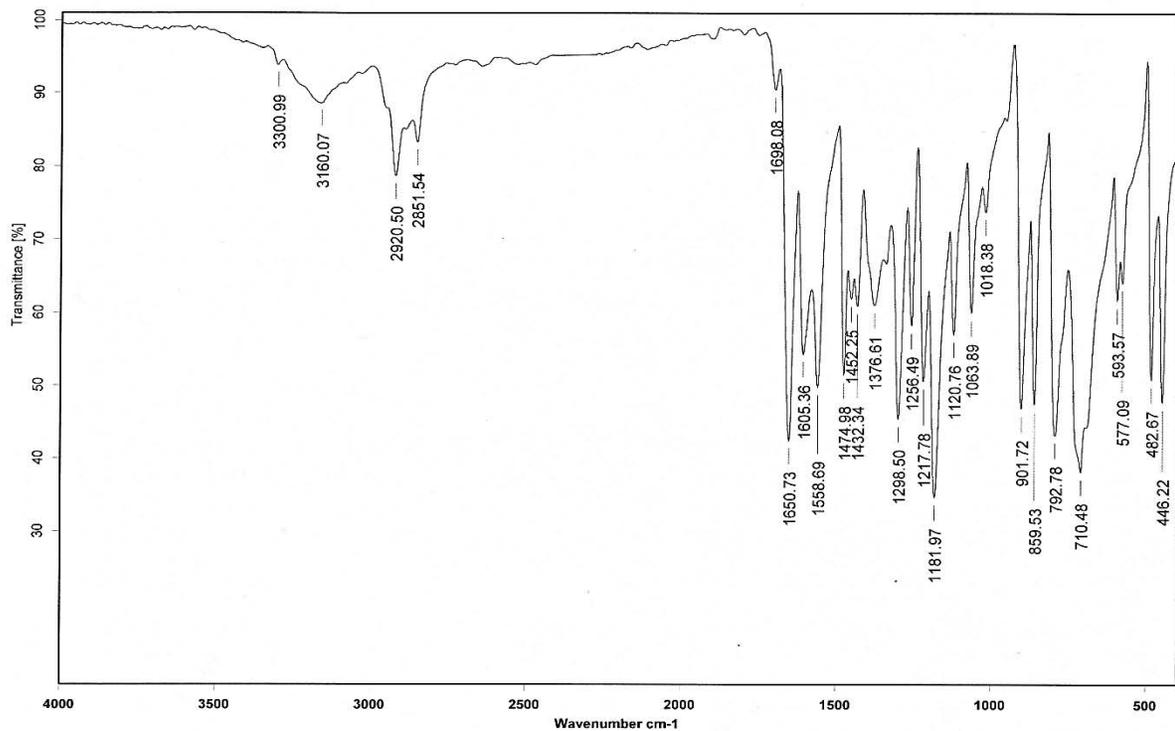
13.3.12 Síntesis de 4-Bromo,2-hidroxibenzaldehído (compuesto 16)



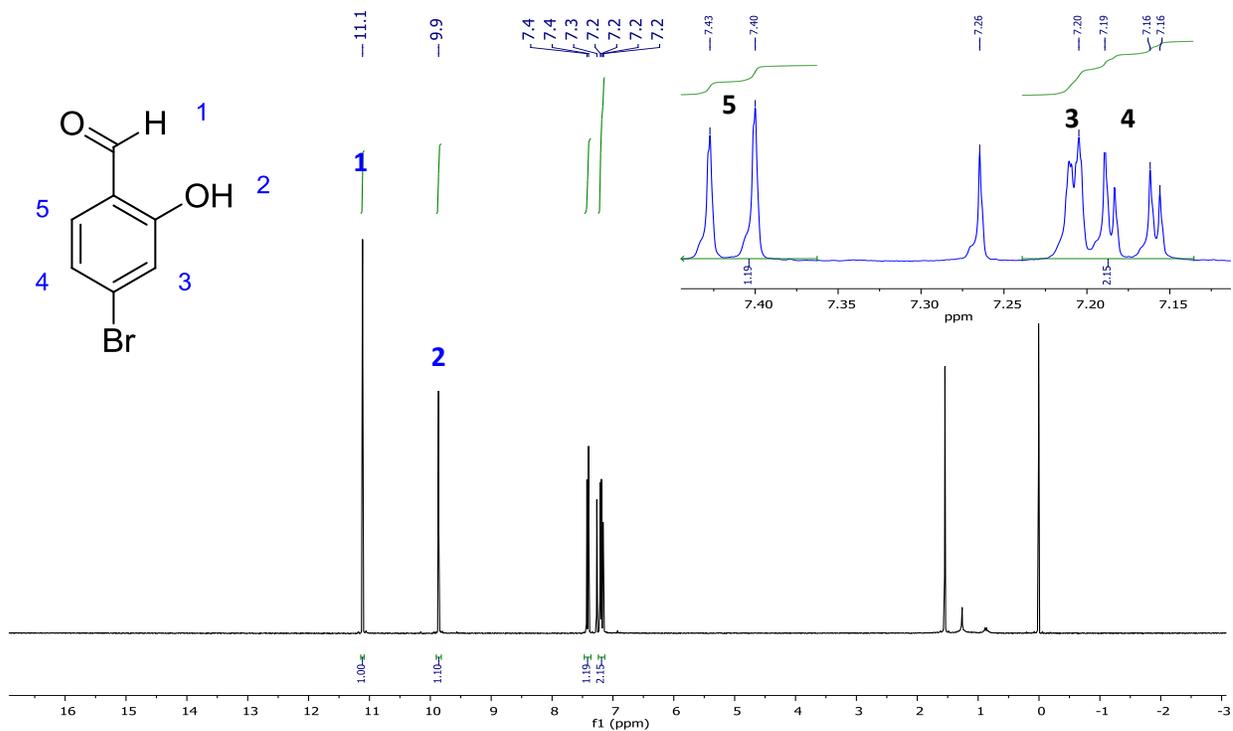
Metodología 3. Sólido blanco (112 mg, 32 %) punto de fusión: 47 °C (lit.: 52 °C).

IR ν_{max} : 3160, 2920, 2851, 1650, 1605, 1558, 1474, 1376, 1298, 1181, 1063, 901, 859, 792, 710, 482, 446 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 11.1 (1H, s, H-1), δ 9.9 (1H, s, H-2), δ 7.43-7.4 (1H, s, H-5), δ 7.2 (1H, d, H-3), δ 7.19-7.16 (1H, dd, H-4). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 195.7 (C-1), δ 162 (C-3), δ 134.5 (C-7), δ 132 (C-5), δ 123.5 (C-6), δ 121.1 (C-4), δ 119.6 (C-2). EM (DART) calculado para $[\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2+\text{H}]^+$: 200.9551, encontrado 200.9236.

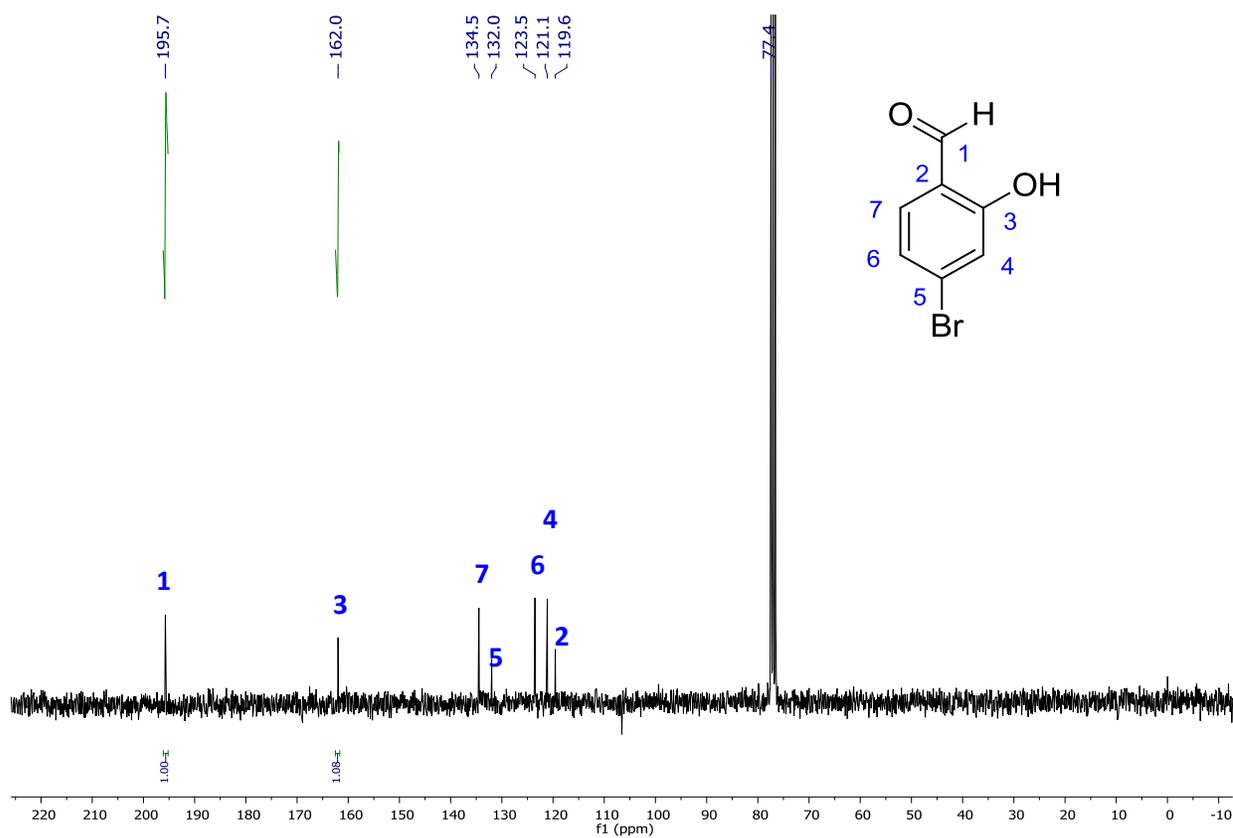
Espectro de IR del compuesto 16.



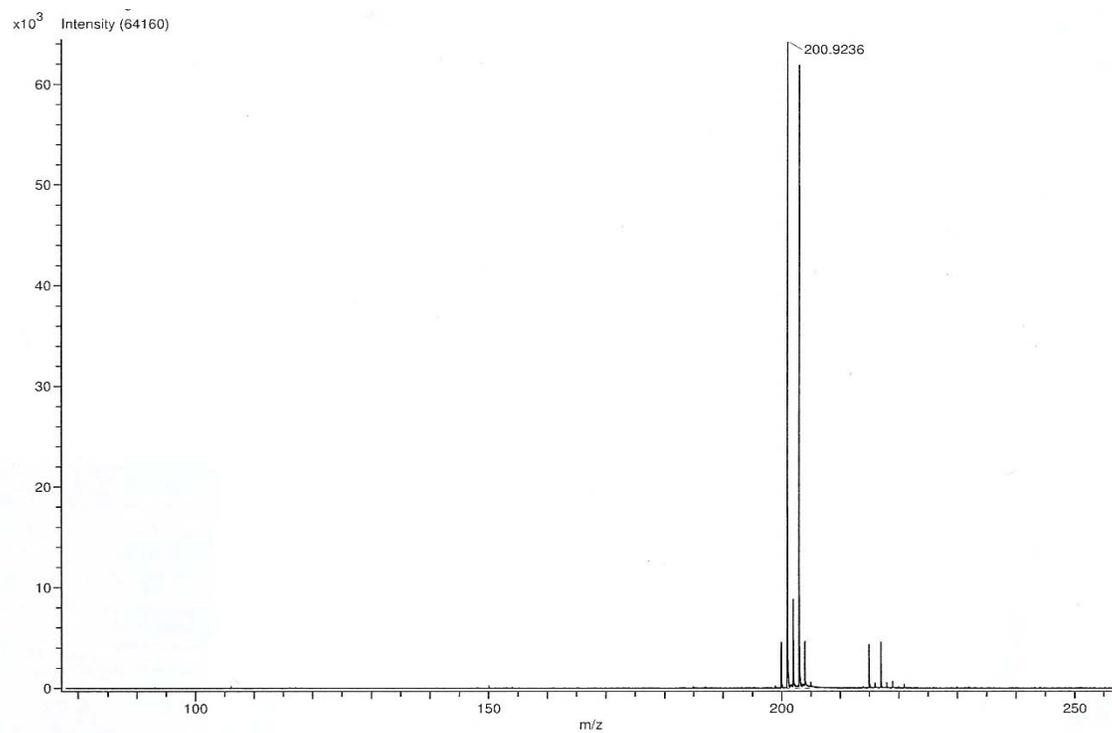
Espectro de ¹H del compuesto 16 en CDCl₃.



