



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE BORO Y ESTAÑO CON  
PROPIEDADES DE ÓPTICA NO LINEAL**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

**M. en C. CRISTINA DEL CARMEN JIMÉNEZ CURIEL**

TUTOR: DR. JOSÉ NORBERTO FARFÁN GARCÍA  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

COMITÉ TUTOR:  
DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO, ICN  
DRA. TERESA MANCILLA PERCINO, CINVESTAV

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## Agradecimientos.

Gracias a **Dios** por permitirme llegar hasta aquí.

Gracias a mis padres: A mi madre **Margarita Curiel** por haberme dado la vida y por educarme con valores, por haber sido una gran mujer y por enseñarme a ser perseverante. A mi padre **Francisco Jiménez** por haber sido un hombre trabajador que a través de su esfuerzo se convirtió en un hombre exitoso.

A mis hermanos: Gracias a mi hermana **Abril Jiménez** que ha estado conmigo toda una vida. Gracias por ser una gran hermana. A **Paul Jiménez** y **Carlos Jiménez** porque los cuatro formamos una familia fuera de lo común.

Gracias **Elba Xochitiotzi** por enseñarme que trabajando duro se alcanzan metas impensables y por ser ya parte de la familia.

Gracias a mis ahijados **Lupita Jiménez, Francisco Jiménez** y **José Jiménez** por ser nuestra fuerza motriz para seguir adelante.

Gracias al **Doctor Norberto Farfán** por haberme brindado primero una gran amistad y después asesorarme en este proyecto que para ambos ha sido un triunfo. Por haber creído en mí en ocasiones que ni yo creí. Todo un orgullo y una responsabilidad ser parte de su equipo de Investigación.

Gracias a la **Doctora Rosa Santillán** por escucharme y apoyarme siempre sin importar la distancia. Gracias por sus valiosos consejos, por todos esos momentos compartidos y por ser un ejemplo de tenacidad y fortaleza.

Gracias al **M. en C. José Manuel Méndez**, por transmitirnos su gusto por la Química Orgánica y por la confianza que me ha brindado durante todos estos años.

Gracias al **Doctor Héctor García Ortega** por su apoyo y por su franqueza.

Gracias a la **M. en C. Margarita Romero** por todas esas horas de café compartidas y por hacernos ver que no hay reacciones imposibles.

Gracias al **M. en C. Blas Flores Pérez** por recordarnos siempre que los ritos son necesarios y mostrarnos que la felicidad es una decisión personal.

Gracias a mis amigos de los laboratorios **201, 202F, 225** y, del **CINVESTAV**. Tengan siempre presente que la unión hace la fuerza.

Gracias a mis amigos **Rafael Arcos, Alejandro Enríquez, Oscar González, Mauricio Maldonado** y **Martha Menes Arzate** por estar conmigo en las buenas y en las malas.

El presente trabajo se desarrolló en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Doctor José Norberto Farfán García con el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**), número de becario/registro: **167206** y además beca mixta para movilidad en el extranjero.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (proyecto **PAPIIT IN-214513**), a la Facultad de Química y al Posgrado en Ciencias Químicas por haberme proporcionado la infraestructura para mi formación y mis estudios de Maestría y Doctorado.

Agradezco al LIA (Laboratorio Internacional Asociado) Franco-Mexicano LCMCM de Química Molecular en Materiales y Catálisis por el apoyo económico recibido para mi investigación de Doctorado.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México al Programa de Apoyo a la Investigación y Posgrado (**PAIP**) de la Facultad de Química de la UNAM el apoyo brindado.

Agradezco al proyecto ECOS NORD M11P01 **Matériaux moléculaires pour l'optique non linéaire aux propriétés commutables** el apoyo económico proporcionado.

Agradezco **Dr. Gabriel Ramos** y a la **Dra. Laura Aparicio** del **Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.** por la determinación de las propiedades de ONL.

Agradezco a todos los integrantes de la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas sus aportaciones en mi formación académica. A la **Dra. Adela Rodríguez** por las facilidades brindadas para la culminación de mis estudios de posgrado. En especial a la **Q.F.B. Josefina Tenopala** por su apoyo incondicional durante todos mis estudios de Posgrado en Ciencias Químicas.

Agradezco al **Dr. Pascal Lacroix** por haberse aventurado a recibirme en una estancia de investigación y tener la paciencia de explicarme lo que sé de Química Computacional.

Agradezco a la **Dra. Isabelle Malfant** el que me haya recibido en el Equipo R y me haya abierto las puertas de su casa.

Agradezco a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (**USAI**).

A los integrantes de mi comité tutor: **Dra. María del Pilar Carreón Castro** y **Dra. Teresa Mancilla Percino** por sus sugerencias y el apoyo constante a lo largo de todo el trabajo de Doctorado.

Al **Dr. Luis Demetrio Miranda** y **Dr. José Mario Ordóñez** miembros del Jurado de mi **CTA**.

A los jurados integrantes de mi Examen de Grado. **Dra. Martha Sosa Torres**, **Dra. Silvia Castillo Blum**, **Dra. María del Pilar Carreón Castro**, **Dr. Víctor Barba López** y al **Dr. René Miranda Ruvalcaba** por la revisión del manuscrito y las aportaciones hechas al mismo.

### **PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS.**

1. 45° Congreso Mexicano de Química, Riviera Maya, Quintana Roo, 2010.

### **ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN.**

1. **Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS.** Toulouse, Francia. Asesor: Directeur de Recherche CNRS: Pascal Lacroix. Equipe R. Molécules et Composites pour l'Optique. Noviembre 2012 – Mayo 2013.

### **PUBLICACIONES INTERNACIONALES.**

1. Cristina C. Jiménez, Norberto Farfán, Margarita Romero-Avila, Mario Rodríguez, Laura Aparicio-Ixta, Gabriel Ramos-Ortiz, José Luis Maldonado, Rosa Santillan, Nancy E. Magaña-Vergara, Ma. Eugenia Ochoa. "Synthesis and chemical-optical characterization of novel two-photon fluorescent borinates derivated from Schiff bases". *J. Organomet. Chem.* **2014**, 755, 33 – 40.
2. Cristina Jiménez, Norberto Farfán, Margarita Romero-Avila, Rosa Santillan, Isabelle Malfant, Pascal G. Lacroix. "Light induced nonlinear optical switch in boronated chromophores: A theoretical search towards high contrast switches in the azobenzene series". *J. Organomet. Chem.* **2015**, 799 – 800, 215 – 222.

## ÍNDICE

<b>1. Resumen</b>	1
Abstract	2
<b>2. Introducción</b>	3
<b>Capítulo I</b>	4
I. Antecedentes	4
I.I Aspectos generales de la óptica no lineal	4
I.I.I. Absorción de dos fotones	8
I.I.II. Estudio de fenómenos ópticos no lineales	9
I.I.III. Requerimientos para actividad óptica no lineal	9
I.I.IV. Bases de Schiff	11
I.I.V. Síntesis de bases de Schiff	11
I.I.VI. Bases de Schiff tipo salen-salofen	12
I.I.VII. Diferentes rutas de complejación	19
I.II. Química del boro y propiedades de óptica no lineal	21
I.III. Azocompuestos tetracoordinados de boro obtenidos a partir de azonaftilcompuestos	25
I.IV. Azonaftoles tetracoordinados de boro derivados del catecolborano	27
I.V. Interruptores moleculares	28
I.VI. Sustitución del boro por el estaño	32
<b>Objetivos</b>	35
<b>Capítulo II</b> Síntesis de derivados tetracoordinados de boro tipo salicilidenimina	36
Objetivo 1	36

<b>Resultados y discusión</b>	36
Caracterización óptica	41
Caracterización óptica no lineal	43
Propiedades de absorción de dos fotones de los borinatos	44
<b>Capítulo III</b> Azocompuestos tetracoordinados de boro	46
Estudio de un modelo de interruptor	46
Objetivo 2	46
Cálculos teóricos	48
Origen de las propiedades de óptica no lineal del compuesto	
3.1.	57
Factibilidad sintética de los naftilazocompuestos derivados de catecolborano	60
Estructura cristalina de rayos X de (E)-3.7a	62
<b>Capítulo IV</b> Síntesis de compuestos de estaño	65
Objetivo 3	65
Ruta de síntesis	65
<b>Perspectivas</b>	69
<b>Conclusiones</b>	70
<b>Capítulo V</b> Desarrollo experimental	73
Medidas ONL	74
Determinación de los rendimientos cuánticos	74
Determinación de las secciones transversales de absorción de dos fotones ( $\sigma_{2PA}$ )	74
Caracterización	75
<b>Anexo I</b> Publicaciones	84

## Lista de abreviaturas.

Å	Angstrom	IR	Infrarrojo
AcOH	Ácido acético glacial	$J$	Constante de acoplamiento (en Hz)
AcOEt	Acetato de etilo	M	Molar
AE	Análisis elemental	mL	Mililitro
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butil litio	mmol	Milimol
<i>t</i> -BuOH	<i>t</i> -Butanol	Me	Metilo
CCF	Cromatografía en capa fina	ONL	Óptica no lineal
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado	2PA	Absorción de dos fotones
DCM	Diclorometano	<i>p</i> NA	<i>p</i> -nitroanilina
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida	ppm	Partes por millón
DMSO	Dimetilsulfóxido	<i>i</i> -Pr	Isopropilo
EM-IE	Espectrometría de masas Impacto Electrónico	<i>Py</i>	Piridina
EM	Espectrometría de masas	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
EMAR	Espectrometría de Masas de Alta Resolución	$\sigma_{2PA}$	Secciones transversales de absorción de dos fotones
Et	Etilo	TFA	Ácido trifluoro acético
FAB	<i>Fast atom bombardement</i>	THF	Tetrahidrofurano
FTIR	<i>Fourier transform Infrared</i>	TMS	Tetrametilsilano
Hz	Hertzios	$\delta$	Desplazamiento químico



## **Síntesis de compuestos de boro y estaño con propiedades de óptica no lineal.**

### **Resumen.**

Ante la necesidad tecnológica de contar con materiales que permitan una conexión óptica alta y rápida, el desarrollo de nuevos compuestos con mejores propiedades de generación de un segundo o tercer armónico, y en busca de nuevos materiales orgánicos, surgió el interés de investigar compuestos tetracoordinados de boro, tanto derivados de bases de Schiff como derivados de azocompuestos. En el caso de las bases de Schiff la introducción del átomo de boro les proporciona estabilidad y evita su hidrólisis. En el caso de los compuestos tipo azo, derivados del 2-hidroxinaftol, además de evaluar su respuesta de óptica no lineal, se estudia su isomerización así como, la posibilidad de que fueran empleados como interruptores moleculares. Se optó por trabajar con moléculas pequeñas derivadas de azocompuestos, ya que podrían ser empleados en optoelectrónica, debido a que los azocompuestos presentan una larga y rápida respuesta óptica no lineal y potenciales aplicaciones en la comunicación óptica, en el procesamiento de datos.

De igual manera se describe la síntesis de bases de Schiff tipo salofen coordinadas con estaño. En general, las bases de Schiff tipo salofen cuentan con múltiples usos como lo son: la catálisis, la fragmentación del ADN, en materiales ópticos, y recientemente en diodos orgánicos que emiten luz. Se ha estudiado el efecto de los sustituyentes en la actividad biológica de complejos de zinc. Se ha observado que la modificación de los centros metálicos de las bases de Schiff tipo salofen, permite variar sus propiedades ópticas. De los complejos de aluminio tipo salofen, se ha estudiado la modulación de las propiedades luminiscentes. De los complejos de níquel, se ha observado que presentan buenas propiedades de ONL pero su aplicación se ve limitada debido a su baja solubilidad. Los derivados de cobre se han utilizado como detectores de pH, y como colorantes en sistemas biológicos.

En el grupo se han sintetizado compuestos derivados de estaño de los cuales pueden modularse sus propiedades ópticas no lineales. Recientemente, se estudiaron las propiedades ópticas de derivados de órgano estaño obtenidos a partir bases de Schiff con grupos electrodonadores  $-OH$ ,  $-OMe$ , y se evaluaron sus propiedades ópticas no lineales de segundo orden, siendo éstas similares a las encontradas en derivados análogos de níquel.

En la presente tesis se llevó a cabo la síntesis de bases de Schiff tipo salofen de las cuales se espera mejorar las propiedades ópticas no lineales al favorecer la solubilidad de las mismas, con respecto a compuestos análogos de níquel descritos en la literatura.

## Abstract.

Given the technological need for materials that allow high and fast optical connection, the development of new compounds with improved properties generating a second or third harmonic, and searching for new organic materials, interest emerged in investigating both tetracoordinated boron compounds derived from Schiff bases and from azo compounds. In the case of Schiff bases, the boron atom introduction provide stability and avoid the hydrolysis and in the case of azo compounds, derived from 2-hydroxy naphthol, besides evaluating the nonlinear optical response, the isomerization is studied, as well as the possibility of being used as molecular switches. We chose to work with small molecules derived from azo compounds, since they could be used in optoelectronics, because the azo compounds have a long and fast nonlinear optical response and potential applications in optical communication and data processing.

Similarly the synthesis of coordinated salofen Schiff bases with tin is described. Generally, the salofen Schiff bases have multiple uses such as: catalysis, DNA fragmentation, optical materials, and recently in organic light emitting diodes. The effect of substituents on the biological activity of zinc complexes has been studied. The modification of the metal centers in salofen Schiff bases allowed the modulation of optical properties. In the salofen aluminium complexes the modulation of luminescent properties has been studied, while nickel complexes, have been shown to have good NLO properties, however its application is limited due to its poor solubility. Copper derivatives have been used as pH sensors and as dyes in biological systems.

In our group, tin derivatives that can modulate nonlinear optical properties have been synthesized. Recently, the optical properties of organotin derivatives with Schiff bases and electron donor groups such as -OH, -OMe were studied, and its second-order nonlinear optical properties evaluated, these being similar to those found in analogous nickel compounds.

Here is described the synthesis of salofen Schiff bases which are expected to improve the nonlinear optical properties by enhancing the solubility *versus* similar nickel compounds described in the literature.

## Introducción.

La versatilidad de la química del boro ha permitido que compuestos derivados de éste sean empleados en diferentes campos, en optoelectrónica, en la química de materiales, en la química supramolecular y en la química medicinal. A pesar de que los compuestos de coordinación N-B han sido estudiados desde hace mucho tiempo las propiedades ópticas de varios de ellos no han sido estudiadas. Los compuestos tetracoordinados de boro presentan varias ventajas como lo estabilidad, su fácil purificación y su baja toxicidad. De igual forma, presentan propiedades atractivas como altos coeficientes de absorción, longitudes de onda de emisión en el rojo y altos rendimientos cuánticos.<sup>1</sup>

Hohaus fue el primero en sintetizar compuestos tetracoordinados de boro.<sup>2,3 4</sup> El equipo francés de Ulrich, recientemente ha trabajado en la optimización de la fluorescencia de estos derivados, modificando la naturaleza de los sustituyentes en la posición 4 de las aminas primarias.<sup>5</sup>

El presente trabajo se llevó a cabo en la búsqueda de nuevos materiales que presentaran propiedades de óptica no lineal basados en compuestos tetracoordinados de boro derivados de bases de Schiff y de azo compuestos. Del mismo modo, la síntesis bases de Schiff tipo salen/salofen en particular derivadas de organoestaño, buscando que las propiedades ópticas no lineales fueran mejores que las que presentaron sus análogos de níquel descritos en la literatura, dada a la geometría de pirámide trigonal alrededor del átomo de estaño, donde los átomos de nitrógeno y oxígeno se encuentran en el mismo plano, lo cual repercute en una deslocalización efectiva de electrones.

En la literatura, existe una variedad de complejos organometálicos derivados de bases de Schiff tipo salen/salofen con propiedades ópticas diversas y con metales como Ni, Co, Cu.<sup>6, 7, 8, 9, 10, 11</sup>

---

<sup>1</sup> Frath, D.; Massue, J.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290 – 2310.

<sup>2</sup> Umland, F.; Hohaus, E.; Brodte, K. *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2427 – 2437.

<sup>3</sup> Hohaus, E. *Monatsh. Chem.* **1980**, *111*, 863 – 875.

<sup>4</sup> Hohaus, E. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1983**, *114*, 465 – 484.

<sup>5</sup> Frath, D.; Azizi, S.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3414 – 3417.

<sup>6</sup> Xie, D.; Jing, J.; Cai, Y-B.; Tang, J.; Chen, J-J.; Zhang, J-L. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2318 – 2327.

<sup>7</sup> Borisov, S-M.; Saf, R.; Fischer, R.; Klimant, I. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1206 – 1216.

<sup>8</sup> Kurahashi, T.; Fujii, H. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3908 – 3919.

<sup>9</sup> Bania, K-K.; Karunakar, G-V.; Goutham, K.; Deka, R-C. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8017 – 8029.

<sup>10</sup> Cheng, J.; Ma, X.; Zhang, Y.; Liu, J.; Zhou, X.; Xiang, H. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3210 – 3219.

<sup>11</sup> Cheng, J.; Wei, K.; Ma, X.; Zhou, X.; Xiang, H. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, *117*, 16552 – 16563.

## Capítulo I.

### I. Antecedentes.

#### I.1. Aspectos generales de la óptica no lineal.

En una onda electromagnética las oscilaciones del campo eléctrico y las del campo magnético son perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dirección propagación de la onda. En la óptica lineal, la onda electromagnética induce una separación de las cargas en el material, es decir; una polarización, (**ecuación 1.1**), la cual es directamente proporcional al campo eléctrico, por lo que:

$$P_L = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$$

**Ecuación 1.1** Polarización lineal.

Donde  $P_L$  es la polarización lineal,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $\chi^{(1)}$  es la constante de susceptibilidad lineal y  $E$  campo eléctrico aplicado.

La óptica no lineal estudia la interacción de campos electromagnéticos intensos con la materia, que provocan las propiedades ópticas y dan lugar a ondas electromagnéticas diferentes a las de entrada en fase, frecuencia, amplitud o polarización, como ocurre en los fenómenos ópticos no lineales cuando se presenta la interacción de las ondas electromagnéticas a través de un material.

Las primeras observaciones de un fenómeno óptico no lineal se llevaron a cabo en 1875, por John Kerr<sup>1,2</sup> quien demostró que el índice de refracción de algunos líquidos y sólidos amorfos cambia con la aplicación de un campo eléctrico intenso de corriente continua, conocido actualmente como efecto Kerr. En el efecto Kerr, el cambio de índice de refracción es proporcional al cuadrado del campo aplicado.

Posteriormente, en 1894, Friedrich Pockels<sup>3</sup> observó un efecto análogo en cristales, observó un cambio de índice de refracción de medios cristalinos, que no presentan centros de simetría, por la presencia de campos eléctricos de corriente continua intensos del cuarzo al aplicarle un campo eléctrico, efecto conocido como efecto Pockels. En el efecto Pockels, el índice de refracción de un medio se modifica en proporción a la fuerza del campo eléctrico aplicado.

Como se mencionó en un inicio, en un fenómeno óptico no lineal las propiedades características ondulatorias principales de la luz se ven modificadas, como consecuencia de la interacción con el material y la onda electromagnética. Este tipo de fenómenos cotidianamente son imperceptibles, pues requieren de una fuente de radiación intensa y no dispersa. En la óptica no lineal el índice de refracción y la velocidad de la luz varían o son dependientes de la intensidad de la luz, dicho haz de luz puede modificar su frecuencia al

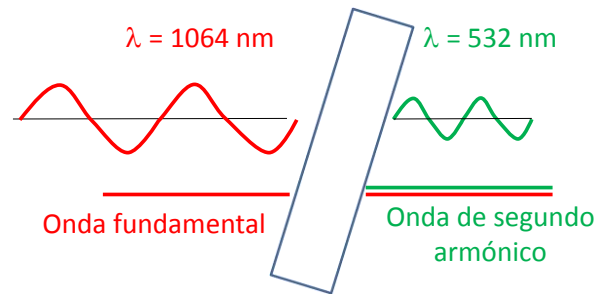
---

<sup>1</sup> Kerr, J. *Phil. Mag.* **1875**, 50, 337 – 348.

<sup>2</sup> Kerr, J. *Phil. Mag.* **1875**, 50, 446 – 458.

<sup>3</sup> Pockels, F. C. A. *Abhandl Gesell. Wiss.Gottingen.* **1893**, 39, 1.

pasar por un medio, generándose haces de frecuencias nuevas. El medio va a modificar la propagación de la luz. (**Figura 1.1**).



**Figura 1.1.** Óptica no lineal.

Cuando el material se expone a un campo de alta intensidad como luz láser, la polarización no es una función lineal del campo aplicado. La polarización se expande en una serie de Taylor, (**ecuación 1.2**), en términos del campo eléctrico aplicado, la polarización del material oscila más allá del modelo de Hook. Así la polarización inducida está descrita por la siguiente ecuación:

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots$$

**Ecuación 1.2.** Polarización no lineal.

Donde  $P$  es la polarización total en presencia de un campo  $E$ .  $P_0$ , es la polarización intrínseca,  $E$  es la fuerza del campo eléctrico,<sup>4</sup>  $\chi^{(1)}$  es el comportamiento lineal de la susceptibilidad y origina los fenómenos lineales,  $\chi^{(2)}$  es el comportamiento cuadrático de la susceptibilidad y origina los fenómenos no lineales de segundo orden y  $\chi^{(3)}$  es el comportamiento cúbico de la susceptibilidad y origina los fenómenos no lineales de tercer orden. Y así sucesivamente las susceptibilidades van generando fenómenos no lineales de su orden correspondiente, donde las susceptibilidades mayores de segundo orden se llaman susceptibilidades no lineales. Cabe señalar que entre mayor sea el orden del proceso no lineal a generar es necesario una mayor intensidad del haz incidente, lo cual representa una gran limitación. Es importante, recordar que para que  $\chi^{(2)}$  no sea cero, el material debe ser no centrosimétrico, ya que  $P(-E) = -P(E)$  por lo tanto  $\chi^{(2)} = 0$ . Antiguamente la ingeniería de cristales para materiales ópticos no lineales, en estado sólido, se basaba en el crecimiento no centrosimétrico de dichos cristales. En consecuencia, la quiralidad es la única manera de garantizar que un enantiómero puro debe cristalizar en un grupo espacial no centrosimétrico.

Los cambios macroscópicos en la polarización son causados por los cambios microscópicos en los momentos dipolares de las moléculas. La dependencia del momento dipolar de la molécula bajo la fuerza del campo eléctrico se expresa mediante la (**ecuación 1.3**):

$$p = p_0 + \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots$$

**Ecuación 1.3.** Dependencia del momento dipolar de la molécula bajo la fuerza del campo eléctrico.

<sup>4</sup> Santanu, B. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 183 – 186.

Donde  $p$  es el momento dipolar en presencia de un campo eléctrico  $E$ ,  $p_0$  es el momento dipolar intrínseco, polarización en el estado basal, donde  $E = 0$ . Las hiperpolarizabilidades de primero, segundo y tercer orden, son  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ,  $\alpha$  es la polarizabilidad lineal,  $\beta$  es la hiperpolarizabilidad cuadrática,  $\gamma$  es la hiperpolarizabilidad cúbica.

Los materiales que muestran comportamientos lineales bajo campos bajos, pueden mostrar eventualmente comportamiento no lineal a campos lo suficientemente altos.

Dentro de los fenómenos ópticos no lineales más conocidos se encuentran el fenómeno de absorción de dos fotones, predicho en 1930 por Göepper-Meyer en su tesis doctoral realizada bajo la tutela de Max Born, y confirmado experimentalmente treinta y un años después gracias a la invención del primer dispositivo láser que se desarrolló en julio de 1960, en el laboratorio de Hughes Research (California) por Theodore H. Maiman.<sup>5,6</sup>

Kaiser y Garret<sup>7</sup> en 1961; usaron un láser de rubí para irradiar a 6943 Å, un cristal de fluoruro de calcio dopado con el ion europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), cuyos electrones fueron excitados mediante una transición de dos fotones; este efecto lo probó experimentalmente Isaac Abella, usando vapor de cesio como material de absorción de dos fotones.<sup>8</sup>

La generación del segundo armónico en materiales ópticos no lineales, realizada por Franken<sup>9</sup> en 1961 y su grupo, de la Universidad de Michigan, quienes enfocaron pulsos de luz de un láser de rubí, con duración en el orden de milisegundos, energía de 3 J y longitud de onda de 6943 Å, en un cristal de cuarzo detectando luz a la mitad de la longitud de onda incidente, a 3472 Å, en una placa fotográfica, es decir el doblamiento de la frecuencia de la luz incidente, proceso de duplicación de frecuencia, se emplea generalmente para producir luz verde (530 nm) a partir de un láser de Nd:YAG funcionando a una longitud de onda de 1064 nm, esta propiedad no lineal se presenta en cristales no centrosimétricos, (**Figura 1.2**), en cristales centrosimétricos el menor orden de no linealidad es el tercer orden.

---

<sup>5</sup> Maiman, T.H. *Nature*. **1960**, *187*, 493 – 494.

<sup>6</sup> Maiman, T.H. *Br. Commun. Electron.* **1960**, *7*, 674 – 675.

<sup>7</sup> Kaiser, W.; Garret, C.G.B. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 229 – 231.

<sup>8</sup> Abella, I.D. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *9*, 453 – 455.

<sup>9</sup> Franken, P.A.; Hill, A.E.; Peters, C.W.; G. Weinreich. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118 – 120.

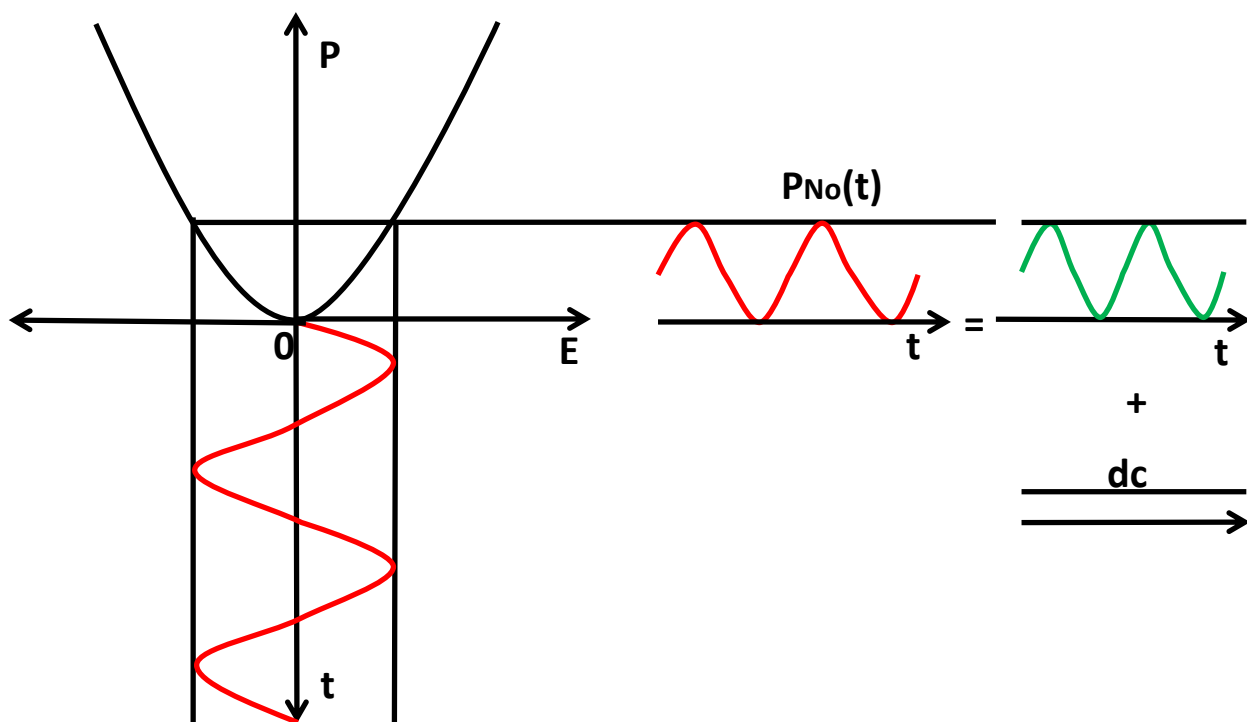


Figura 1.2. Generación de segundo armónico.

En un material orgánico la propiedad óptica no lineal de segundo orden fue observada por Rentzepis y Pao en 1964,<sup>10</sup> en benzopireno, y por Bloembergen y Pershan en 1962,<sup>11</sup> quienes exploraron intervalos completos de respuestas de óptica no lineal en algunos sistemas de materiales diferentes. En la generación del segundo armónico pueden llevarse a cabo dos formas de interacción, dos fotones se combinan para formar un fotón de frecuencia  $2\omega$ , un fotón de frecuencia  $2\omega$  se fragmenta para dar dos fotones de frecuencia ( $\omega$ ).

New y Ward observaron en 1967, por primera vez, la generación del tercer armónico en un gas.<sup>12</sup> Por otra parte Buckingham y Clarke<sup>13</sup> en 1978 estudiaron los procesos ópticos no lineales en átomos y moléculas.

Los procesos ópticos no lineales se clasifican de acuerdo al orden de la susceptibilidad eléctrica que se presenta en un medio no-lineal las cuales son constantes de proporcionalidad entre el campo eléctrico y la polarización inducida en el material. Entre mayor sea el orden de un proceso no-lineal a generar, mayor intensidad se requiere en el haz incidente lo cual representa una limitación para producir señales con niveles altos de energía.

<sup>10</sup> Rentzepis, P.M.; Pao, Y-H. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *5*, 156 – 158.

<sup>11</sup> Bloembergen, N.; Pershan, P.S. *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 606 – 622.

<sup>12</sup> New, G. H. C.; Ward, J.F. *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *19*, 556 – 559.

<sup>13</sup> Buckingham, A.D.; Clarke, K. L. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57*, 321 – 325.

### I.1.1. Absorción de dos fotones.

El fenómeno óptico no lineal de absorción de dos fotones, es un proceso relacionado con el cambio en el estado electrónico de un átomo o molécula, que es excitado de un estado de baja energía  $n$  (estado basal, generalmente) a un estado electrónico más alto  $n+1$ , absorbiendo de manera simultánea dos fotones de la misma energía (proceso degenerado) o dos fotones de diferente energía (proceso no degenerado). Se crea un estado virtual intermedio, representado en la (figura 1.3) por líneas discontinuas, debido a la interacción entre el campo magnético y la materia. El concepto se basa en que dos fotones de energías  $E_1$  y  $E_2$  pueden ser absorbidos simultáneamente por un átomo o molécula (no secuencialmente a través de un estado virtual intermedio) y excitar al sistema como lo haría un solo fotón de energía  $E_1+E_2$ . Como la permanencia en el estado virtual intermedio es tan efímera la absorción de dos fotones es considerada como un evento simultáneo.<sup>14</sup> Se requiere una intensidad muy grande debido a la baja probabilidad de una excitación de dos o más fotones. El fenómeno de absorción de dos fotones es un proceso de tercer orden y difiere de la absorción lineal en que la fuerza de la absorción depende del cuadrado de la intensidad alta.

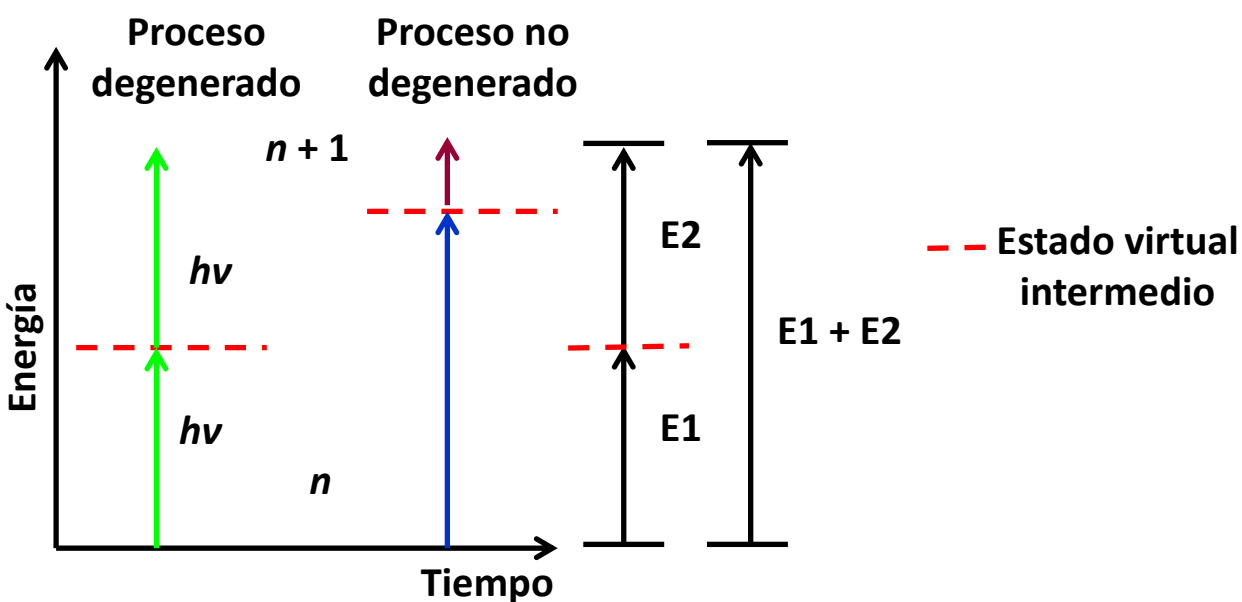


Figura 1.3. Absorción de dos fotones.

La unidad de la sección transversal molecular de absorción de dos fotones es el Goeppert-Mayer (GM), donde 1 GM es igual a  $10^{-50} \text{cm}^4 \text{s fotón}^{-1}$ . Resulta del producto de dos áreas, una por cada fotón y cada una en  $\text{cm}^2$ , y un tiempo durante el cual los dos fotones son absorbidos simultáneamente por la misma molécula.

Existen factores que ayudan a incrementar la sección transversal molecular de absorción de dos fotones dentro de los cuales se encuentran:

<sup>14</sup> He, G-S.; Tan, L-S.; Zheng, Q.; Prasad, P.N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245 – 1330.



1. Aumentar la longitud de los enlaces  $\pi$ , o introducir grupos electro donadores/aceptores. En las moléculas no centrosimétricas se logra incrementando la diferencia del estado basal a estado excitado, los momentos dipolares permanentes pueden aumentar la sección transversal de absorción de dos fotones.
2. Disminuyendo la energía no modulada entre los estados intermediario y basal. Este efecto se conoce como incremento resonante del estado intermediario.
3. Disminuyendo el grosor de la línea de más baja energía de transición de un fotón.

### I.I.II. Estudio de fenómenos ópticos no lineales.

En un principio los fenómenos ópticos no lineales fueron estudiados en materiales inorgánicos tales como el niobiato de litio<sup>15</sup> y el fosfato potásico de titanilo.<sup>16</sup> Sin embargo, éstos al sufrir modificaciones estructurales pierden cristalinidad y con ello sus propiedades de óptica no lineal. Las moléculas orgánicas comenzaron a estudiarse en los años setenta por Davydov y su grupo quienes publicaron una elevada generación del segundo armónico en moléculas con grupos electrodonadores y electroaceptores conectados al anillo de benceno.<sup>17</sup> Los materiales orgánicos adquirieron relevancia, pues presentan algunas propiedades ópticas no lineales como lo son tiempos de respuesta ultra rápida, bajas constantes dieléctricas y una flexibilidad de diseño sintético, ya que permiten realizar modificaciones estructurales modulan el efecto óptico no lineal.<sup>18,19</sup>

### I.I.III. Requerimientos para actividad óptica no lineal.

La gran mayoría de los compuestos orgánicos que cuentan con valores importantes de  $\beta$  cuentan con: un buen grupo donador de electrones, un buen grupo aceptor de electrones y un sistema  $\pi$ -conjugado polarizable que funge como puente que conecta el grupo donador y el aceptor. (Figura 1.4).



Figura 1.4. Sistema "push-pull".

<sup>15</sup> Giordmaine, J-A.; Miller, R-C. *Phys.Rev. Lett.* **1965**, *14*, 973 – 976.

<sup>16</sup> Jacco, J-C.; Loiacono, G-M.; Jaso, M.; Mizell, G.; Greenberg, B. *J. Cryst. Growth.* **1984**, *70*, 484 – 488.

<sup>17</sup> Davydov, B-L.; Derkacheva, L-D.; Dunina, V-V.; Zhabotinskii, M-E.; Zolin, V-F; .Koreneva, L-G., Samokhina, M-A. *J.E.T.P. Letters.* **1970**, *12*, 16 – 18.

<sup>18</sup> Nalwa, H. Miyata. S. (Eds.) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.