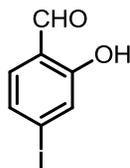
Espectro de ^{13}C del compuesto 16 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 16.

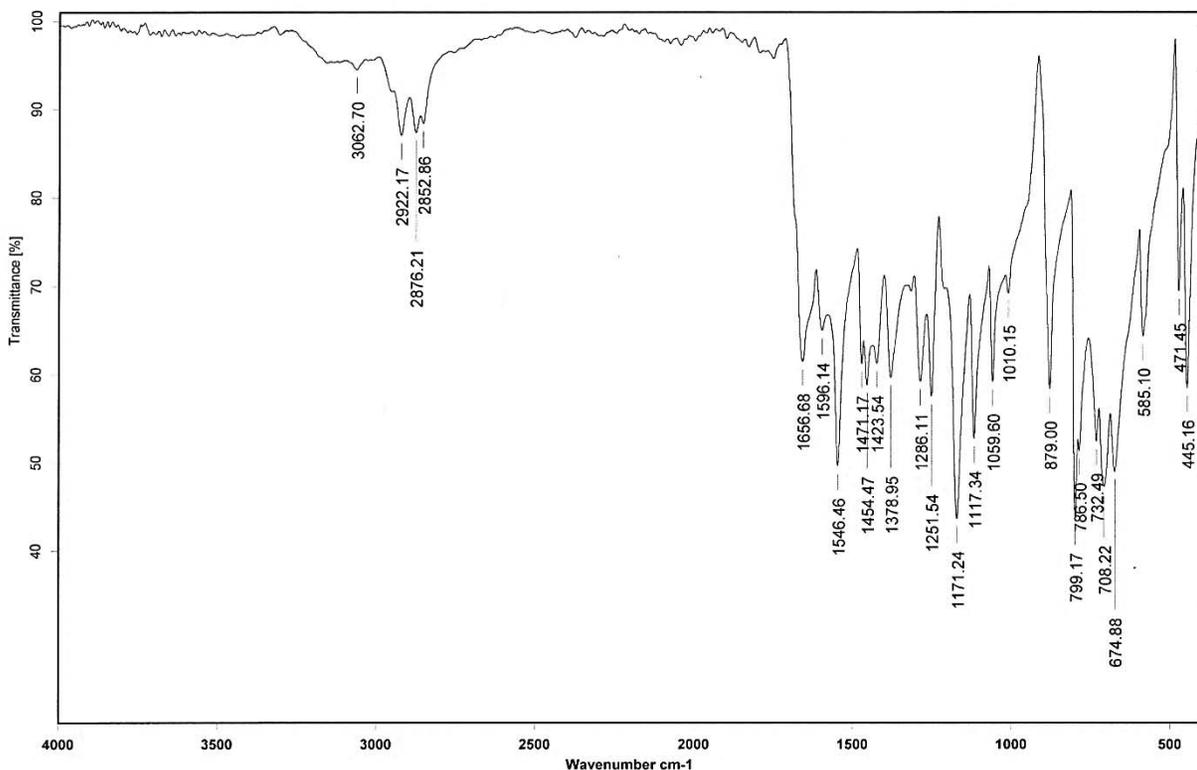


13.3.13 Síntesis de 4-Iodo,2-hidroxibenzaldehído (compuesto 18)

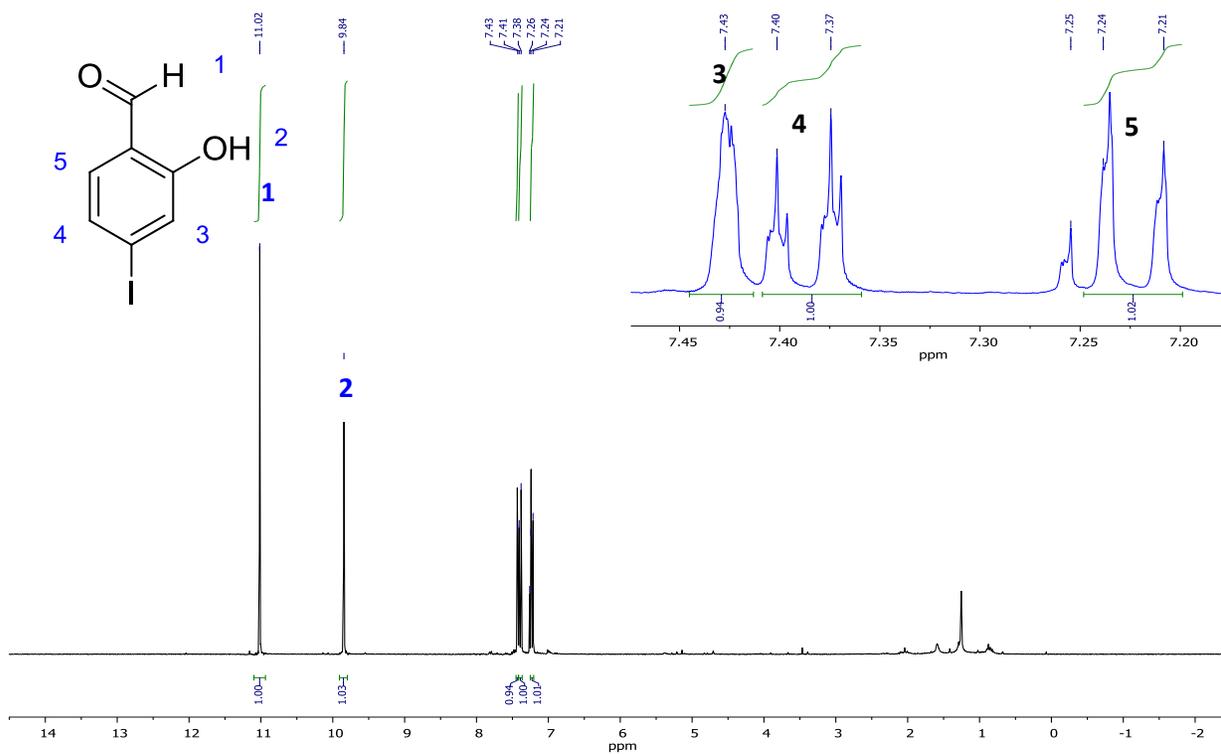


Metodología 4. Sólido blanco (87 mg, 26.3 %) punto de fusión: 75-76 °C (lit.: 87 °C). IR ν_{max} : 2922, 2876, 1656, 1546, 1454, 1423, 1378, 1286, 1251, 1171, 1117, 1059, 879, 799, 786, 732, 585, 471, 445 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 11.02 (1H, s, H-1), δ 9.84 (1H, s, H-2), δ 7.43 (1H, s, H-3), δ 7.4-7.37 (1H, d, H-4), δ 7.25-7.21 (1H, d, H-5). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 196.17 (C-1), δ 161.39 (C-3), δ 134.28 (C-6), δ 129.49 (C-7), δ 127.34 (C-4), δ 120.04 (C-2), δ 105.24 (C-5). EM (DART) calculado para $[\text{C}_7\text{H}_5\text{IO}_2+\text{H}]^+$: 248.9412, encontrado 249.0000.

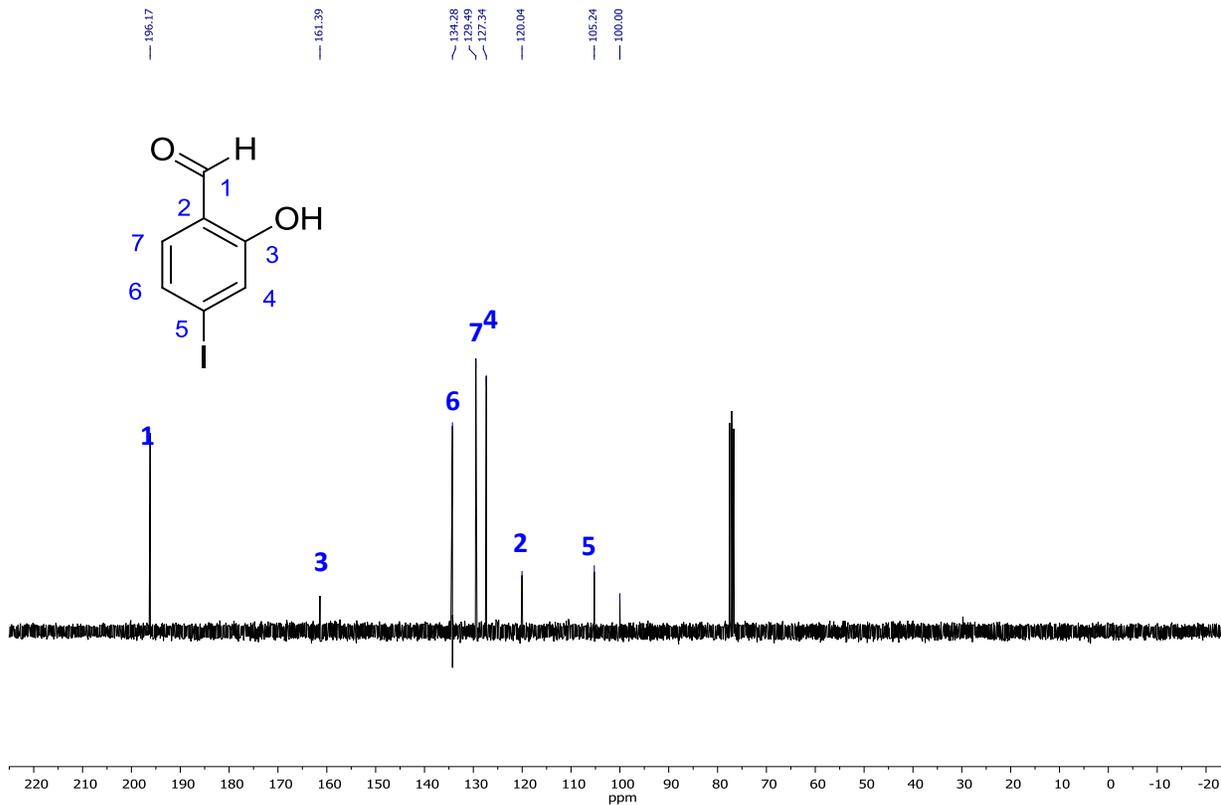
Espectro de IR del compuesto 18.