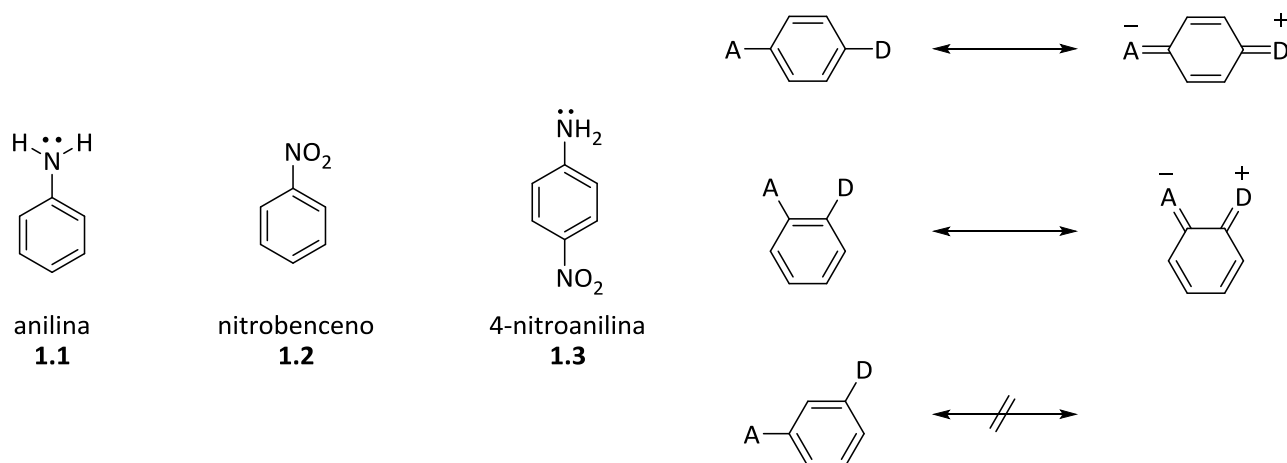
<sup>19</sup> Menard, E.; Meitl, M-A.; Sun, Y.; Park, J-U.; Shir, D-J.; Nam, Y-S.; Jeon, S.; Rogers, J-A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1117 – 1160.

La propiedades ópticas lineales de dichas moléculas dipolares polarizables se caracterizan por transiciones de transferencia de carga intramolecular de baja energía.<sup>20</sup>

Dentro de los factores que contribuyen al incremento de las propiedades ópticas no lineales de segundo orden en compuestos orgánicos se encuentran:

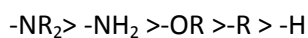
1. La posición relativa de los grupos donador-aceptor en el anillo aromático.

La presencia de un grupo donador como el grupo amino en la anilina (**1.1**) o aceptor como el grupo nitro en el nitrobenceno (**1.2**), en un sistema  $\pi$  perturba la densidad electrónica mediante deslocalización con las perturbaciones principales en moléculas aromáticas en las posiciones *orto* y *para*. Las propiedades de óptica no lineal se incrementan cuando los sustituyentes enlazados a un anillo aromático se encuentran en estas posiciones, ya que permiten una mejor conjugación o transferencia electrónica, así ocurre en la 4-nitrobenzenamina o 4-nitroanilina (**1.3**). **Figura 1.5.**



**Figura 1.5.** Posición relativa de los grupos donadores y aceptores.

Dentro de los grupos unidos al sistema  $\pi$  se encuentran grupos tanto donadores como aceptores. De los grupos donadores el mejor donador es el grupo  $-NR_2$  y decrece en el siguiente orden:



Dentro de los grupos electroattractores se encuentran los grupos nitro,<sup>21, 22</sup> ciano/malononitrilo<sup>23</sup> y aldehído<sup>24</sup> entre otros, siendo el  $-NO_2$  el mejor y decrece en el siguiente orden:  $-NO_2 > -CN > -CHO > -COR$

<sup>20</sup> Coe, B-J. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2464 – 2471.

<sup>21</sup> Lin, T.-C.; He, G. S.; Prasad, P. N.; Tan, L.-S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 982 – 991.

<sup>22</sup> Aujard, I.; Benbrahim, C.; Gouget, M.; Ruel, O.; Baudin, J.-B.; Neveu, P.; Jullien, L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6865 – 6879.

<sup>23</sup> Albota, M.; Beljonne, D.; Bredas, J. L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J. Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, M. D.; Marder, S. R.; McCord-Maughon, D.; Perry, J. W.; Rockel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, G.; Webb, W. W.; Wu, X. L.; Xu, C. *Science* **1998**, *281*, 1653 – 1656.

<sup>24</sup> Shao, P.; Huang, B.; Chen, L.; Liu, Z.; Qin, J.; Gong, H.; Ding, S.; Wang, Q. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4502 – 4506.

1. La longitud del sistema  $\pi$  con grupos como benceno, azobenceno, estilbena, bifenilos y heterociclos. En general, al incrementar la longitud del sistema  $\pi$  aumentan las propiedades ONL, ya que de esta manera se incrementa el dipolo molecular de los estados basal y excitado. De igual forma, la longitud del sistema no puede ser excesivamente larga ya que se pierde la intensidad del haz láser poco a poco, debido a que el cristal absorbe y/o difracta fotones del rayo incidente.

2. Estructura del sistema  $\pi$ .

Se ha observado que los anillos aromáticos son menos efectivos en la transferencia de carga entre los grupos donadores y aceptores que las unidades etilénicas, de igual manera la introducción de anillos heterocíclicos como el tiofeno permite el incremento de las propiedades ópticas no lineales al ser más efectiva la transferencia de carga del grupo donador al aceptor.

3. La cristalización en grupos espaciales no centrosimétricos.

Para que un material pueda exhibir no linealidad en estado sólido debe ser no centrosimétrico, de lo contrario se anula esta propiedad. Esto se puede inducir a través de la introducción de quiralidad con lo cual se favorece la cristalización en grupos espaciales no centrosimétricos.

#### I.I.IV. Bases de Schiff.

Las iminas también conocidas como bases de Schiff o azometinos presentan fórmula general  $R_1R_2C=NR_3$ , (figura 1.6). Los sustituyentes  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser hidrógeno, arilo, alquilo o heteroarilo,  $R_3$  puede ser hidrógeno, alquilo, arilo.

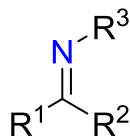


Figura 1.6. Base de Schiff.

#### I.I.V. Síntesis de bases de Schiff.

El método más común para preparar iminas es el descubierto por Hugo Schiff.<sup>25, 26, 27, 28</sup> Consiste en la reacción de un aldehído o una cetona con una amina primaria y la eliminación de una molécula de agua, (esquema 1.1). La reacción puede acelerarse empleando un catalizador ácido, se han utilizado ácidos minerales como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, ácidos orgánicos como el ácido *p*-toluensulfónico, *p*-

<sup>25</sup> Schiff, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1864**, *131*, 118 – 119.

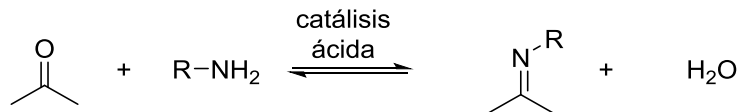
<sup>26</sup> Schiff, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, *140*, 92 – 137.

<sup>27</sup> Robertson, G.M. Imines and their *N*-substituted derivatives: NH, NR and *N*-haloimines. In *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, 1st ed.; Katritzky, A.R., Meth-Cohn, O., Rees, C.W., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1995; Vol. 3, 403 – 423.

<sup>28</sup> Schiff, U. *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche; Palermo* **1867**, *2*, 1 – 59.

toluensulfonato de piridinio, resinas ácidas como la amberlita y zeolita o ácidos de Lewis como el cloruro de zinc, cloruro de titanio, cloruro de estaño, el trifloruro de boro eterato y sulfato de magnesio.<sup>29, 30, 31, 32, 33</sup>

Se efectúa calentando a reflujo, empleando como disolvente tolueno o benceno, el compuesto carbonílico aldehído o cetona y una amina; utilizando una trampa Dean-Stark que permite la remoción de agua, pues la eliminación de agua evita que la reacción se revierta y desplaza el equilibrio de la reacción hacia la formación de la imina.<sup>34</sup> Puede emplearse también como disolvente etanol a temperatura ambiente o bajo condiciones de reflujo.



**Esquema 1.1** Reacción general para la síntesis de bases de Schiff.

Las bases de Schiff pueden descomponerse en el proceso de purificación. La cromatografía en gel de sílice puede provocar su descomposición mediante hidrólisis. Es por ello que se prefiere la recristalización como método de purificación de las bases de Schiff. Si la base de Schiff es insoluble en hexano o ciclohexano puede purificarse por medio de lavados, mediante agitación con estos disolventes y en ocasiones empleando disolventes de mayor polaridad como, Et<sub>2</sub>O y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, permitiendo los lavados la eliminación de impurezas. Generalmente son sólidos estables que pueden ser almacenados.<sup>35</sup>

#### I.I.VI. Bases de Schiff tipo salen-salofen.

Uno de los ligantes más estudiados es el conocido como salofen (*N,N'*-bis(saliciliden)-1,2-fenilendiamina (**1.4**)), que se obtiene a partir de la condensación de dos equivalentes de 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído) con la 1,2-bencendiamina. Los derivados de este ligante y los derivados de su análogo salen (2,2'-etilenbis(nitrometiliden)difenol (**1.5**)) pertenecen a una clase particular de bases de Schiff-quelantes, con 4 sitios de coordinación, y pueden formar complejos metálicos salen aquirales como el solvato de diacetona *N,N'*-(1,1,2,2-tetrametil)etilenbis(3-fluorosalicilideniminato)(1-metilimidazol) superoxocobalto<sup>3+</sup> (**1.6**). (Figura 1.7).

<sup>29</sup> Billman, J-H.; Tai, K-M. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 535 – 539.

<sup>30</sup> White, W-A.; Weingarten, H. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 213 – 214.

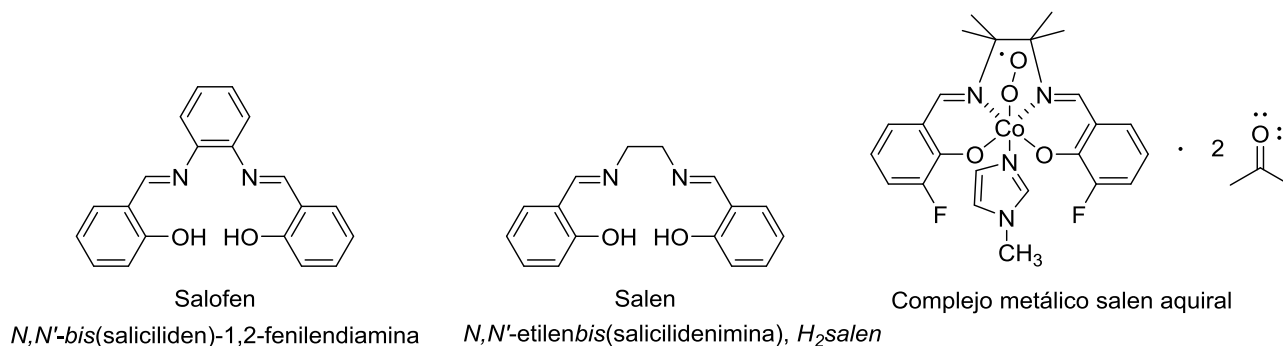
<sup>31</sup> Liu, G.; Cogan, D-A.; Owens, T-D.; Tang, T-P.; Ellman, J-A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1278 – 1284.

<sup>32</sup> Chakraborti, A-K.; Bhagat, S.; Rudrawar, S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7641 – 7644.

<sup>33</sup> Naeimi, H.; Salimi, F.; Rabiei, K. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *260*, 100 – 104.

<sup>34</sup> Qin, W.; Long, S.; Panunzio, M.; Biondi, S. *Molecules* **2013**, *18*, 12264 – 12289.

<sup>35</sup> Cozzi, P-G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410 – 421.



**Figura 1.7.** Diferentes ligantes salen y salofen.

Debido a su fácil preparación, estabilidad, actividad biológica y sus propiedades fotofísicas, los ligantes tipo salen y sus complejos metálicos asociados han sido empleados en catálisis,<sup>37</sup> la ruptura del ADN,<sup>36</sup> materiales ópticos,<sup>37</sup> imagen celular,<sup>38</sup> y OLEDs.<sup>39</sup> Por otro lado, los ligantes tipo salen usualmente cuentan con un sistema  $\pi$  conjugado quelante tetradentado que puede coordinarse con diferentes iones metálicos modificándose sus propiedades ópticas. Algunos iones metálicos que han sido empleados son  $Zn^{2+}$ ,<sup>40</sup>  $Mg^{2+}$ ,<sup>41</sup>  $Cu^{2+}$ ,<sup>42</sup>  $Al^{3+}$ ,<sup>43</sup>  $La^{3+}$ ,<sup>44</sup> y  $Pt^{2+}$ .<sup>45</sup> También complejos tipo salen para  $Ca^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ ,<sup>46</sup>  $Ni^{2+}$ ,<sup>47</sup>  $Pd^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ ,<sup>48</sup> y  $Ln^{3+}$ <sup>49</sup> mediante reacciones de transmetalación de complejos tipo salen de  $Zn^{2+}$ .

El grupo de Sergey M. Borisov<sup>7</sup> ha estudiado complejos de  $Pd^{2+}$  (**1.7**) y de  $Pt^{2+}$  (**1.8**) derivados de bases de Schiff con un sistema donador-aceptor que actúan como sensibilizadores eficientes tras una excitación a una longitud de onda de 605 nm con un LED (diodo emisor de luz) de 5 mm, provocando fluorescencia, y un aniquilador triplete-triplete como el 3,9-perilendicarboxilato de diisobutilo (**1.9**), (**Figura 1.8**). Estos compuestos absorben en la región correspondiente al rojo del espectro ( $\epsilon > 10^5 M^{-1} cm^{-1}$ ) y emiten en la región

<sup>36</sup> Wu, P.; Ma, D-L.; Leung, C-H.; Yan, S- C.; Zhu, N-Y.; Abagyan, R.; Che, C-M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13008 – 13021.

<sup>37</sup> Andruh, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3025 – 3042.

<sup>38</sup> Jing, J.; Zhang, J. L. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2947 – 2952.

<sup>39</sup> Zhang, J.; Zhao, F-C.; Zhu, X- J.; Wong, W-K.; Ma, D-G.; Wong, W-Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16448 – 16457.

<sup>40</sup> Udhayakumari, D.; Saravanamoorthy, S.; Ashok, M.; Velmathi, S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4631 – 4635.

<sup>41</sup> Dong, Y.; Li, J-F.; Jiang, X-X.; Song, F-Y.; Cheng, Y-X.; Zhu, C-J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2252 – 2255.

<sup>42</sup> Cheng, J-H.; Zhang, Y-H.; Ma, X-F.; Zhou, X-G.; Xiang, H-F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11791 – 11793.

<sup>43</sup> Samanta, S.; Nath, B.; Baruah, J-B. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *22*, 98 – 100

<sup>44</sup> Hosseini, M.; Ganjali, M-R.; Veismohammadi, B.; Riahi, S.; Norouzi, P.; Salavati-Niasari, M.; Abkenar, S-D. *Anal. Lett.* **2009**, *42*, 1029 – 1040.

<sup>45</sup> Zhou, L.; Feng, Y.; Cheng, J-H.; Sun, N.; Zhou, X-G.; Xiang, H-F. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10529 – 10536.

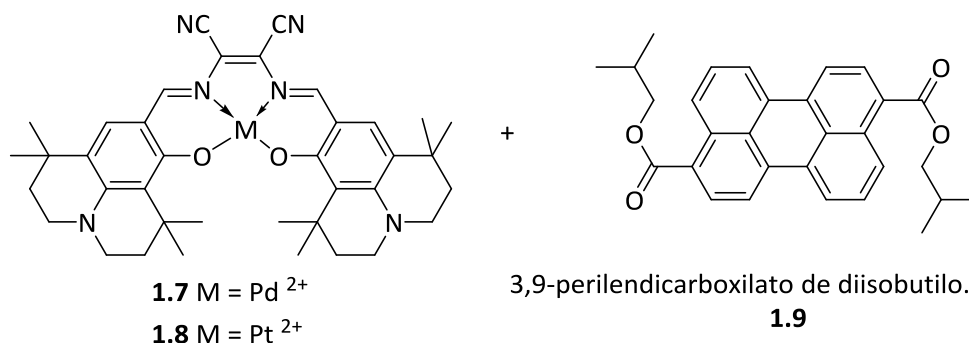
<sup>46</sup> Akine, S.; Taniguchi, T.; Saiki, T.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 540 – 541.

<sup>47</sup> Houjou, H.; Ito, M.; Araki, K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5298 – 5306.

<sup>48</sup> Escudero-Adan, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7265 – 7267.

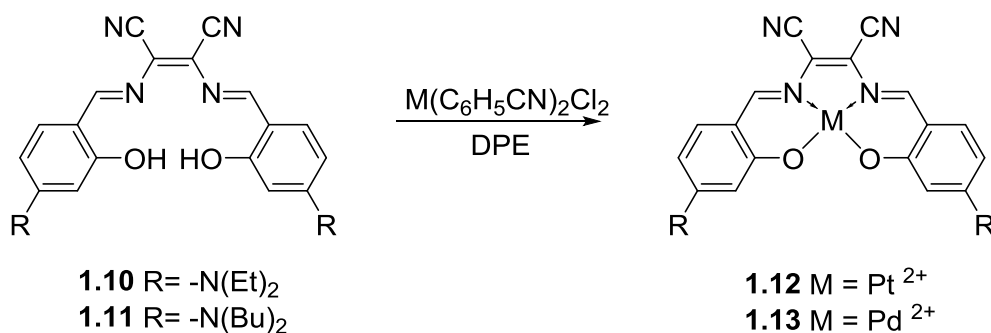
<sup>49</sup> Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4670 – 4673.

del infrarrojo cercano y fueron sintetizados por medio de las rutas mostradas en los **esquemas 1.2 y 1.3**. Las propiedades espectroscópicas pueden modularse al variar la naturaleza de la base de Schiff.

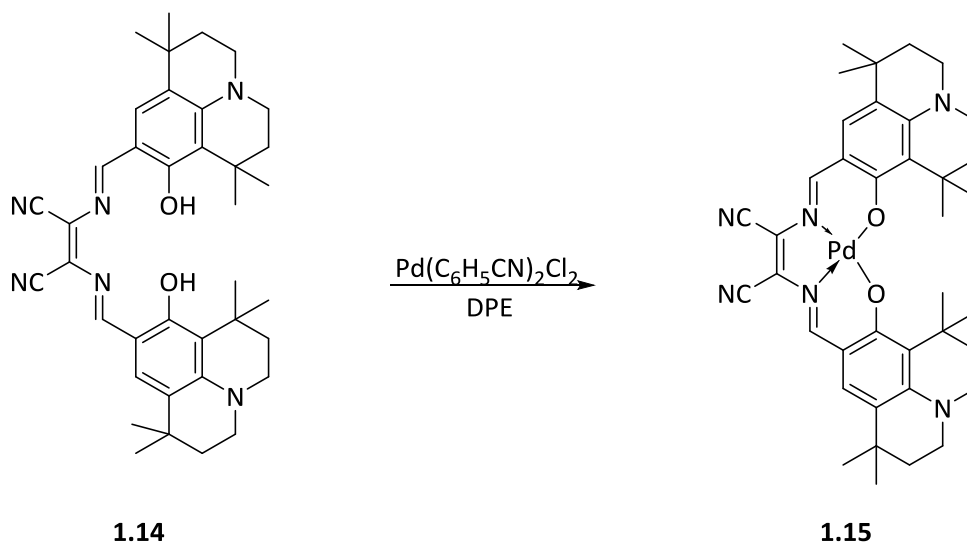


**Figura 1.8.** Complejos de Pd<sup>2+</sup> y Pt<sup>2+</sup> derivados del 2,3-bis(3,3,9,9-tetrametil-2-hidroxi juloidina)but-2-endinitrilo.

Los complejos de Pt<sup>2+</sup> pertenecen a emisores intensos, pero los respectivos complejos de Pd<sup>2+</sup> poseen menor luminiscencia. La absorción y las bandas de emisión de los ligantes y los complejos cambian batocrómicamente al incrementarse la polaridad del disolvente. El rendimiento cuántico de luminiscencia y el tiempo de relajación disminuyen al incrementarse la polaridad. Los complejos de Pt<sup>2+</sup> pueden utilizarse como indicadores ópticos en detección de oxígeno como una alternativa a los complejos de benzoporfirina. Tanto los complejos de Pd<sup>2+</sup> como los de Pt<sup>2+</sup> son sensibilizadores eficaces de fluorescencia convertida por elevación con base en la aniquilación triplete - triplete porque las bandas de absorción altas y anchas pueden coleccionar más luz en el rojo-anaranjado del espectro que los sensibilizadores.



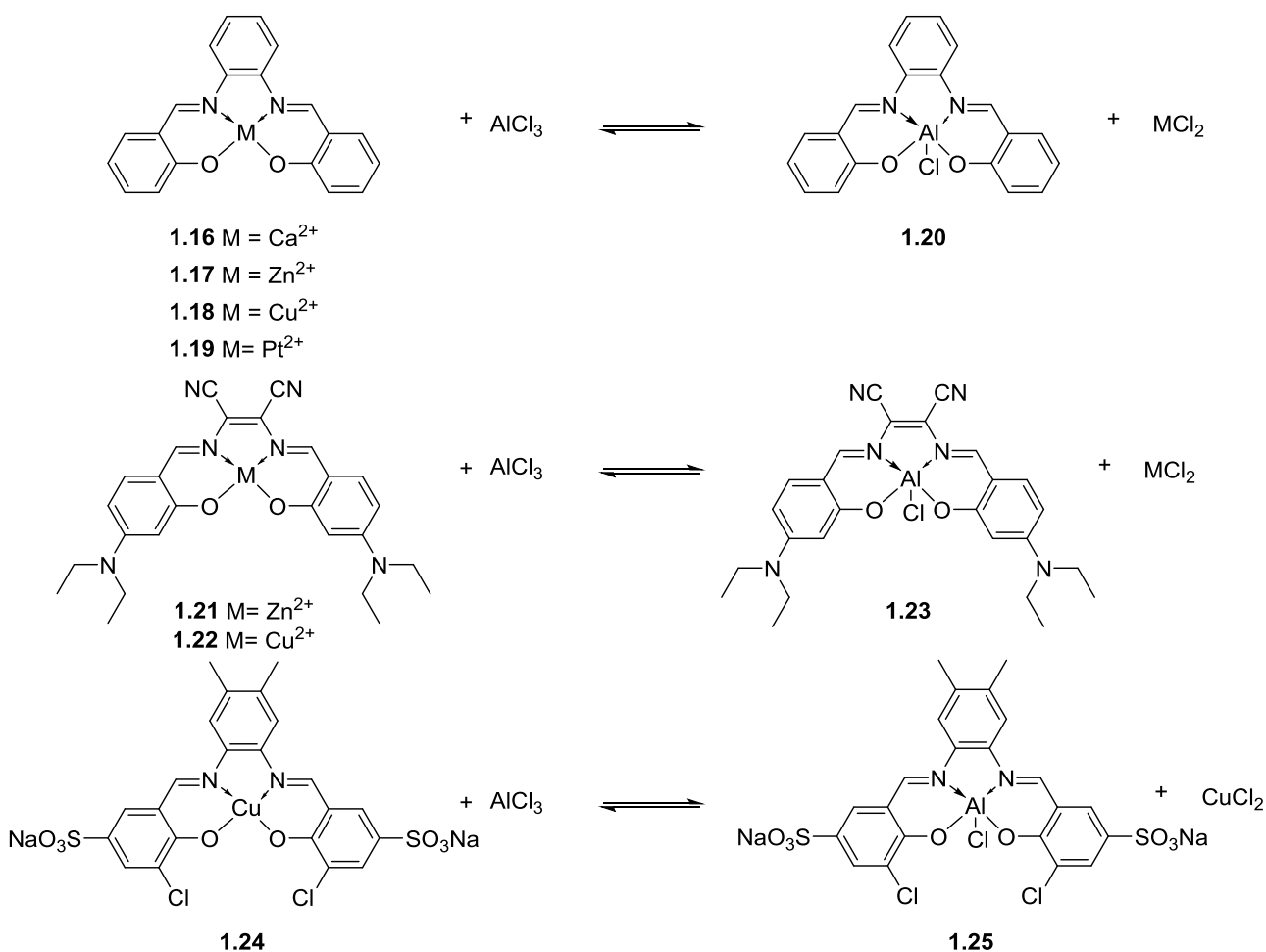
**Esquema 1.2.** Síntesis de complejos metálicos de platino y paladio.



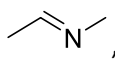
**Esquema 1.3.** Síntesis del complejo metálico de paladio<sup>2+</sup> **1.15**.

Los complejos pueden ser sintetizados en dos etapas a partir de materias primas disponibles comercialmente, lo cual es una ventaja para aplicaciones prácticas.

Jinghui Cheng<sup>10</sup> y su grupo de investigación han sintetizado y estudiado las propiedades fotofísicas de complejos de ligantes tipo salen base de Schiff con  $K^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Pt^{2+}$ . La mayoría de estos complejos son sensibles al  $Al^{3+}$  y son capaces de detectarlo a través de reacciones de transmetalación en acetonitrilo y agua, pueden ser potencialmente utilizados como sensores colorimétricos para  $Al^{3+}$  (**esquema 1.4**). Tanto la estructura química de los ligantes tipo salen como el ion metálico central tienen un impacto en la detección. Las selectividades de los complejos tipo salen son mucho mejores que las de los correspondientes ligantes salen libres debido a la función de protección del ion metálico. Esta clase de sonda proporciona un nuevo paradigma en el diseño de sondas ópticas.

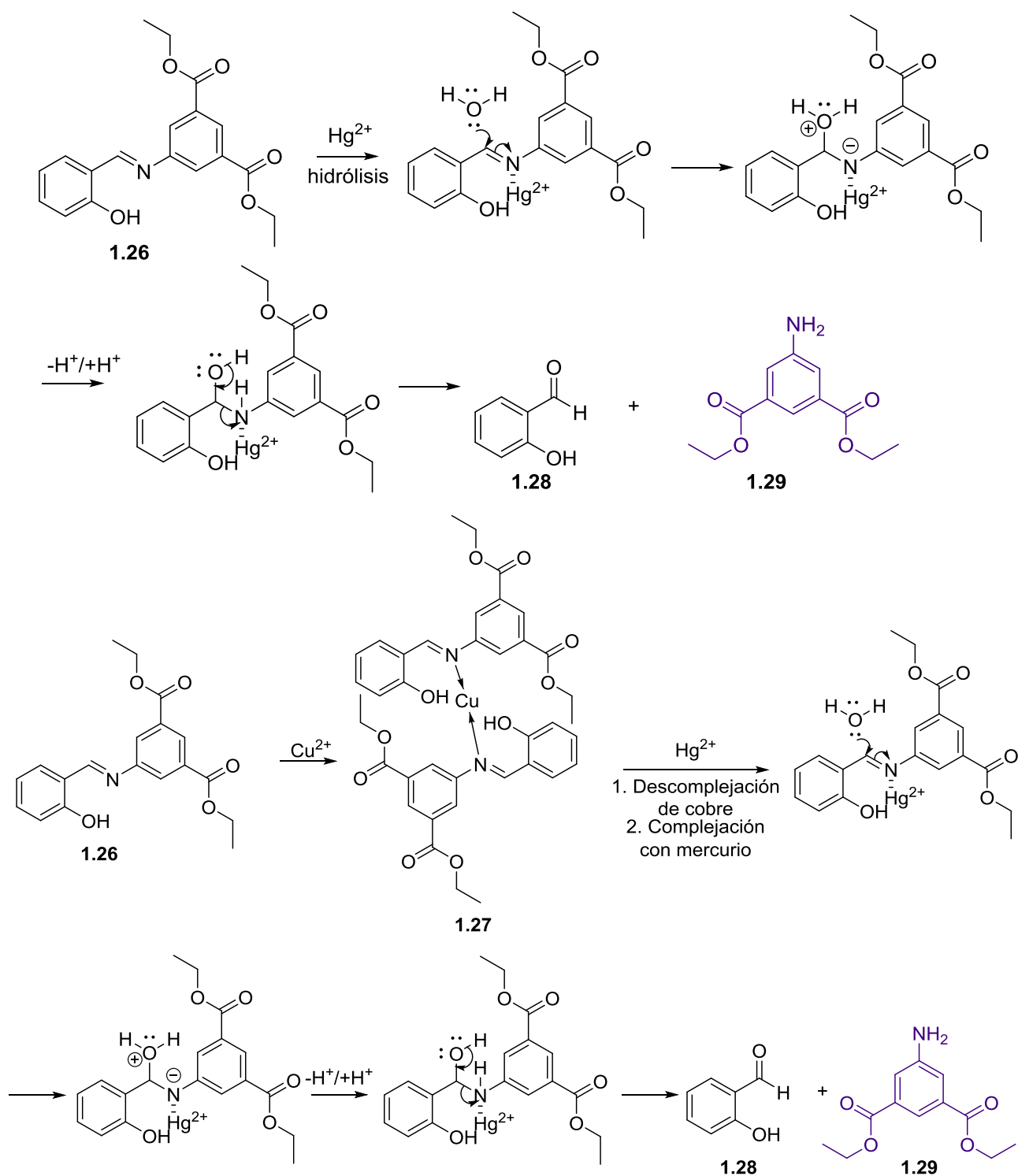


**Esquema 1.4.** Complejos de Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> o Pt<sup>2+</sup> tipo salen empleados para detectar Al<sup>3+</sup>.

Ashish Kumar<sup>50</sup> y su grupo han trabajado en la síntesis y la caracterización espectroscópica de una base de Schiff, (**1.26**) y su respectivo complejo de cobre<sup>2+</sup>, (**1.27**) que funcionan como quimiodosificadores ante la presencia de Hg<sup>2+</sup>, provocando un incremento en la fluorescencia. La detección de Hg<sup>2+</sup> se logra a través de la escisión hidrolítica del enlace aldimina sin hidrolizar los grupos éster en un intervalo de pH entre 7.2 y 3.5 en un medio acuoso mixto. La base de Schiff presentó una selectividad mayor hacia el Hg<sup>2+</sup>, que el complejo de cobre. A pesar de que la base de Schiff y el complejo de cobre se hidrolizan de diferente manera se llega a los mismos productos finales de hidrólisis, el 2-hidroxibenzaldehído (**1.28**) y el 5-dietilaminobencen-1,3-dicarboxilato (**1.29**). En lo que se refiere al complejo de Cu<sup>2+</sup>, el Hg<sup>2+</sup> provoca el desplazamiento del Cu<sup>2+</sup>, la generación *in situ* de la base de Schiff provoca una ligera fluorescencia, el Hg<sup>2+</sup> asiste la hidrólisis del fragmento , obteniéndose el 2-hidroxibenzaldehído (**1.28**) y el 5-dietilaminobencen-1,3-dicarboxilato (**1.29**), responsable de una pronunciada fluorescencia. De la hidrólisis de la base de Schiff también se obtienen los mismos productos finales. Los mecanismos de hidrólisis se muestran en el (**Esquema 1.5**).

<sup>50</sup> Kumar, A.; Dubey, M.; Pandey, R.; Gupta, R-K.; Kumar, A.; Kalita, A-Ch.; Daya Shankar Pandey, D-S. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4944 – 4955.

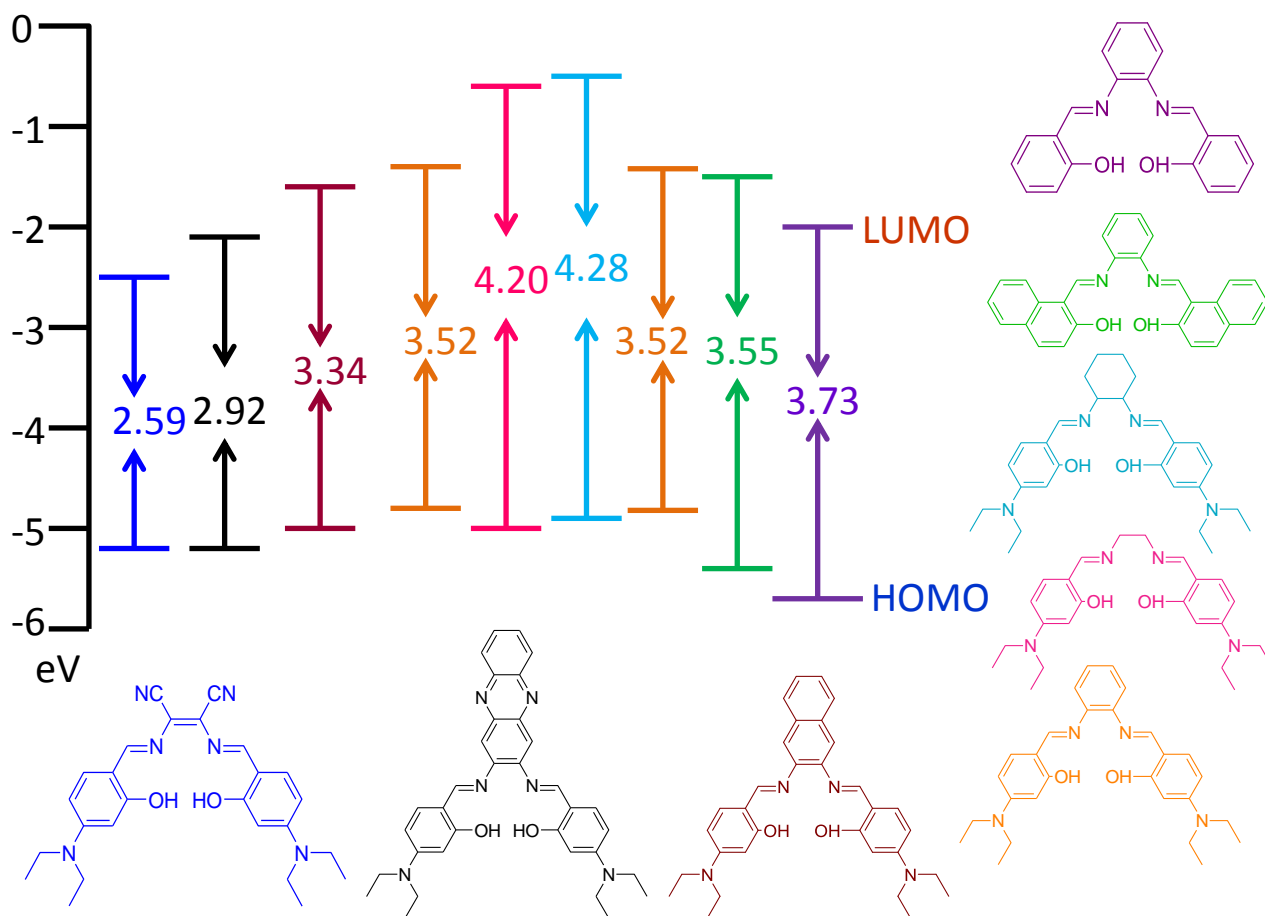




**Esquema 1.5.** Quimiodosificadores en presencia de  $\text{Hg}^{2+}$ .

El grupo de Haifeng Xiang<sup>11</sup> sintetizó y estudio las propiedades fotofísicas de una serie de bases de Schiff tipo salen conteniendo diferentes puentes de diamina, sustituyentes electroaceptores, sustituyentes electrodonadores, observando que los sistemas de donador-aceptor, y/o  $\pi$ - sistemas extendidos permiten la modulación de la absorción y emisión de luz roja, verde y azul. Los resultados experimentales y cálculos

DFT demostraron que los sistemas de donador-aceptor y/o sistemas  $\pi$  extendidos pueden disminuir la energía de las bandas de conducción y el corrimiento hacia el rojo de las bandas de absorción y de emisión. Los cálculos DFT mostraron que los niveles LUMO de estos ligantes salen se ven afectados por los puentes tipo diamina, mientras que los niveles HOMO y LUMO están influenciados por los fragmentos fenólicos. Los ligantes con los fragmentos 2,3-diamino fenazina y de 2,3-diaminomaleonitrilo muestran que la transferencia de carga donador-aceptor se basa en el fragmento  $\pi$  conjugado como columna vertebral de la molécula entera y parcial en los fragmentos 2,3-diamino fenazina y de 2,3-diaminomaleonitrilo. Estos resultados permitieron no sólo modular los niveles LUMO y HOMO, y las bandas de absorción y emisión sino también que estos derivados se emplearan en la fabricación de OLEDs. Además, han estudiado la detección radiométrica y las propiedades de isómeros *cis* - *trans* obtenidos a partir de la condensación del 4-dietilamino salicilaldehído y el diaminomaleonitrilo.



**Figura 1.9.** Niveles HOMO y LUMO y energías gap de ligantes salen.

En teoría los ligantes que contienen el enlace doble de maleonitrilo C=C tienen isómeros *cis* - *trans*, sin embargo existen pocos estudios experimentales ya que son difíciles de separar. El grupo de Lin<sup>51</sup> observó que la formación del isómero *cis* de 2,3-bis[4-(di-*p*-toluilamino)-2-hidroxibencilidenamino]maleonitrilo se favorece a baja temperatura (temperatura ambiente) y la ausencia de luz, por otro lado el calentamiento a reflujo (por ejemplo de etanol) y la presencia de luz favorecen la formación del isómero *trans*. El grupo de Haifeng Xiang<sup>11</sup> estudió una serie de bases de Schiff tipo salen y logró el aislamiento de ambos isómeros del 2,3-bis[4-(di-*p*-toluilamino)-2-hidroxibencilidenamino]but-2-endinitrilo mediante cromatografía en columna usando sílica gel y diclorometano o una mezcla diclorometano – acetato de etilo (3:1). A pesar de que no lograron separar los isómeros *cis* – *trans* de todos los ligantes tipo salen que sintetizaron en su estudio bajo estas mismas condiciones, los estudios que realizaron les permitieron concluir que los ligantes tipo salen presentan una química de coordinación similar a otros ligantes tetradentados como las porfirinas.

#### I.I.VII. Diferentes rutas de complejación.<sup>42</sup>

Algunas de las rutas mediante las cuales se pueden complejar las bases de Schiff son las que se muestran en el (Esquema 1.6):

Ruta 1. Utilizando alcóxidos metálicos de titanio y zirconio, estos alcóxidos son comerciales y más estables que los alcóxidos de los lantánidos que son muy sensibles a la humedad.

Ruta 2. Utilizando aminas metálicas como precursores. La reacción ocurre por medio de la eliminación del protón ácido del fenol formándose la dimetilamina que es volátil.

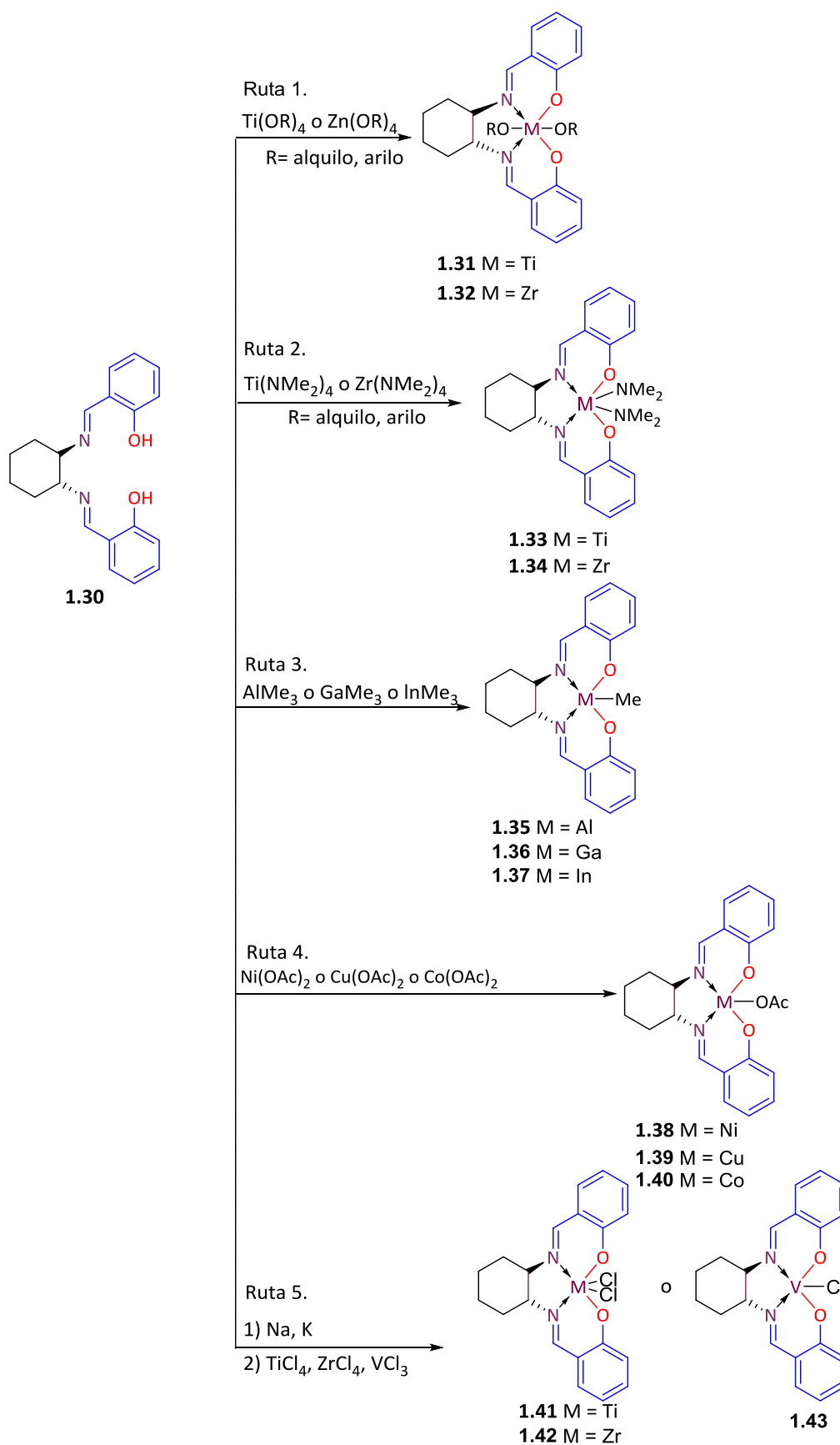
Ruta 3. Utilizando como precursores complejos metálicos alquílicos.

Ruta 4. Utilizando acetatos metálicos de níquel, cobre y cobalto.

Ruta 5. Mediante una reacción de dos etapas: La primera que consiste en la desprotonación del fenol de la base de Schiff y la segunda etapa consiste en la reacción con cloruros o bromuros metálicos.

---

<sup>51</sup> Lin, C. W.; Chou, P. T.; Liao, Y. H.; Lin, Y. C.; Chen, C. T.; Chen, Y. C.; Lai, C. H.; Chen, B. S.; Liu, Y. H.; Wang, C. C.; Ho, M. L. *Chem.Eur. J.* **2010**, *16*, 3770 – 3782.

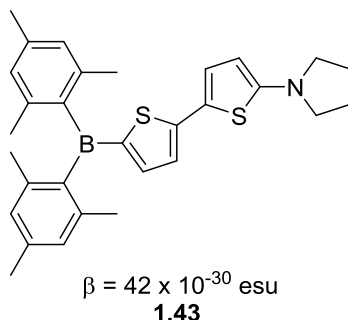


**Esquema 1.6.** Rutas de complejación de bases de Schiff tipo salen.

## I.II. Química del boro y propiedades de óptica no lineal.

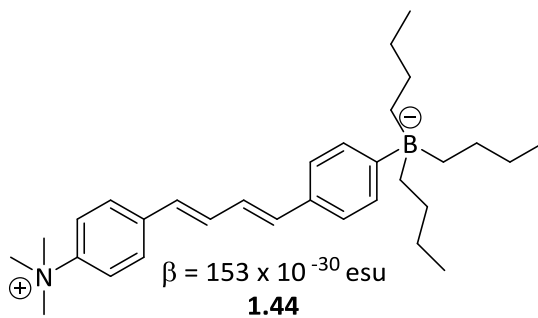
El boro presenta una química muy versátil, los compuestos de boro generalmente pueden encontrarse en tres formas en las que presenta propiedades de óptica no lineal.

1. Donde el boro puede estar en forma neutra,<sup>52</sup> y actúa como el grupo electroceptor, debido a su carácter de ácido de Lewis, como es el caso del 5-(dimesitilboril)-5'-(pirrolidin-1-il)-2,2'-ditienilo, (**1.43**). (**Figura 1.10**).



**Figura 1.10.** 5-(dimesitilboril)-5'-(pirrolidin-1-il)-2,2'-ditienilo.

2. Donde el boro puede estar en forma iónica,<sup>53</sup> y funciona como electrodonador, el átomo de boro presenta una carga negativa y el nitrógeno se encuentra cargado positivamente, (**1.44**). (**Figura 1.11**).



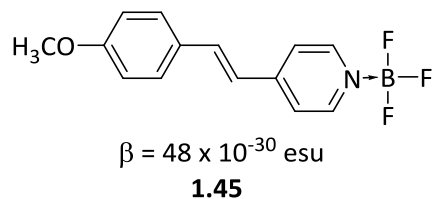
**Figura 1.11.** Ejemplo de compuesto zwitter iónico de boro.

3. Donde el boro puede estar formando un aducto<sup>54</sup> con nitrógeno, y el enlace de coordinación  $N \rightarrow B$  incrementa el momento dipolar, aumentando así las propiedades de óptica no lineal de segundo orden, (**1.45**). (**Figura 1.12**).

<sup>52</sup> Branger, C.; Lequan, M.; Lequan, R. M.; Barzoukas, M.; Fort, A. *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 555 – 558.

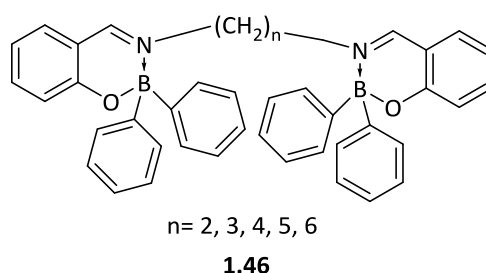
<sup>53</sup> Lambert, C.; Stadler, S.; Bourhill, G.; Bräuchle, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 644 – 646.

<sup>54</sup> Lesley, M-J-G.; Woodward, A.; Taylor, N-J.; Marder, T-B.; Cazenobe, I.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Thornton, A.; Bruce, D-W.; Kakkar, A-K. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1355 – 1365.



**Figura 1.12.** Compuesto de boro formando un enlace de coordinación.

Dentro de este mismo tipo se encuentran las iminas derivadas del salicilaldehído. Hohaus fue uno de los primeros en estudiar este tipo de derivados.<sup>55</sup> A pesar de que varios compuestos de esta clase han sido sintetizados existe poca información referente a sus propiedades ópticas, (**1.46.**) (**Figura 1.13**).



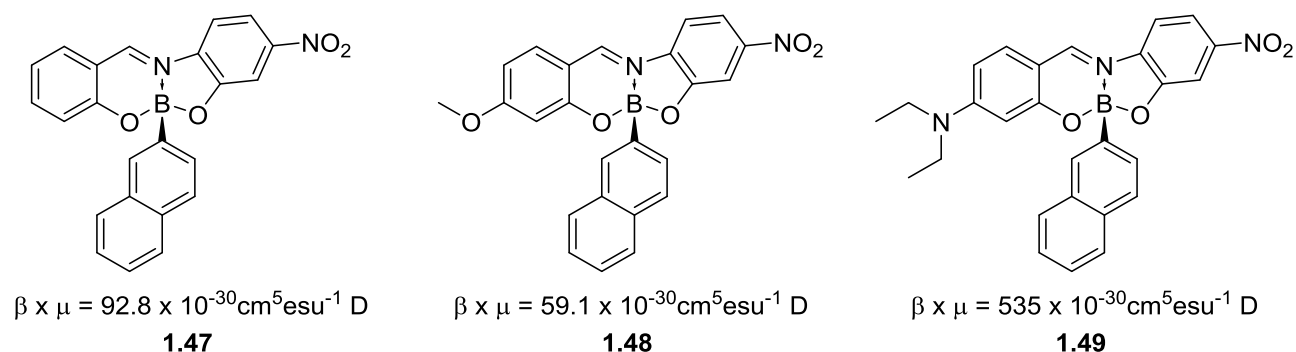
**Figura 1.13.** Quelatos azometino de boro formando un anillo de 6 miembros mediante un enlace  $N \rightarrow B$ .

Generalmente este tipo de compuestos son más estables que los compuestos tricoordinados de boro y han sido estudiados durante las últimas décadas en la búsqueda de nuevos materiales orgánicos que presenten propiedades ópticas no lineales, pues mediante la modificación de los efectos electrónicos y estéricos con grupos electrodonadores y electroattractores es posible modular las propiedades ópticas y las propiedades de óptica no lineal de los compuestos tetracoordinados de boro.

En el grupo de trabajo se ha encontrado que, los boronatos derivados de bases de Schiff presentan propiedades de óptica no lineal de segundo y tercer orden.<sup>56</sup> Existen diferentes conformaciones de las fracciones arílicas alrededor de enlace boro-carbono (B-C) que podrían modular las propiedades electrónicas en compuestos de boro con fracción estilbénica. (**Figura 1.14**).

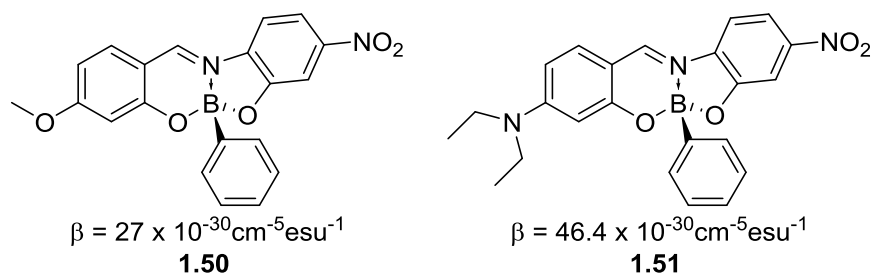
<sup>55</sup> Hohaus, E. *Frezenius Z Anal. Chem.* **1983**, 315, 696 – 699.

<sup>56</sup> Muñoz, B.; Santillan, R.; Rodríguez, M.; Méndez, J-M.; Romero, M.; Farfán, N.; Lacroix, P-G.; Nakatani, K.; Ramos-Ortiz, G.; Maldonado, J-L. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1321 – 1334.



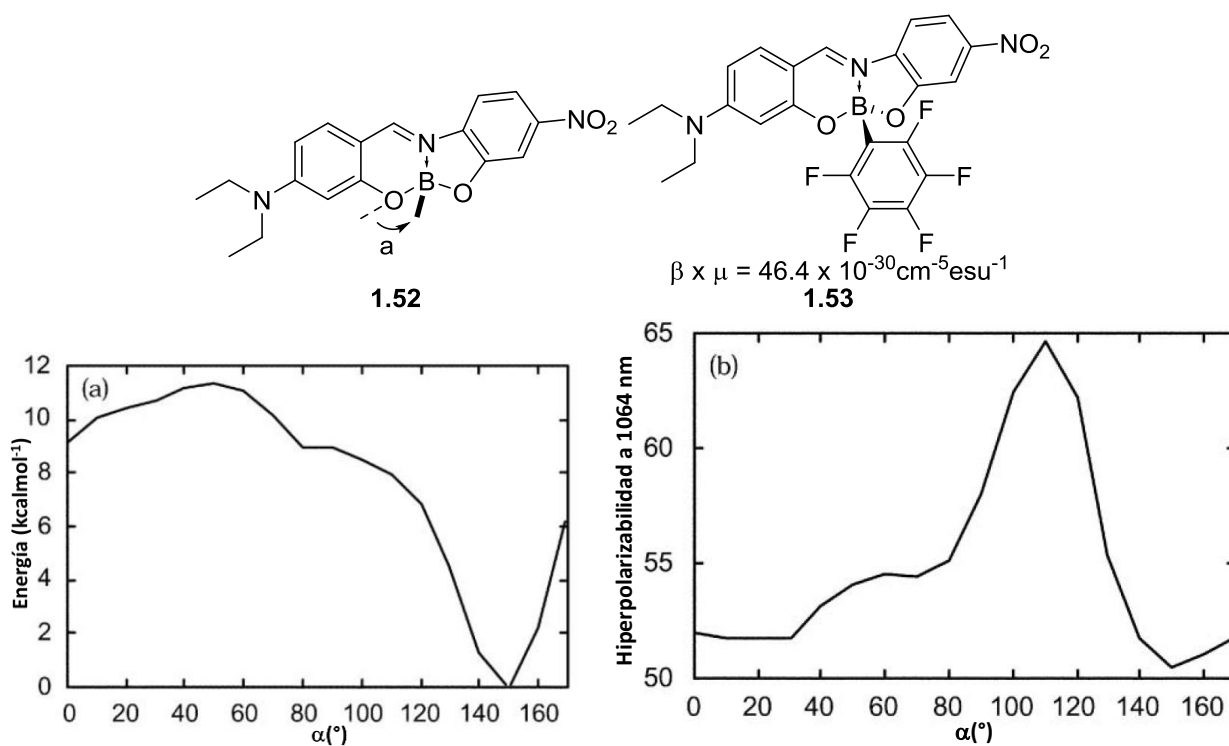
**Figura 1.14.** Boronatos **1.47-1.49** de los cuales se han estudiado las propiedades ópticas no lineales de 2° y 3<sup>er</sup> orden.

Dentro de los múltiples factores que influyen en las propiedades de óptica no lineal se publicó que la hiperpolarizabilidad molecular beta ( $\beta$ ) depende principalmente de dos factores en los boronatos “push-pull” (**1.50**), (**1.51**) y (**1.52**) de la (**figura 1.15**), la geometría del átomo de boro y la naturaleza de los grupos fenilo unidos directamente a él. El carácter tetraédrico de átomo de boro es el responsable de que el fragmento estilbénico adquiera una disposición angular, además se determinó que existe una dependencia de la hiperpolarizabilidad con el ángulo formado entre la fracción fenilborónica y el sistema estilbénico (**gráfica 1**),<sup>57</sup> lo que permitió proponer que era posible controlar el giro de la fracción fenilborónica y por tanto modular la hiperpolarizabilidad.



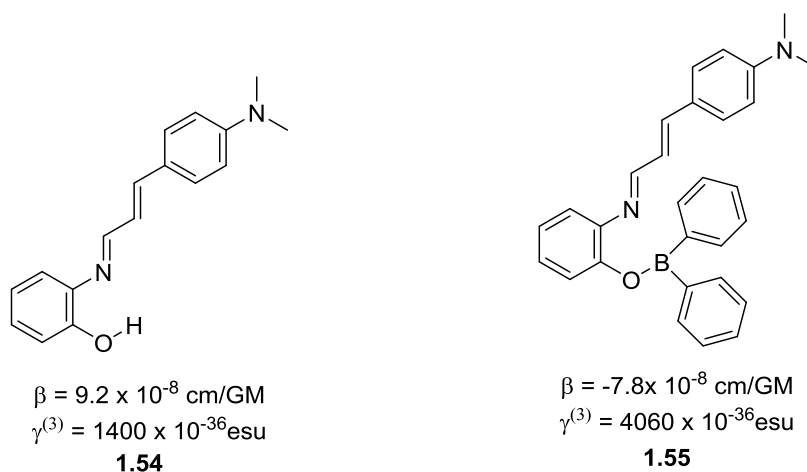
**Figura 1.15.** Boronatos “push-pull”.

<sup>57</sup> Reyes, H.; Muñoz, B.; Farfán, N.; Santillan, R.; Rojas-Lima, S.; Lacroix, P-G.; Nakatani, K. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2898 – 2903.



**Gráfica 1.** Efecto de la rotación del fragmento ArB- del **compuesto 1.53**. (a) En la energía molecular total (b) La hiperpolarizabilidad calculada a 1064 nm.

Además se realizó la caracterización óptica no lineal de tercer orden del derivado de 4-dimetilaminocinamaldehído, (**1.54**), por generación de tercer armónico (**figura 1.16**), los experimentos de generación de tercer armónico demostraron que el enlace de coordinación  $N \rightarrow B$  puede incrementar la hiperpolarizabilidad  $\gamma$  al triple, (**1.55**). El enlace  $N \rightarrow B$  facilita la polarización del sistema  $\pi$  electrónico lo que optimiza la respuesta óptica no lineal de tercer orden.<sup>58</sup>

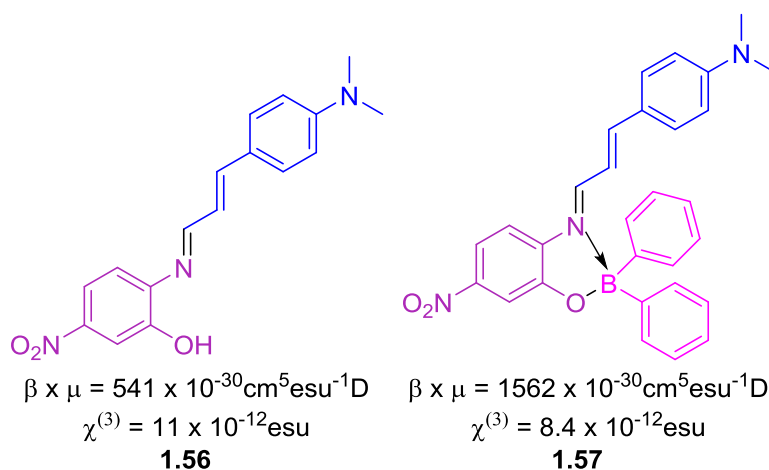


**Figura 1.16.** Síntesis de derivados del 4-dimetilaminocinamaldehído.

<sup>58</sup> Rodríguez, M.; Castro-Beltrán, R.; Ramos-Ortíz, G.; Maldonado, J-L.; Farfán, N.; Domínguez, O.; Rodríguez, J.; Santillan, R.; Meneses-Nava, M.; Barbosa-García, O.; Peon, J. *Synthetic Metals*. **2009**, *13*, 1281 – 1287.



También dentro del grupo se sintetizaron borinatos y se midieron las susceptibilidades no lineales de tercer orden y la hiperpolarizabilidad. Éstos fueron sintetizados a partir de ligantes derivados del cinamaldehído o del 4-(dimetilamino) cinamaldehído y del 2-aminofenol o del 2-amino-5-nitro-fenol, se midieron las susceptibilidades no lineales de tercer orden, para **(1.56)** y **(1.57)**, la planaridad se preservó aún después de la complejación. Las susceptibilidades no lineales de tercer orden más altas fueron de  $11 \times 10^{-12}$  esu en el ligante, **(1.56)** y de  $8.4 \times 10^{-12}$  esu, en su respectivo complejo de boro **(1.57)**. (Figura 1.17).<sup>59</sup>



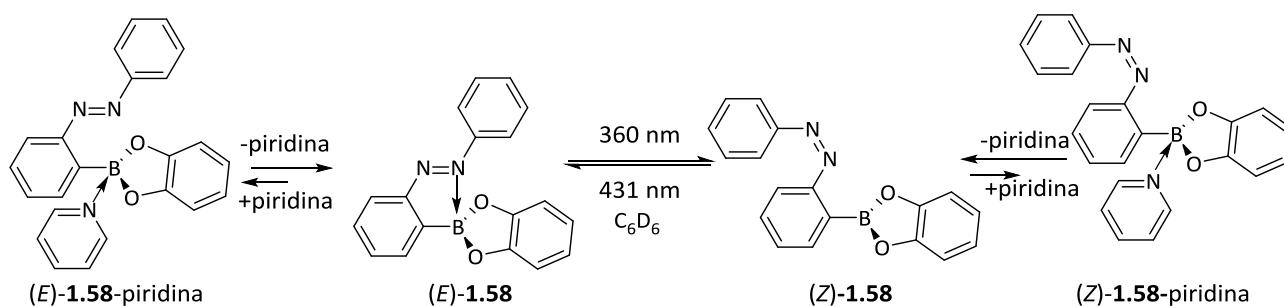
**Figura 1.17.** Derivados del 4-(dimetilamino) cinamaldehído.

### I.III. Azocompuestos tetracoordinados de boro obtenidos a partir de azonaftilcompuestos.

Kawashima y su grupo publicaron<sup>60</sup> en el 2005 el fenómeno de fotoisomerización del **compuesto ((E)-1.58)** que se muestra en el **esquema 1.7**. La molécula presenta una absorción máxima en 339 nm. La irradiación a 360 nm provoca una disminución en la banda de 339 nm y aparece una banda en 460 nm, atribuida al isómero del **compuesto (Z)-1.58**. El proceso de isomerización ocurre por disociación del enlace B-N, seguido de la isomerización *trans* (*E*) a (*Z*) del azobenceno. El isómero *Z* puede revertirse al isómero *E* por irradiación a 431 nm. El proceso de fotoisomerización puede ser útil para la modulación y el cambio de acidez en el átomo de boro en este tipo de compuestos.

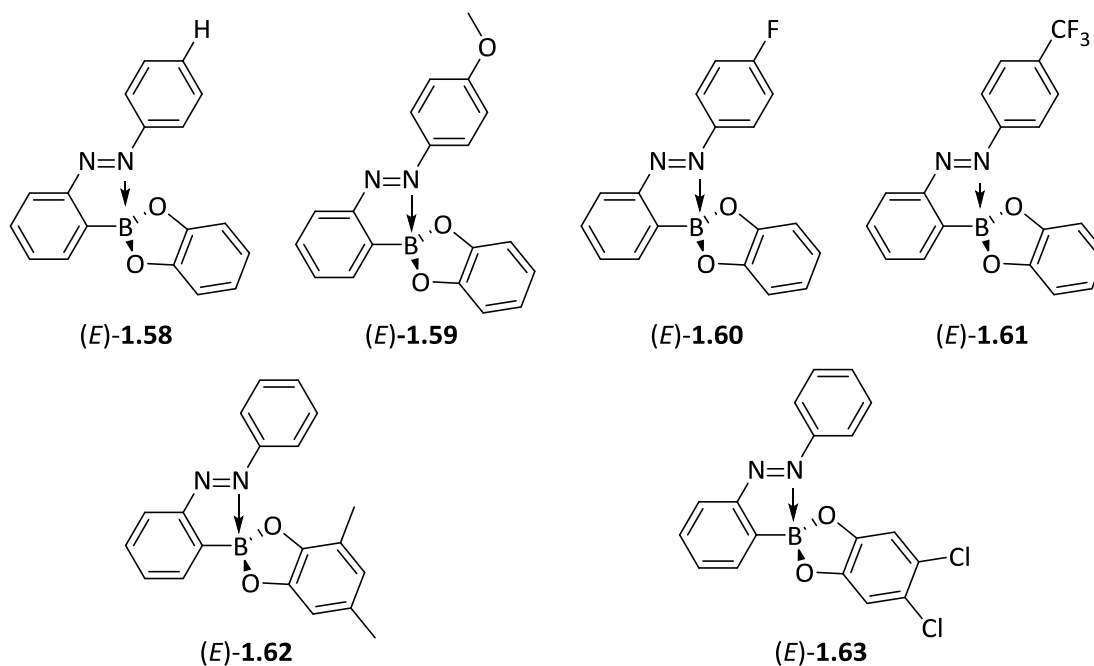
<sup>59</sup> Rodríguez, M.; Mladonado, J-L.; Ramos-Ortíz, G.; Lamère, J-F.; Lacroix, P-G.; Farfán, N.; Ochoa Ma.E.; Santillan, R.; Meneses-Nava, M-A.; Barbosa-García, O.; Nakatani, K. *New. J. Chemistry*. **2009**, *33*, 1693 – 1702.

<sup>60</sup> Kano, N.; Yoshino, J.; Kawashima, T.; *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3909 – 3911.



**Esquema 1.7.** Fotoisomerización del **compuesto 1.58** y la influencia de la piridina en el proceso de isomerización.

En el 2008, el grupo de Kawashima estableció el impacto de la longitud de enlace durante el proceso de fotoisomerización de compuestos derivados del catecol borano evaluando series de derivados de  $(E)\text{-1.58}$ .<sup>61</sup> Los compuestos se irradiaron en benceno en dos longitudes de onda  $\lambda = 360\text{ nm}$  y  $\lambda = 431\text{ nm}$  en benceno. Observó que  $(E)\text{-1.59}$ , (**figura 1.18**) con longitud de enlace de  $1.773\text{ \AA}$  y con un grupo electrodonador en la posición 4' del azobenceno fortalece el enlace N-B. La irradiación a  $\lambda = 360\text{ nm}$  de  $(E)\text{-1.58}$  a  $(E)\text{-1.61}$  da  $(Z)\text{-1.58}$  a  $(Z)\text{-1.61}$  con diferentes grados de isomerización (de 80-46%). En el caso de  $(E)\text{-1.62}$  y  $(E)\text{-1.63}$ , donde la sustitución con grupos electrodonadores y electroceptores ocurre en el anillo aromático del catecolborano, la isomerización a  $\lambda = 360\text{ nm}$  sí se logró para  $(E)\text{-1.62}$  pero para  $(E)\text{-1.63}$  no, debido a que existe una interacción fuerte B-N.



**Figura 1.18.** Derivados del catecolborano azobenceno usados para estudios de fotoisomerización.

<sup>61</sup> Yoshino, J.; Kano, N.; Kawashima, T. *Tetrahedron*. **2008**, *64*, 7774 – 7781.

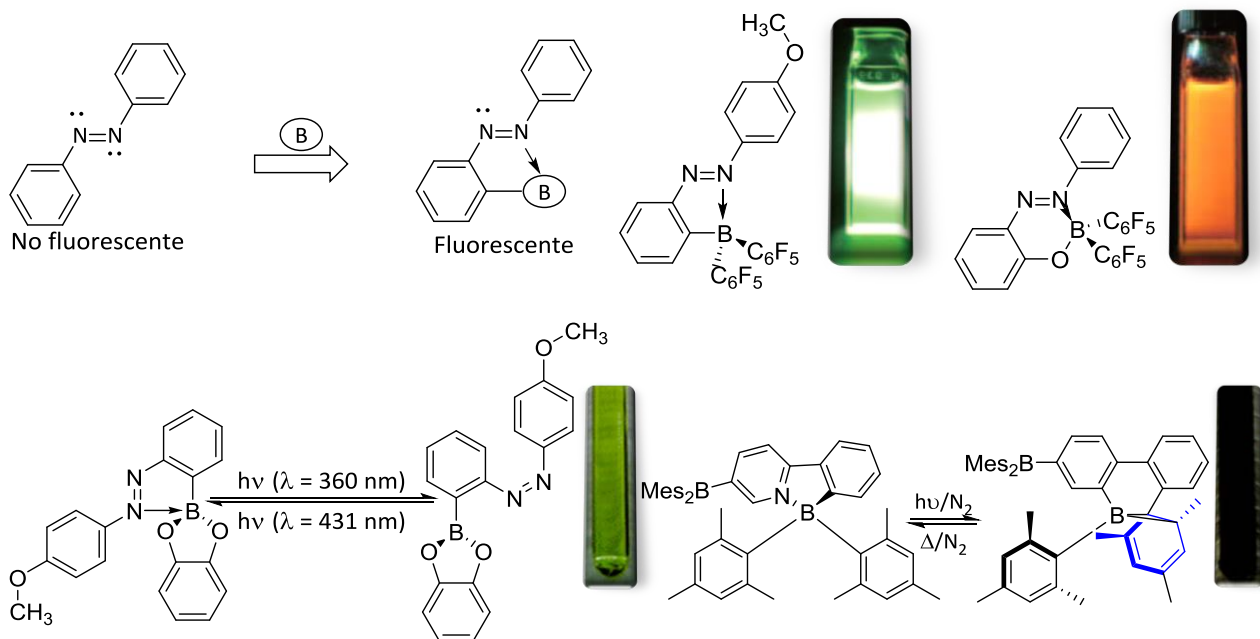
En compuestos 2-(fenilazo)fenilboranos sustituidos se presentan efectos de los sustituyentes que influyen en su isomerización. El efecto donador de los sustituyentes en ambos anillos tanto del catecol borano como del fragmento de azobenceno es importante para la fuerza de enlace de la interacción entre el boro y el nitrógeno del grupo azo. La fuerza del enlace B-N tiene un papel clave en la isomerización. Los resultados de la isomerización empleando benceno como disolvente se muestran en la (tabla 1).

**Tabla 1.** Resultados de irradiación en benceno.

Compuesto	Longitud de enlace Å	Fotoisomerización 360 nm E/Z	Fotoisomerización 431 nm Z/E
(E)-1.58	1.8247	65:35	98:2
(E)-1.59	1.773	100:0	--
(E)-1.60	1.8947	54:46	94:6
(E)-1.61	--	72:28	98:2
(E)-1.62	--	69:31	97:3
(E)-1.63	1.721	100:0	--

#### I.IV. Azonaftoles tetracoordinados de boro derivados del catecolborano.

En la literatura solamente se han estudiado dos clases de compuestos de organoboro fotocromicos, los llamados compuestos quelatados N, C de boro descritos por Kawashima<sup>62, 63</sup> y los descritos por Rao<sup>64</sup>. (Esquema 1.8).



**Esquema 1.8.** Compuestos de organoboro fotocromicos.

<sup>62</sup> Yoshino, J.; Furuta, A.; Kambe, T.; Itoi, H.; Kano, N.; Kawashima, T.; Ito, Y.; Asashima, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5026 – 5035.

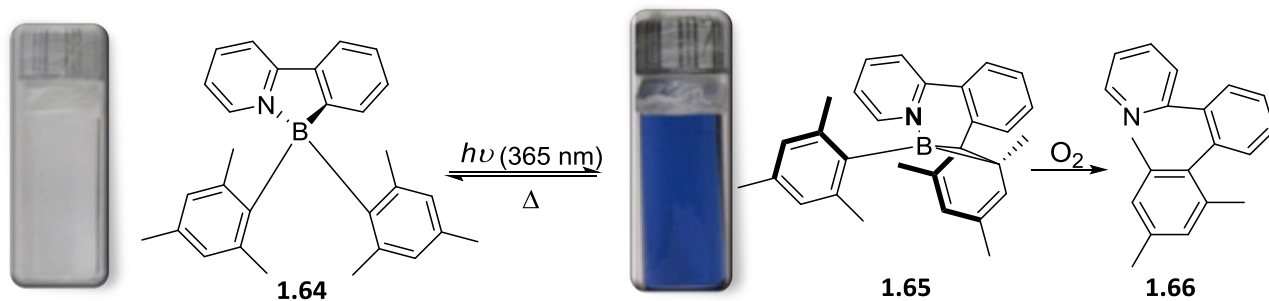
<sup>63</sup> Yoshino, J.; Kano, N.; Kawashima, T. *Dalton T.* **2013**, *42*, 15826 – 15834.

<sup>64</sup> Rao, Y-L.; Amarne, H.; Zhao, S-B.; McCormick, T. M.; Martić, S.; Sun, Y.; Wang, R-Y.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12898 – 12900.

Ambas clases de moléculas mostraron fotoisomerización reversible y el átomo de boro se encuentra tetracoordinado y presenta una geometría tetraédrica. En Los mecanismos que siguen, el proceso de isomerización de las moléculas tiene diferente origen: uno es la disociación del enlace B-N y la subsecuente isomerización *cis-trans* del grupo azo mientras que el otro implica el rompimiento y formación de enlaces B-C y C-C.<sup>65</sup>

En el proceso de isomerización propuesto por Kawashima, se propone que la isomerización se lleva a cabo por la disociación del enlace N-B, seguida de la isomerización *cis-trans* del fragmento de azobenceno. El isómero (*Z*) puede isomerizarse al (*E*) mediante irradiación a 431 nm. Este proceso puede favorecerse aprovechando el carácter de ácido de Lewis del átomo de boro que juega un papel importante, ya que puede inhibir o parcialmente impedir la isomerización mediante la formación de un enlace N-B, modulando las propiedades de la fracción de azobenceno.

El grupo de Rao, estudió compuestos tetracoordinados de boro voluminosos. El (**1.64**) es estable tanto en estado sólido como en disolución, y no reacciona con aniones fluoruro. Sin embargo al ser irradiado a 360 nm, cambia de incoloro a azul y pierde completamente su fluorescencia ( $\lambda_{em} = 458 \text{ nm}$ ,  $\Phi = 0.10$  en tolueno), obteniéndose el (**1.65**), sin embargo en presencia de oxígeno se descompone en el (**1.66**) (**Esquema 1.9**). El proceso es reversible térmicamente con una barrera de activación de  $110 \text{ kJ/mol}^{-1}$  a  $t_{1/2} = 7.7 \text{ h}$  a  $373^\circ\text{K}$ ., a partir de este trabajo estudiaron la isomerización de compuestos tetracoordinados de boro con grupos mesitilo que presentan propiedades fotocromáticas y de los cuales pueden modularse su coloración y su fotoisomerización.