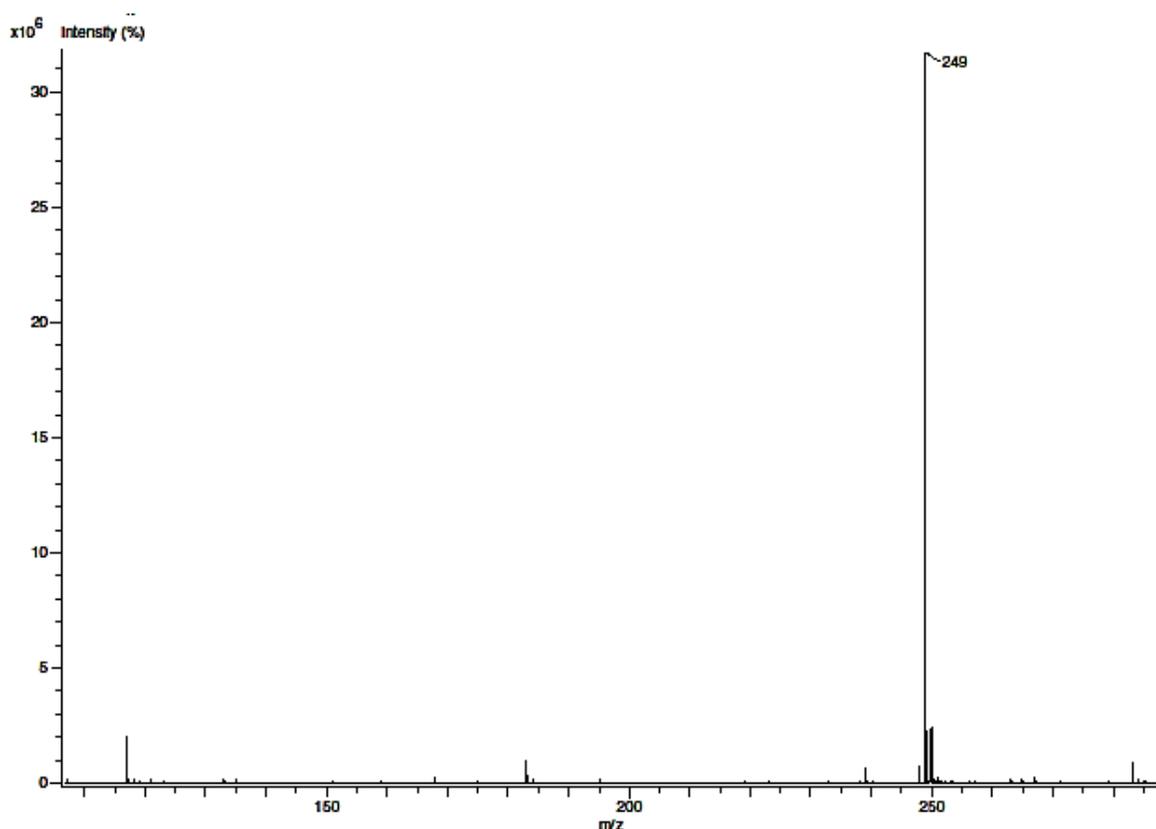
Espectro de ^1H del compuesto 18 en CDCl_3 .



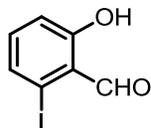
Espectro de ^{13}C del compuesto 18 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 18.



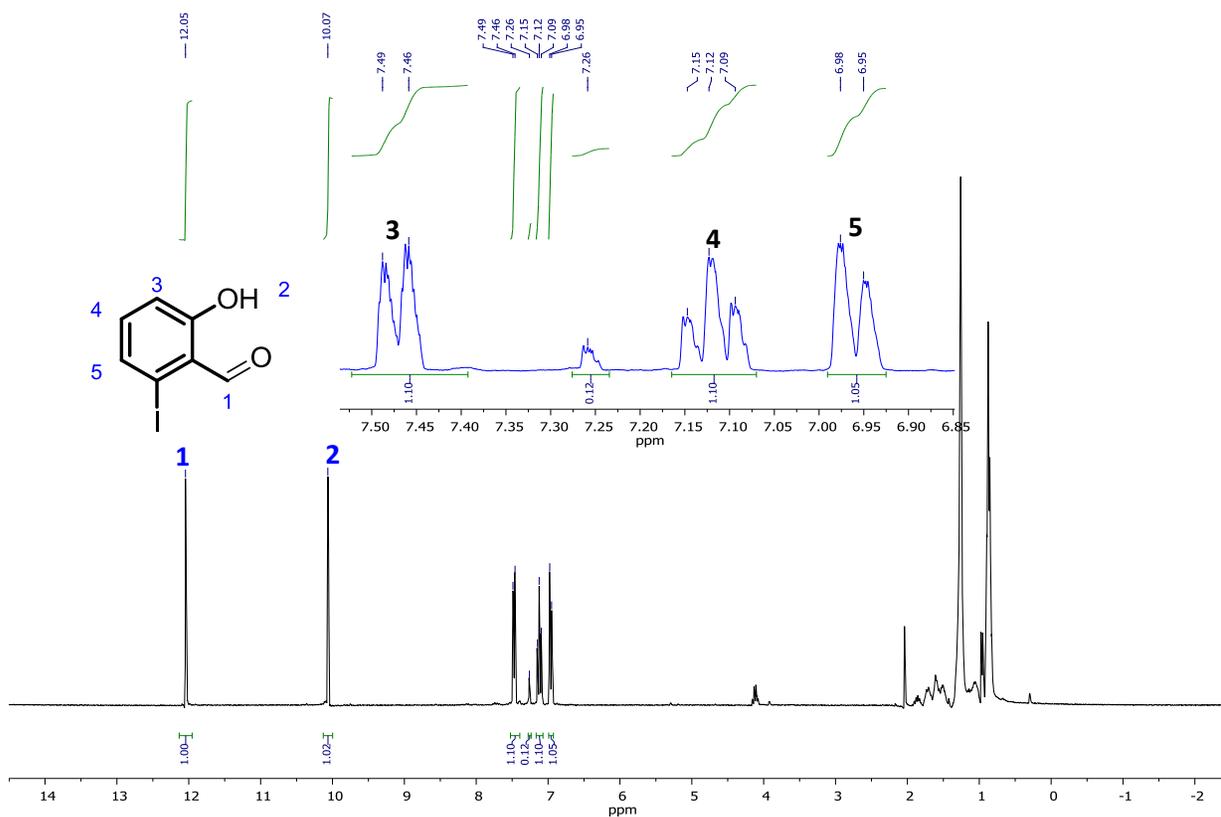
13.3.14 Síntesis de 2-Iodo,6-hidroxibenzaldehído (compuesto 19).



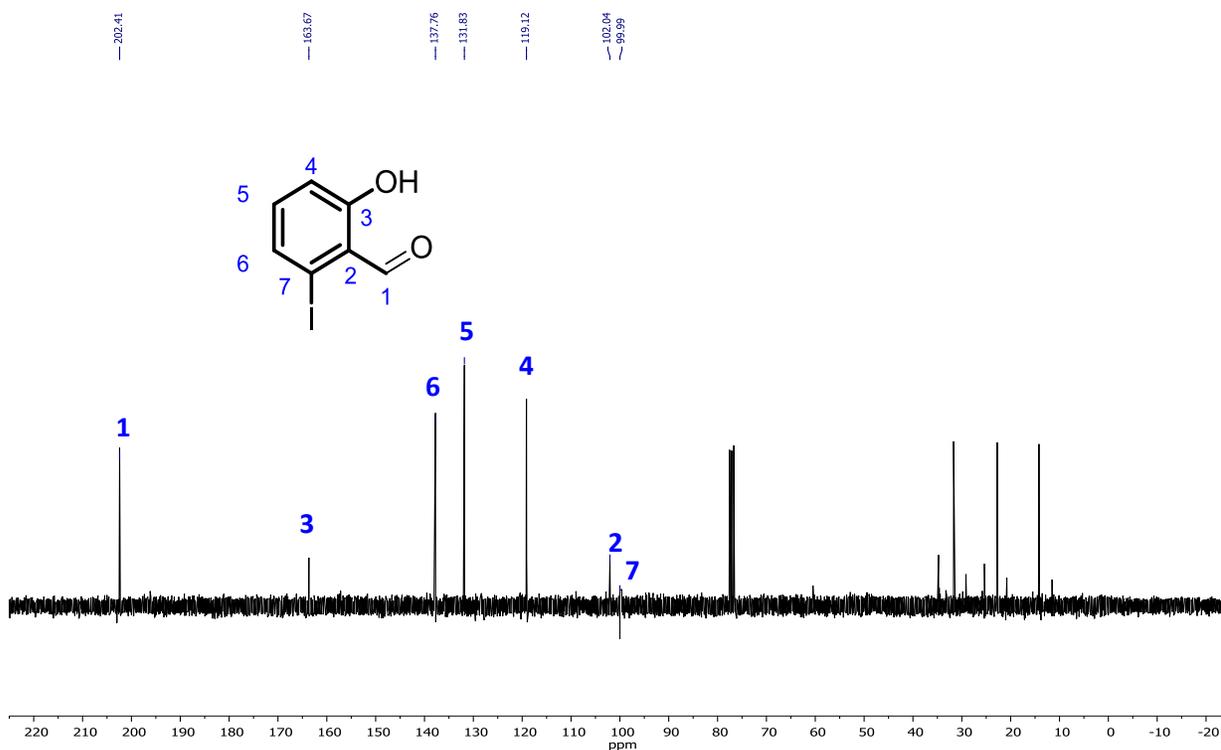
Metodología 4. Sólido blanco (37 mg, 3.7 %) punto de fusión: (no realizado). (lit.: no reportado).

IR ν_{\max} : No hay datos. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 12.05 (1H, s, H-1), δ 10.07 (1H, s, H-2), δ 7.49-7.46 (1H, d, H-3), δ 7.15-7.09 (1H, t, H-4), δ 6.98-6.95 (1H, d, H-5). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 202.41 (C-1), δ 163.67 (C-3), δ 137.76 (C-6), δ 131.83 (C-5), δ 119.12 (C-4), δ 102.04 (C-2), δ 99.99 (C-7). EM (DART): No hay datos.

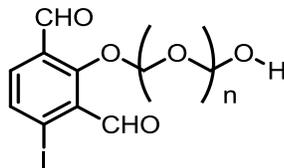
Espectro de ^1H del compuesto 19 en CDCl_3 .



Espectro de ^{13}C del compuesto 19 en CDCl_3 .