**Esquema 1.9.** Isomerización del compuesto **1.64**.

#### I.V. Interruptores moleculares.

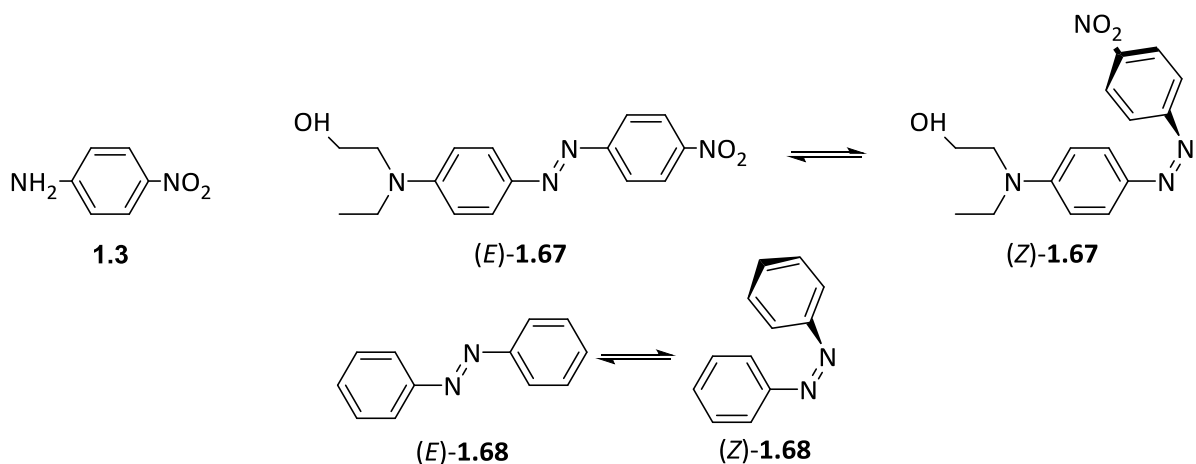
En las últimas décadas el interés por el estudio de los interruptores moleculares se ha incrementado tanto en la academia como su estudio en relación con diversas perspectivas que van desde el análisis microscópico de los mecanismos biológicos para el diseño de dispositivos moleculares con mejores

<sup>65</sup> Rao, Y-L.; Amarne, H.; Wang, S. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 759 – 770.

capacidades para electrónica o aplicación fotónica en la ciencia molecular.<sup>66</sup> Por ejemplo, los interruptores moleculares eficientes podrían conducir a materiales de mejor capacidad y flexibilidad química que los dispositivos tradicionales de silicio basados en fotones,<sup>67</sup> utilizando fotones en lugar de electrones para lograr las funciones clave de almacenamiento de datos y todos los datos procesamiento, y en la que los cromóforos ópticos no lineales son considerados como el material de elección.<sup>68</sup>

Sin embargo, a pesar de estas atractivas perspectivas, el concepto de interruptor óptico no lineal ha surgido recientemente.<sup>22</sup>

La molécula arquetipo que ilustra este modelo es el 4-nitrobenzenamina, compuesto (**1.67**), (esquema **1.10**), ampliamente estudiada a mediados de 1970.<sup>69</sup>



**Esquema 1.10.** Isomerización de azocompuestos conocidos.

En este sentido, la conmutación  $\beta$  implica, ya sea, modificar la fuerza del donador o la del aceptor, o una interrupción del enlace conjugado. Si bien la mayoría de los intentos por sintetizar interruptores se han centrado en un comportamiento redox reversible del sustituyente donante (por ejemplo  $\text{Ru}^{+2}/\text{Ru}^{+3}$ ),<sup>70</sup> la utilización de luz para inducir la isomerización del puente  $\pi$  como estrategia alternativa, por ejemplo, en el caso de cromóforos de diarileno,<sup>71,72</sup> sistemas de oxazolidina y espiropirano,<sup>73</sup> o en derivados de

<sup>66</sup> Feringa, B. L. *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim Germany, 2001.

<sup>67</sup> Dagani, R. *Chem. Eng. News*. **1996**, March 4<sup>th</sup>, 22 – 27.

<sup>68</sup> Prasad, P.N.; Williams, D.J. *Introduction to NLO Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, Inc. New-York, 1991.

<sup>69</sup> Oudar, J.L.; Chemla, D.S. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664 – 2668.

<sup>70</sup> (a) Coe, B.J. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 383 – 393. (b) Coe, B.J.; Houbrechts, S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 366 – 369.

<sup>71</sup> Giraud, M.; Léaustic, A.; Guillot, R.; Yu, P.; Lacroix, P.G.; Nakatani, K.; Pansu, R.; Maurel, F. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4414 – 4425.

<sup>72</sup> Gilat, S.L.; Kawai, S.H.; Lehn, J.M. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275 – 284.

azobenceno (*E*)-difenildiazeno, ((*E*)-**1.68**) tales como el colorante comercial rojo disperso 1, nitrofenil]diazetil]fenil]amino)etanol), ((*E*)-**1.67**), (**esquema 1.10**).<sup>74</sup> De hecho, la isomerización *E/Z* de derivados de azobenceno inducida por la luz está bien documentada y revisada.<sup>75</sup> En la ciencia de los materiales, se ha estudiado para convertir la luz en energía mecánica,<sup>76,77</sup> y se ha utilizado con éxito para orientar selectivamente cristales líquidos, lo que conduce a materiales ópticos no lineales macroscópicos,<sup>78</sup> también se ha estudiado su aplicación como interruptor óptico no lineal para el colorante rojo disperso 1, ((*E*)-**1.67**), incrustado en polímeros.

Mientras el isómero *E* planar permite una conjugación electrónica completa a través de toda la extensión de la molécula lo que conduce a un valor  $\beta$  grande (el estado *encendido*) el isómero *Z* no es planar, lo que dificulta una transmisión eficiente de la amina al grupo nitro efecto "*push-pull*", y por lo tanto reduce significativamente la magnitud  $\beta$  (el estado de *apagado*). Aunque la propiedad óptica no lineal macroscópica de polímeros polarizados depende de un conjunto de parámetros (por ejemplo, momento dipolar, índice de refracción, campo de polarización, temperatura de transición vítrea de la película), un interruptor ideal, implica el cumplimiento de los siguientes requisitos:

- (1)  $\beta_{\text{Encendido}} / \beta_{\text{Apagado}}$  debe ser lo más grande posible.
- (2)  $\beta_{\text{Encendido}}$  debe poseer un valor que le permita ser medido para encontrar una aplicación práctica en un dispositivo.

En estos sistemas el átomo de boro se encuentra enlazado directamente a un átomo de nitrógeno de un puente  $\pi$  deslocalizado, lo que permite la modulación de las características electrónicas a lo largo de la trayectoria de deslocalización- $\pi$ , como resultado de lo cual la relación  $\beta_{\text{Encendido}} / \beta_{\text{Apagado}}$  necesariamente debe modificarse.

En el grupo de trabajo se llevó a cabo la síntesis de un interruptor molecular<sup>79</sup> por inducción de un campo eléctrico de un compuesto tetracoordinado de boro, de bisboronato "*push-pull*" con un heterobociclo de anillos de seis y de 5 miembros mediante la reacción de [2-(2-hidroxi-4-dietilaminobenciliden)amino]-5-

---

<sup>73</sup> Castet, F.; Rodriguez, V.; Pozzo, J.L.; Ducasse, L.; Plaquet, A.; Champagne, B. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2656 – 2665.

<sup>74</sup> Loucif-Saïbi, R.; Nakatani, K.; Delaire, J.A.; Dumont, M.; Sekkat, Z. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 229 – 236.

<sup>75</sup> (a) Dhammika Bandara, H.M.; Burdette, S.C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809 – 1825. (b) J. Garcia-Amorós, D. Velasco, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1003–1017. (c) K. G. Yager, C. J. Barrett, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2006**, *182*, 250–261.

<sup>76</sup> Finkelmann, H.; Nishikawa, E.; Pereira, G.G.; Warner, M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 015501 – 015504.

<sup>77</sup> Hugel, T.; Holland, N.B.; Cattani, A.; Moroder, L.; Seitz, M.; Gaub, H.E. *Science* **2002**, *296*, 1103 – 1106.

<sup>78</sup> Torres-Zúñiga, V.; Morales-Saavedra, O.G.; Rivera, E.; Castañeda-Guzmán, R.; Bañuelos, J.G.; Ortega-Martínez, R. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *56*, 7 – 18.

<sup>79</sup> Lamère, J.-F.; Lacroix, P. G.; Farfán, N.; Rivera, J. M.; Santillan, R.; Nakatani, K. *J. Mater Chem.* **2006**, *16*, 2913 – 2920.

nitroaminofenol y ácido 1,4-fenildiborónico. Sus propiedades ópticas cuadráticas no lineales se compararon con las obtenidas por los derivados monoméricos. Este interruptor tiene 2 subunidades “push-pull” con libre rotación a lo largo del enlace C-B, al aplicarse el campo eléctrico es posible cambiar de un compuesto centrosimétrico donde el momento dipolar es cero al compuesto no centrosimétrico y modularse las propiedades ópticas no lineales. Como se puede observar en la (figura 1.19). Experimentalmente, la respuesta óptica no lineal medida por inducción de un campo eléctrico empleando la técnica EFISH indica una respuesta óptica no lineal (expresada como producto  $\mu \times \beta$ ) 1.95 veces más grande para el bisboronato que para su análogo monoboronado. Esto sugirió que mientras en el estado basal la conformación es centrosimétrica, las subunidades “push-pull” poseen casi rotación libre a temperatura ambiente.

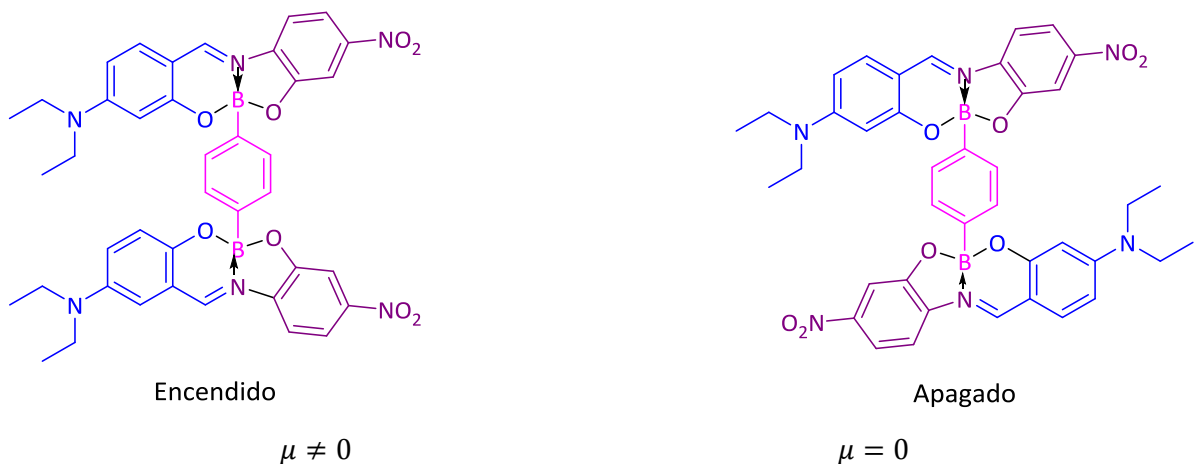


Figura 1.19. Interruptor molecular, 1.69 con propiedades de óptica no lineal.

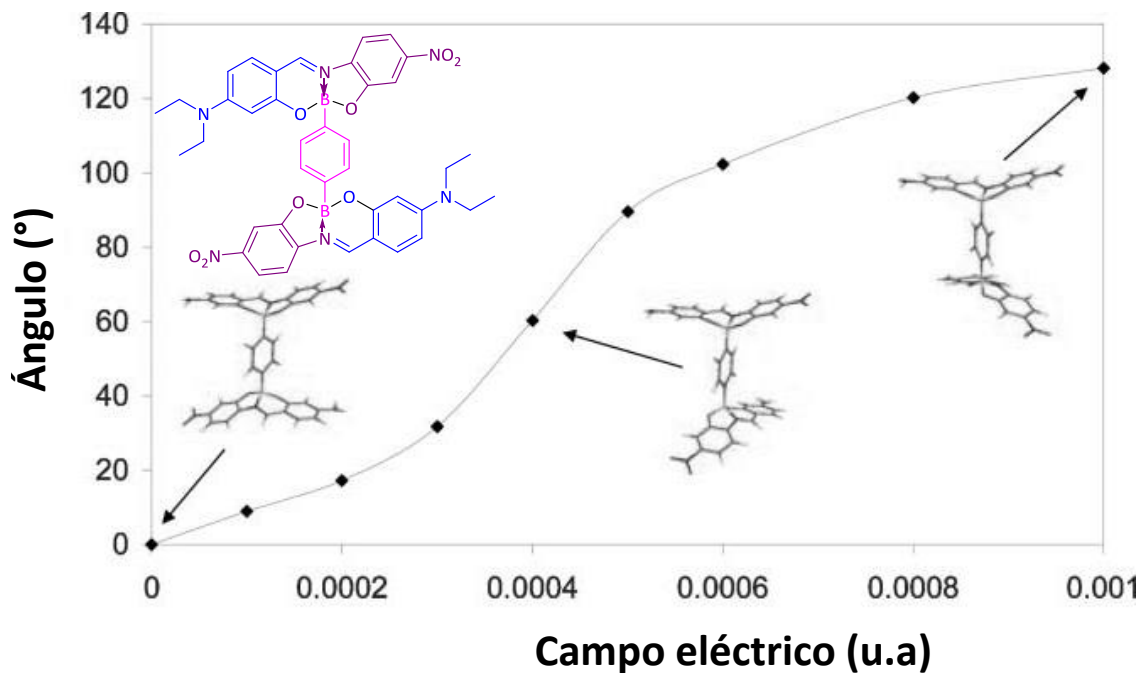


Figura 1.20. Ángulo de rotación calculado mediante DFT para el compuesto 1.69, en diversas intensidades de campo eléctrico ( $10^{-3}$  u.a. =  $5.1 \times 10^5$  V mm<sup>-1</sup>.)

Se calcularon las propiedades de (**1.69**), a diferentes valores del ángulo de torsión. Para la conformación centrosimétrica de este compuesto, en el estado basal, el valor de  $\beta = 0$ , y se incrementa gradualmente a  $49.2 \times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$  (a 1.907mm) bajo un campo eléctrico de  $10^{-3}$  u.a. Mientras que, el producto de  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  (parámetro relevante para EFISH) se incrementa de 0 a  $776 \times 10^{-30} \text{D cm}^5 \text{esu}^{-1}$ . La situación experimental en la cual el producto  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  de (**1.69**) es igual a 1.95 veces el que le corresponde al monómero (**1.51**) en una conformación calculada donde  $\theta$  es igual a  $73^\circ$ . Por lo que se asumió que  $\theta = 73^\circ$  proporciona la conformación promedio a temperatura ambiente, lo que confirma tanto la centrosimetría en estado basal y la posibilidad de rotación libre.

### I.VI. Sustitución del boro por el estaño.

En el grupo de investigación se han estudiado las propiedades y la síntesis de derivados de estaño de compuestos tipo “push-pull” obtenidos a partir de salicilideniminofenoles y en los cuales se sustituyó el átomo de boro, (**1.50**) y (**1.51**), por estaño, (**1.70**) y (**1.71**), buscando mayor planaridad en estos sistemas y por ende mejor transferencia de carga en el sistema “push-pull”, y se encontró que la hiperpolarizabilidad se incrementó en promedio de 1.5 veces en los complejos organoestánicos, debido a que los átomos de nitrógeno y de oxígeno se encuentran en un sistema perfectamente plano, lo que optimizó la respuesta óptica no lineal en un 50%. Los valores obtenidos de las hiperpolarizabilidades de (**1.50**) y (**1.51**) se muestran en la (figura 1.21) y se comparan los derivados de estaño (**1.70**) y (**1.71**).<sup>80</sup>



**Figura 1.21.** Datos experimentales EFISH ( $\beta$  en  $\text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$ ) para los **compuestos 1.50 y 1.51, 1.70, 1.71**, tomados a 1.907  $\mu\text{m}$ .

En nuestro grupo de investigación se han estudiado complejos orgánicos de estaño quirales que en estado sólido tuvieron eficiencias de generación de segundo armónico superiores a 8 veces la generada por la urea en estado sólido. En el nivel molecular, el grado de quiralidad ( $d\chi$ ), definido por los sustituyentes (por ejemplo  $-\text{H}$  y  $-\text{C}_6\text{H}_5$  para (**1.74**)) enlazados en el carbono asimétrico puede ser obtenido a partir de los datos cristalográficos mediante la **ecuación (1.4)**.

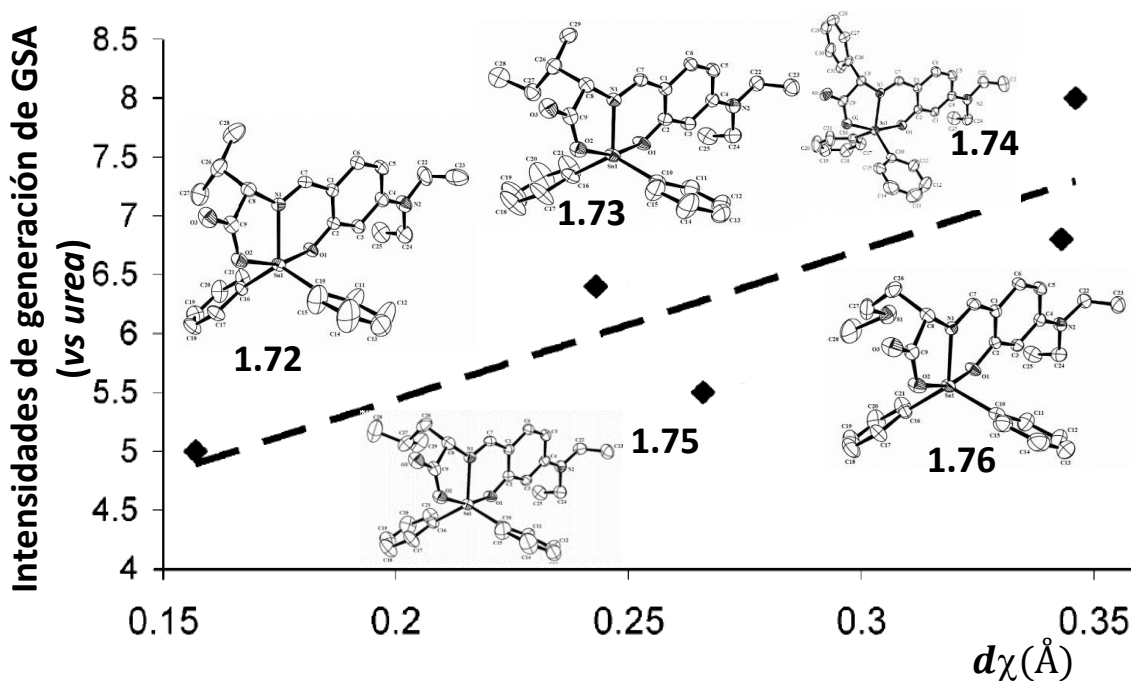
<sup>80</sup> Reyes, H.; García, C.; Farfán, N.; Santillan, R.; Lacroix, P-G.; Nakatani, K.; Lepetit, C. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2303 – 2310.



$$d_{\chi} = \sum_i d_i m_i / MW$$

**Ecuación 1.4.** Grado de quiralidad.

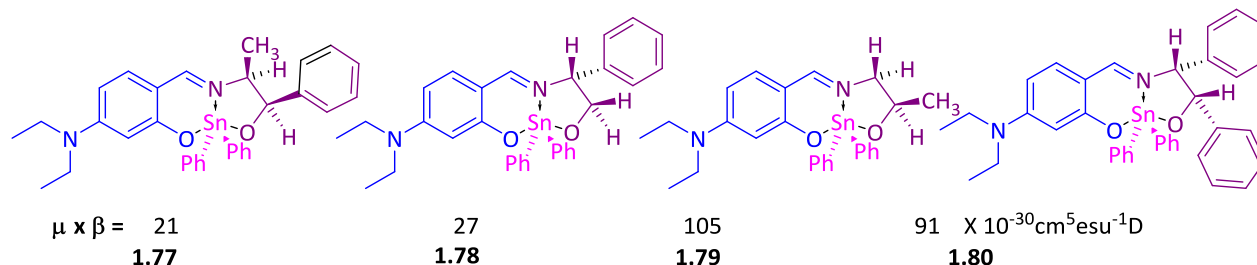
En la expresión anterior,  $d_i$  es la distancia entre el átomo  $i$  y en el caso de (1.74), el plano definido por los 15 átomos del esqueleto de la aminosalicilaldimina,  $m_i$  es la masa atómica del átomo  $i$ , y MW es el peso molecular del cromóforo. La sumatoria es sobre todos los átomos de los sustituyentes -H y -R, unidos al átomo de carbono quiral. Como  $d_{\chi}$  tiene las unidades de una distancia, permite cuantificar que tan lejos se encuentra el sustituyente del plano. De acuerdo a esta ecuación mientras más voluminoso sea el sustituyente en el carbono quiral el cromóforo será más quiral; éste fue comparado con la rotación específica. Se observó que en una serie de compuestos que presentaban la misma naturaleza química y carácter “push-pull”, las moléculas más quirales podrían presentar una mayor rotación específica, esto se observa en la (gráfica 1.2), en donde existe una correlación entre  $d_{\chi}$  y la rotación específica de los compuestos y una correlación entre  $d_{\chi}$  y las eficiencias de generación de segundo armónico en estado sólido de los derivados (1.72) a (1.76), sirviendo esto como ejemplo de una posible cuantificación de quiralidad molecular por medio de mediciones de óptica no lineal, pues en las moléculas más quirales, la eficiencia de generación de segundo armónico en estado sólido es mayor.<sup>81</sup>



**Gráfica 1.2.** Intensidades de generación de segundo armónico en función del grado de quiralidad.

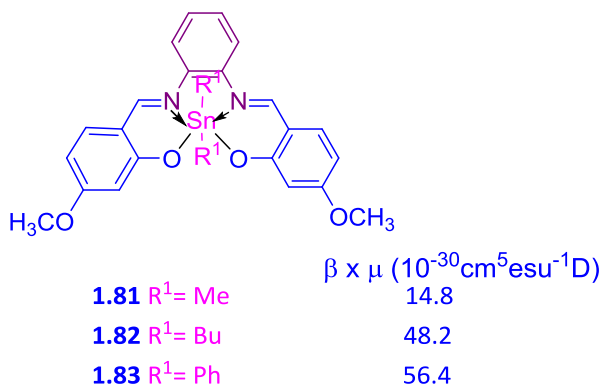
<sup>81</sup> Rivera, J-M.; Reyes, H.; Cortés, A.; Santillan, R.; Lacroix, P-G.; Lepetit, C.; Nakatani, K.; Farfán, N. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1174 – 1183.

También se han estudiado las respuestas moleculares ópticas no lineales en estado sólido de complejos orgánicos de estaño (**figura 1.22**), derivados de ligantes obtenidos a partir de 4-dietilaminosalicilaldehído y (1*R*, 2*S*)-(+)-norefedrina (**1.77**), (*R*)-(-)-fenilglicinol (**1.78**), (*R*)-(-)-1-amino-2-propanol (**1.79**) y (1*S*, 2*R*)-2-amino-1,2-difeniletanol, (**1.80**) y óxido de difenilestaño. El compuesto obtenido con (*R*)-(-)-fenilglicinol, (**1.78**), mostró una eficiencia de generación de segundo armónico 11 veces mayor a la de la urea en el estado sólido.<sup>82</sup>



**Figura 1.22.** Compuestos **1.77-1.80** con los valores obtenidos de las mediciones ópticas no lineales experimentales de generación de segundo armónico.

Recientemente, el grupo de trabajo publicó la síntesis de cinco compuestos nuevos hexacoordinados de estaño que se muestran en la (**figura 1.23**), obtenidos a partir de bases de Schiff que exhiben generación de segundo armónico hasta 8 veces la de la urea en estado sólido con ligandos tetradentados que cuentan con grupos electrodonadores – OH y – OMe, de los cuales se investigaron sus propiedades ópticas no lineales. Dichos complejos fueron estables y se obtuvieron con altos rendimientos (*vide infra*). Los estudios de difracción de rayos X de las estructuras cristalinas para los compuestos (**1.81-1.83**), confirmaron que presentan una geometría octaédrica distorsionada. Estos compuestos presentaron buenas propiedades ópticas no lineales cuadráticas comparadas con compuestos análogos de níquel.<sup>83</sup>



**Figura 1.23.** Valores de  $\beta \times \mu$  de los compuestos de estaño **1.81-1.83**.

<sup>82</sup> Rivera, J-M.; Guzmán, D.; Rodríguez, M.; Lamère, J-F.; Santillan, R.; Lacroix, P-G.; Nakatani, K.; Farfán, N. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1722 – 1732.

<sup>83</sup> Muñoz-Flores, B-M.; Santillan, R.; Farfán, N.; Álvarez-Venicio, V.; Jiménez-Pérez, V-M.; Rodríguez, M.; Morales-Saavedra, O-G.; Lacroix, P-G.; Lepetit, C.; Nakatani, K. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 769, 64 – 71.

## Objetivos del trabajo de tesis.

### Objetivo general.

- Sintetizar compuestos derivados de boro y estaño con bases de Schiff con arquitecturas  $D-\pi-C=N-\pi-$  D y  $D-\pi-C=N-\pi-A$  y azocompuestos mediante una reacción de condensación con derivados de boro buscando estudiar sus propiedades de óptica no lineal y su posible aplicación.

### Objetivo 1.

- Sintetizar complejos tetracoordinados de boro derivados de iminas con arquitecturas  $D-\pi-C=N-\pi-D$  y  $D-\pi-C=N-\pi-A$  y evaluar sus propiedades de tercer orden y la absorción de dos fotones.

### Objetivo 2.

- Sintetizar azocompuestos tetracoordinados de boro y evaluar su posible actividad como interruptores moleculares, basados en la isomerización del grupo azo y en la coordinación  $N \rightarrow B$ .

### Objetivo 3.

- Sintetizar complejos de estaño derivados de bases de Schiff por reacción de condensación con óxido de difenil estaño y tetracloruro de estaño y evaluar sus propiedades de óptica no lineal.

### Hipótesis.

- La introducción de grupos electrodonadores y electroaceptores donde el enlace  $C=N$  forme parte del sistema  $\pi$  con arquitecturas  $D-\pi-C=N-\pi-D$  y  $D-\pi-C=N-\pi-A$  permitirá modular las propiedades de óptica no lineal de los mismos.
- Las propiedades de ONL de los azocompuestos pueden ser moduladas mediante la isomerización de grupo azo y la coordinación  $N \rightarrow B$ , para ser utilizados como interruptores moleculares.
- Los compuestos derivados de estaño permitirán mejorar sus propiedades fisicoquímicas.

## Capítulo II. Síntesis de los derivados tetracoordinados de boro tipo salicilidenimina.

### Objetivo 1.

- Sintetizar complejos tetracoordinados de boro derivados de iminas con arquitecturas  $D-\pi-C=N-\pi-D$  y  $D-\pi-C=N-\pi-A$  y evaluar sus propiedades de tercer orden y la absorción de dos fotones.

En el grupo de trabajo se ha encontrado que los boronatos derivados de bases de iminas presentan propiedades de óptica no lineal de segundo y tercer orden, estos sistemas en los que el átomo de boro está tetracoordinado son más estables que las bases de Schiff de las cuales provienen, las cuales se hidrolizan fácilmente. Continuando la búsqueda de nuevos materiales derivados de boro que presentaran propiedades de óptica no lineal, en particular absorción de dos fotones, que pudieran sintetizarse mediante materias primas accesibles, en pocos pasos se sintetizaron 8 borinatos a partir del 4-dietilamino salicilaldehído que cuenta con el grupo dietilamino como grupo donador fuerte y con aminas primarias con diferentes grupos electrodonadores y electroaceptores, buscando que la introducción de estos grupos permitiera modular las propiedades de óptica no lineal de los derivados de difenilboro.

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos a través del trabajo con los derivados tetracoordinados obtenidos a partir de bases de Schiff.

### Resultados y discusión.

En los compuestos tetracoordinados de boro se observó que la apropiada combinación de grupos donadores y aceptores y la formación del enlace de coordinación  $N \rightarrow B$  optimiza los efectos ópticos no lineales.

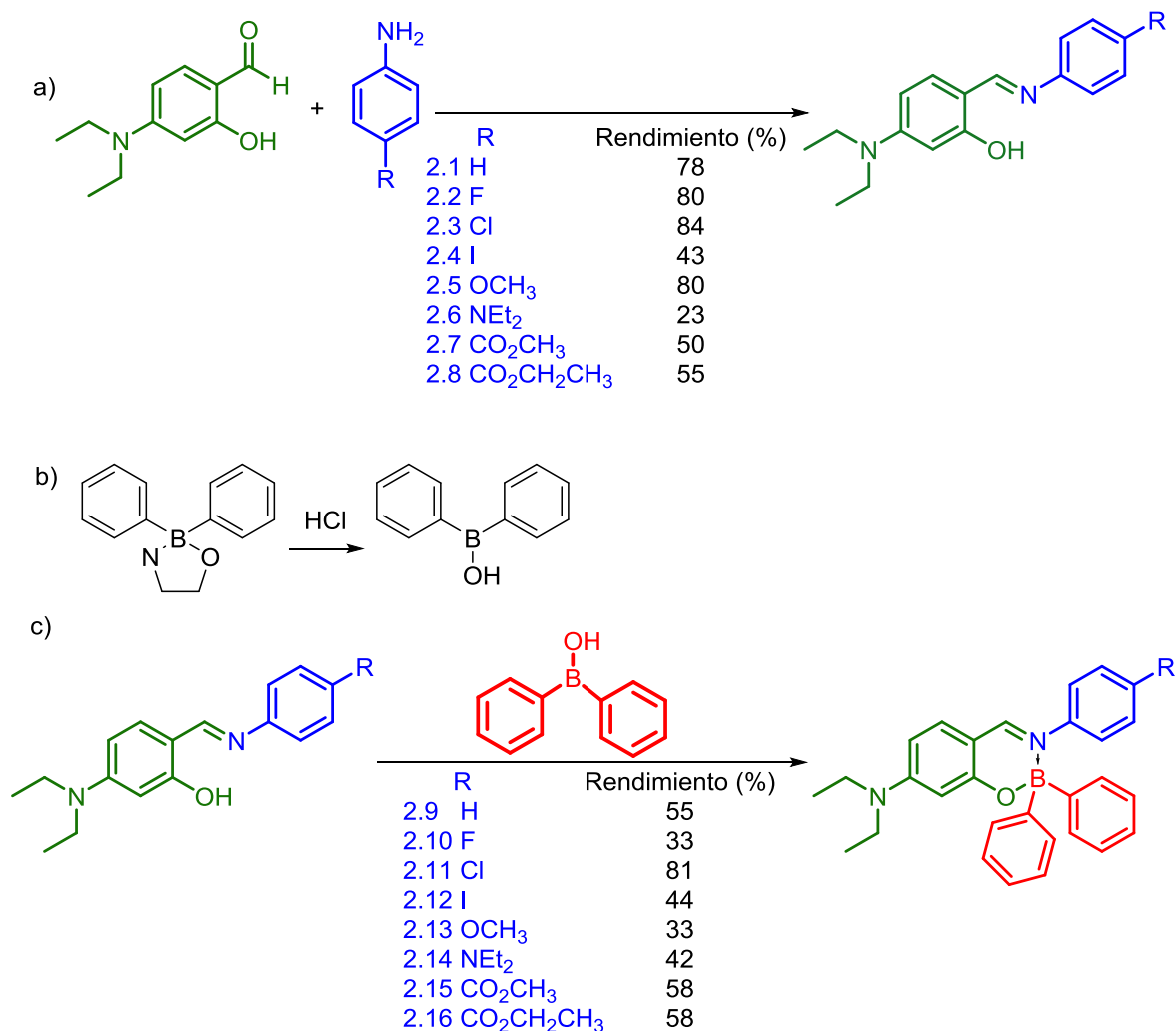
Para realizar la síntesis de los compuestos tetracoordinados de boro derivados del 4-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído, primero, se sintetizaron las bases de Schiff (**2.1-2.8**) mediante una reacción de condensación equimolar entre el 4-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído y las aminas primarias correspondientes, a reflujo de alcohol etílico por 12 horas. El exceso de disolvente fue eliminado con una trampa Dean-Stark y los productos fueron aislados por filtración y purificados mediante recrystalización de alcohol etílico. Los rendimientos van del 23 al 84%. Para la obtención de los compuestos (**2.15**) y (**2.16**) se sintetizó primero el 4-amino benzoato de metilo y de etilo, mediante una reacción de esterificación entre ácido 4-aminobenzoico, y el alcohol anhidro correspondiente.<sup>1</sup>

Los borinatos (**2.9-2.16**) fueron sintetizados a partir de las bases de Schiff correspondientes y el ácido difenilborínico mediante calentamiento a reflujo por dos horas en acetato de etilo según se muestra en el (**esquema 2.1**) con rendimientos entre 33% y 81%, como sólidos amarillos. Fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y espectrométricos. Los borinatos contienen un puente  $\pi$  electrónico que

---

<sup>1</sup> Zheng. Q. Z., Zhang. F., Cheng. K., Yang. Y., Chen. Y., Qian. Y., Zhang. H. J., Li. H. Q., Zhou. C. F., An. S. Q., Jiao. Q. C., Zhu. H. L. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 880 – 886.

conecta un fuerte grupo electrodonador (-Et<sub>2</sub>N) en una sección de la molécula y diferentes sustituyentes R. Los sustituyentes presentan diferentes capacidades de donador-aceptor, los sistemas presentan las siguientes arquitecturas D- $\pi$ -C=N- $\pi$ -D y D- $\pi$ -C=N- $\pi$ -A.



**Esquema 2.1** a) Síntesis de las bases de Schiff **2.1-2.8**. b) Reacción de liberación del ácido borónico a partir del complejo etanol amínico del ácido borónico. c) Síntesis de los complejos de boro **2.9-2.16**.

Después de la complejación con el difenilboro desaparecen las señales del -OH que se encontraban entre 13.51 y 13.86 ppm, para los compuestos (**2.1-2.8**). La formación de los borinatos (**2.9-2.16**) también fue confirmada por la presencia de la banda del C=N (1596-1619 cm<sup>-1</sup>) en el espectro de IR. En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, el hidrógeno imínico (H-7) aparece entre 8.01-8.44 ppm, esta señal aparece a más baja frecuencia que las correspondientes bases de Schiff. En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C, el carbono tipo imina aparece entre 156.9 y 159.9 ppm y concuerda con compuestos similares.<sup>63, 64</sup> La presencia de los átomos de boro tetracoordinados se confirma por RMN <sup>11</sup>B de 4.8 y 5.6 ppm.<sup>2, 3</sup>

<sup>2</sup> Barba, V.; Hernández, R.; Santillan, R.; Farfán, R. *Inorg. Chim. Acta.* **2010**, 363, 4112 – 4116.

A manera de ejemplo se muestra el espectro de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de (**2.11**) en la (figura 2.1).

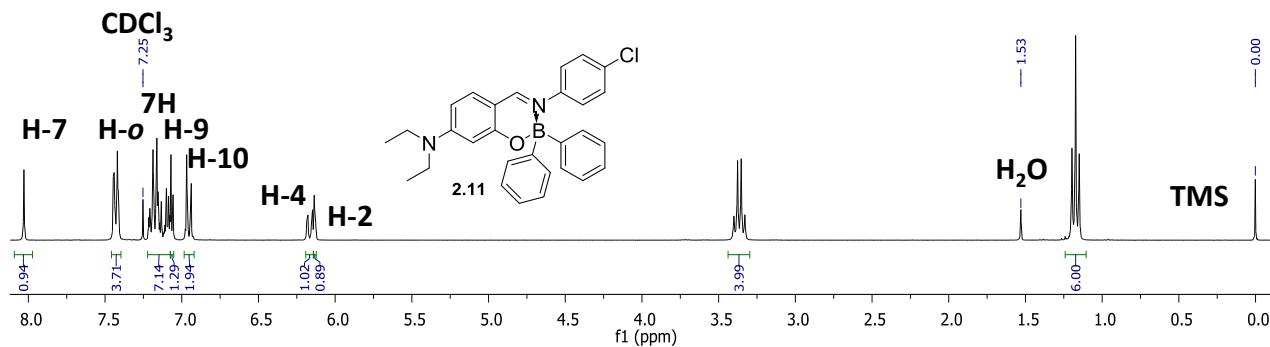


Figura 2.1. Espectro  $\text{RMN}^1\text{H}$  del compuesto **2.11**. (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

En la (tabla 2.1) se muestran los datos espectroscópicos más importantes de IR,  $\text{RMN}^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$  de los compuestos (**2.9-2.16**).

Tabla 2.1 Datos espectroscópicos 2.9-2.16.

	H-7 ppm	C-1 ppm	C-6 ppm	C-7 ppm	$^{11}\text{B}$ ppm	C=N ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>2.9</b>	8.08	164.2	109.5	158.6	5.0	1612
<b>2.10</b>	8.44	164.3	109.6	159.9	5.2	1613
<b>2.11</b>	8.04	164.2	109.3	158.2	5.5	1614
<b>2.12</b>	8.01	164.0	109.4	158.1	5.5	1596
<b>2.13</b>	8.03	163.9	109.3	158.2	4.8	1618
<b>2.14</b>	8.02	163.4	109.3	156.9	4.8	1608
<b>2.15</b>	8.10	163.3	109.7	158.2	5.6	1619
<b>2.16</b>	8.10	164.5	109.7	158.2	5.2	1616

Para los compuestos (**2.11**) y (**2.13**) se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, esto se hizo a partir de la evaporación lenta de soluciones  $\text{CHCl}_3:\text{AcOEt}$  (1:1) a temperatura ambiente. La colección se realizó a 273 K en un difractómetro Enraf Nonious Kappa-CCD ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$  con monocromador de grafito). La primera solución de la estructura se obtuvo empleando métodos directos usando el programa SIR-2004<sup>98</sup>, posteriormente el programa SHEL-XL<sup>99</sup> se utilizó para la refinación de la estructura. Todos los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente, los datos cristalográficos más importantes se encuentran condensados en la (tabla 2.2). La estructura molecular del compuesto (**2.11**) se resolvió en el grupo espacial monoclinico  $\text{P } 2_1/c$  con dos moléculas de borinato y una molécula de acetato de etilo por unidad asimétrica ( $Z = 4$ ). Para el caso del compuesto (**2.13**), su estructura cristalina se resolvió en el grupo espacial triclinico  $\text{P}-1$  con dos moléculas de borinato por unidad asimétrica y  $Z = 2$ .