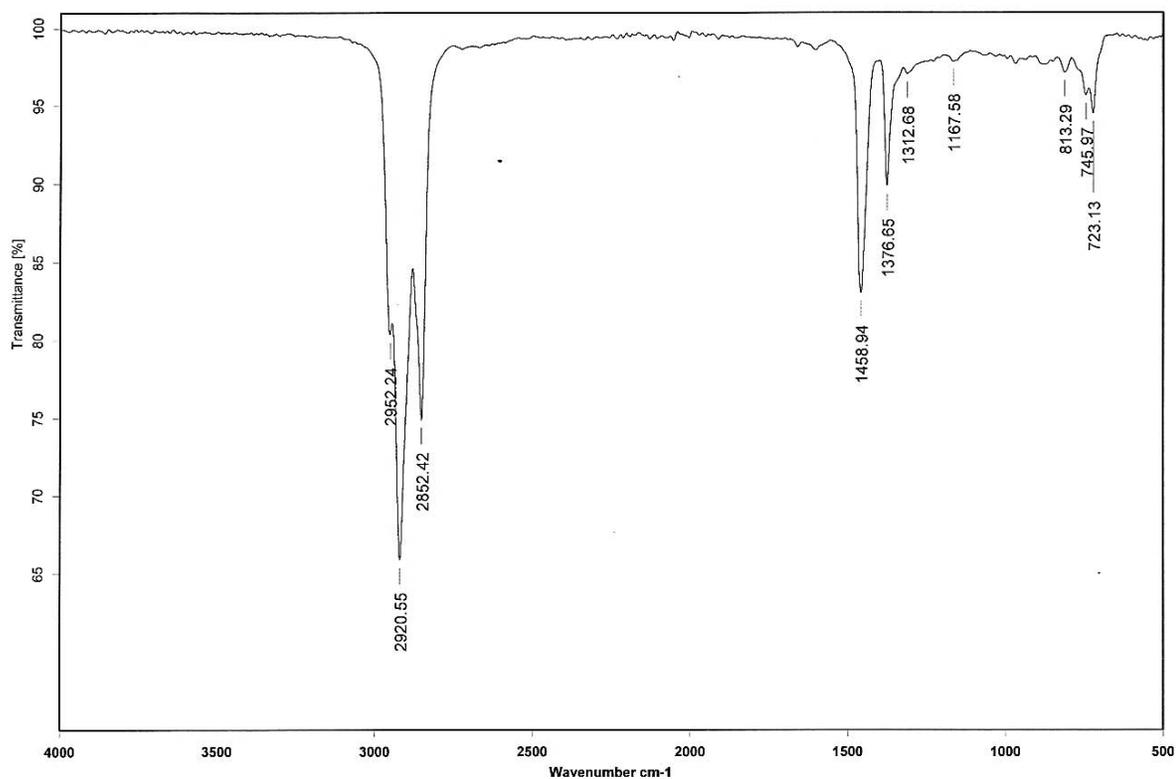
13.3.15 Síntesis del compuesto 20.



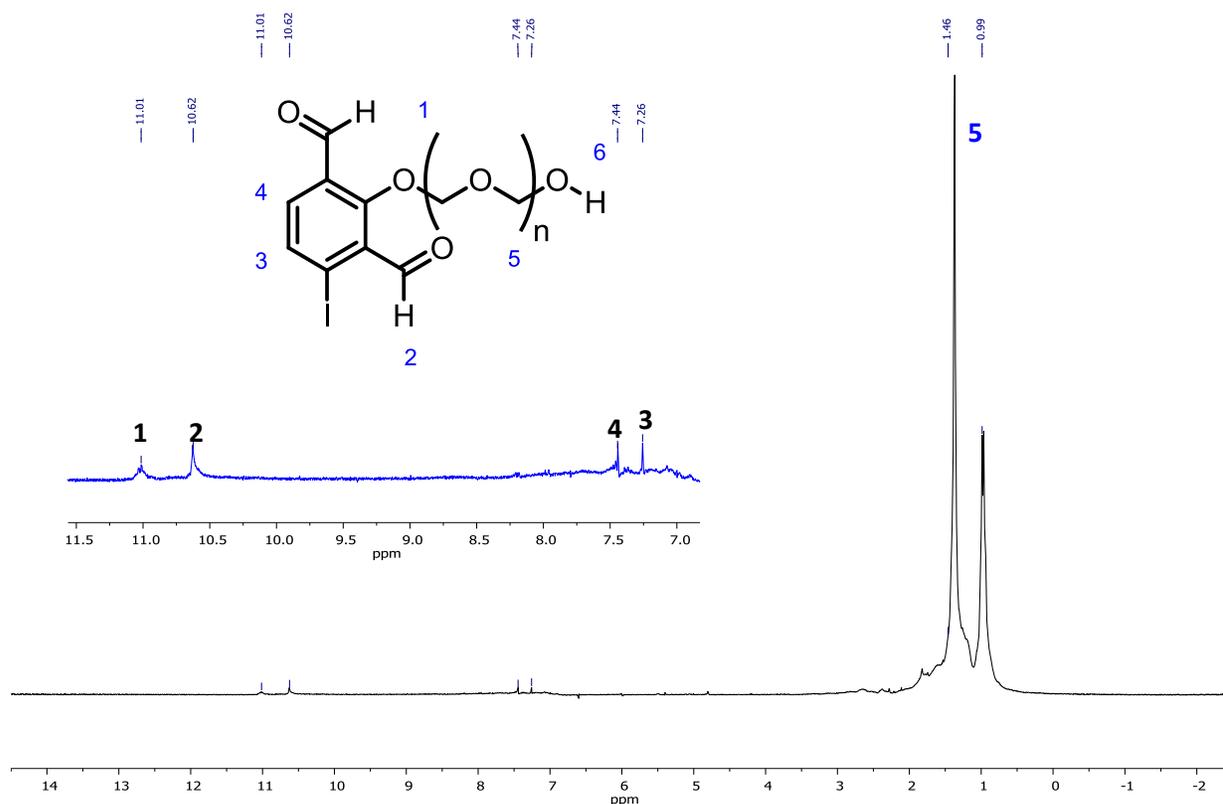
Metodología 4. Líquido transparente. (12 mg, 7.64 %).

IR ν_{\max} : 2920, 2852, 1458, 1376, 723 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 11.01 (1H, s, H-1), δ 10.62 (1H, s, H-2), δ 7.44 (1H, s, H-4), δ 7.26 (1H, s, H-3), δ 1.46-0.99 (nH, d, H-5). ^{13}C NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 176.7 (C-1), δ 167.94 (C-2), δ 120.79 (C-7), δ 108.53 (C-8), δ 41.22-14.25 (C-9n). EM (DART) calculado para (n=3) $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_7+\text{H}]^+$: 396.9779, encontrado 399.0000.

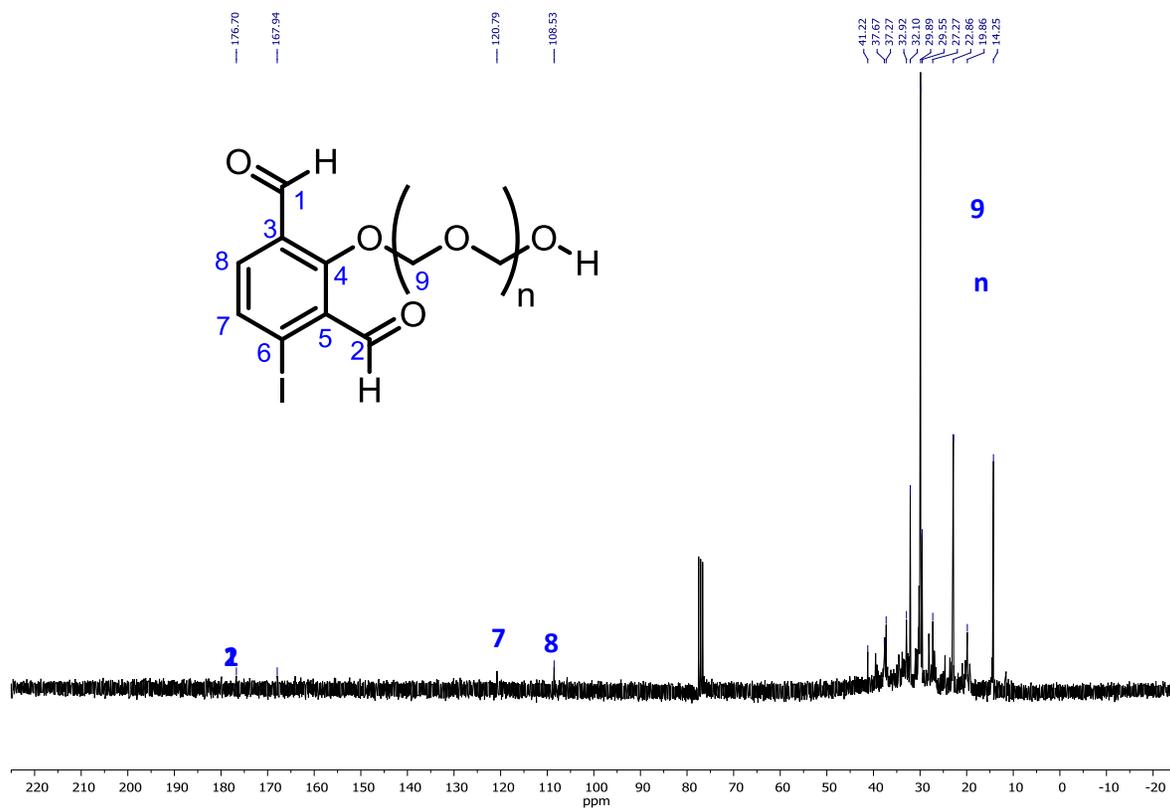
Espectro de IR del compuesto 20.



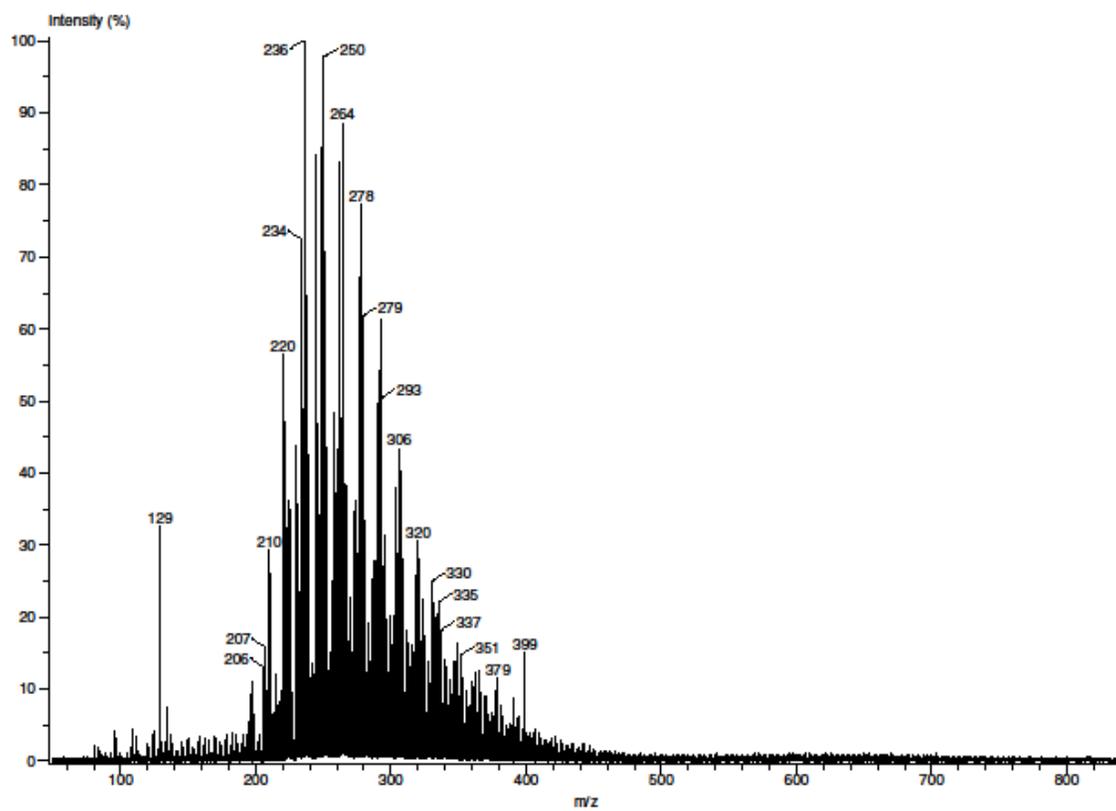
Espectro de ^1H del compuesto 20 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



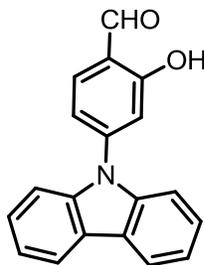
Espectro de ^{13}C del compuesto 20 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de EM del compuesto 20.