<sup>3</sup> Rodríguez, M.; Maldonado, J.L.; Ramos-Ortíz, G.; Domínguez, O.; Ochoa, Ma. E.; Santillan, R.; Meneses-Nava, M.A.; Barbosa-García, O. *Polyhedron*. **2012**, 43, 194 – 200.

Los estructuras cristalinas de los compuestos (**2.11**) y (**2.13**) confirmaron la presencia de un átomo de boro tetracoordinado, los ángulos que forma el boro con sus diferentes sustituyentes son de 105.3 (3)° y 109.3 (3)° para (**2.11**), y 103.6 (12)°, 114.4 (12)° para (**2.13**). Los valores encontrados están cercanos a los valores de los ángulos de un tetraedro. Las longitudes de enlace N→B de los compuestos (**2.11**) y (**2.13**) son: 1.63 (5) y 1.63 (2) Å, respectivamente. Estos datos concuerdan con los valores descritos para análogos estructurales que presentan longitudes de enlace entre 1.60-1.64 Å.<sup>64</sup> Distancias y ángulos de enlace relevantes alrededor del átomo de boro se encuentran condensados en las (**tablas 2.3-2.4**). De acuerdo a lo encontrado en las estructuras cristalinas de los compuestos (**2.11**) y (**2.13**) no se trata de sistemas planos, lo cual se comprobó a partir de los ángulos de torsión C(7)-N(1)-C(8)-C(9): -48.56 (4)° (**2.11**) y 39.93 (19)° (**2.13**), lo cuales concordaron con los descritos con anterioridad.<sup>5</sup>

**Tabla 2.2** Datos cristalográficos para los compuestos **2.11** y **2.13**

	<b>2.11</b>	<b>2.13</b>
<b>Formula Química</b>	2(C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> BClN <sub>2</sub> O)·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2(C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
<b>Peso molecular/gmol<sup>-1</sup></b>	1021.69	924.76
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Triclinico
<b>Grupo espacial</b>	P 2 <sub>1</sub> /c	P-1
<b>a/Å</b>	11.5250 (1)	10.5920 (2)
<b>b/Å</b>	41.8790 (5)	11.2214 (2)
<b>c/Å</b>	12.1040 (2)	12.7019 (3)
<b>α/°</b>	90.0	70.08 (8)
<b>β/°</b>	105.34 (1)	87.80 (8)
<b>γ/°</b>	90.0	63.21 (9)
<b>V/Å<sup>3</sup></b>	5633.93 (12)	1255.14 (5)
<b>Z</b>	4	1
<b>ρ<sub>c</sub>/gcm<sup>-3</sup></b>	1.20	1.22
<b>Ref. Collect.</b>	22957	17993
<b>Ref. Ind (R<sub>int</sub>)</b>	11357 (0.046)	5663 (0.034)
<b>Ref. Observada</b>	4665	4168
<b>R[F<sup>2</sup>&gt;2σ(F<sup>2</sup>)]</b>	0.062	0.051
<b>Rw (todos los datos)</b>	0.235	0.174
<b>Δρ<sub>max</sub>/eÅ<sup>3</sup></b>	0.46	0.273
<b>Δρ<sub>min</sub>/eÅ<sup>3</sup></b>	-0.48	-0.325

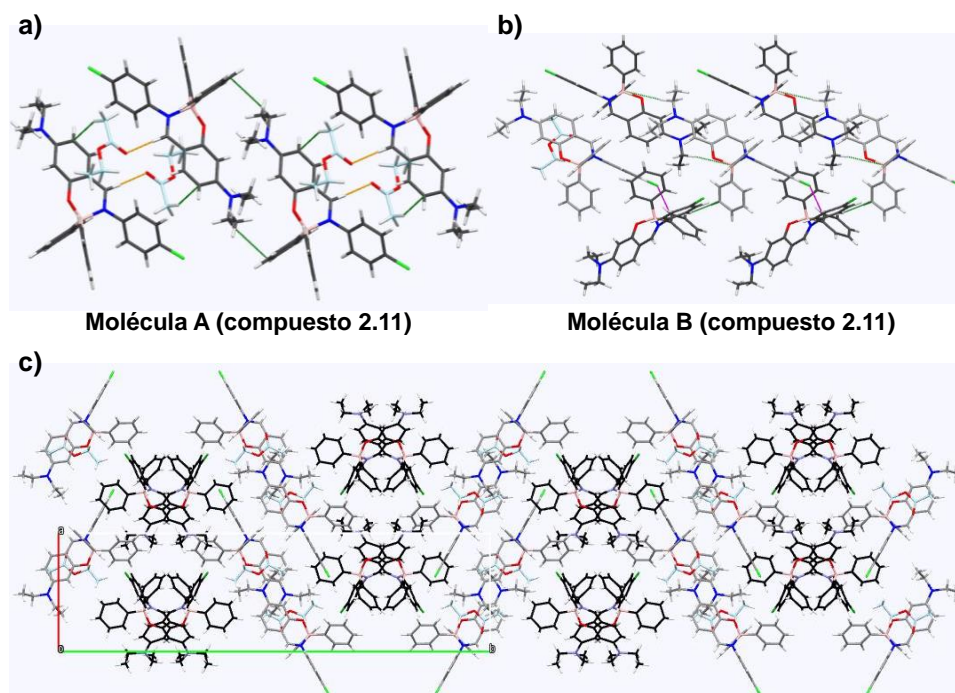
**Tabla 2.3** Distancias de enlace (Å) importantes presentes en los compuestos **2.11** y **2.13**

	<b>2.11</b>	<b>2.13</b>
<b>C<sub>orto</sub>-B1</b>	1.605 (5)	1.622 (2)
<b>C<sub>orto'</sub>-B1</b>	1.612 (5)	1.622 (2)
<b>B1-O1</b>	1.516 (4)	1.561 (19)
<b>B1-N1</b>	1.621 (5)	1.631 (2)
<b>C7-N1</b>	1.310 (4)	1.315 (18)

**Tabla 2.4** Ángulos de enlace (°) importantes presentes en los compuestos **2.11** y **2.13**

	<b>2.11</b>	<b>2.13</b>
<b>C<sub>orto</sub>-O1-B1</b>	109.8 (3)	110.45 (13)
<b>C<sub>orto'</sub>-O1-B1</b>	107.3 (3)	103.60 (12)
<b>C<sub>orto</sub>-B1-C<sub>orto'</sub></b>	116.1 (3)	114.37 (12)
<b>O1-B1-N1</b>	104.8 (3)	106.88 (11)
<b>C<sub>orto</sub>-B1-N1</b>	109.4 (3)	107.93 (12)
<b>C<sub>orto'</sub>-B1-N1</b>	108.5 (3)	113.32 (12)
<b>C7-N1-C8-C9</b>	-48.56 (4)	39.93 (19)

El compuesto (**2.11**) contiene dos moléculas cristalográficamente diferentes además de acetato de etilo en su celda unitaria. Solo una de las moléculas (**A**) se asocia con el disolvente mediante interacciones C<sub>iminico</sub>-H<sub>iminico</sub>⋯O<sub>carbonilo</sub> [2.50 Å] y C-H⋯π [2.81 y 2.89 Å] entre los hidrógenos del metilo y los anillos aromáticos que se encuentran enlazados al átomo de boro. Para el caso de la molécula (**B**) presente en el compuesto (**2.11**) esta se asocia con las moléculas tipo A mediante interacciones C-H⋯Cl [2.86 Å] y C-H⋯π [2.89 Å] como se muestra en la figuras (**2.3a** y **2.3b**).

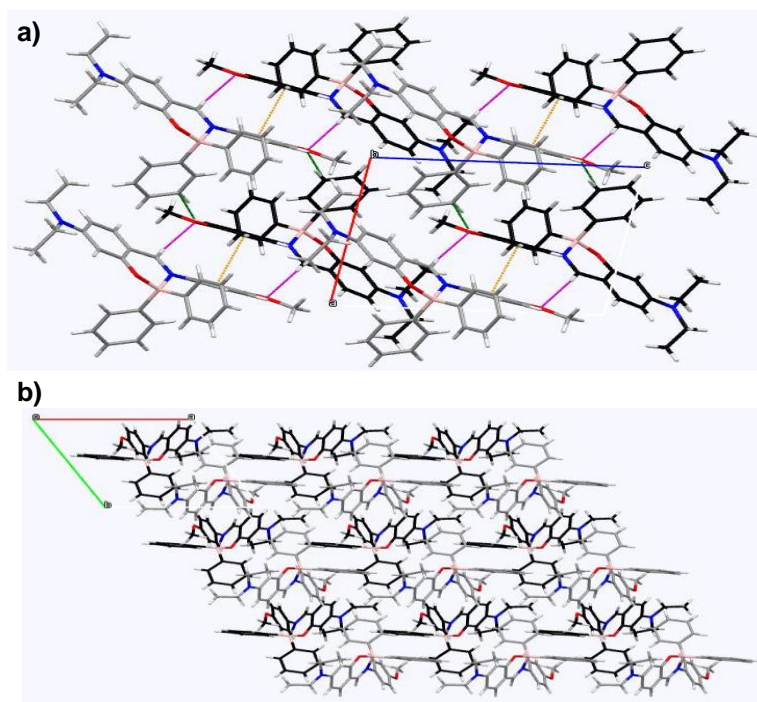


**Figura 2.3.** Interacciones que establecen las moléculas que conforman el compuesto **2.11** a) molécula A, b) molécula B. c) Empaquetamiento cristalino visto desde el eje cristalográfico c.

De igual manera que el compuesto (**2.11**), la estructura cristalina del compuesto (**2.13**) contiene dos moléculas por unidad asimétrica. Estas se encuentran asociadas en pares en una disposición anti-paralela *cabeza-a-cabeza* mediante interacciones C<sub>iminico</sub>-H<sub>iminico</sub>⋯O<sub>carbonilo</sub> [2.65 y 2.70 Å], este arreglo particular



permite que los arilos sustituidos con el grupo metoxilo se encuentren apilados de forma *borde-a-borde* [ $\pi$ - $\pi$  3.30 Å], formando de esta manera un arreglo unidimensional a lo largo del plano cristalográfico *ac* (**figura 2.4a**).



**Figura 2.4.** a) Interacciones relevantes (C-H...O y apilamiento  $\pi$ - $\pi$  *borde-a-borde*) presentes en el compuesto **2.13**. b) Empaquetamiento cristalino visto desde el eje cristalográfico *c*.

### Caracterización óptica:

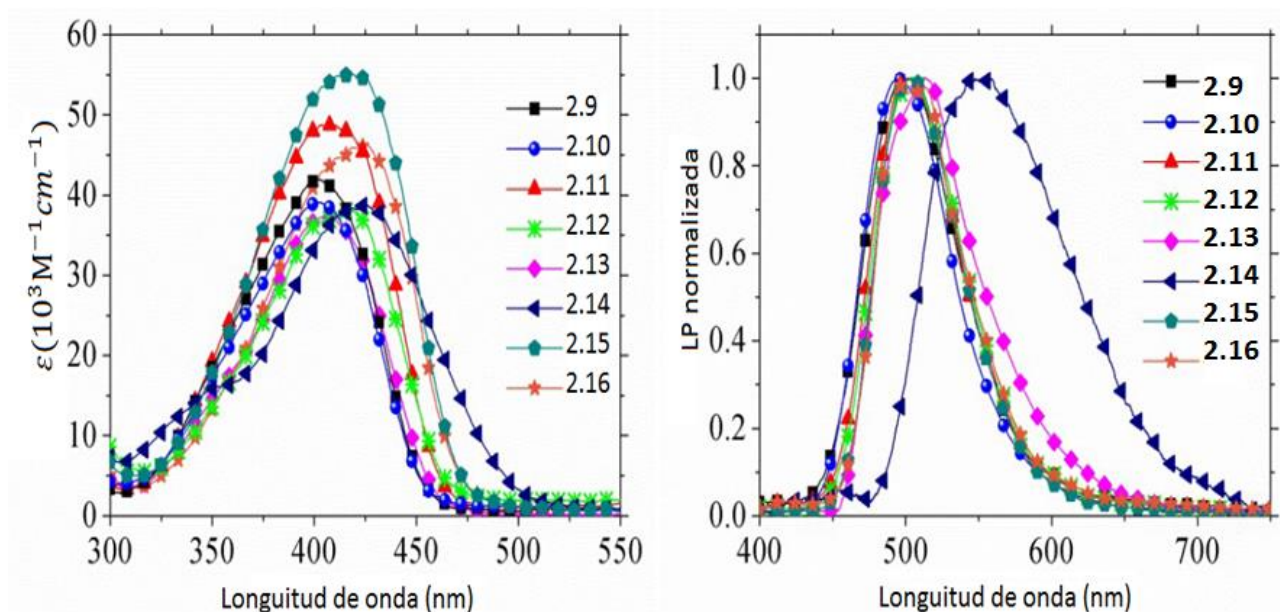
Absorción lineal y emisión de la luz.

Las propiedades fotofísicas de los borinatos (**2.9-2.16**) se resumen en la (**tabla 2.5**). La absorción lineal y el espectro de emisión de los complejos de boro en solución de THF se muestran en la (**figura 2.5**).

**Tabla 2.5.** Propiedades fotofísicas de los borinatos **2.9-2.16**.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\epsilon \times 10^3(\text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1})$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\Phi$	$\sigma_{2\text{PA}}(\text{GM})$
<b>2.9</b>	402	42	502	0.11	53
<b>2.10</b>	402	39	494	0.11	49
<b>2.11</b>	409	48	500	0.16	85
<b>2.12</b>	417	38	503	0.17	100
<b>2.13</b>	403	37	513	0.03	37
<b>2.14</b>	425	38	547	0.04	12
<b>2.15</b>	418	55	503	0.10	124
<b>2.16</b>	425	46	504	0.26	174

<sup>a</sup> Usando Rodamina 6G como referencia,  $\Phi = 0.95$  en metanol,  $\lambda_{\text{ex}}=370$  nm. <sup>b</sup> Usando excitación a 760 nm.



**Figura 2.5.** Espectros de a) Absorción lineal y b) Emisión de **2.9-2.16** en THF  $1 \times 10^{-4}$  M.

Estos complejos de boro tienen una banda de absorción intensa de 402 y 435 nm, respectivamente. En particular, los compuestos (**2.15**) y (**2.16**) poseen ambos como grupo fuertemente donador ( $-\text{NEt}_2$ ) y como grupos aceptores ( $-\text{COOEt}$  y  $-\text{COOMe}$ ), muestran un desplazamiento al rojo  $\Delta\lambda$  de 16 y 23 nm, respectivamente, comparada con la banda de absorción del borinato (**2.9**) ( $\text{R} = \text{H}$ ).

En el caso de (**2.14**) se observa un desplazamiento similar al valor de 23 nm conteniendo un grupo electrodonador de  $-\text{NEt}_2$  en un grupo de arquitectura cuadrupolar  $\text{D}-\pi-\text{C}=\text{N}-\pi-\text{D}$ . En el caso del borinato (**2.13**), que posee una arquitectura cuadrupolar con un grupo  $-\text{OMe}$ , la banda de absorción es similar a (**2.9**), se observa un incremento en el coeficiente de absorptividad o de extinción molar ( $\epsilon$ ) en compuestos con arquitectura  $\text{D}-\text{C}=\text{N}-\pi-\text{A}$  y una reducción en los compuestos con diseño  $\text{D}-\text{C}=\text{N}-\pi-\text{D}$ .

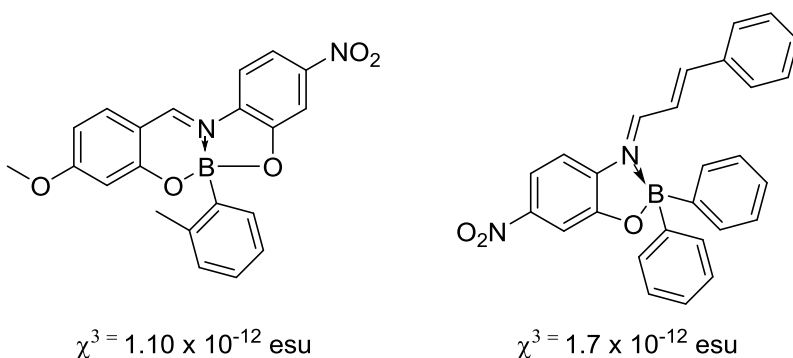
Es importante señalar, que después de la complejación con el boro los compuestos (**2.9-2.16**) presentan una emisión intensa alrededor de 500 nm cuando se excita a 370 nm, el compuesto (**2.14**) con  $\text{NEt}_2$  como grupo donador, posee una arquitectura  $\text{D}-\pi-\text{C}=\text{N}-\pi-\text{D}$  muestra el valor de Stokes más grande  $81 \text{ cm}^{-1}$  de esta serie de borinatos, mientras que (**2.13**) contiene una combinación de los grupos  $-\text{NEt}_2$  y  $-\text{OMe}$  conectados por el fragmento  $\pi$  principal, presenta también un valor de Stokes ( $90 \text{ cm}^{-1}$ ). De cualquier forma (**2.15**) y (**2.16**) con arquitecturas  $\text{D}-\pi-\text{C}=\text{N}-\pi-\text{A}$ , con  $-\text{COOEt}$  y  $-\text{COOMe}$  grupos aceptores muestran valores grandes de Stokes de  $117 \text{ cm}^{-1}$  y  $126 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Los rendimiento cuánticos  $\Phi$  para todos los borinatos se midieron en soluciones de THF, dando valores de 0.03 a 0.26 (ver **tabla 2.5**), que concuerdan con valores obtenidos para compuestos de boro similares (0.01-0.6) publicados por otros autores<sup>5</sup>

Pero más bajos que los descritos en el intervalo 0.31-0.65 para compuestos derivados del benzoxazol.<sup>4</sup> Una posible explicación de los valores bajos de  $\Phi$  es que la conformación no planar observada en el fragmento  $\pi$  de los compuestos (2.11) y (2.13), en comparación al sistema  $\pi$  de los derivados del benzoxazol que presentan una conformación plana. En general, los valores experimentales de  $\Phi$  obtenidos para (2.9-2.16) muestran una disminución importante en los compuestos con arquitectura D-C=N- $\pi$ -D, en los cuales hay un incremento en la densidad electrónica en el fragmento  $\pi$ , debido a que cada donador aporta densidad electrónica al fragmento  $\pi$ .

### Caracterización óptica no lineal.

La susceptibilidad no lineal de tercer orden ( $\chi^3$ ) de las series (2.1-2.8) y (2.9-2.13) se evaluó en un principio utilizando una longitud de onda de 1200 nm por medio de la técnica de generación de tercer armónico de Fringes. La señal de generación de tercer armónico (400 nm) se midió por medio de películas de polímero dopadas con los ligantes (2.1-2.8) y borinatos (2.9-2.13). El nivel de la señal para los ligantes (2.1-2.8) y borinatos (2.10) y (2.12-2.14) fue muy débil y debajo de la sensibilidad del experimento que se llevó a cabo. Sin embargo, las películas poliméricas dopadas con los borinatos (2.9), (2.11) y (2.16) generaron señales significativas de tercer armónico. Se emplearon las gráficas de generación de tercer armónico como funciones del ángulo de incidencia para el haz fundamental para aplicar el formalismo de generación de tercer armónico de Maker. Los valores obtenidos para  $\chi^3$  fueron  $1.82$ ,  $1.48$  y  $2.28 \times 10^{-12}$  esu para los compuestos (2.9), (2.11) y (2.16), respectivamente.

Estos valores son ligeramente más grandes que los obtenidos para otros derivados de boro ( $1.1$ - $1.7 \times 10^{-12}$  esu).<sup>56, 58</sup>



**Figura 2.6.** Ejemplo de valores de  $\chi^3$  obtenidos para derivados de boro reportados en la literatura.

Los valores de  $\chi^3$  se obtuvieron en 1200 nm, que es exactamente 3 veces la longitud de onda donde el máximo de la absorción lineal de los compuestos se localiza. A pesar de la presencia de efectos resonantes, se empleó la técnica de generación de tercer armónico. La respuesta de (2.16) (con una arquitectura D- $\pi$ -C=N- $\pi$ -A) presentó la respuesta no lineal más eficiente en la serie de moléculas estudiadas. Esto se

<sup>4</sup> Li, D.; Zhang, H., Wang, C., Huang, S.; Guo, J.; Wang, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4319 – 4328.

comprobó a través de diferentes efectos ópticos no lineales, por ejemplo, absorción de dos fotones realizada en otra región de longitudes de onda.

### Propiedades de absorción de dos fotones de los borinatos (2.9-2.16).

Los borinatos contienen un puente  $\pi$  electrónico que conecta un fuerte grupo electrodonador ( $-\text{NEt}_2$ ) en una sección de la molécula y diferentes sustituyentes R. Los sustituyentes presentan diferentes capacidades de donación y aceptación de densidad electrónica. Para obtener información de la eficiencia del proceso de absorción de dos fotones en esta serie de compuestos, se calcularon las secciones transversales ( $\sigma_{2PA}$ ) de los borinatos (2.9-2.16) a partir de los datos de los experimentos TPEF. Esta técnica se basa en la comparación los de espectros de fluorescencia de excitación de dos fotones para la muestra del borinato con el estándar (Rodamina 6G). En la (figura 2.7) se muestran los valores medidos de  $\sigma_{2PA}$  en un intervalo de longitudes de onda de 740-830 nm. Donde se observa que las moléculas presentan solamente pequeñas variaciones en sus valores de  $\sigma_{2PA}$ .

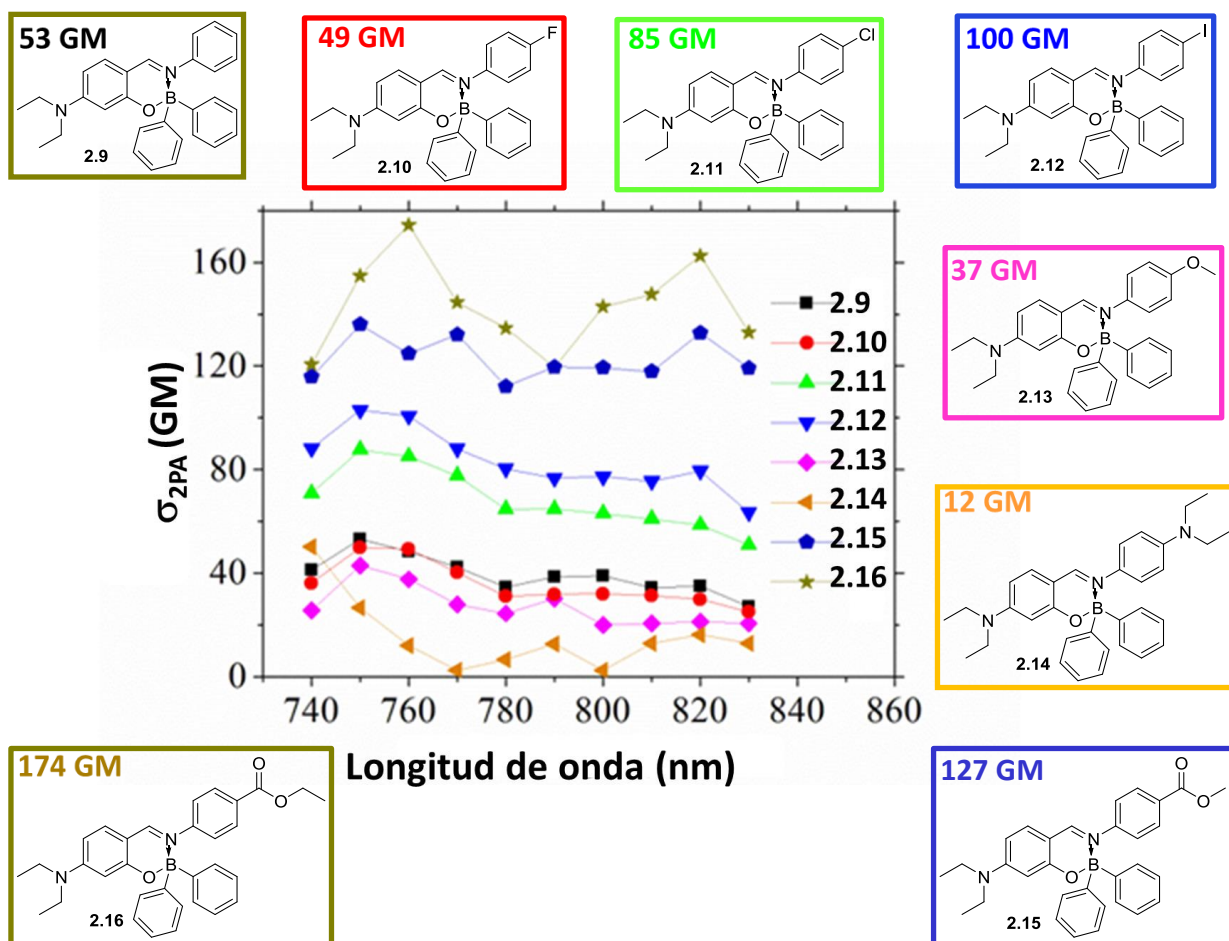


Figura 2.7. Caracterización óptica no lineal de los compuestos 2.9-2.16.

Para longitudes de onda pequeñas (correspondientes a energías más altas que las transiciones de un fotón que definen los picos mostrados en la (figura 2.7)), se esperaba que algunas resonancias de 2PA pudieran

ocurrir. En las moléculas de estudio, el espectro de absorción de dos fotones no se extendió a frecuencias bajas debido a la limitada modulación del sistema de láser empleado. Sin embargo, los valores de  $\sigma_{2PA}$  mostrados en la (figura 2.7), permiten comparar el efecto de la estructura molecular en las propiedades ópticas no lineales.

Los borinatos estudiados pueden agruparse en dos categorías, los que presentan arquitectura D- $\pi$ -C=N- $\pi$ -D con grupos electrodonadores fuertes al final de la molécula, por ejemplo el (2.13) (-OCH<sub>3</sub>) y (2.14) (-NEt<sub>2</sub>), y los compuestos conteniendo la arquitectura D- $\pi$ -C=N- $\pi$ -A, (2.10) (-F), (2.11) (-Cl), (2.12) (-I), (2.15) (-COOCH<sub>3</sub>) y (2.16) (-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). La arquitectura D- $\pi$ -C=N- $\pi$ -D produce los valores más bajos de  $\sigma_{2PA}$  y rendimientos cuánticos de fluorescencia más pequeños. Los valores de  $\sigma_{2PA}$  más altos se obtuvieron para las moléculas con arquitectura D- $\pi$ -C=N- $\pi$ -A, y para los compuestos (2.10), (2.11) y (2.12) los valores de secciones transversales, son inversamente proporcionales a la electronegatividad de los halógenos. Para esa misma arquitectura, las secciones transversales más elevadas fueron las que presentaron los compuestos con grupos éster, (2.15) y (2.16), donde el aceptor les proporciona estabilización mediante deslocalización. Después de la complejación con boro los compuestos emitieron intensamente en el verde (alrededor de 500 nm) al ser excitados a 370 nm. Los experimentos de absorción de dos fotones y de generación de tercer armónico concuerdan en ambos casos en cuanto a la no linealidad óptica observadas para (2.16). Este sistema molecular presentó también el mayor rendimiento cuántico de todas las moléculas estudiadas.

Los valores de  $\Phi$  y  $\sigma_{2PA}$  observados alrededor de 800 nm para (2.16) son muy similares a los observados en muestras fluorescentes biológicas de pirazaboles,<sup>5</sup> aunque menores, aproximadamente la mitad del valor comparados con fluoróforos que absorben dos fotones conteniendo átomos de boro basados en carboranos como los *p*-Carborano difenilamino sustituidos que absorben dos fotones,<sup>6</sup> de cualquier forma, para los compuestos antes mencionados se requieren síntesis más elaboradas, para la obtención de los borinatos derivados de las bases de Schiff se requieren síntesis sencillas. El sistema (2.16) con arquitectura D- $\pi$ -C=N- $\pi$ -A presenta una actividad de absorción de dos fotones (luz de emisión inducida por 2PA) como los pirazaboles sustituidos con arquitectura D- $\pi$ -A- $\pi$ -D.<sup>7</sup> Los pirazaboles sustituidos presentan valores de  $\sigma_{2PA}$  en el orden de 10<sup>3</sup>GM, pero no se publicó si pueden emitir luz inducida por 2PA. Además, su valor elevado de  $\sigma_{2PA}$  fue medido mediante la técnica de Z-scan con pulsos de nanosegundos a 532 nm, pero esos pulsos temporales largos inducen absorción no lineal en pasos múltiples, mientras que en el caso de los borinatos los valores de  $\sigma_{2PA}$  se deben a la absorción de manera simultánea de dos fotones.

---

<sup>5</sup> Hayek, A.; Bolze, F.; Bourgogne, C.; Baldeck, P-L.; Didier, P.; Arntz, Y.; Mely, Y.; Nicoud, J-F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9112 – 9119.

<sup>6</sup> Nicoud, J-F.; Bolze, F.; Sun, X-H.; Hayek, A.; Baldeck, P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4272 – 4278.

<sup>7</sup> Jadhav, T.; Maragani, R.; Misra, R.; Sreeramulu, V.; Narayana Rao, D.; Mobin, S.M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4340 – 4342.

### Capítulo III. Azocompuestos tetracoordinados de boro. Estudio de un modelo de interruptor.

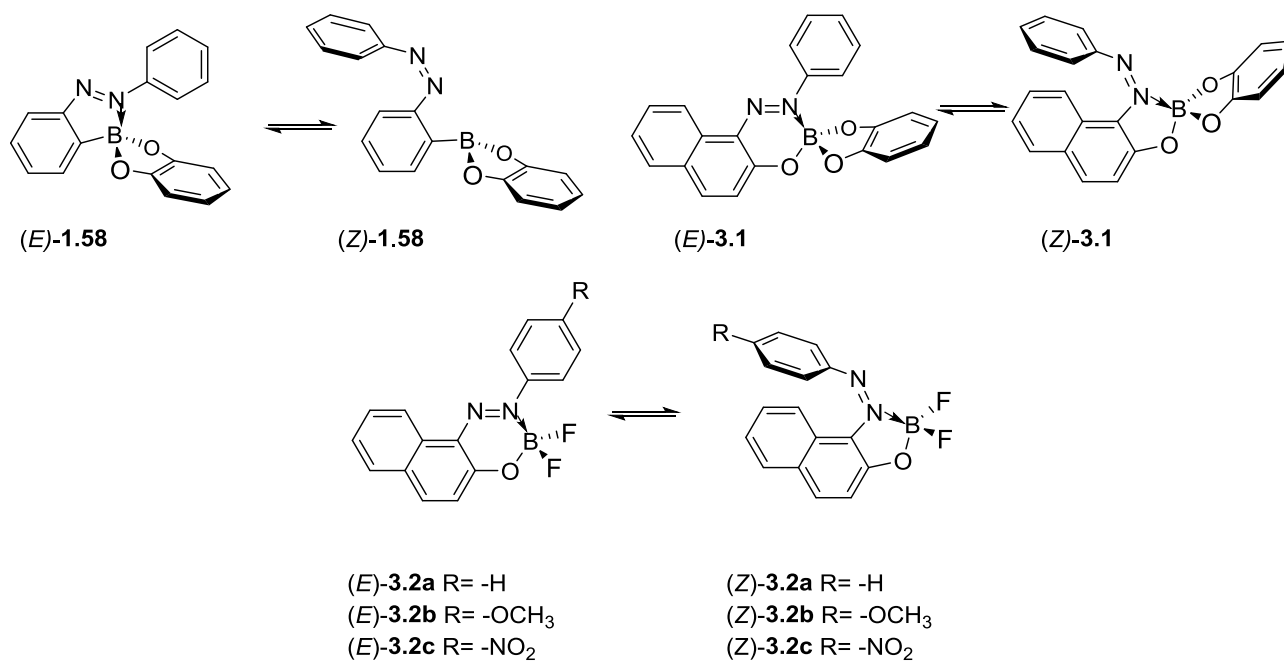
#### Objetivo 2.

- Sintetizar azocompuestos tetracoordinados de boro y evaluar su posible actividad como interruptores moleculares, basados en la isomerización del grupo azo y en la coordinación  $N \rightarrow B$ .

Se han estudiado las propiedades fotofísicas de diversos azocompuestos tetracoordinados de boro, su fotoisomerización, sus propiedades fotocromáticas, y en las últimas décadas esta clase de derivados han recibido una mayor atención en el campo de la óptica no lineal, ya que algunos de ellos pueden presentar una respuesta óptica no lineal cuadrática alta, lo que repercute en eficiencia y permite su utilización como interruptores moleculares. En la búsqueda de un azocompuesto tetracoordinado de boro que pudiera ser empleado como interruptor molecular en el cual el valor molecular de  $\beta$  fuera casi nulo en uno de sus estados (encendido/apagado). Se estudió un grupo de azocompuestos tetracoordinados de boro con diferentes sustituyentes, electrodonadores y electroattractores con el objetivo de evaluar: su isomerización, el efecto en la posición cuatro del fenilo, el efecto logrado gracias a la variación de los grupos en el enlace de coordinación entre los nitrógenos 1 y 2 con el átomo de boro que permite evaluar la respuesta óptica no lineal del candidato más idóneo a ser empleado como interruptor molecular.

Para explorar esta posibilidad, se llevó a cabo una investigación computacional realizada en nivel de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) de los derivados de azobenceno seleccionados tomándose en cuenta los requisitos siguientes:

- (1) El valor de la relación  $\beta_{\text{Encendido}}/\beta_{\text{Apagado}}$  debía ser lo más grande posible (valor objetivo 10).
- (2)  $\beta_{\text{Encendido}}$  debía poseer un valor que le permitiera ser medido para encontrar una aplicación práctica en un dispositivo (valor objetivo tan grande como el de la 4-nitroanilina, (**compuesto 1.3**)), que se utilizó para efectuar un análisis del origen de los sistemas ópticos no lineales en los isómeros *E/Z*.

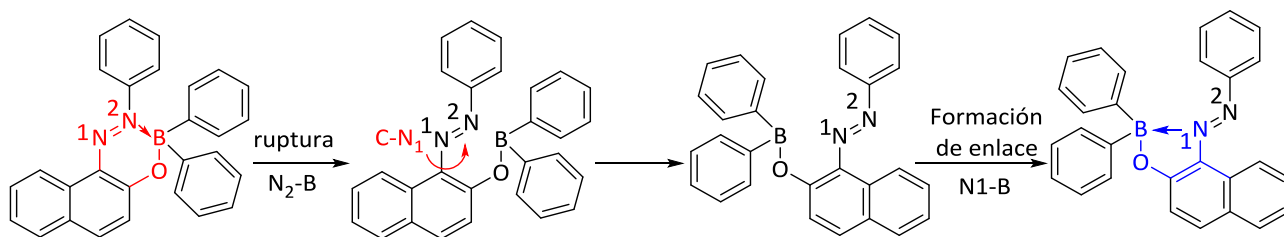


**Esquema 3.1.** Isomerización de azocompuestos derivados del 2-hidroxinaftol.

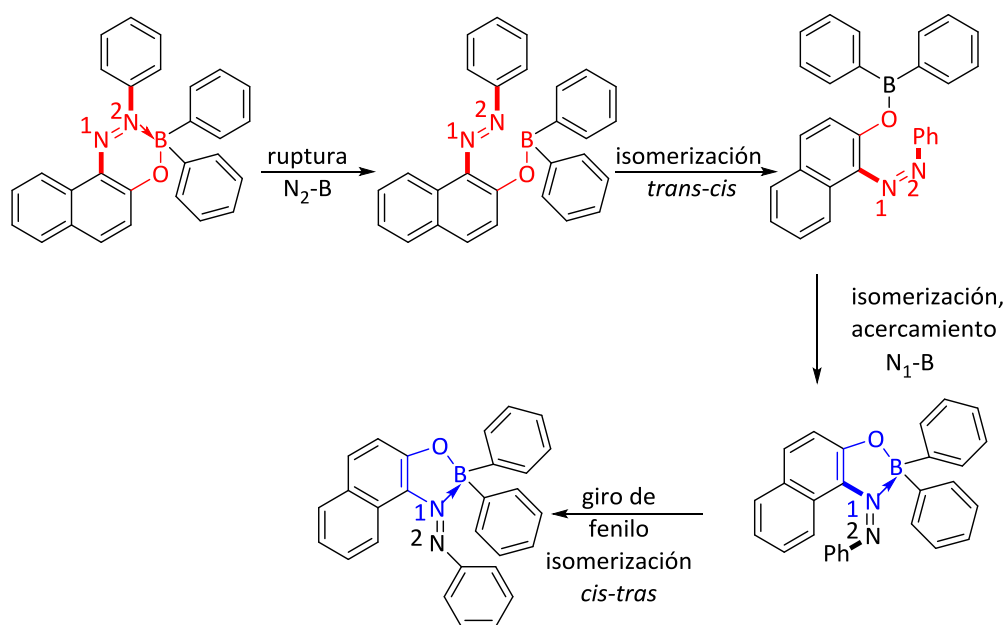
Cabe mencionar que los azocompuestos estudiados pueden dar lugar a la formación de un anillo de 5 ó un anillo de 6 miembros (cinco miembros: N1-B-O-C-C o de seis miembros: N2-B-O-C-C-N1) (**esquema 3.1**), de este cambio de anillo de 6 a 5, se buscaban los derivados que presentaran un alto contraste encendido/apagado, ya que estos serían los candidatos para ser empleados como interruptores ópticos no lineales.