13.3.16 Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)-2-hidroxibenzaldehído (compuesto 21).

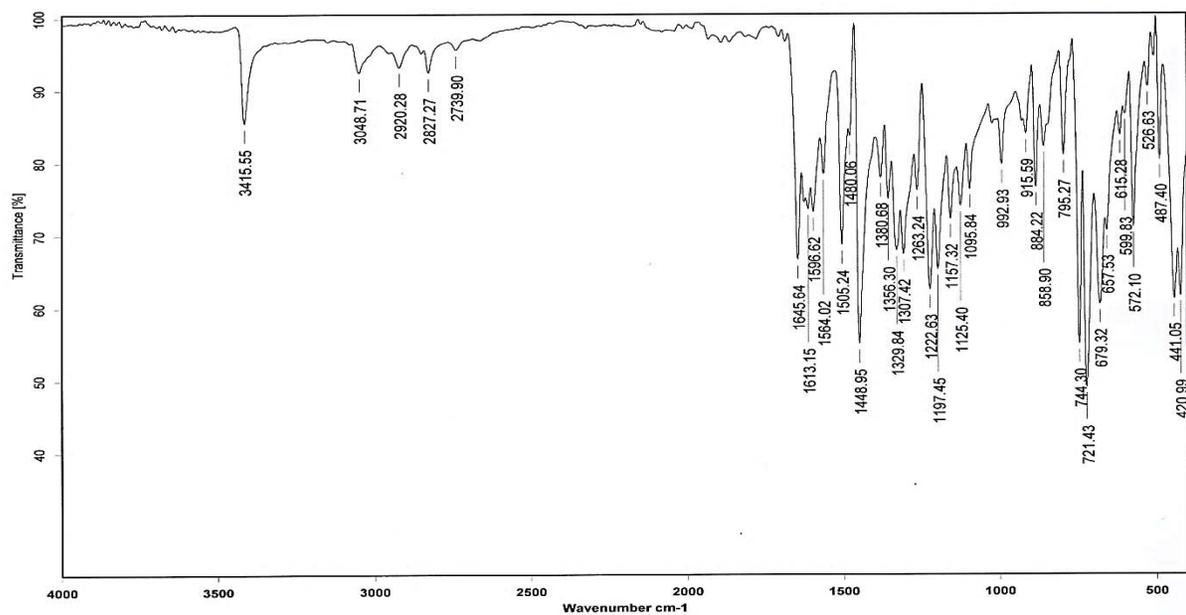


Metodología 5. Solido beige. (180 mg, 26.47 %) punto de fusión: 132-133 °C (lit.: No reportado).

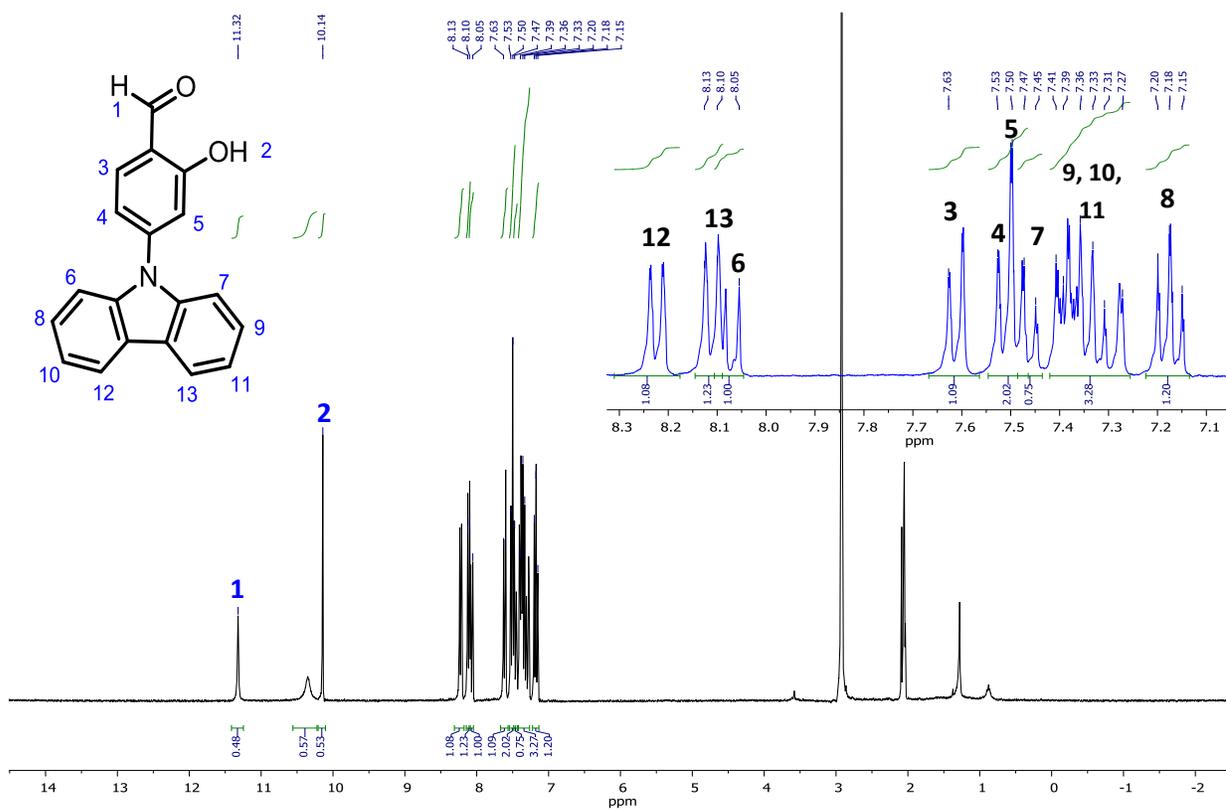
IR ν_{max} : 3415, 3048, 2920, 2827, 1645, 1613, 1564, 1505, 1448, 1329, 1307, 1222, 1197, 1157, 1125, 1095, 721, 657, 572, 441, 420 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 11.32 (1H, s, H-1), δ 10.14 (1H, s, H-2), δ 8.23-8.2 (1H, d, H-12), δ 8.13-8.1 (1H, d, H-13), δ 8.09-8.05 (1H, d, H-6), δ 7.63-7.6 (1H, d, H-3), δ 7.53-7.45 (3H, m, H-4, H-5, H-7), δ 7.41-7.21 (3H, m, H-9, H-10, H-11), δ 7.2-7.15 (1H, t, H-8). ^{13}C NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 196.11 (C-1), δ 162.85 (C-4), δ 145.16 (C-7), δ 140.2 (C-8), δ 139.93 (C-9), δ 135.51 (C-3), δ 126.5 (C-6), δ 125.6 (C-5), δ 124.08 (C-18), δ 123.16 (C-19), δ 121.01 (C-13), δ 120.51 (C-12), δ 120.06 (C-15), δ 119.88 (C-2), δ 118.83

(C-14), δ 117.81 (C-17), δ 114.21 (C-16), δ 110.9 (C-10), δ 110.24 (C-11). EM (DART) calculado para $[C_{19}H_{13}NO_2+H]^+$: 288.1025, encontrado 288.0000.

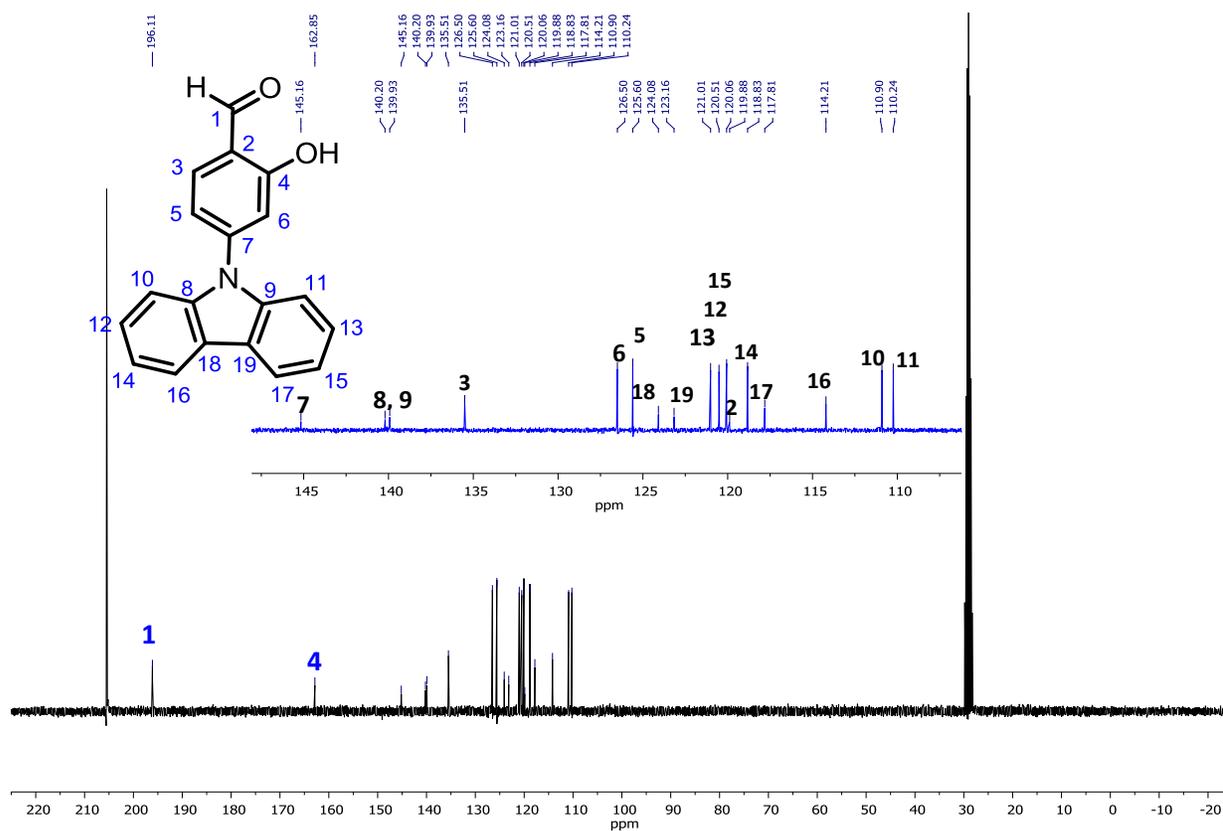
Espectro de IR del compuesto 21.



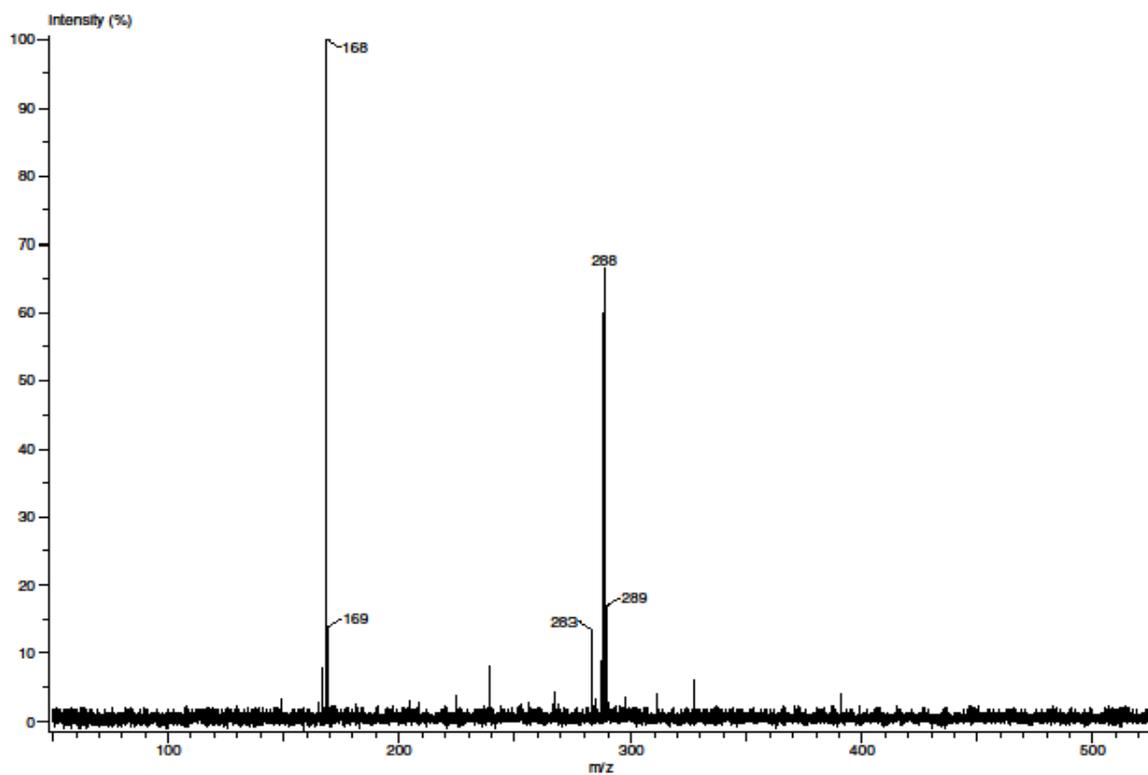
Espectro de 1H del compuesto 21 en $CDCl_3$.



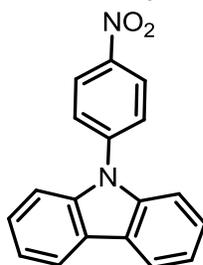
Espectro de ^{13}C del compuesto 21 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 21.

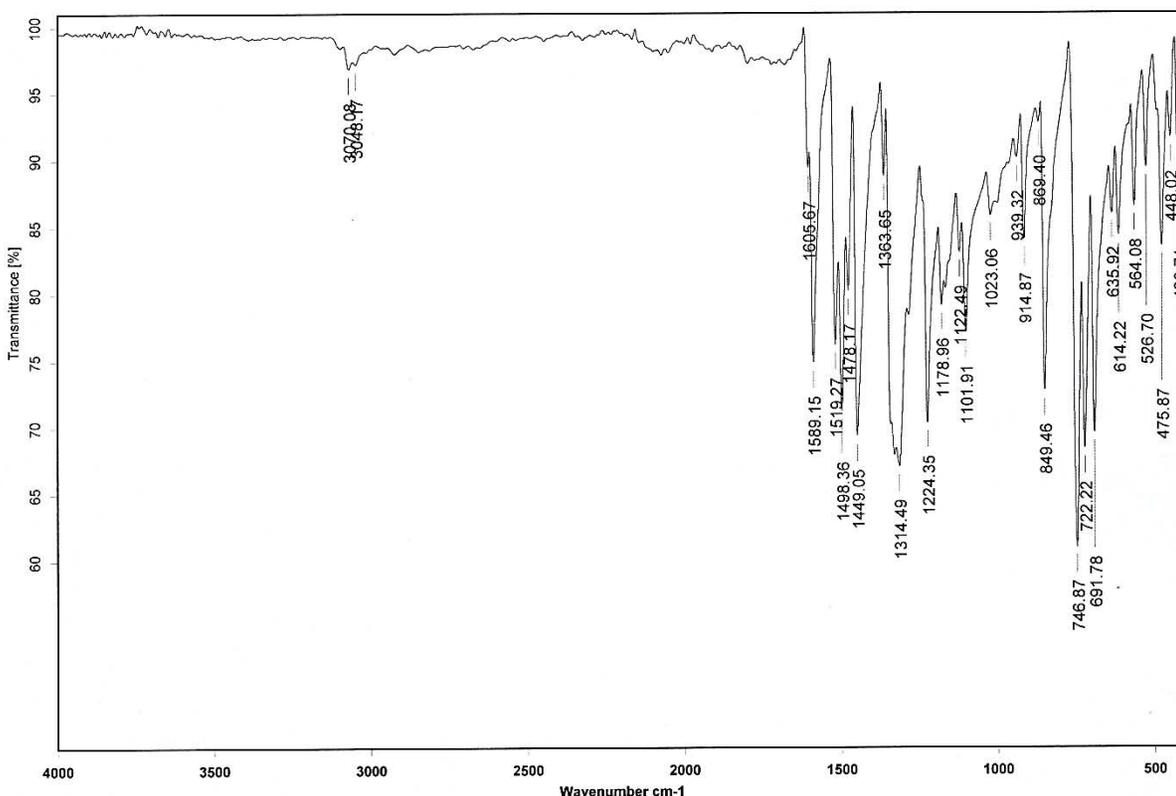


13.3.17 Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)nitrobenzono (compuesto 22).

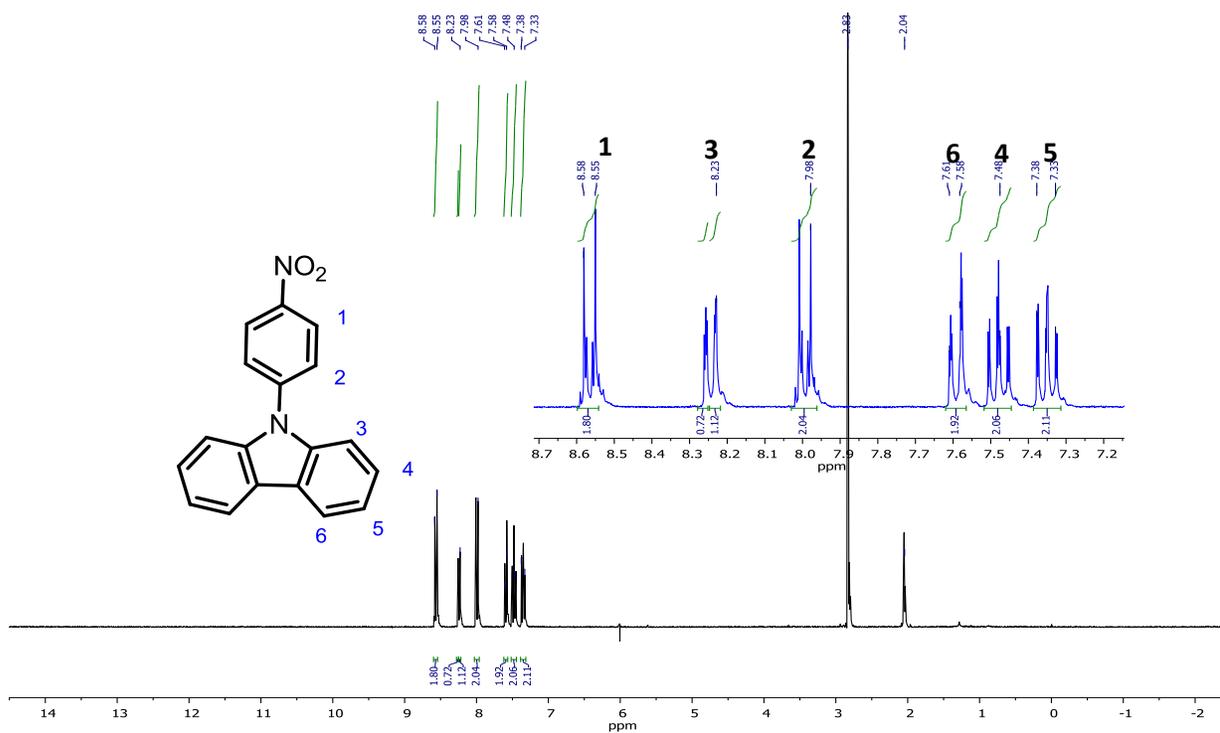


Metodología 6. Sólido café marrón. (530 mg, 88.3 %) punto de fusión: 214-215 °C. IR ν_{max} : 1589, 1519, 1498, 1478, 1449, 1314, 1224, 1178, 1101, 939, 849, 746, 722, 691, 564, 526, 475, 420 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 8.58-8.55 (2H, d, H-1), δ 8.23 (2H, s, H-3), δ 8.03-7.98 (2H, d, H-2), δ 7.61-7.58 (2H, d, H-6), δ 7.52-7.45 (2H, t, H-4), δ 7.38-7.3 (2H, t, H-5). ^{13}C NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 140.03 (C-1), δ 136.26 (C-4), δ 133.96 (C-5), δ 127.24 (C-2), δ 126.58 (C-7), δ 125.6 (C-8), δ 124.4 (C-10), δ 121.16 (C-9), δ 120.58 (C-3), δ 109.92 (C-6). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$: 289.0900, encontrado 289.0000.

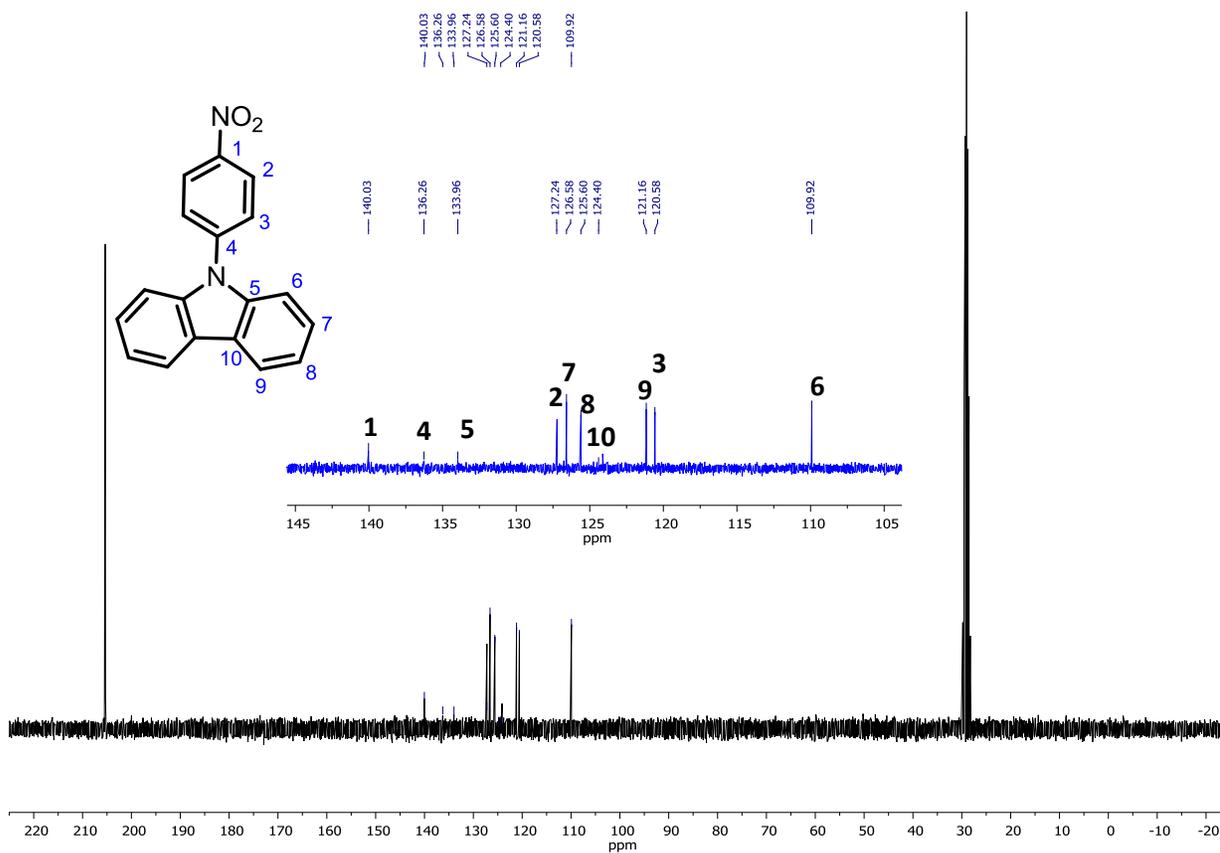
Espectro de IR del compuesto 22.