Los mecanismos propuestos para la isomerización de los azocompuestos se ilustran en los (**esquemas 3.2 y 3.3**).

Mecanismos posibles:



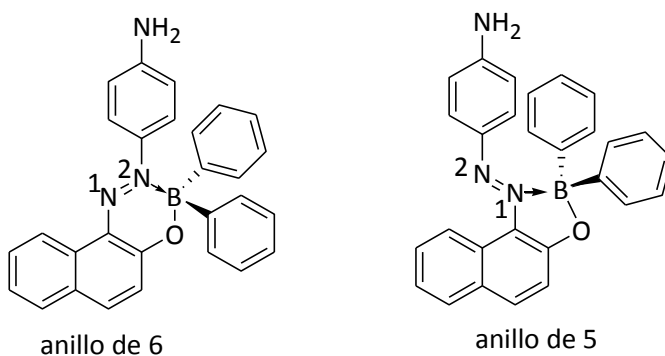
**Esquema 3.2.** Mecanismo 1 de isomerización anillo de 6 a anillo de 5 miembros.



**Esquema 3.3.** Mecanismo 2 de isomerización anillo de 6 a anillo de 5 miembros.

### Cálculos teóricos.

El inicio de la investigación teórica se basó en que principalmente se podían formar 2 derivados de cada azo compuesto: uno con anillo de 6 miembros y el otro con un anillo de 5 miembros y que estos podrían intercambiarse al ser sometidos a factores externos como cambios de temperatura, radiación o un campo eléctrico. Por otro lado, se esperaba que los derivados presentaran propiedades ópticas no lineales contrastantes, lo que los haría buenos candidatos para ser empleados como interruptores moleculares. Con el objetivo de modular la fuerza del enlace  $N \rightarrow B$ , se variaron los sustituyentes en la posición 4 del anillo de fenilo de los azo compuestos con el fin de modificar la densidad electrónica en el N (1), debilitar o fortalecer el enlace  $N(2) \rightarrow B$  y consecuentemente modificar el equilibrio anillo de 6 miembros/anillo de cinco miembros. Las estructuras moleculares de los compuestos iniciales se muestran en la (figura 3.1).

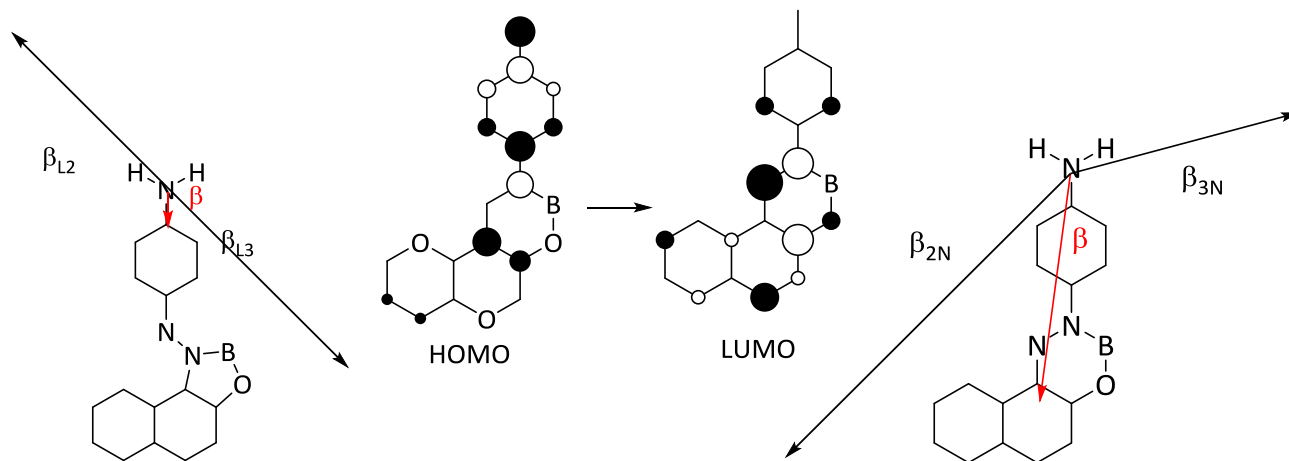


**Figura 3.1.** Isomerización del anillo de 6 a 5 miembros.

Se calcularon las estructuras moleculares que se muestran en la (figura 3.1) por DFT en nivel B3LYP/6-31\*, una vez obtenidas, se calcularon los valores de  $\beta$  empleando ZINDO. Los valores mostrados de  $\beta$  son



intrínsecos (frecuencias láser = 0). A continuación se muestran las figuras de las moléculas sin fenilos para simplificar. El anillo de naftaleno y el de la anilina no se encuentran en el mismo plano, de cualquier forma deben considerarse en los planos de  $\beta$  para simplificación de las figuras mostradas en el (**esquema 3.4**).



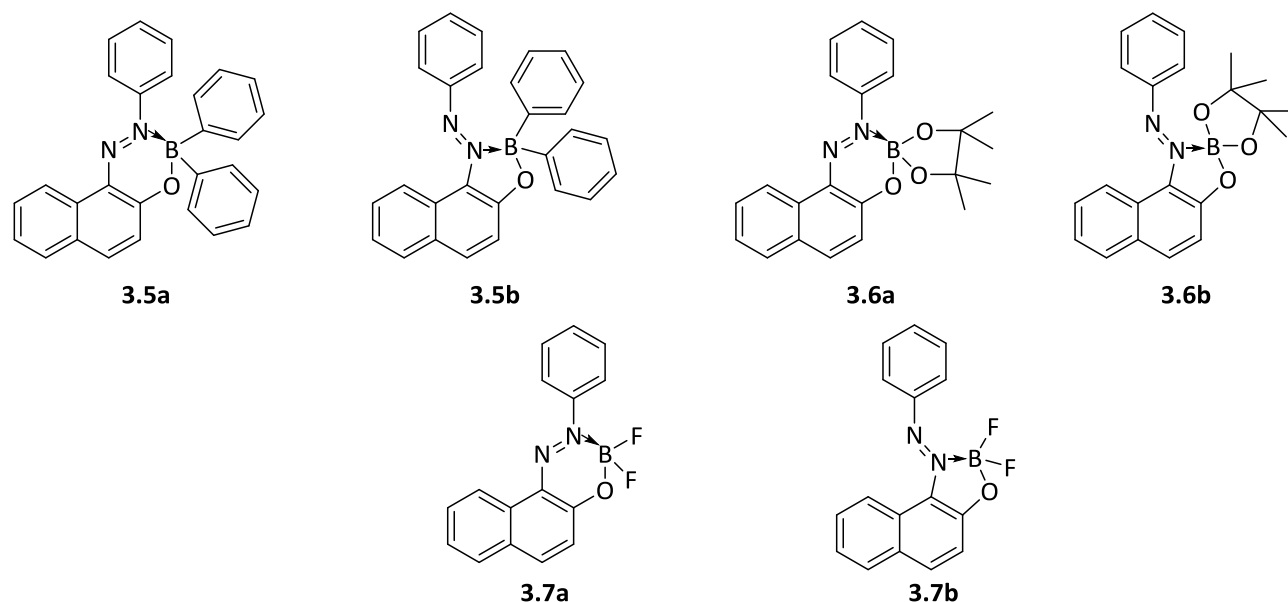
**Esquema 3.4.** Hiperpolarizabilidades  $\beta = \beta_{\text{Nivel2}} + \beta_{\text{Nivel3}}$ .

En ambos casos, el valor de la hiperpolarizabilidad  $\beta$  es igual a:  $\beta = \beta_{\text{Nivel2}} + \beta_{\text{Nivel3}}$ , (**esquema 3.4**).

En el primer caso, figura izquierda, la dirección de  $\beta$  va desde la amina hacia el grupo diazo,  $\beta_{L2}$  y  $\beta_{L3}$  difieren del valor de  $\beta$  y de la dirección, cancelándose.  $\beta = 2.3$ ,  $\beta_{L2} = 21.0$  con un ángulo con un ángulo  $\beta$   $121^\circ$ ,  $\beta_{L3} = 22.3$  con un ángulo  $\beta$  de  $54^\circ$ .

En el caso de la figura de la derecha,  $\beta = 14.7$ ,  $\beta_{2N} = 43.0$  el ángulo con beta es  $43^\circ$ ,  $\beta_{3N} = 21.0$  el ángulo con  $\beta$  es  $109^\circ$ . De la excitación HOMO LUMO se observó una transferencia de carga pequeña de la anilina al resto de la molécula. De estos que fueron los primeros cálculos efectuados, se concluyó que existía una diferencia importante en la magnitud de  $\beta$  en ambos isómeros y que estos sistemas pudieran funcionar como interruptores moleculares.

Posteriormente, se realizaron cálculos teóricos con el fin de investigar, las posibles condiciones de isomerización de los compuestos tetracoordinados de boro de los azocompuestos derivados del 2-hidroxinaftol y la estabilidad de los derivados tetracoordinados de boro de cinco miembros, con respecto a los de seis miembros. (**Figura 3.2**).



**Figura 3.2.** Isomerización de los compuestos tetracoordinados de boro de los azocompuestos derivados del 2-hidroxinaftol.

Se usaron datos de difracción de rayos X del el 1-fenilazo-2-naftalato de difenilboro (**3.5a**),<sup>102</sup> para construir las estructuras mediante MOLDEN, una vez optimizadas las estructuras se calcularon las frecuencias para las estructuras tanto con anillos de 5 miembros como con anillos de 6 miembros para poder calcular el  $\Delta G$  de los compuestos y, por lo tanto la estabilidad de los anillos de 6 miembros vs los anillos de 5 miembros en la isomerización obteniéndose los resultados de la (**tabla 3.1**).

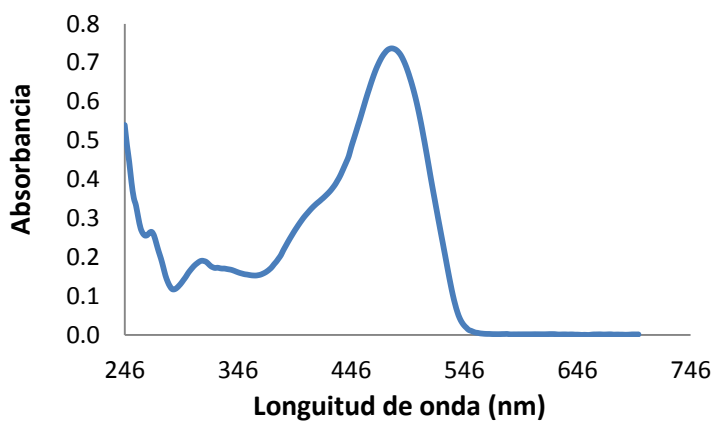
**Tabla 3.1.**  $\Delta G$  ciclo6/ciclo5 de los compuestos **3.5-3.7 a y b**.

Compuesto	$\Delta G$ ciclo6/ciclo5
<b>3.5a/3.5b</b>	8.24 kcal/mol
<b>3.6a/3.6b</b>	11.49 kcal/mol
<b>3.7a/3.7b</b>	9.82 kcal/mol

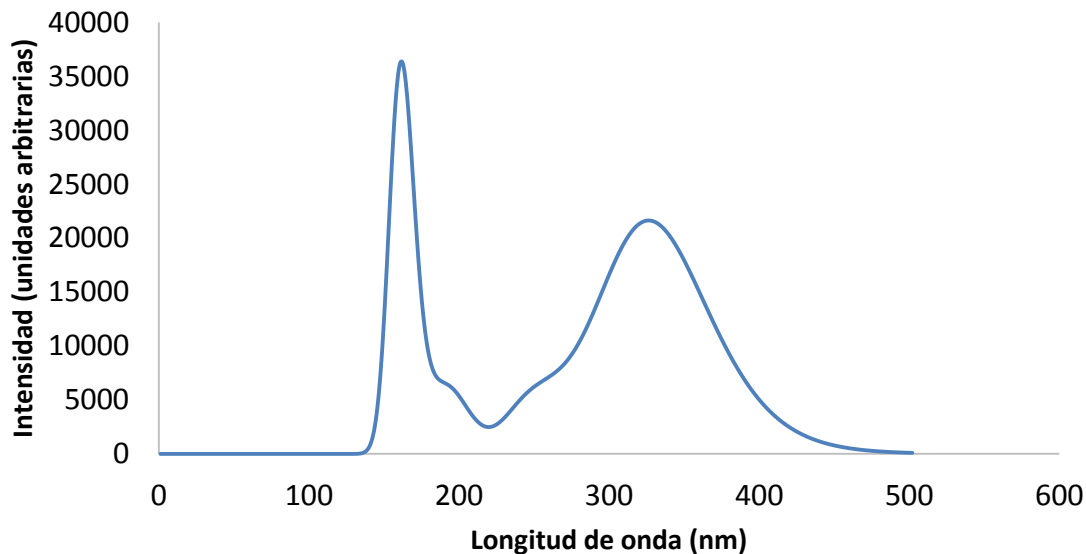
En todos los casos el ciclo de seis es más estable que el ciclo de cinco miembros.

Para validar el método de cálculo, se calculó el espectro UV-vis teórico del compuesto (**3.7a**), utilizando como funcionales B3LYP/6-31G\*\* en cloroformo, PBE0/6-31G\*\* en cloroformo y CAM-B3LYP/6-31G\*\* en cloroformo. Los espectros UV-vis teóricos se compararon con su espectro UV-vis cuantitativo experimental, y el que se aproximó más fue el que se llevó a cabo empleando como funcional B3LYP/6-31G\*\* seleccionándose para efectuar los cálculos. (**Figura 3.3**).

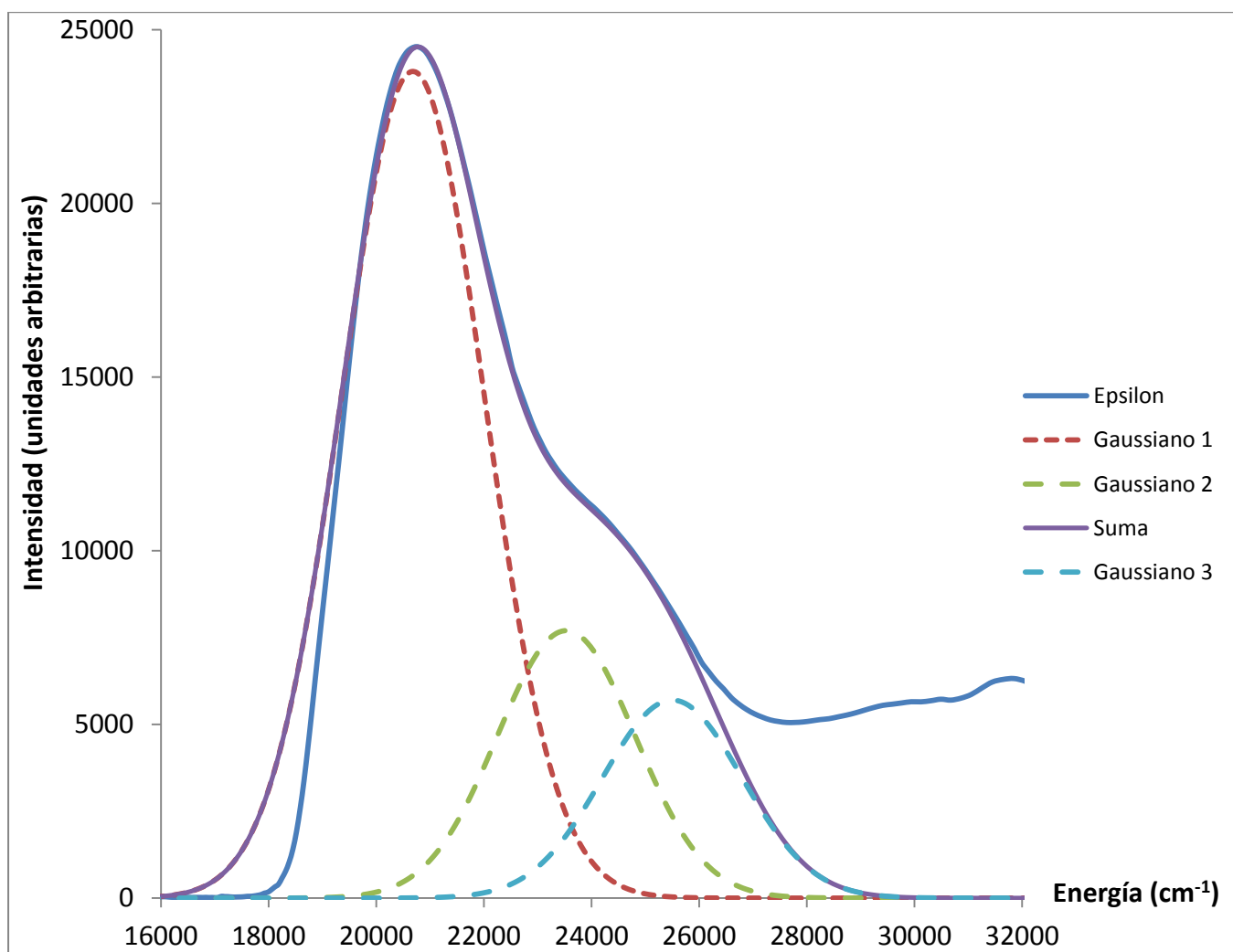
**Espectro UV-Vis cuantitativo del compuesto 3.7a**



**Espectro de Absorción de UV-Vis a nivel B3LYP/6-31G(d,p)**



**Figura 3.3.** Arriba: Espectro UV-vis cuantitativo experimental del compuesto **3.7a**, en cloroformo concentración  $3 \times 10^{-5}$  M, absortividad molar  $24563.67 \text{ L M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Abajo: Espectro UV-Vis calculado a nivel B3LYP/6-31G(d,p).



**Figura 3.4** Gaussianos para la selección del método de cálculo de los espectros UV-vis. Espectro experimental en azul.

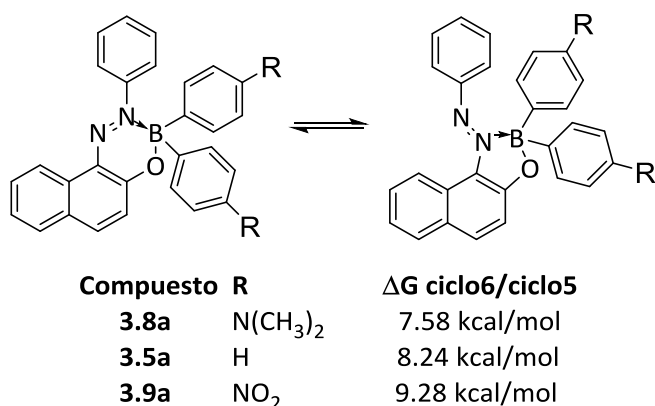
Posteriormente, se evaluó el efecto de la polaridad del disolvente para llevar a cabo la isomerización, se llevaron a cabo los cálculos de las frecuencias utilizando como disolventes, el acetonitrilo disolvente polar, el cloroformo en el cual se tenía el espectro UV-vis cuantitativo del compuesto (**3.7a**), y un disolvente poco polar como el tolueno.

**Tabla 3.2.** Efecto de la polaridad del disolvente para llevar a cabo la isomerización.

Disolvente	$\Delta G$
Acetonitrilo	8.32 kcal/mol
Cloroformo	8.24 kcal/mol
Tolueno	8.17 kcal/mol

De acuerdo a éstos, un disolvente menos polar favorecería la isomerización hacia el compuesto de cinco miembros al disminuir el  $\Delta G$ .

Así mismo, se evaluó el efecto de un grupo electrodonador/electroceptor en la posición 4 de los fenilos unidos al boro. Se seleccionó como grupo donador  $\text{NMe}_2$  y como grupo aceptor  $\text{NO}_2$ , (**Esquema 3.5**). Se encontró que un efecto donador estabiliza relativamente el ciclo de cinco miembros, pero los anillos de seis miembros son más estables a pesar de la introducción de los grupos electrodonador y electroceptor.



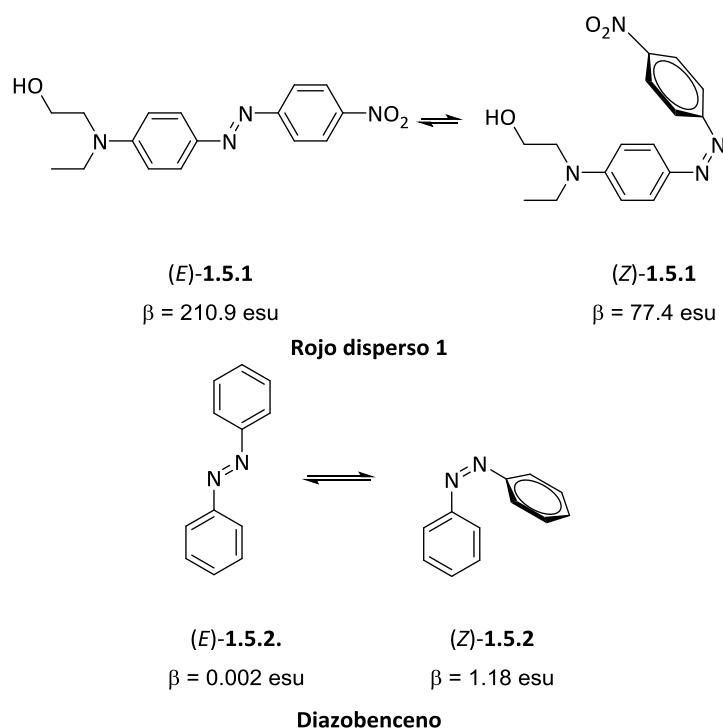
**Esquema 3.5.** Estabilidad de los ciclos de 6/ciclos de 5 de los compuestos **3.8a**, **3.5a** y **3.9a**.

Se midieron las distancias de enlace **B-N**, (**Tabla 3.3**).

**Tabla 3.3** Distancias de enlace N-B.

Compuesto	Ciclo de 6 miembros	Compuesto	Ciclo de 5 miembros
<b>3.8a</b>	1.6381 Å	<b>3.8b</b>	1.6796 Å
<b>3.5a</b>	1.6195 Å	<b>3.5b</b>	1.6600 Å
<b>3.9a</b>	1.6302 Å	<b>3.9b</b>	1.6690 Å

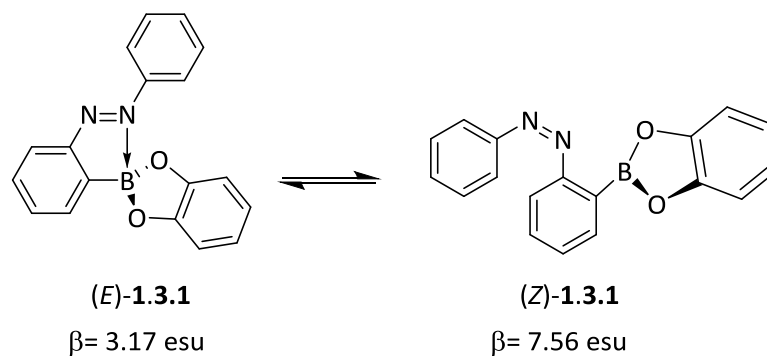
Otro proceso que se puede encontrar en estos compuestos es la isomerización *cis* y *trans* del grupo azo por lo que para evaluar este fenómeno se realizaron cálculos para poder cuantificar los interruptores de los azocompuestos calculando el valor de  $\beta$ . El interruptor óptico no lineal surge de los diferentes valores de la respuesta de óptica no lineal ( $\beta$ ) observada en los diferentes isómeros. Además se evaluó la diferencia de  $\beta$  que se obtenía entre la forma *E* y la forma *Z* del compuesto rojo disperso 1 (*E*)-**1.5.1**, y de (**1.5.2**). (**Esquema 3.6**).



**Esquema 3.6.** Isomerizaciones *E* y *Z* del rojo disperso 1 y del diazobenceno.

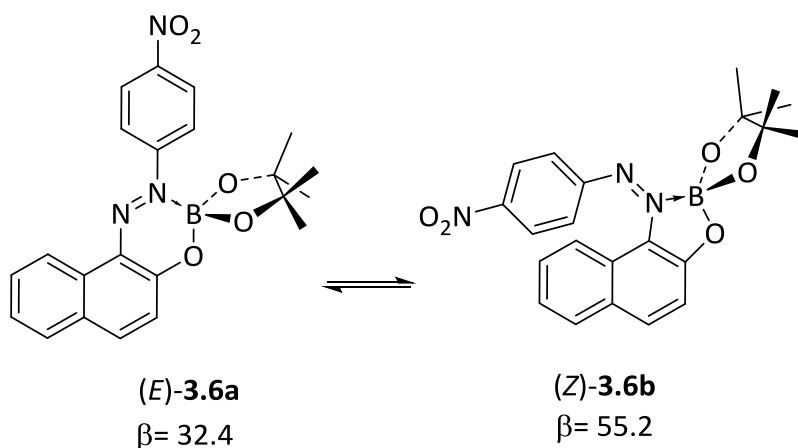
Para hacer esta evaluación se optimizaron las moléculas, tomando en cuenta una geometría  $C_{2h}$  para la forma *E* del diazobenceno y una geometría  $C_{2v}$  para la forma *Z* y se calculó  $\beta$  para cada una de ellas.

Otro tipo de compuestos que podrían funcionar como interruptores moleculares son los derivados del catecol, por lo que se evaluó el valor de  $\beta$  para los compuestos *E* y *Z* de un derivado del 2-fenilazo con catecolborano, los cálculos muestran que esta molécula si se logra isomerizar al romper el enlace N-B (**esquema 3.7**).



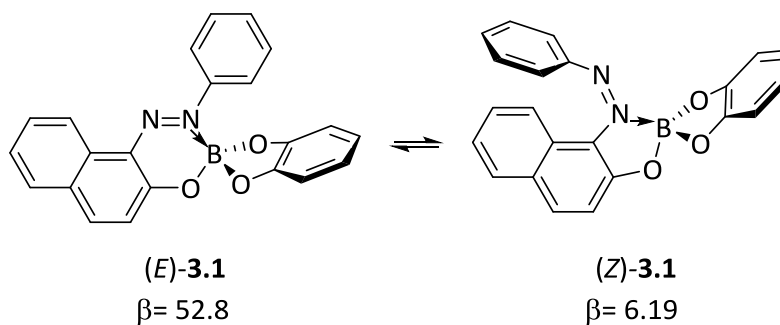
**Esquema 3.7.** Isomerización *E* y *Z* del azocompuesto **1.3.1**.

Además se realizaron los cálculos de  $\beta$  del derivado del azocompuesto con  $R = NO_2$  y pinacol borano, para evaluar si la introducción de un grupo nitro en la posición *para* debilitaba el enlace N-B y, comparar el derivado de catecol con el de pinacol borano.



**Esquema 3.8.** Isomerización de los azocompuestos (E)-3.6a y (Z)-3.6b del azocompuesto.

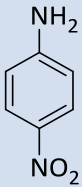
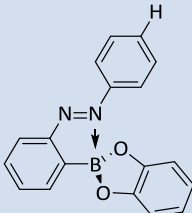
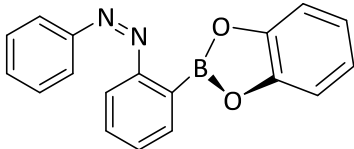
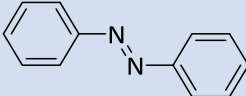
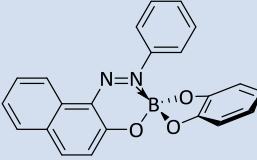
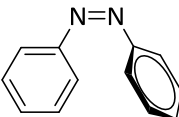
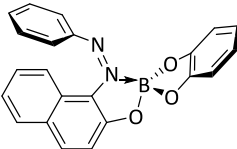
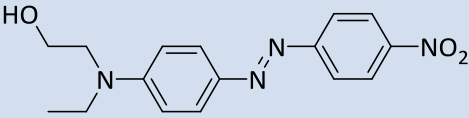
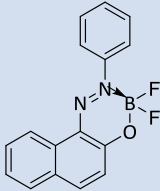
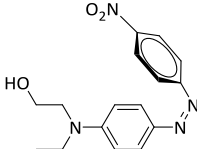
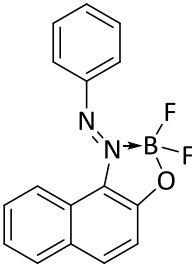
Una situación más favorecedora se encuentra en el caso de 2-(1-fenilazo-2-naftol)-1,3,2-benzodioxaborol en el que la respuesta óptica no lineal calculada podría disminuir 8.5 veces después de la isomerización (E) a (Z).



**Esquema 3.9.** Isomerización de 2-(1-fenilazo-2-naftol)-1,3,2-benzodioxaborol (3.1).

Los valores computacionales DFT  $\beta_0$  (campo estático límite de  $\beta$ ) para las moléculas investigadas se muestran en la (Tabla 3.4).

**Tabla 3.4** Hiperpolarizabilidades estáticas calculadas en DFT ( $\beta_0$  en  $10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ) para (*E*)-1.3.1, 1.5.1, 3.7a y 3.7b, de los isómeros *E* y *Z*, comparados con cromóforos orgánicos de referencia.

Compuestos de referencia	$\beta_0$ $\times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$	$\beta_{\text{Encendido}}/\beta_{\text{Apagado}}$	Azo compuestos derivados de boro	$\beta_0$ $\times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$	$\beta_{\text{Encendido}}/\beta_{\text{Apagado}}$
<b>Compuesto 1.3</b> 	14.8		<b>(E)-1.58</b> 	3.17	2.38
			<b>(Z)-1.58</b> 	7.55	
<b>Compuesto (E)-1.68</b> 	0.002 <sup>a</sup>	>500	<b>(E)-3.1</b> 	52.8	8.53
<b>Compuesto (Z)-1.68</b> 	1.18		<b>(Z)-3.1</b> 	6.19	
<b>Compuesto (E)-1.67</b> 	210.9	2.72	<b>(E)-3.7a</b> 	21.7	7.70
<b>Compuesto (Z)-1.67</b> 	77.4		<b>(Z)-3.7b</b> 	2.82	

<sup>a</sup> Cálculo suponiendo una geometría molecular *C1*.



Se sabe que la isomerización del azobenceno (**1.5.2**) inducida por luz se lleva a cabo.<sup>1</sup>

Mientras que el isómero (*E*)-**1.5.2** es centrosimétrico y por lo tanto, no presenta propiedades ópticas no lineales, el isómero (*Z*)-**1.5.2** presenta un valor de  $\beta_0$  de  $1.18 \times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$ . Debido a esto la relación  $\beta_{\text{Encendido}}/\beta_{\text{Apagado}}$ , es grande, la magnitud de  $\beta_{\text{Encendido}}$  no es significativa, debido a la falta de efecto electrónico “push-pull”. Por lo tanto, (**1.5.2**) no sería útil como un potencial material óptico no lineal.

El cromóforo commutable (**1.3.1**), en el cual la asimetría del ligante  $\pi$ -conjugado es inducida por el efecto del fragmento boronado, ofrece perspectivas más prometedoras. De hecho (*E*)-**1.3.1** puede isomerizarse exitosamente a (*Z*)-**1.3.1**, al ser irradiado a  $\lambda = 360 \text{ nm}$ , mientras que la irradiación a  $\lambda = 431 \text{ nm}$  de (*Z*)-**3.1** provoca la isomerización a (*E*)-**1.3.1**. Sin embargo, los datos calculados indican una relación  $\beta_{\text{Encendido}}/\beta_{\text{Apagado}}$  de 2.38 entre (*Z*)-**1.3.1** (isómero de encendido) y (*E*)-**1.3.1** (isómero de apagado) que cae en el intervalo del valor calculado para el rojo disperso 1 (**1.5.1**) 2.72 calculado en el mismo nivel de cálculo. Esto da lugar a un interruptor de contraste limitado. Además, la magnitud de  $\beta_0$  en ambas formas es débil (menos de  $10 \times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$ ), lo que dificulta que esta molécula pueda ser empleada como un dispositivo de óptica no lineal. Finalmente, los resultados más prometedores fueron los obtenidos para el (**3.1**), en el cual el ligante 2-(fenilazo)fenil es reemplazado por un 2-(1-fenilazo-2-naftol)-1,3,2-benzodioxaborol. Esta sustitución trae consigo un incremento significativo en la respuesta óptica no lineal con un valor calculado para  $\beta_0$  de  $52.8 \times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$  en el isómero (*E*)-**3.1** (4 veces el del **1.3**, la pNA).

Además, el isómero (*Z*)-**3.1** presenta un valor de  $\beta_0$  reducido de  $6.19 \times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$ , dando lugar a un gran contraste de  $\beta_{\text{Encendido}}/\beta_{\text{Apagado}} = 8.53$ . Tomando esto en cuenta el **3.1** puede ser considerado como una alternativa prometedora de DR1 en el diseño de interruptores optimizados tomando como referencia los requisitos que se habían mencionado en los antecedentes:

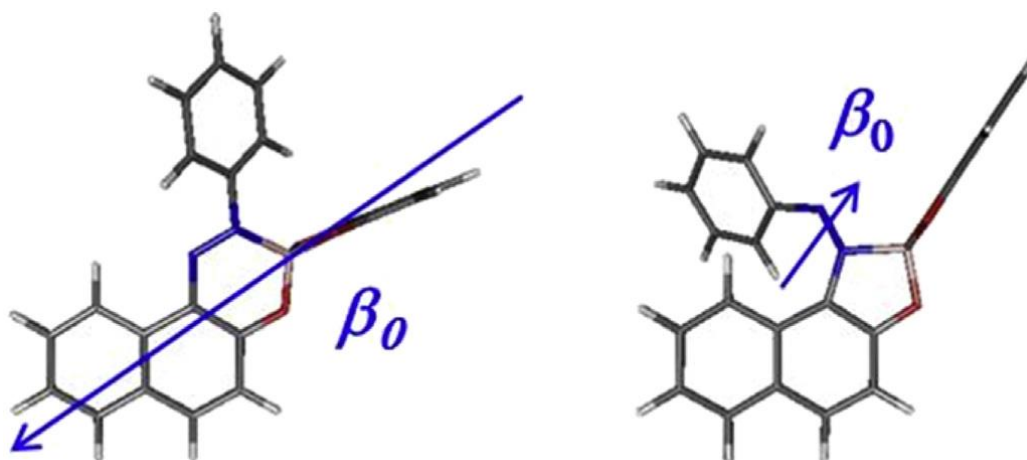
- (1)  $\beta_{\text{Encendido}}/\beta_{\text{Apagado}}$  debe ser lo más grande posible.
- (2)  $\beta_{\text{Encendido}}$  debe poseer un valor que le permita ser medido para encontrar una aplicación.

### Origen de las propiedades de óptica no lineal del compuesto (**3.1**).

En sistemas  $\pi$ -conjugados,  $\beta$  usualmente se relaciona a las transiciones electrónicas bajas intensas que tienen carácter de transferencia de carga. Por lo tanto, el análisis de los espectros electrónicos calculados ofrece una alternativa, hacia un entendimiento cualitativo del comportamiento óptico no lineal. La orientación de  $\beta_0$  se muestra en el (**esquema 3.10**), para (*E*)-**3.1** y (*Z*)-**3.1**. Mientras que el efecto global óptico no lineal parece corresponder a la transferencia de carga del catecol hacia el fragmento de naftol en ((*Z*)-**3.1**), se ve muy reducido y dirigido del naftol al enlace azo, en (*Z*)-**3.1**. El (**esquema 3.10**), se relaciona

<sup>1</sup> Hartley, G.S. *Nature* **1937**, 140, 281–281.

con las transiciones electrónicas dominantes de ambos isómeros. Las características espectroscópicas calculadas se muestran en la (Tabla 3.5).



**Esquema 3.10.** Orientación de la magnitud calculada  $\beta_0$  del isómero (E)-3.1 (izquierda) y (Z)-3.1 (derecha).

**Tabla 3.5.** Energías calculadas DFT ( $\lambda_{\max}$  en nm), intensidades (fuerza del oscilador  $f$ ) y composiciones de las transiciones electrónicas dominantes de (E)-3.1, y (Z)-3.1.