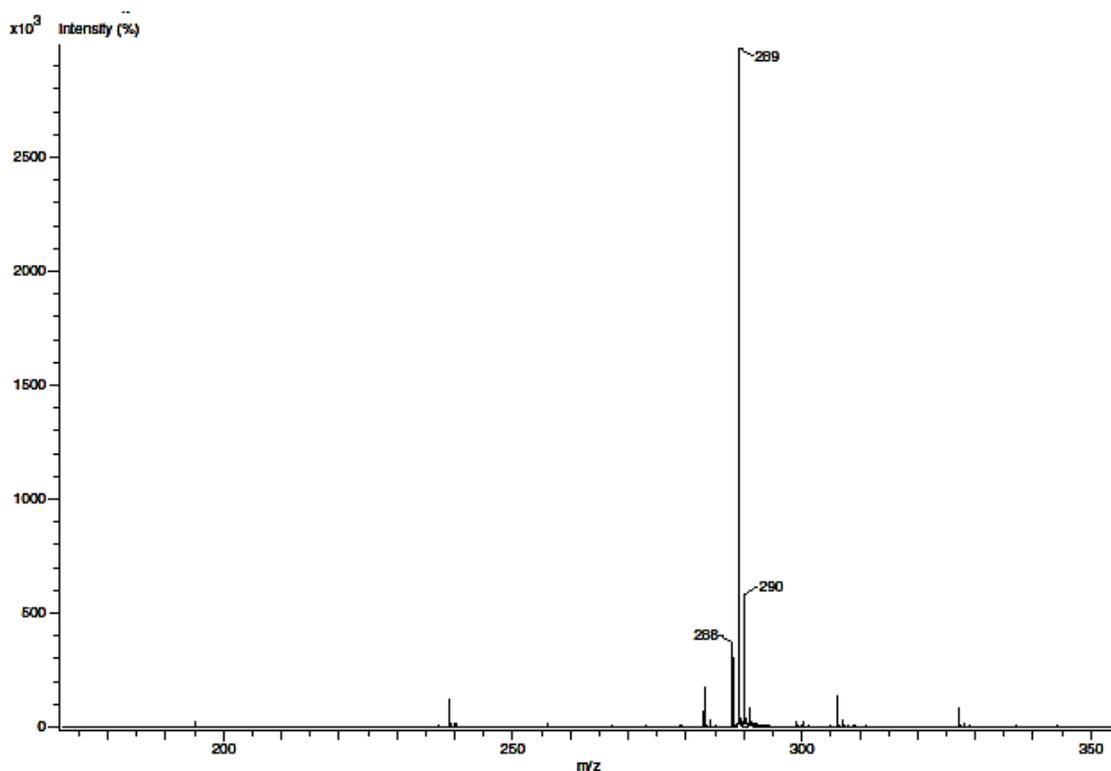
Espectro de ^1H del compuesto 22 en CDCl_3 .



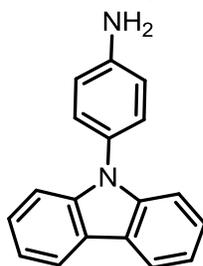
Espectro de ^{13}C del compuesto 22 en CDCl_3 .



Espectro de EM del compuesto 22.



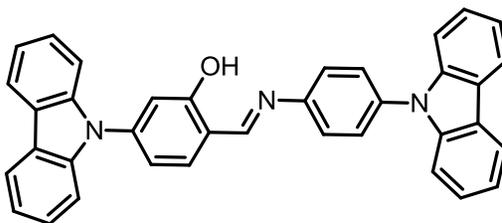
13.3.18 Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)anilina (compuesto 23).



Metodología 7. Líquido blanco (230 mg, 87.45%).

No fue posible caracterizarlo por IR, RMN y EM porque es un compuesto fotosensible el líquido cambia rápidamente de blanco a un color café, por lo que se decidió hacerlo reaccionar inmediatamente con el 4-(9H-carbazol-9-il)-2-hidroxibenzaldehído.

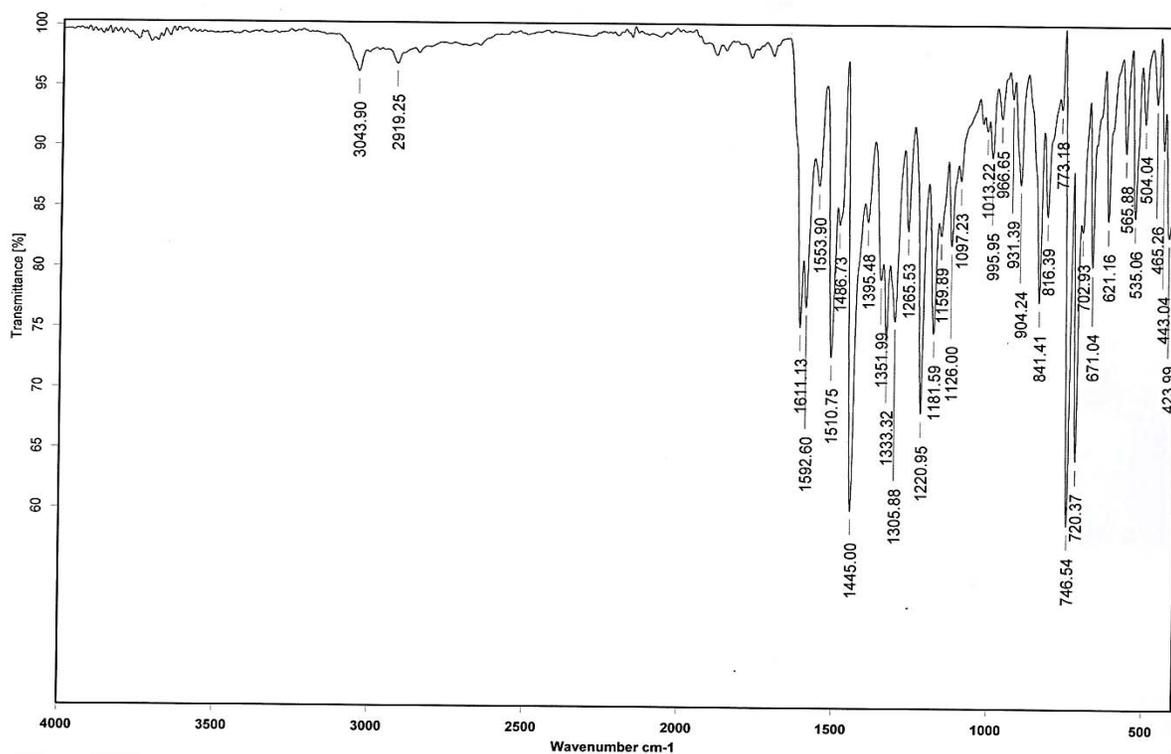
13.3.19 Síntesis del anil 10: (E)-2-(((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)imino)metil)-5-(9-H-carbazol-9-il)fenol (compuesto 24).



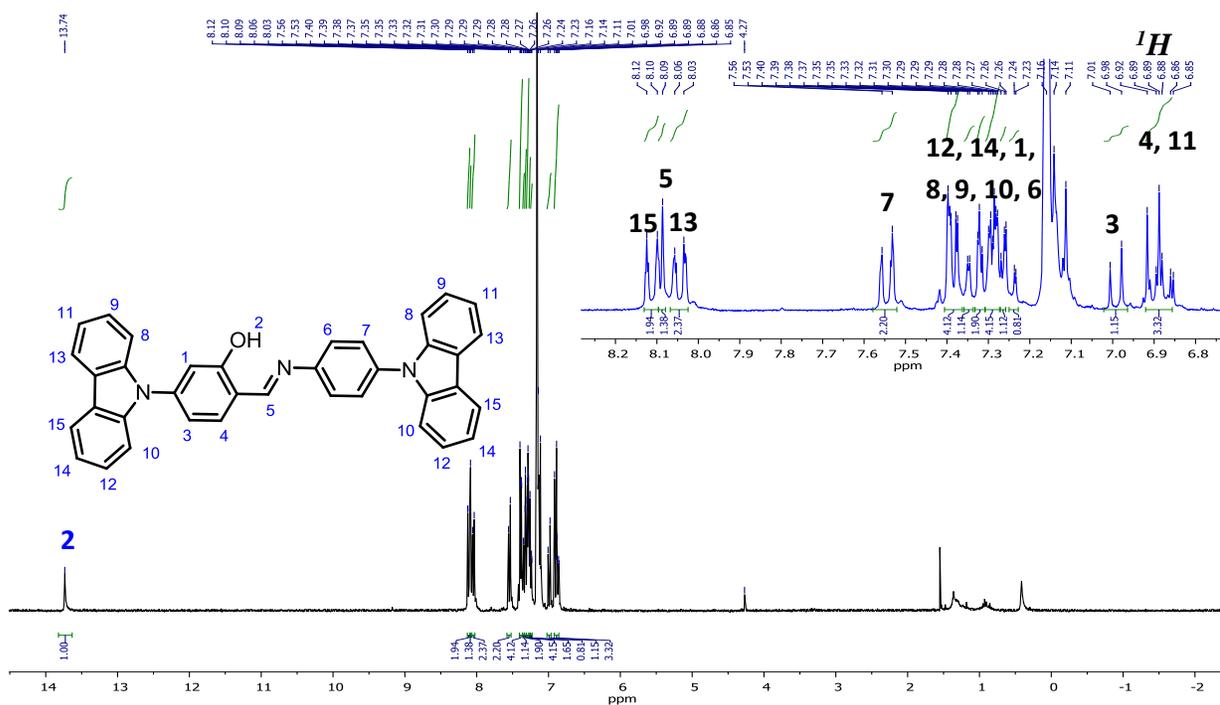
Metodología 8. Sólido amarillo-anaranjado (113 mg, 68.8 %) punto de fusión: >240 °C (lit.: no reportado).

IR ν_{\max} : 1611, 1592, 1510, 1445, 1333, 1305, 1265, 1220, 1118, 1126, 904, 811, 816, 746, 720, 671, 621, 565, 535, 504, 423 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ 13.74 (1H, s, H-2), δ 8.12-8.10 (2H, d, H-15), δ 8.09 (1H, s, H-5), δ 8.06-8.03 (2H, d, H-13), δ 7.56-7.53 (2H, d, H-7), δ 7.4-7.23 (13H, m, H-1, H-6, H-8, H-9, H-10, H-12, H-14), δ 7.01-6.98 (1H, d, H-3), δ 6.92-6.85 (3H, m, H-4, H-11). ^{13}C NMR (300 MHz, C_6D_6) δ 163.38 (C-7), δ 162.3 (C-4), δ 155.69 (C-8), δ 147.39 (C-1), δ 146.77 (C-11), δ 143.74 (C-6), δ 141.45 (C-12), δ 140.76 (C-13), δ 133.83 (C-22, C-23), δ 126.57 (C-20, C-21), δ 124.55 (C-9), δ 124.17 (C-10), δ 122.86 (C-18), δ 121 (C-19), δ 118.19 (C-3), δ 117.32 (C-14), δ 115.46 (C-15), δ 110.56 (C-5), δ 110.04 (C-4). EM (DART) calculado para $[\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}+\text{H}]^+$: 528.2076, encontrado 528.0000.

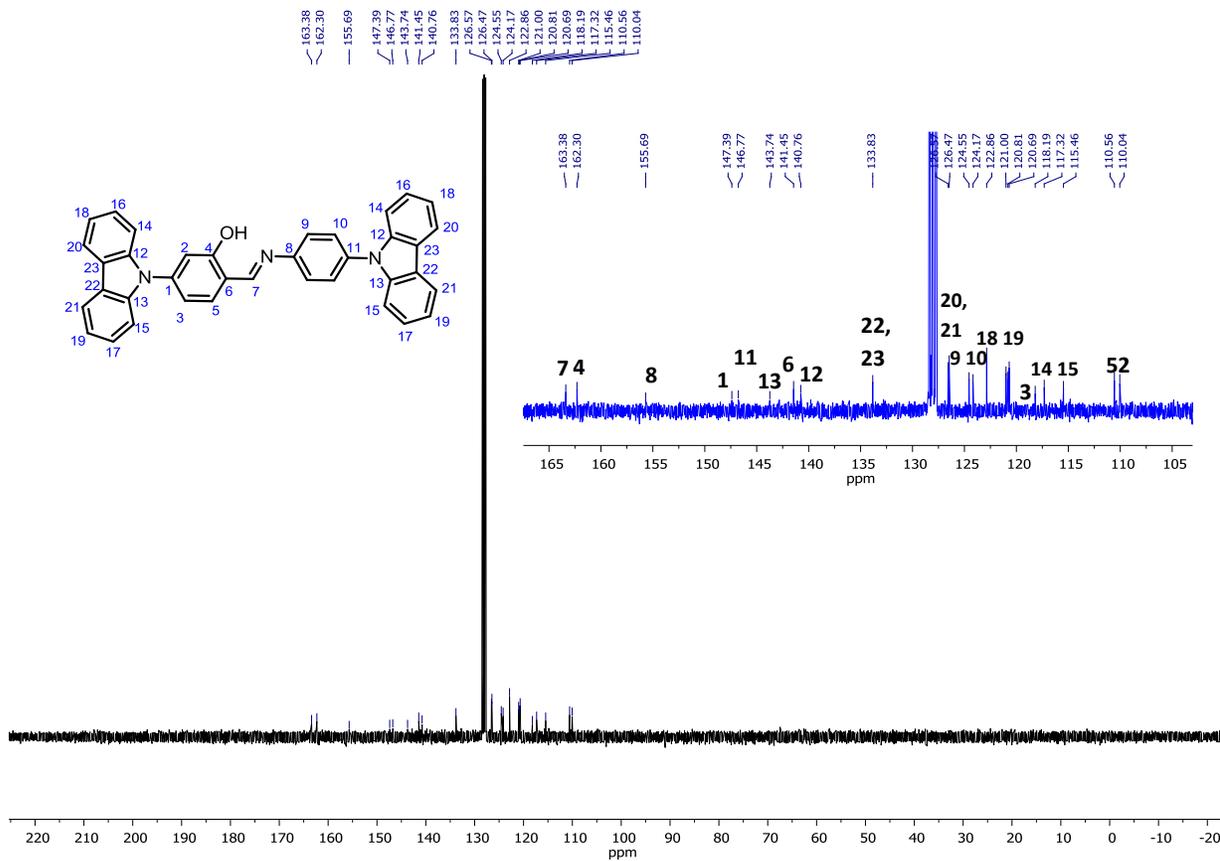
Espectro de IR del compuesto 24.



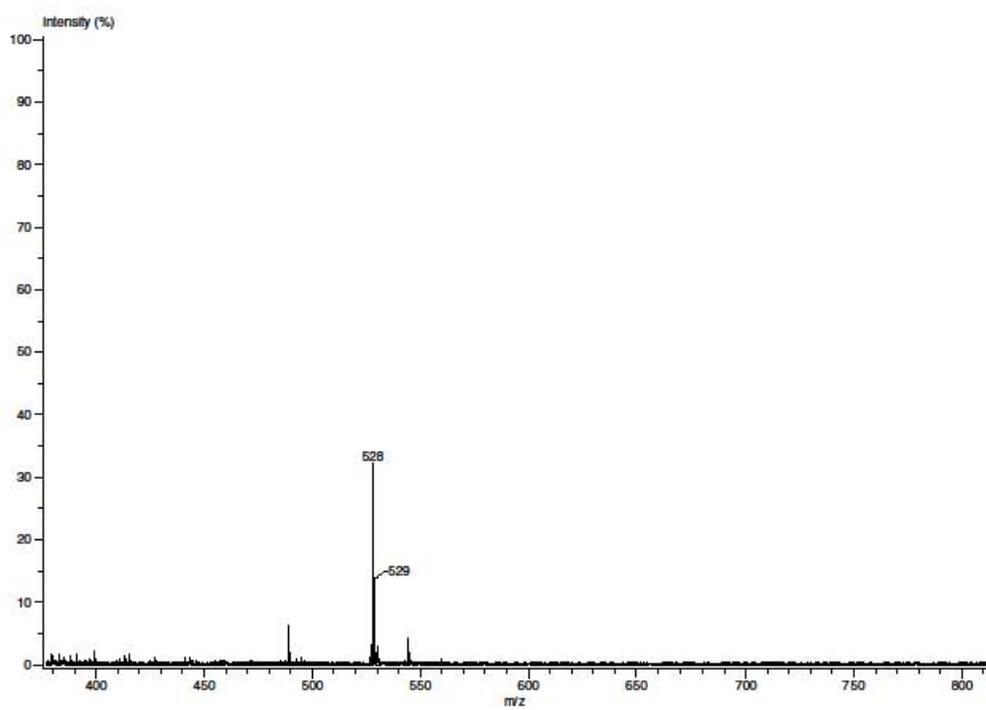
Espectro de ^1H del compuesto 24 en C_6D_6 .



Espectro de ^{13}C del compuesto 24 en C_6D_6 .



Espectro de EM del compuesto 24.



14. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cleiton M. da Silva, Daniel L da Silva, Luiza V, Modolo, Rosemeire B. Alves, Maria A. de Resende, Cleide Martins, Angelo de Fátima. "Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities". *Journal of Advanced Research*, 2011, **2**, 1-8.
2. L. G. Wade. Jr. "Química Orgánica. Pearson Education", 5ta Edición, 2004.
3. Tadeusz M. Krygowski, Beata Stępien, Romana Anulewicz- Ostrowska and Teresa Dziembowska. "π-Electron Delocalisation in the Spacer of the O-H...N Bridge in SchiffBases. Crystal and Molecular Structure of 3,5-dimethoxy-2 [(phenylimino)methyl]phenol and 4-methoxy-2-[(phenylimino) methyl] phenol". *Tetrahedron*, 1999, **55**, 5457-5464.
4. Eugene Hadjoudis and Irene M. Mavridis. "Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects". *The Royal Society of Chemistry* 2004, **33**, 579-588.
5. M. S. M. Rawat, Sudaggar Mal and Pramod Singh. "Photochromism in Anils". *Open Chemistry Journal* 2015, **2**, 7-19.
6. Anant Prakash, Deviani Adhikari, "Application of Schiff bases and their metal complexes". *Journal of ChemTech Research*, 2011, **3**, 1891-1896.
7. William D. Callister, Jr. "Materials Science Engineering". 3ra Ed., 2007.
8. Joseph R. Lakowicz. "Principles of Fluorescence Spectroscopy". *Springer*, 3ra Ed., 2006.
9. William F. Smith. "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales". McGraw-Hill/Interamericana, 3ra Ed., 1998.
10. Thomas Jüstel, Hans Nikol & Cees Ronda. "New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays". *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, **37**, 3084-3103.
11. Denis Frath, Sebastien Azizi, Gilles Ulrich, Pascal Retsailleau & Raymond Ziessel. "Facile synthesis of highly Fluorescent Boranyl complexes". *Organic Letters*, 2011, **13**, 3414-3417.
12. Ju Mei, Yuning Hong, Jacky W. Y. Lam, Anjun Qin, Youhong Tang, and Ben Zhong Tang & Ben Zhong Tang. "Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the parts". *Advanced Materials*, 2014, **26**, 5429-5479.

13. Denis Frath, Sébastien Azizi, Gilles Ulrich, Pascal Retailleau & Raymond Ziessel. "Facile Synthesis of Highly Fluorescent Boranil Complexes". *Organic Letters*, 2011, **13**, 3414-3417.
14. Wen-Li Jia, Datong Song & Suning Wang. "Blue Luminescent Three-Coordinate Organoboron Compounds with a 2,2'-Dipyridylamino Functional Group". *The Journal of Organic Chemistry*, 2003, **68**, 701-705.
15. D. Suresh and Pedro T. Gomes. "Advances in Luminescent Tetracoordinate Organoboron Compounds. Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis": The Silver/Gold Jubilee International Conference on Organometallic Chemistry Celebratory Book. 2013, 485-491.
16. Ying-Li Rao and Suning Wang. "Four-Coordinate Organoboron Compounds with a π -Conjugated Chelate Ligand for Optoelectronic Applications". *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**, 12263-12274.
17. Cristina C. Jiménez, Norberto Farfán, Margarita Romero, Mario Rodríguez, Laura Aparicio- Ixta, Gabriel Ramos- Ortiz, Jose Luis Maldonado, Rosa Santillan, Nancy E. Magaña & Ma. Eugenia Ochoa. "Synthesis and chemical-optical characterization of novel two-photon fluorescent borinates derived from Schiff bases". *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014, **755**, 33-40.
18. Victor Barba, Edmundo Gallegos, Rosa Santillan & Norberto Farfán. "New Boron macrocycles base on self-assembly of Schiff bases". *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, **622**, 259-264.
19. Arijit Mukherjee, Srinu Tothadi & Gautam R. Desiraju. "Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different". *Accounts of Chemical research*, 2014, **47**, 2514-2524.
20. Marc Fourmigué. "Halogen bonding: Recent advances". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2009, **13**, 36-45.
21. George Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*. John Wiley & Sons, LTD, 3ra Ed., 2004.
22. Ira O. Staehle, Braulio Rodríguez-Molina, Saeed I. Khan, & Miguel A. García-Garibay. "Engineered Photochromism in Crystalline Salicylidene Anilines by Facilitating Rotation to Reach the Colored trans-keto Form". *Cristal Growth & Design*, ACS, 2014, **14**, 3667-3673.