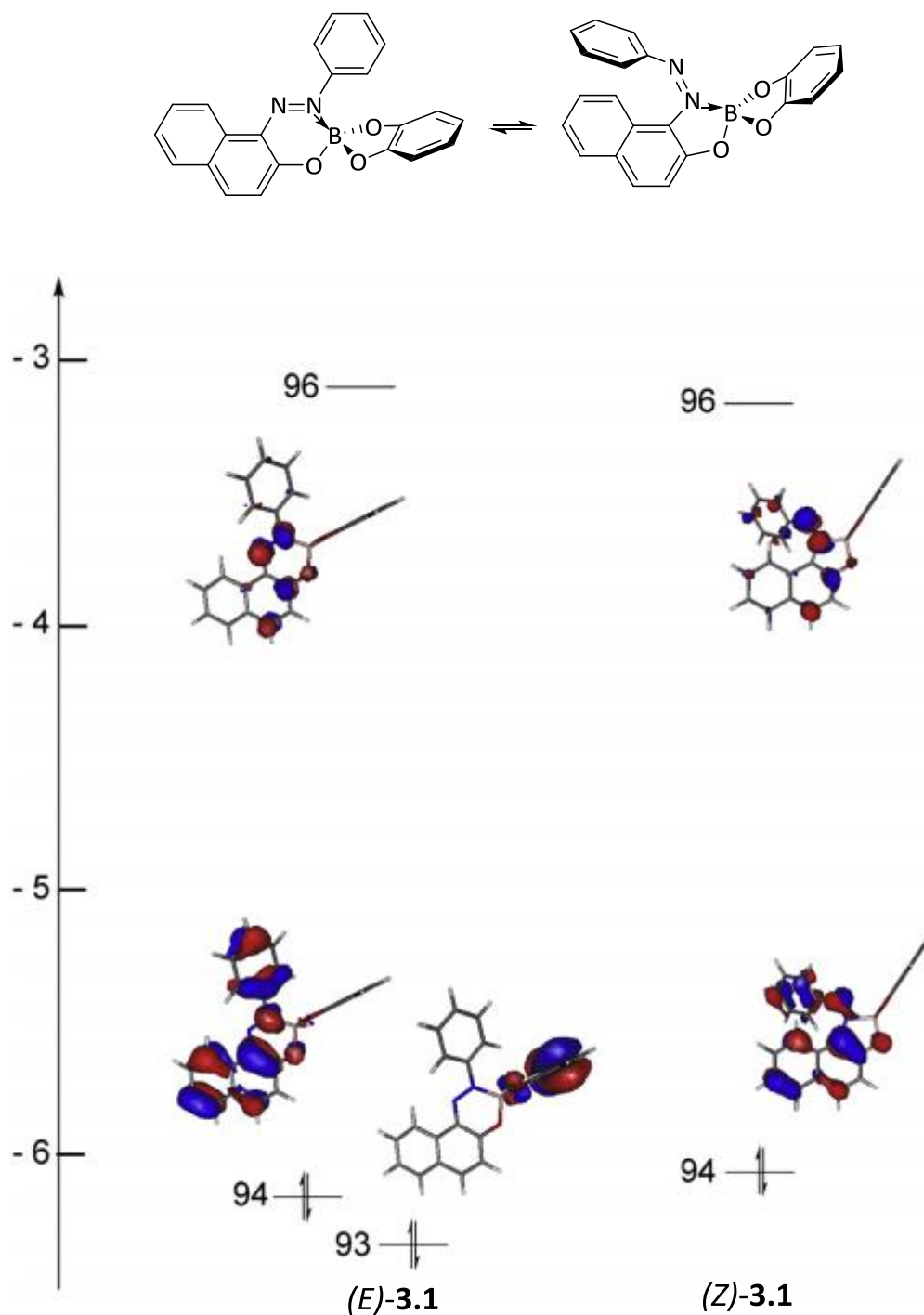
Transiciones	$\lambda_{\max}$ (nm)	$f$	Composición dominante en expansión la IC
<b>(E)-3.1</b>			
1 $\rightarrow$ 3	462	0.21	$0.564\chi_{94 \rightarrow 96} + 0.424 \chi_{93 \rightarrow 96}$
1 $\rightarrow$ 4	453	0.33	$0.564\chi_{93 \rightarrow 96} + 0.423 \chi_{94 \rightarrow 96}$
<b>(Z)-3.1</b>			
1 $\rightarrow$ 3	504	0.27	$0.664\chi_{94 \rightarrow 96}$

<sup>a</sup> Peso relativo en la expansión de la transición sobre los orbitales en estado excitado en el formalismo de interacción de configuración (IC). El orbital 95 es el HOMO y el orbital 96 es el LUMO en 3.1.

El compuesto ((E)-3.1) presenta dos transiciones de baja energía centradas en  $\lambda = 453$  nm y  $\lambda = 462$  nm. Las dos excitaciones dominantes ( $93 \rightarrow 96$  y  $94 \rightarrow 96$ ) contribuyen a ambas transiciones. Los orbitales moleculares relacionados se muestran en el (esquema 3.11). Se puede ver que no hay ningún efecto de transferencia de carga "push-pull" asociado a  $94 \rightarrow 96$ . Por lo tanto, su contribución al efecto global óptico no lineal es probablemente débil. Por el contrario,  $93 \rightarrow 96$  exhibe un efecto considerable "push-pull", y podría ser considerado cualitativamente como el origen del alto valor de  $\beta_0$ . Esta hipótesis se apoya en la observación de que la dirección de transferencia de carga resultante, del catecol al naftol, corresponde a la orientación  $\beta_0$  (esquema 3.10).

(Z)-3.1 presenta una única transición de baja altitud en  $\lambda = 504$  nm, lo que implica un solo componente dominante ( $94 \rightarrow 96$ ). El carácter de transferencia de carga de  $94 \rightarrow 96$ , representado en la (esquema 3.11),

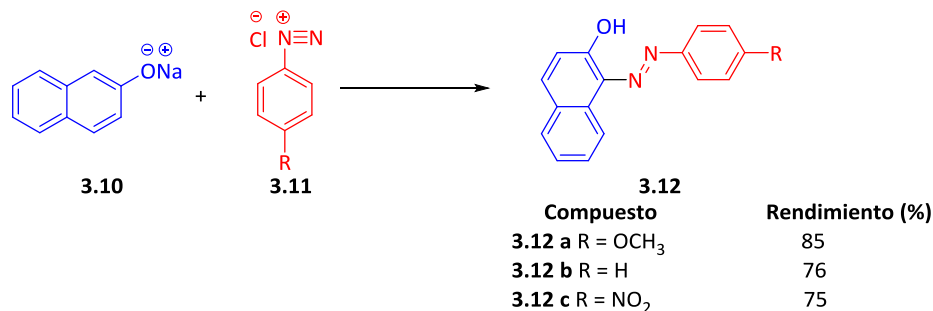
revela que el efecto "push-pull" se reduce en gran medida en ((Z)-3.1), y se orienta a partir del fragmento del naftol al enlace -N=N-, de acuerdo con la magnitud cualitativa y la orientación de  $\beta_0$  (esquema 3.10). El comportamiento óptico no lineal de (3.1) lo hace un candidato ideal para llevar a cabo su síntesis, sobre todos los demás candidatos.



Esquema 3.11. Orbitales moleculares implicados en el espectro electrónico calculado para (E)-3.1 y (Z)-3.1.

### Factibilidad sintética de los naftilazocompuestos derivados de catecolborano.

Primero se sintetizaron los ligantes mediante una reacción de diazotación entre la sal sódica del 2-hidroxinaftol y la sal de diazonio de las correspondientes aminas aromáticas primarias, los azocompuestos (**3.12 a - 3.12 c**)<sup>2</sup> que se muestran en el (esquema 3.12).



Esquema 3.12. Síntesis de azocompuestos a partir de reacciones de diazotación.

Continuando nuestra investigación sobre los complejos de boro que contienen un enlace de coordinación N→B y en la búsqueda de naftilazocompuestos derivados de catecolborano que se podrían utilizar como interruptores, se logró la síntesis y caracterización de dos compuestos nuevos derivados de difluoroboro con un grupo donador de electrones (-OCH<sub>3</sub>), (*E*)-**3.13**, y con un grupo electroattractor fuerte (-NO<sub>2</sub>), (*E*)-**3.14**.

La síntesis del (**3.1**) está descrita por Kinchia,<sup>3</sup> además del compuesto (**3.1**) sintetizaron otros complejos de boro derivados de ariazonaftoles por reacción con 2-isopropoxi-1,3,2-benzodioxaborol.

Como métodos alternos a la preparación de (*E*)-**3.1**, se probó su síntesis a partir de (**3.7a**) derivado de difluoroboro, usando catecol y diferentes bases tales como K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o trimetilamina obteniendo en algunos casos la formación del compuesto (*E*)-**3.1**, el cual se descomponía durante la purificación. Se probaron otras condiciones de reacción para preparar el 1-fenilazo-1,3,2-benzodioxaborol (**3.1**), calentando a reflujo el 1-fenilazo-2-naftol con ácido bórico y catecol. A partir de 1-fenilazo-2-naftol, catecol y borato de trimetilo o ácido bórico, incluyendo el uso de calentamiento convencional y la irradiación por microondas empleando diferentes disolventes. A partir del compuesto (**3.7a**), se intentó llevar a cabo la sustitución de los fluoruros por el catecol<sup>4</sup> empleando borohidruro de sodio para reducir ácido acético glacial utilizando como disolvente THF y adicionando catecol para generar el 2-etoxi-1,3,2-benzodioxaborol como

<sup>2</sup> a) Alonso, P.; Benito, P.; Cano, B.; Esparza, X.; Gonzalez, A.M.; Lopez, R.; Lopez, I.; Lopez, S.; Peinado, P.; Perez, C.; Rodriguez, E.; Ruiz, L.; Tejido, R.; Garcia, F.C.; Garcia, J.M. (2010) *Colorantes azoicos*. **2010**. <https://sites.google.com/site/grupodepolimeros/sintesis-de-colorantes-azoicos>

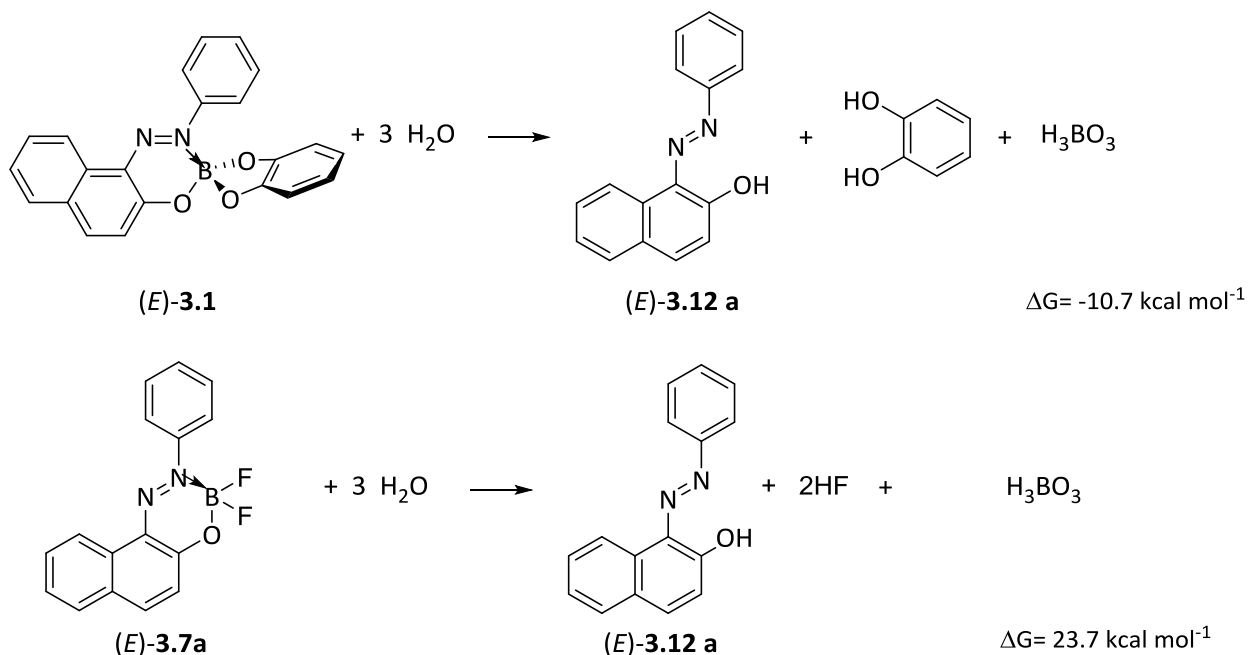
b) Mchale, M. Multi step synthesis: preparation of organic dyes, Connexions, 2008.

<sup>3</sup> Kincha, S.; Joshi, B.S. ; Saraswat, P.; Sharma, A. ; Joshi, J. *Rasayan J. Chem.* **2012**, 5, 460 – 462.

<sup>4</sup> Brizet, B.; Bernhard, C.; Volkova, Y.; Rousselin, Y.; Harvey, P.-D.; Goze, C.; Denat, F. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 7729 – 7737.

intermediario y adicionando el 1-fenilazo-2-naftol,<sup>5</sup> haciendo reaccionar catecol disuelto en diclorometano con tribromuro de boro para formar el *orto*-fenilen bromoboronato y adicionándole la sal de litio del 1-fenilazo-2-naftol,<sup>6</sup> haciendo reaccionar catecolborano con 1-fenilazo-2-naftol. En todos los casos se recuperaron materias primas. Se observó la formación del compuesto (**3.1**) en los espectros de RMN, sin embargo, ninguno de los intentos de cristalizar o purificar por cromatografía las mezclas de reacción usando sílica gel tuvo éxito, ya que se hidroliza con facilidad, ante lo anterior se realizaron los cálculos donde se demuestra la baja estabilidad del (**3.1**).

Se llevó a cabo un estudio computacional que apoya la sugerencia de la sensibilidad ante la humedad del compuesto (*E*)-**3.1**. De hecho, es factible el proceso de hidrólisis de acuerdo a la reacción del **esquema 3.13**. El cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) debe ser igual a  $-10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , lo que conduce a un proceso de descomposición rápida en presencia de agua. Para racionalizar aún más el origen de esta sensibilidad, se llevó a cabo la misma investigación sobre (*E*)-**3.7a**, (**esquema 3.13**), el compuesto donde el catecolborano se sustituye por dos fluoruros. En contraste con (*E*)-**3.1**, se encontró que el  $\Delta G^0$  es igual a  $23.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , lo que indica que (*E*)-**3.7a**, no presenta sensibilidad a la humedad, y por lo tanto puede ser aislado. Se presentan su síntesis y estructura cristalina de rayos X. El derivado (*E*)-**3.1** se descompone con la humedad del ambiente casi de manera espontánea. Y (*E*)-**3.7a** requiere de energía para que la hidrólisis se lleva a cabo.

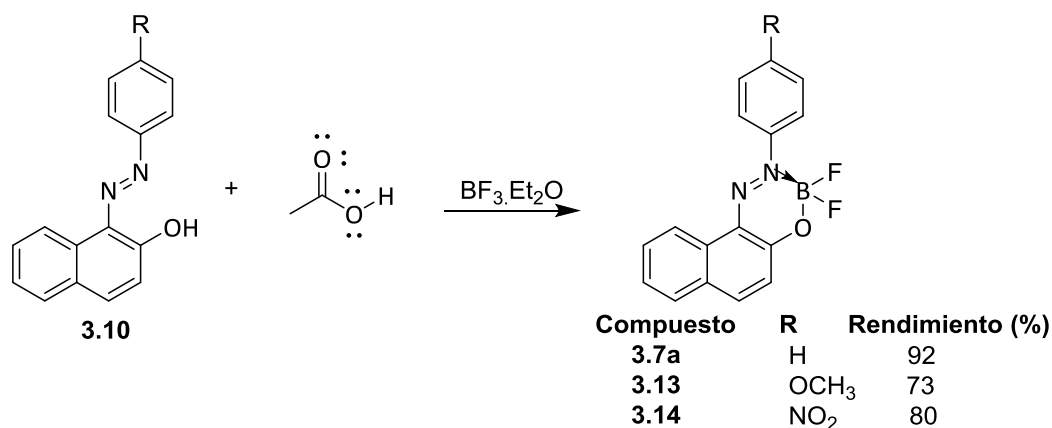


**Esquema 3.13.** Propuesta de hidrólisis para (*E*)-**3.1** y (*E*)-**3.7a**.

<sup>5</sup> Suseela, Y.; Periasamy, M. *Tetrahedron*. **1992**, 48, 371 – 376.

<sup>6</sup> Gerrard, W.; Lappert, M.F.; Mountfield, B.A. *J. Chem. Soc.* **1959**, 1529 – 1535.

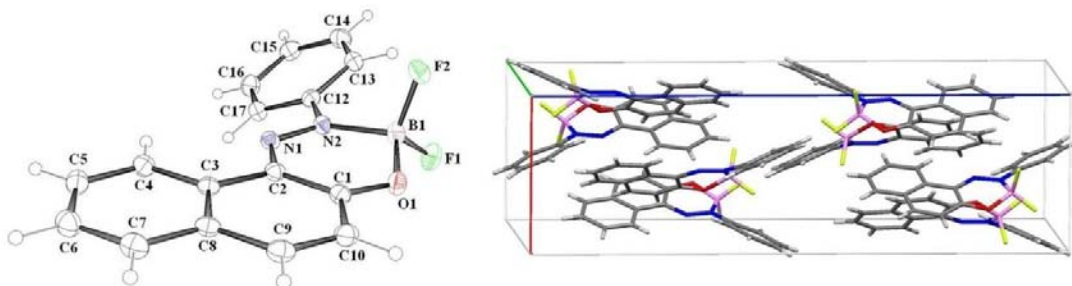
Los compuestos (*E*)-**3.7**, (*E*)-**3.13** y (*E*)-**3.14** se obtuvieron a partir del correspondiente 1-fenilazonaft-2-ol, 1-((4-nitrofenil) azo)-2-naftol y 1-((4-metoxifenil) azo)-2-naftol, en acético glacial y trifluoruro de boro eterato mediante el uso de la metodología descrita en la literatura para (*E*)-**3.7a**. La caracterización completa de (*E*)-**3.7a** se incluye en la sección experimental.



**Esquema 3.14.** Esquema de síntesis de **3.7a**, **3.13** y **3.14**.

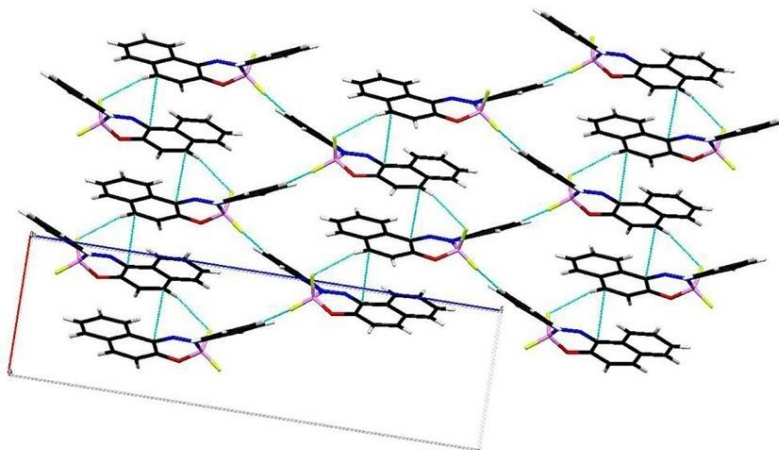
#### Estructura cristalina de rayos X de (*E*)-**3.7a**.

Se obtuvieron cristales para SXRD mediante evaporación lenta de soluciones de cloroformo en viales de vidrio abiertos a temperatura ambiente. La estructura molecular se resolvió en un grupo espacial ortorrómbico *Pbca* con 8 moléculas por celda unitaria (**figura 3.5**). Los datos de difracción de rayos X del compuesto (*E*)-**3.7a** confirmaron la presencia del átomo de boro tetracoordinado, y el anillo de seis formado por el fragmento O-B-C-C-N-N. Los ángulos alrededor del átomo de boro son F-B-F 112°, F-B-O 109°. F-B-O 110°, F-B-N 109°, F-B-N 107° cercanos a los de un tetraedro. La longitud del enlace N→B fue 1.605(2) Å, que concuerdan con valores descritos anteriormente para compuestos análogos donde estas distancias están entre 1.603(3) Å y 1.646(3) Å<sup>20a,64, 84, 87</sup> y la distancia del enlace N-N fue 1.287(2) Å. El anillo de seis miembros presenta una conformación cercana a la planaridad con el átomo de oxígeno fuera del plano. Los ángulos de torsión son O-B-N-N 18.53°, C-N-N-B -3.08°, C-C-N-N -7.92°.



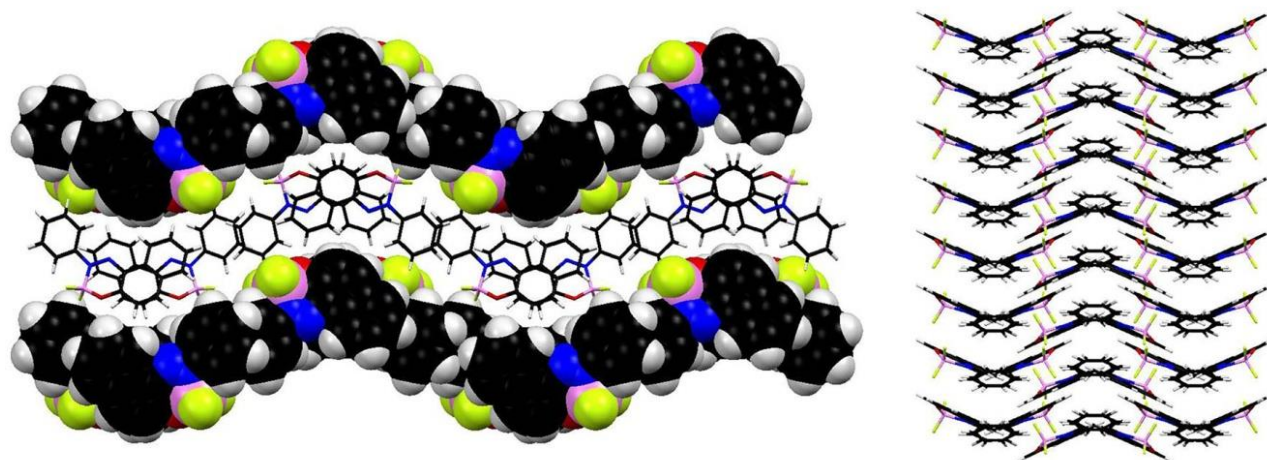
**Figura 3.5** Diagrama ORTEP del compuesto (*E*)-**3.7a**, los elipsoides térmicos están dibujados al 30% de nivel de probabilidad para todos los átomos diferentes a hidrógeno. Celda unitaria del compuesto (*E*)-**3.7a**, vista a través del eje cristalográfico *b*.

Interacciones CH  $\cdots$   $\pi$  (3.342 Å) permiten el apilamiento de las moléculas de (*E*)-**3.7a** en forma de cabeza-cabeza antiparalela, formando un arreglo en manera de columnas sobre el eje cristalográfico *a*, complementado por interacciones CH  $\cdots$  F (2.669 Å) entre moléculas subsecuentes, por esta razón, el anillo de fenilo situado en la cadena lateral de una molécula interactúa con el átomo de flúor de una molécula vecina (CH  $\cdots$  F 2.532 Å) conectando las diferentes columnas (**figura 3.6**).



**Figura 3.6.** Empaquetamiento cristalino del compuesto (*E*)-**3.7a**, arreglo de columnas unidas debido a diferentes interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  and C-H $\cdots$ F, vista a lo largo del eje cristalográfico *b*.

Las columnas se auto-ensamblan por múltiples interacciones no covalentes en una estructura en zigzag unidimensional que aumenta a lo largo del eje cristalográfico *b* (**figura 3.7**).



**Figura 3.7.** Auto-ensamblaje supramolecular del compuesto (*E*)-**3.7a** (izquierda), (a la derecha) vista a lo largo del eje cristalográfico *c* (derecha).

Los datos cristalográficos más relevantes se muestran en la (**Tabla 3.6**).

**Tabla 3.6.** Datos cristalográficos del compuesto (*E*)-**3.7a**.

Datos del compuesto	( <i>E</i> )-3.7a
Temperatura (K)	173 (2)
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2681.81 (7)
Fórmula	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Masa molecular	296.08
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.467
Z	8
a (Å)	7.5371 (1)
b (Å)	13.8896 (2)
c (Å)	25.6173 (4)
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	90.0
μ <sub>u</sub> (mm <sup>-1</sup> )	0.111
h,k,l max	9, 18, 13
Nref	3051
θ <sub>max</sub>	27.460
Método de corrección	Multiscan
R (reflexiones)	0.0404 (2395)
wR <sub>2</sub> (reflexiones)	0.1038 (3051)
S	1.029

**Tabla 3.7.** Distancias Å más importantes para el compuesto (*E*)-**3.7a**.

<b>(<i>E</i>)-3.7a</b>	
<b>B1—F2</b>	1.3651 (18)
<b>B1—F1</b>	1.3755 (19)
<b>B1—O1</b>	1.4616 (19)
<b>B1—N1</b>	1.6051 (19)
<b>N1—N2</b>	1.2866 (16)

**Tabla 3.8.** Ángulos (°) más importantes para el compuesto (*E*)-**3.7a**.

<b>(<i>E</i>)-3.7a</b>	
<b>F2—B1—N2—N1</b>	137.73 (13)
<b>F1—B1—N2—N1</b>	100.27 (15)
<b>F2—B1—N2</b>	109.26 (11)
<b>F1—B1—N2</b>	107.77 (12)
<b>N1—N2—B1</b>	123.69 (11)
<b>C1—O1—B1</b>	121.52 (11)

Se llevó a cabo el estudio a temperatura variable de RMN de <sup>11</sup>B de (*E*)-**3.7a**, (*E*)-**3.13** y (*E*)-**3.14** en DMSO-d<sub>6</sub> y no se observaron cambios en los desplazamientos químicos de las señales lo que indica que aún a 120°C el enlace N-B no se rompe. En la región de alta frecuencia se observa la aparición de boratos y es evidente que se inicia la descomposición del compuesto y aumenta con el incremento de la temperatura.



## CAPÍTULO IV. Síntesis de compuestos de estaño.

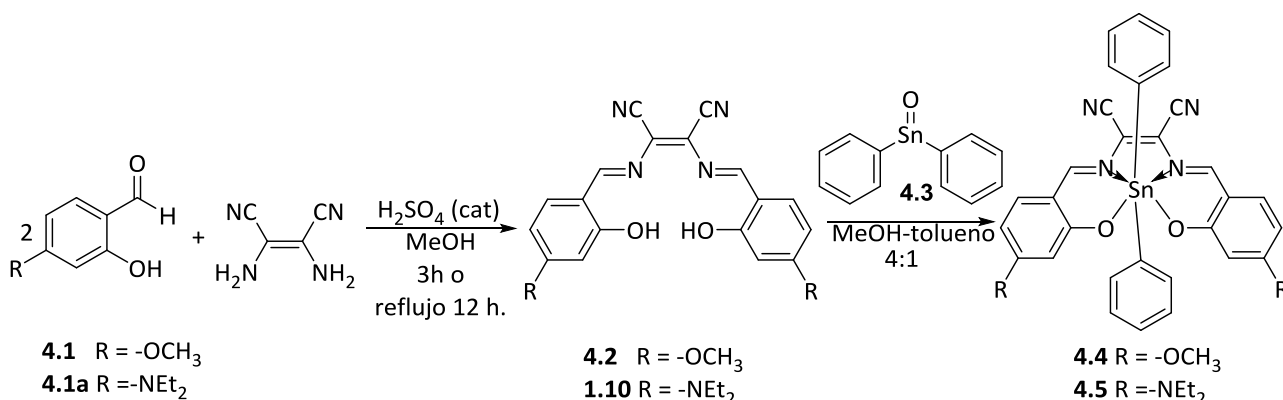
### Objetivo 3.

- Sintetizar complejos de estaño derivados de bases de Schiff por reacción de condensación con óxido de difenil estaño y tetracloruro de estaño y evaluar sus propiedades de óptica no lineal.

El interés en la síntesis de los derivados de organoestaño tipo salofen surge, ya que su geometría es plana lo que permite una mejor transferencia de carga en el sistema "push-pull". De la literatura se sabe que los derivados de níquel de salofen son muy insolubles, por lo que se buscó mejorar la solubilidad de las bases de Schiff tipo salofen haciendo los derivados de estaño para mejorar sus propiedades ópticas no lineales con respecto a análogos de níquel, ya descritos en la literatura<sup>1</sup> que presentaron propiedades ópticas que se vieron limitadas debido a su baja solubilidad.

La ruta de síntesis propuesta fue la siguiente: llevar a cabo la reacción de condensación de la reacción de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (**4.1**) o 2-hidróxi-4-dietilaminobenzaldehído (**4.1a**) con diaminomaleonitrilo,<sup>2</sup> empleando relaciones molares 2 a 1, para obtener los ligantes **4.2** y **1.10**, que al reaccionar con el óxido de difenil estaño (**4.3**) dan lugar a los derivados de estaño **4.4** y **4.5**, (esquema 4.1).

### Ruta de síntesis.



Esquema 4.1. Ruta de síntesis de los compuestos **4.4** y **4.5**.

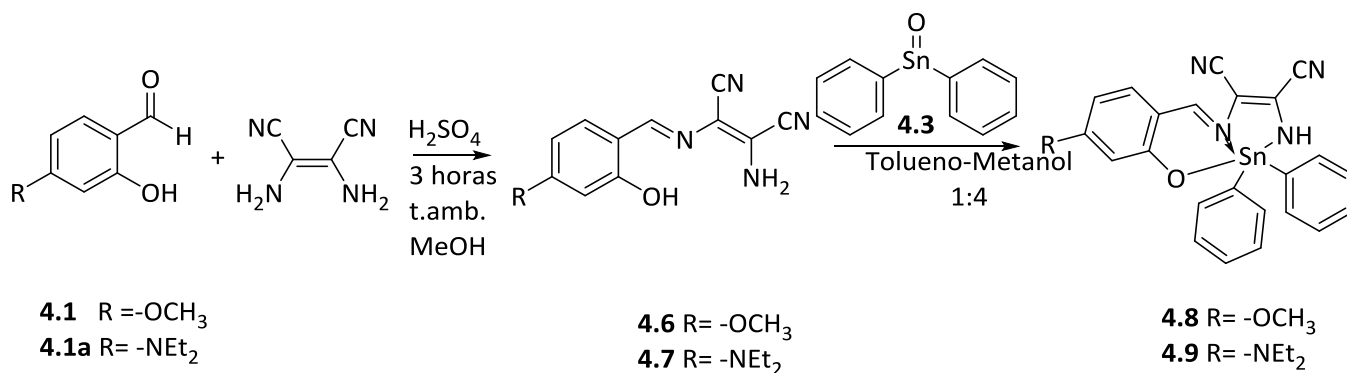
La síntesis de los compuestos derivados de estaño se realizó la reacción de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (**4.1**) y el diaminomaleonitrilo, empleando relaciones molares de 2 a 1, la reacción se calentó a reflujo empleando metanol como disolvente durante 12 horas, catalizándola con una de ácido sulfúrico y se obtuvo el ligando (**4.2**) con un rendimiento del 70%. La reacción del 2-hidróxi-4-dietilaminobenzaldehído (**4.1a**) y el diaminomaleonitrilo se llevó a cabo agitando a temperatura ambiente durante 3 horas y produjo el ligando (**1.10**) con un rendimiento del 81%. La reacción de **4.2** y de **1.10** con óxido de difenilestaño (**4.3**) a reflujo

<sup>1</sup> Lacroix, Pascal-G.; Di Bella, S.; Ledoux, I. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 541 – 545.

<sup>2</sup> Costes, J-P.; Lamère, J-F.; Lepetit, C.; Lacroix, P-G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1973 – 1982.

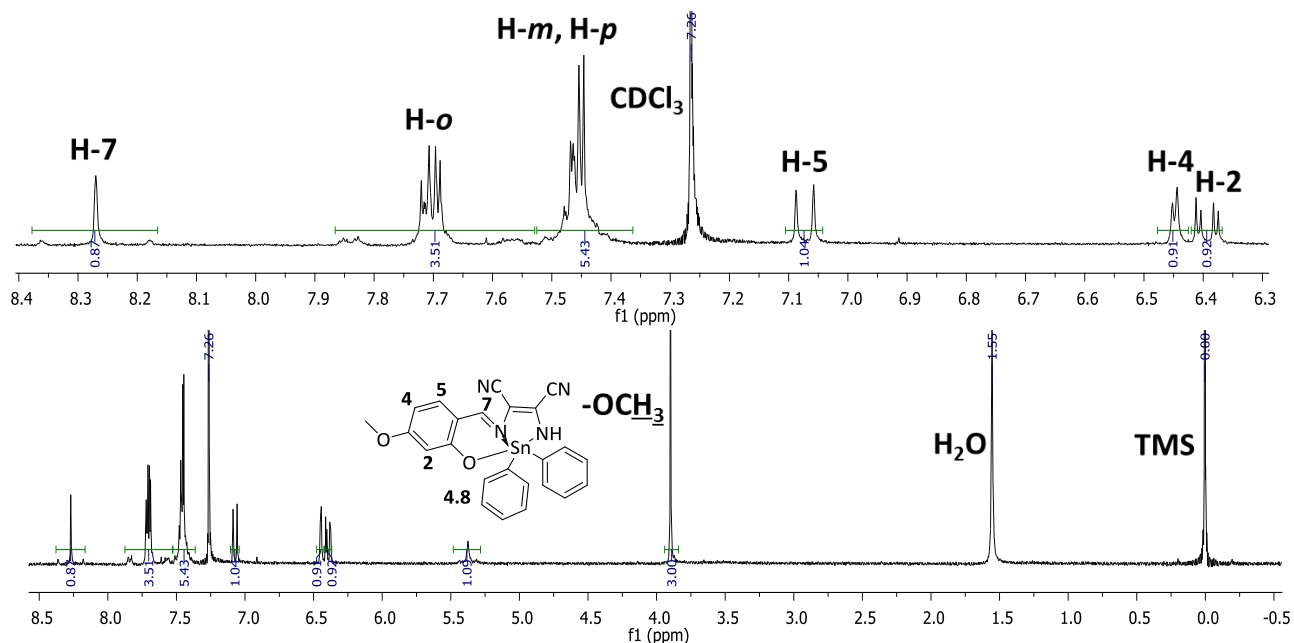
durante 20 horas empleando una mezcla tolueno-metanol 1 a 4 permitió obtener los derivados de estaño (**4.4**) con un 43% de rendimiento y **4.5** con un rendimiento del 63%.

La reacción de condensación de la reacción de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (**4.1**) o 2-hidroxi-4-dietilaminobenzaldehído (**4.1a**) con diaminomaleonitrilo, empleando relaciones molares 1 a 1, a temperatura ambiente durante 3 horas empleando metanol como disolvente para obtener los ligantes **4.6** con un rendimiento del 89% y **4.7** con un rendimiento del 65%. La reacción a reflujo de estos ligantes con el óxido de difenil estaño (**4.3**) durante 20 horas empleando como disolvente tolueno-metanol 1 a 4 permitió obtener los derivados de estaño **4.8** y **4.9** con rendimientos del 50% y del 40% respectivamente (**esquema 4.2**).



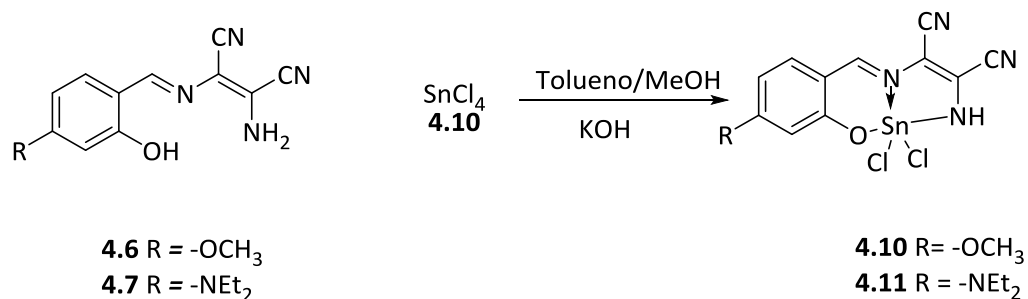
**Esquema 4.2.** Ruta de síntesis de los compuestos **4.8** y **4.9**.

La reacción de condensación de la reacción de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (**4.1**) o 2-hidroxi-4-dietilaminobenzaldehído (**4.1a**) con diaminomaleonitrilo, empleando relaciones molares 1 a 1, a temperatura ambiente durante 3 horas empleando metanol como disolvente para obtener los ligantes (**4.6**) con un rendimiento del 89% y (**4.7**) con un rendimiento del 65%. La reacción a reflujo de estos ligantes con el óxido de difenil estaño (**4.3**) durante 20 horas empleando como disolvente tolueno-metanol 1 a 4 permitió obtener los derivados de estaño (**4.8**) y (**4.9**) con rendimientos del 50% y del 40% respectivamente. A continuación se muestra el espectro (**Figura 4.3**) de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto (**4.8**) donde se observa las señales de los grupos fenilo unidos al estaño y la señal característica del grupo imino H-7 en 8.27 ppm y con una <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) = 52 Hz.



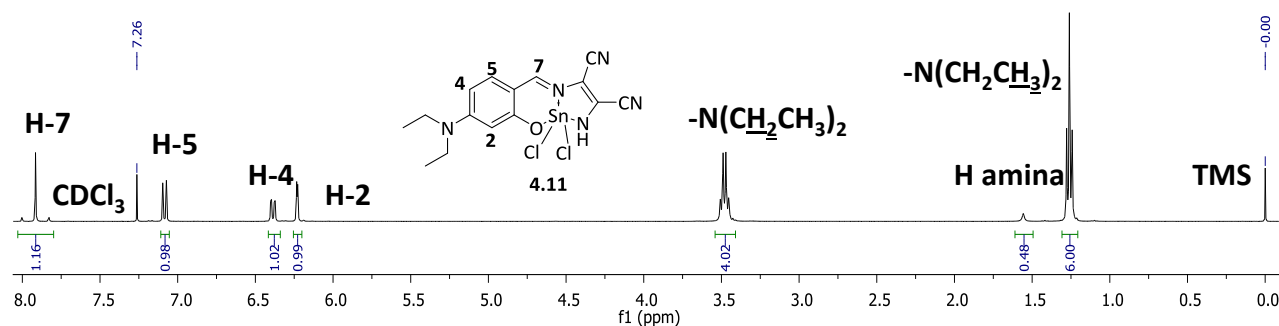
**Esquema 4.3.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **4.8**. (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  como disolvente)

Finalmente, se sintetizaron 2 compuestos derivados de estaño a partir de la reacción de los ligandos **4.6** y **4.7** y tetracloruro de estaño, empleando una mezcla tolueno-metanol 1 a 4 como disolvente, hidróxido de potasio (KOH) como base y se obtuvieron los derivados de estaño **4.10** y **4.11** con rendimientos del 57% y del 68%, respectivamente.



**Esquema 4.4.** Ruta de síntesis de **4.10** y **4.11**.

En la figura **4.5** se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4.11** donde se aprecian las señales características de hidrógeno de la imina en 7.92 y que muestra las señales satélites que corresponden al acoplamiento de este hidrógeno con estaño  $^3J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 68 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 22.35 \text{ Hz}$ . La señal del carbono imínico se encuentra en 157 ppm ya que está desprotegido debido a la coordinación  $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ . El compuesto **4.10** tuvo una  $^3J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 12 \text{ Hz}$  y una  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 20 \text{ Hz}$ .



**Esquema 4.5.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  compuesto **4.11**. (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Características espectroscópicas de los compuestos **4.4**, **4.5**, **4.8**, **4.9**, **4.10** y **4.11** muestran las señales característica del grupo imino en RMN de  $^1\text{H}$  en  $\delta = 8.18$  ppm, 7.85 ppm, 8.27 ppm, 8.54 ppm, 8.06 ppm, 7.92 ppm, respectivamente, otro dato característico para estos compuestos es el desplazamiento químico en RMN de  $^{13}\text{C}$  para el grupo imino que se observa en 164.76 para **4.10** y en 157.33 para **4.11**, la formación de compuestos pentacoordinados y hexacoordinados se demostró por RMN de  $^{119}\text{Sn}$  donde aparecen para **4.4** en -173.34, para **4.9** en -408.46 ppm y para **4.11** en -592.83 ppm. Además para el compuesto **4.4** se observó  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn} [\text{M}^+ + \text{H}]^+$  con una masa carga en 649.0892. Experimental: 649.0895. Error: 0.5438 ppm, para el compuesto **4.5**  $\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_2\text{Sn} [\text{M}^+ + 1]^+$  con una masa carga en 731.2156 Experimental: 731.2151. Error: 0.6737 ppm y para el compuesto **4.9**  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{OSn} [\text{M}^+ + 1]^+$  con una masa carga en 556.1153. Experimental: 556.1160.

La geometría esperada para los compuestos hexacoordinados de estaño **4.4** y **4.5** es octaédrica, donde los fenilos se encuentren en posición *trans* y los nitrógenos y oxígenos se encuentren en una disposición ecuatorial de acuerdo a lo descrito en la literatura para derivados similares.<sup>94, 3</sup>

Para los compuestos pentacoordinados de estaño se espera una geometría de bipirámide trigonal alrededor del átomo de estaño, donde el ligante tridentado coloque los átomos de oxígeno donadores en posición axial, el nitrógeno ocupe una posición ecuatorial y los grupos fenilo o los cloros se encuentren enlazados en posición ecuatorial de acuerdo a lo descrito en la literatura.<sup>4</sup>

<sup>3</sup> Teoh, S-G.; Yeap, G-Y.; Loh, C-C.; Foong, L-W.; Teo, S-B; Fun, H-K. *Polyhedron*. **1997**, *16*, 2213 – 2221.

<sup>4</sup> Beltrán, H-I.; Zea, C-D.; Hernández-Ortega, S.; Nieto-Camacho, A.; Ramírez-Apan, M-T. *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1070 – 1085.

### **Perspectivas.**

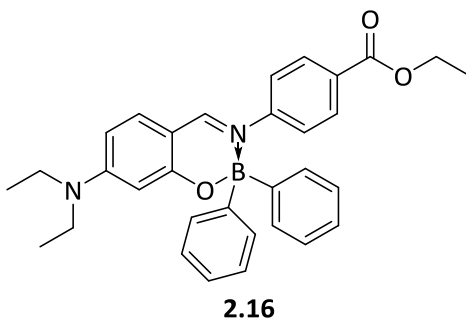
Con respecto a la primera clase de derivados. Los mejores resultados se obtuvieron con los compuestos que tenían los grupos etoxicarbonil y metoxicarbonil. Las perspectivas serían modificar el grupo éster por un lado utilizando cadenas ramificadas y por otro el tamaño de la cadena permitiendo modificar las propiedades fisicoquímicas de los derivados y la modulación de las propiedades ópticas no lineales.

En cuanto a los interruptores moleculares es la sustitución del catecol borano por aminoácidos y evaluar las propiedades ópticas no lineales.

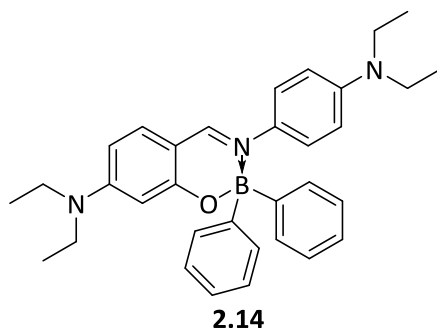
Para los derivados de estaño las perspectivas serían evaluar sus propiedades ópticas no lineales.

## Conclusiones:

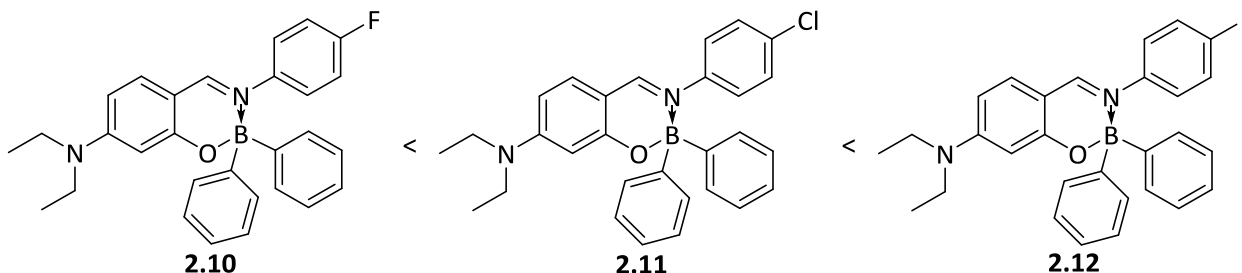
➤ Se sintetizaron nuevos borinatos todos ellos presentaron fluorescencia de absorción inducida por uno o dos fotones en longitudes de onda de 400 y 800 nm, respectivamente. La linealidad de tercer orden los borinatos se incrementó en comparación con sus respectivos ligantes. La sección transversal más elevadas ( $\sigma_{2PA} = 174 \text{ GM}$ ) de las series estudiadas de los compuestos corresponde a **(2.16)** con arquitectura D- $\pi$ -C=N- $\pi$ -A (D =  $\text{NEt}_2$  y A =  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ).



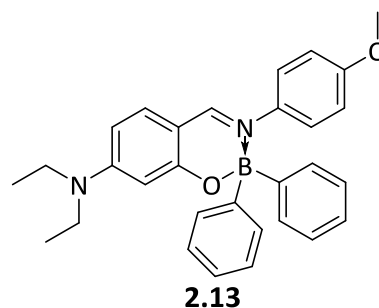
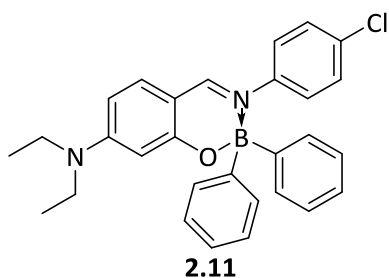
➤ El borinato **(2.14)**, con una arquitectura D- $\pi$ -C=N<sup>+</sup>- $\pi$ -D (D =  $\text{NEt}_2$ ) presentó el valor más bajo (12GM).



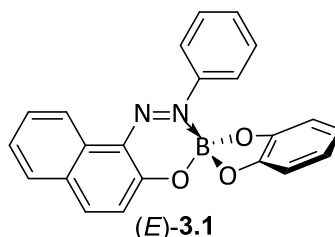
➤ En el caso de los borinatos **(2.10)**, **(2.11)** y **(2.12)**, la sección transversal mostró una relación inversamente proporcional a la electronegatividad del halógeno presente, disminuyendo en el siguiente orden **(2.10)** (F) < **(2.11)** (Cl) < **(2.12)** (I).



➤ Los valores de sección cruzada de los borinatos **(2.11)** (85 GM) y **(2.13)** (37 GM) pueden atribuirse a la deformación estructural después de la complejación con el boro en el fragmento  $\pi$ , confirmado por el análisis de difracción de rayos X.



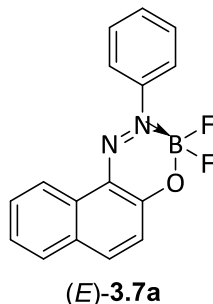
- Se validó el método de cálculo para los ésteres de boro y resultó ser B3LYP/6-31G\*\* el que dio mejores resultados para el cálculo de  $\beta$  y de acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que éstos tienen un carácter “*push-pull*”, por lo que este sistema puede ser empleado como interruptor molecular ((*E*)-**3.1**).



- En la búsqueda de nuevos interruptores ópticos no lineales de azobenceno, el compuesto ((*E*)-**3.1**) fue seleccionado como la molécula objetivo más prometedora, por su gran hiperpolarizabilidad estática ( $52.8 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ) y por su conmutación de contraste ( $\beta_{\text{Encendido}} / \beta_{\text{Apagado}} = 8.53$ ).

El origen de la respuesta óptica no lineal considerable de ((*E*)-**3.1**) se encuentra en un catecol borano, que actúa como fuerte donador en las transiciones electrónicas bajas de la molécula. El compuesto ((*E*)-**3.1**) es muy sensible a la humedad, lo que dificulta el aislamiento de los compuestos puros y esto limitaría su aplicación en el funcionamiento de dispositivos ópticos no lineales.

- Se estudió un sistema alternativo ((*E*)-**3.7a**), en la que el catecolborano se sustituye por dos fluoruros. Se observó que la introducción de los fluoruros disminuye la respuesta óptica no lineal y el contraste interruptor, sin embargo estos compuestos son más estables.



- Los datos calculados deben confirmarse mediante mediciones experimentales, para verificar la magnitud real de los efectos previstos.

- Se sintetizaron bases de Schiff derivadas de estaño de óxido de difenil estaño, que presentan mayor solubilidad que los análogos de níquel reportados en la literatura por lo que se esperan mejores propiedades ópticas no lineales las cuales se evaluarán posteriormente para lo cual será necesario completar la caracterización de los derivados de estaño.



## CAPÍTULO V.

### Desarrollo experimental.

Condiciones generales.

Las reacciones se siguieron mediante CCF en placas ALUGRAM SIL G/UV254 de MACHEREY-NAGEL; una vez eluidas se revelaron por exposición a una lámpara UV.

Los puntos de fusión se midieron empleando un equipo Electrothermal 9200 y se encuentran sin corregir.

Los experimentos de RMN se realizaron en espectrómetros Varian Unity INOVA 300 y Varian VNMRS-400, JEOL ECA-500 empleando como disolventes  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ . Los análisis elementales se realizaron en un instrumento Thermofinnigan Flash 1112 C,H,N,S,O.

La espectrometría de masas fue registrada en un espectrómetro Agilent Technologies MS TOF. La espectrofotometría de absorción de IR y UV/visible se realizó mediante espectrofotómetros Perkin Elmer Spectrum 400 y Perkin Elmer 16F-PC FTIR.

Los espectros de excitación de los borinatos (**2.9-2.16**) en solución de THF ( $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ) se midieron empleando la técnica de fluorescencia de excitación de dos fotones (TPEF),<sup>95, 96</sup> con un de láser titanio-zafiro (Spectra-physics) como fuente de excitación. El láser proporciona pulsos de 100 fs con frecuencias de repetición de 80 MHz y fue modulada en longitud de onda en un intervalo de 740-830 nm. La radiación láser se localizó dentro de una celda de cuarzo de 1 cm con lentes focales de 5 cm; para evitar los efectos de absorción, el rayo se focalizó cerca de la pared de la celda lateral. Posteriormente la fluorescencia de emisión de la solución de borinato se focalizó y grabó en un espectrofotómetro USB 4000, Ocean Optics. Las mediciones se realizaron con una intensidad donde la señal de fluorescencia mostró una dependencia cuadrática en la intensidad del rayo de excitación. Una solución de rodamina 6G ( $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ), de la cual los valores de las secciones transversales se encuentran reportados en la literatura,<sup>98, 1</sup> se utilizó como referencia de 2PA.

Las secciones transversales de los borinatos se calcularon en cada longitud de onda de acuerdo a lo que se muestra en la (**ecuación 5.1**), donde  $C$  y  $n$  son la concentración y el índice de refracción de los borinatos y las soluciones de Rodamina 6G, mientras que  $F$  es la integral de los espectros TPEF.

$$\sigma_{2PA(ref)} \frac{\Phi_{(ref)}}{\Phi} \frac{C_{(ref)}}{C} \frac{n_{(ref)}}{n} \frac{F}{F_{(ref)}} \quad \text{(Ecuación 5.1)}$$

En esta (**ecuación 5.1**) el subíndice *ref* hace referencia para la solución de Rodamina 6G usada como referencia. Las propiedades fotofísicas de los 8 borinatos fueron estudiadas por Laura Aparicio-Ixta del grupo del Doctor Gabriel Ramos (Centro de investigaciones en Óptica A.C., León Guanajuato).

---

<sup>1</sup> Xu, C.; Webb, W-W. *J. Opt. Soc. Am. B* **1996**, *13*, 481 – 491.

## Medidas de ONL.

Los experimentos de generación de tercer armónico de los borinatos (**2.9-2.16**), se evaluaron a través de la generación de frecuencias ópticas en el visible en películas delgadas al ser bombardeadas con frecuencias ópticas de infrarrojo (1200 nm). Se prepararon películas delgadas de cada borinato utilizando poliestireno como matriz dopada con el 30% de compuesto. Las películas se depositaron en sustratos de vidrio empleando cloroformo como disolvente mediante el método de “spin-coating” obteniendo películas con espesores de 250-265 nm.<sup>84</sup>

El método consiste en la irradiación láser en el infrarrojo en (1200 nm, pulsos de 8 ns con intervalos de repetición de 10 Hz, en cada película delgada formada. El rayo de tercer armónico que emergió de las películas delgadas se seleccionó empleando un filtro de color y se detectó a PMT y con un amplificador. Las medidas de tercer armónico se llevaron a cabo con ángulos incidentes del intervalo de 40° a -40° con pasos de 0.27°, de tal forma que la susceptibilidad no lineal  $\chi^3(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$  se calculó empleando el método de Marker-Fringes.<sup>2, 3, 4, 5, 6</sup>

## Determinación de los rendimientos cuánticos.

Los rendimientos de fluorescencia cuánticos  $\Phi$  de los borinatos (**2.9-2.16**) se midieron a través del método de integración de la esfera empleando Rodamina 6G ( $\Phi_{(ref)}=0.95$ ) en metanol como referencia.<sup>7</sup> Y empleando un diodo-láser (370 nm) como fuente de excitación. La concentración de las muestras en solución de THF fue  $10^{-4}$ M. El rendimiento cuántico se estimó de acuerdo a la (**ecuación 5.2**):

$$\Phi = \Phi_{(ref)} \frac{A_{(ref)}}{A} \frac{I}{I_{(ref)}} \quad \text{Ecuación 5.2. Rendimiento cuántico.}$$

Donde  $A$  y  $A_{(ref)}$  son la absorción de la muestra y de la referencia en la longitud de onda de excitación, respectivamente, mientras que  $I$  y  $I_{(ref)}$  son las correspondientes intensidades de emisión.

## Determinación de las secciones transversales de absorción de dos fotones ( $\sigma_{2PA}$ ).

### Caracterización óptica no lineal de los compuestos (2.9-2.16).

Se efectuó la caracterización óptica de los ésteres de boro (**2.9-2.16**), así mismo se determinó la sección cruzada o transversal de cada uno de los derivados. Siendo el compuesto (**2.16**) el que presentó la sección transversal más alta de 174 GM y un rendimiento cuántico de 0.26. En el caso de los derivados halogenados sintetizados se encontró que la sección transversal es inversamente proporcional a la electronegatividad de los derivados, obteniéndose la mayor sección transversal en el derivado (**2.12**) con  $R=1$ .

<sup>2</sup> Maker, P.D.; Terhune, R.W.; Nisenoff, M.; Savage, C-M. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 21 – 22.

<sup>3</sup> Jerphagnon, J.; Kurtz, S.-K. *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 1667 – 1681.

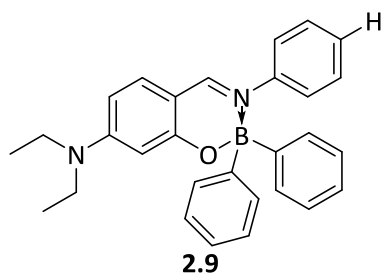
<sup>4</sup> Meredith, G.R. *Phys. Rev. B.* **1981**, 24, 5522 – 5532.

<sup>5</sup> Kajzar, F.; Messier, J.; Rosilio, C. *J. Appl. Phys.* **1986**, 60, 3040 – 3044.

<sup>6</sup> Wang, X-H.; West, D-P.; McKeown, N-B.; King, T-A. *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, 15, 1895 – 1903.

<sup>7</sup> Makarov, N-S.; Drobizhev, M.; Rebane, A. *Opt. Exp.* **2008**, 16, 4029 – 4047.

## Caracterización.

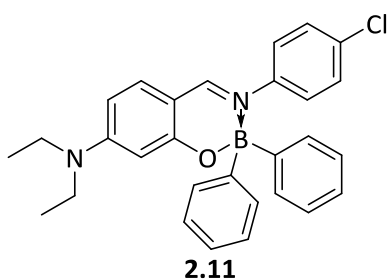


### ***N,N'*-Diethyl-2,2,3-trifenil-2*H*-benzo[*e*][1,3,2]oxazaborinina-7-amina (2.9).**

El compuesto (**2.9**) se preparó a partir de 0.50 g (1.80 mmol) y 0.46 g de (**2.1**) (2.00 mmol) de ácido difenilborónico. Se obtuvieron 0.44 g de (**2.9**) con un rendimiento del 55%. Punto de fusión de 165-167°C. IR  $\bar{\nu}$ max: 3069, 3040, 2974, 1612, 1585, 1507, 1352, 1267, 1237, 1205, 1188, 1137, 695 cm<sup>-1</sup>. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 1.17 (6H, *t*, *J* = 7.1 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.36 (4H, *q*, *J* = 7.1 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.15 (1H, *s*, H-2), 6.17 (1H, *d*, *J* = 2.2, Hz, H-4), 7.01-7.18 (12H, *m*, H-5, H-9, H-11, H-10, H-*m*, H-*p*), 7.44 (4H, *d*, *J* = 6.8 Hz, H-*o*), 8.08 (1H, *s*, H-7) ppm. RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$ : 12.8 (CH<sub>3</sub>), 44.9 (CH<sub>2</sub>), 98.7 (C-2), 105.2 (C-4), 109.5 (C-6), 124.5 (C-11), 126.0 (C-10), 126.9 (C-*m*), 126.8 (C-*p*), 128.6 (C-9), 134.0 (C-*o*), 134.3 (C-5), 146.5 (C-8), 148.6 (C-*i*-B), 156.1 (C-3), 158.6 (C-7), 164.2(C-1). EMIE (70 eV) *m/z* (%): 431(3)[M-1]<sup>+</sup>, 355 (100)[M - 77], 339(1), 325(4), 311(30)[M - 44], 268(7), 253(16), 239(2), 216(2), 178(3), 170(5), 156(3), 127(1), (104), 77(9), 51(1). EMAR (Analizador de tiempo de vuelo) calculado para C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>BN<sub>2</sub>O [M<sup>+</sup> + H]<sup>+</sup> con una masa carga en 433.2459. Experimental: 433.2445. Error: 3.0685 ppm. RMN-<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>, 87 MHz)  $\delta$ : 5.0 ppm. AE. Cald. C 80.56, H 6.76, N 6.48%. Experimental: C 80.50, N 6.93 H 6.49%.

### ***N,N'*-Diethyl-2,2-difenil-3(4-fluorofenil)-2*H*-benzo[*e*][1,3,2]oxazaborinina-7-amina (2.10).**

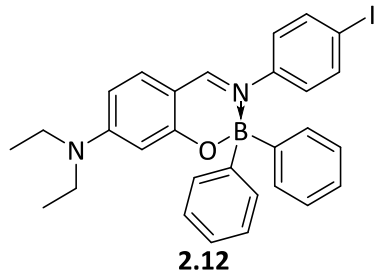
Se preparó conforme a lo descrito en la literatura y la caracterización coincide con lo reportado.<sup>5</sup>



### ***N,N'*-Diethyl-2,2-difenil-3(4-clorofenil)-2*H*-benzo[*e*][1,3,2]oxazaborinina-7-amina (2.11).**

Este compuesto (**2.11**) se preparó a partir de 0.56 g (1.86 mmol) de (**2.3**) y 0.50 g (2.20 mmol) de ácido difenilborónico. Se obtuvieron 0.63 g de (**2.11**) con un rendimiento del 81%. Punto de fusión de 168-170°C. IR  $\bar{\nu}$ max: 3068, 3043, 2926, 2971, 1614, 1602, 1577, 1501, 1486, 1437, 1343, 1205, 1135, 1010, 882, 742, 698 cm<sup>-1</sup>. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 1.18 (6H, *t*, *J* = 6.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.37 (4H, *q*, *J* = 6.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.14 (1H, *d*, *J* = 3.0 Hz, H-2), 6.18 (1H, *dd*, *J* = 3.0, 9.0 Hz, H-4), 7.07-7.23 (11H, *m*, H-5, H-9, H-10, H-*m*, H-*p*), 7.44 (4H, *dd*, *J* = 3.0, 9.0 Hz, H-*o*), 8.04 (1H, *s*, H-7) ppm. RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$ : 12.7 (CH<sub>3</sub> NEt<sub>2</sub>), 44.9 (CH<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>), 98.6 (C-2), 105.3 (C-4), 109.3 (C-6), 125.5 (C-9), 126.0 (C-10), 126.9 (C-*m*), 128.5 (C-*p*), 132.3 (C-11), 133.7 (C-*o*), 134.2 (C-5), 144.9 (C-8), 148.4 (C-*i*), 156.3 (C-3), 158.2 (C-7), 164.2 (C-1). EMIE (70 eV) *m/z* (%): 468(1)[M + 2]<sup>+</sup>, 466(2)[M]<sup>+</sup>, 389(100)[M - 77], 359(8), 345(35)[M - 44], 317(5), 287(5), 280(1), 253(1), 233(2), 213(1), 187(4), 178(2), 155(2), 111(2), 78(1), 75(2), 57(1). EMAR (Analizador de tiempo de vuelo) calculado para C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>BN<sub>2</sub>OCl [M<sup>+</sup> + H]<sup>+</sup> con una masa carga 467.2067.

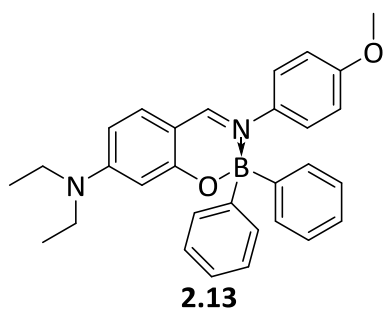
Experimental: 467.2055. Error: 2.3581 ppm. **RMN-<sup>11</sup>B** (CDCl<sub>3</sub>, 87 MHz) δ: 5.5 ppm. **AE**. Calcd. C 74.62, H 6.05, N 6.00%. Experimental: C 74.15, H 5.59, N, 6.30%.



**N,N'-Diethyl-2,2-difenil-3(4-iodofenil)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinina-7-amina (2.12).**

El compuesto (**2.12**) se prepara a partir de 0.73 g (1.86 mmol) de (**2.4**) y 0.50 g (2.20 mmol) de ácido difenilborínico. Se obtuvieron 0.31 g de (**2.12**) con un rendimiento del 44%. Punto de fusión de 192-193°C.

**IR**  $\bar{\nu}$ max: 3042, 3007, 2927, 1596, 1569, 1500, 1481, 1434, 1415, 1375, 1235, 1202, 1188, 1136, 975, 918 cm<sup>-1</sup>. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.16 (6H, *t*, *J* = 8.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.35 (4H, *q*, *J* = 8.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.12 (1H, *d*, *J* = 3.0 Hz, H-2), 6.15 (1H, *dd*, *J* = 9.0, 3.0 Hz, H-4), 6.76 (2H, *d*, *J* = 5.0 Hz, H-9), 7.05 (1H, *d*, *J* = 9.0 Hz, H-5), 7.10-7.19 (6H, *m*, H-*m*, H-*p*), 7.41-7. Error: -1.3190 (6H, *m*, H-10, H-*o*), 8.01 (1H, *s*, H-7), ppm. **RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)δ:12.7 (CH<sub>3</sub>), 44.9 (CH<sub>2</sub>), 91.5 (C-11), 98.5 (C-2), 105.4 (C-4), 109.4 (C-6), 126.0 (C-9), 126.1 (C-*p*), 126.8 (C-*m*), 133.7 (C-*o*), 134.2 (C-5), 137.4 (C-10), 146.0 (C-8), 148.0 (C-*i*), 156.3 (C-3), 158.0 (C-7), 164.0 (C-1). **EMIE** (70 eV) *m/z* (%): 558(1)[M]<sup>+</sup>, 481(100)[M - 77], 437(8)[M - 44], 379(7), 354(14), 310(8), 280(1), 253(1), 233(2) 208(2), 194(1), 149(1), 111(1), 97(1), 83(1), 57(1). **EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)** calculado para C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>BN<sub>2</sub>OI [M<sup>+</sup> + H]<sup>+</sup> con una masa carga en 559.1411. Experimental: 559.1412. **RMN-<sup>11</sup>B** (CDCl<sub>3</sub>, 87 MHz) δ: 5.5 ppm. **AE**. Calcd. C 62.39, N 5.02, H 5.06%. Experimental: C 62.16, N 5.22, H 5.28%.

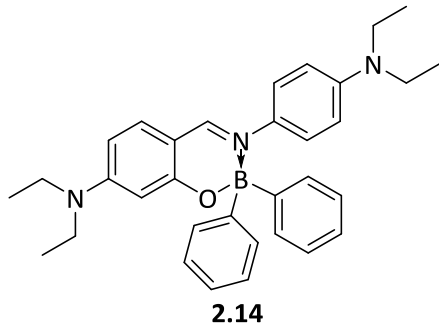


**N,N'-Diethyl-2,2-difenil-3(4-metoxifenil)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinina-7-amina (2.13).**

El compuesto (**2.13**) se preparó a partir de 0.55 g (1.86 mmol) de (**2.5**) y 0.50 g (2.20 mmol) de ácido difenilborínico para dar 0.26 g, 33% de rendimiento de (**2.13**). Punto de fusión de 214-215 °C. **IR**  $\bar{\nu}$ max: 3039, 2931, 2976, 1618, 1592,1506, 1440, 1350, 1249, 1187, 1141, 1074, 1031,

835, 707 cm<sup>-1</sup>. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 1.16 (6H, *t*, *J* = 7.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.38 (4H, *q*, *J* = 7.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.68 (3H, *s*, OCH<sub>3</sub>), 6.17 (1H, *dd*, *J* = 9.0, 2.0 Hz, H-4), 6.19 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.66 (2H, *d*, *J* = 9.0 Hz, H-10), 6.97 (2H, *d*, *J* = 9.0 Hz, H-9), 7.07 (1H, *d*, *J* = 9.0 Hz, H-5), 7.17 (2H, *td*, *J* = 7.0, 2.0 Hz, H-*p*), 7.23 (4H, *td*, *J* = 7.0, 2.0 Hz, H-*m*), 7.51 (4H, *dd*, *J* = 7.0, 2.0 Hz, H-*o*), 8.03 (1H, *s*, H-7) ppm. **RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ: 12.9 (CH<sub>3</sub>), 45.0 (CH<sub>2</sub>), 55.4 (OCH<sub>3</sub>), 98.7 (C-2), 105.0 (C-4), 109.3 (C-6), 113.7 (C-10), 125.5 (C-9), 126.0 (C-*p*), 126.9 (C-*m*), 133.0 (C-*o*), 134.1 (C-5), 139.8 (C-8), 148.9 (C-3), 155.9 (C-11), 158.2 (C-7), 163.9 (C-1). **EMIE** (70 eV) *m/z* (%): 462(4)[M]<sup>+</sup>, 385(100)[M - 77], 371(2), 355(6), 341(9)[M - 44], 297(2), 269(1), 235(1), 194(1), 165(3), 154(2) 134(2), 89(1), 77(2), 55(2). **EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)**

$C_{30}H_{32}BN_2O_2$  [ $M^+ + H$ ] $^+$  con una masa carga en 463.2563. Experimental: 463.2551. Error: 2.5141. **RMN- $^{11}B$**  ( $CDCl_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 4.8 ppm. **AE**. Calcd. C 77.93, H 6.76, N 6.06%. Experimental. C 78.19, H 6.90, N 6.15%

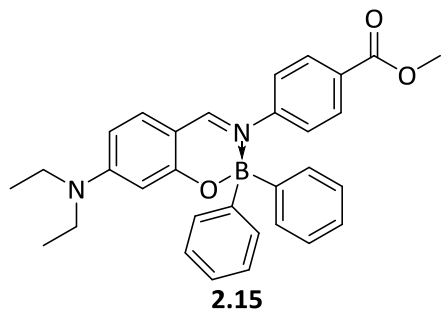


***N,N'*-Diethyl-2,2-difenil-3(4-diethylaminofenil)-2*H*-benzo[e][1,3,2]oxazaborinina-7-amina (2.14).**

El compuesto (**2.14**) se preparó a partir de 0.63 g (1.86 mmol) de (**2.6**) y 0.50 g (2.20 mmol) de ácido difenilborínico para dar 0.31 g, 42% de rendimiento de (**2.14**) Punto de fusión de 183-184 °C. **IR**  $\bar{\nu}_{max}$ : 3067, 3045, 3002, 2867, 2973, 1608 (C=N), 1584, 1504, 1431, 1408, 1376, 1349, 1268, 1250, 1189, 1136, 1074, 1013, 971, 919, 898, 884, 744,

702  $cm^{-1}$ . **RMN- $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 1.08 (6H, *t*,  $J = 7.0$  Hz,  $N(CH_2CH_3)_2$ ), 1.16 (6H, *t*,  $J = 7.0$  Hz,  $N(CH_2CH_3)_2$ ), 3.25 (4H, *q*,  $J = 7.0$  Hz,  $N(CH_2CH_3)_2$ ), 3.35 (4H, *q*,  $J = 7.0$  Hz,  $N(CH_2CH_3)_2$ ), 6.13 (1H, *dd*,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-4), 6.16 (1H, *d*,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.38 (2H, *d*,  $J = 9.0$  Hz, H-10), 6.86 (2H, *d*,  $J = 9.0$  Hz, H-9), 7.04 (1H, *d*,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.09-7.21 (6H, *m*, H-*m*, H-*p*), 7.47 (4H, *dd*,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-*o*), 8.02 (1H, *s*, H-7) ppm. **RMN- $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.5 (CH<sub>3</sub>), 12.7 (CH<sub>3</sub>), 44.3 (CH<sub>2</sub>), 44.8(CH<sub>2</sub>), 98.7 (C-2), 104.5 (C-4), 109.3 (C-6), 110.9 (C-10), 125.1 (C-9), 125.7 (C-*p*), 126.8 (C-*m*), 133.5 (C-5), 133.8 (C-*o*), 135.1 (C-11), 146.5 (C-8), 155.3 (C-3), 156.9 (C-7), 163.4 (C-1) ppm. **EMIE** (70 eV) *m/z* (%): 503(1)[ $M^+$ ], 426(100)[ $M - 77$ ], 399(1), 396(5), 382(15), 339(4), 338(7), 324(3), 310(2), 280(1), 213(1) 206(8), 192(4), 178(4), 149(2), 129(1), 105(1), 78(2), 57(2).

**EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)**  $C_{33}H_{39}BN_3O$  [ $M^+ + H$ ] $^+$  con una masa carga en 504.3185. Experimental: 504.3180 Error: 0.8567. **RMN- $^{11}B$**  ( $CDCl_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 4.8 ppm. **AE**. Calcd. C 78.72, H 7.61, N 8.35%. Experimental: C 78.87, H 7.54, N 8.52%.

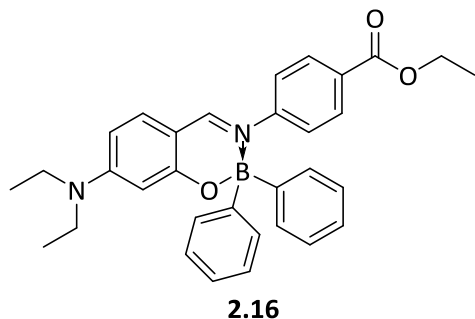


***N,N'*-Diethyl-2,2-difenil-3(4-metoxycarbonilfenil)-2*H*-benzo[e][1,3,2]oxazaborinina-7-amina (2.15).**

El compuesto (**2.15**) se preparó a partir de 0.60 g (1.86 mmol) de (**2.7**) y 0.50 g (2.20 mmol) de ácido difenilborínico para dar 0.28 g, 58% de rendimiento de (**2.15**). Punto de fusión: 221-222 °C. **IR**  $\bar{\nu}_{max}$ : 3067, 3043, 3002, 2950, 2975, 1720 (C=O), 1619 (C=N), 1580, 1501, 1438, 1347, 1274, 1207, 1189, 1141, 1111, 1077, 972, 927, 742, 703

$cm^{-1}$ . **RMN- $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 1.18 (6H, *t*,  $J = 8.0$  Hz,  $N(CH_2CH_3)_2$ ), 3.37 (4H, *q*,  $J = 8.0$  Hz,  $N(CH_2CH_3)_2$ ), 3.84 (3H, *s*, OCH<sub>3</sub>), 6.13 (1H, *d*,  $J = 4.0$  Hz, H-2), 6.18 (1H, *dd*,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-4), 7.08-7.19 (9H, *m*, H-*m*, H-*p*, H-9, H-5), 7.42 (4H, *dd*,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-*o*), 7.79 (2H, *d*,  $J = 9.0$  Hz, H-10), 8.10 (1H, *s*, NH) ppm. **RMN- $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.7 (CH<sub>3</sub>), 45.0 (CH<sub>2</sub>), 52.1 (OCH<sub>3</sub>), 98.6 (C-2), 105.6 (C-4), 109.7 (C-6), 124.1 (C-9), 126.0 (C-*p*), 126.9 (C-*m*), 127.9 (C-11), 130.0 (C-10), 133.8 (C-*o*), 134.4 (C-5), 150.0 (C-8), 156.5 (C-3), 158.2 (C-7), 164.5 (C-1), 166.3 (CO) ppm. **EMIE** (70 eV) *m/z* (%): 490(4)[ $M^+$ ], 413(100)[ $M - 77$ ], 385(9), 369(20), 326(20),

311(43), 298(8), 283(6), 251(4), 207(5), 182(17) 151(5), 140(6), 120(6), 105(14), 78(40), 51(8). **EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)**  $C_{31}H_{32}BN_2O_3$   $[M^+ + H]^+$  con una masa carga en 491.2505. Experimental: 491.2500. Error: 0.9812 ppm. **RMN-<sup>11</sup>B** ( $CDCl_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 5.6 ppm. **AE**. Calcd. C 75.92, H 6.37, N 5.71%. Experimental: C 76.56, H 6.42, N 5.79%.



***N,N'*-Diethyl-2,2-difenil-3(4-etoxicarbonilfenil)-2*H*-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amina (2.16).**

El compuesto (**2.16**) se preparó a partir de 0.63 g (1.86 mmol) de (**2.8**) y 0.50 g (2.20 mmol) de ácido difenilfenilborínico para dar 0.43 g, 58% de rendimiento de (**2.16**). Punto de fusión de 214-215 °C. **IR**  $\bar{\nu}_{max}$ : 3066, 3037, 3004, 2970, 1708 (C=O), 1616, (C=N), 1576, 1498, 1437, 1409, 1376, 1346, 1271, 1206, 1187, 1136, 1103, 1077, 971, 924, 884, 742, 702  $cm^{-1}$ . **RMN-<sup>1</sup>H** ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 1.18 (6H, t,  $J = 7.1$  Hz,  $N(CH_2CH_3)_2$ ), 1.33 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 3.36 (4H, q,  $J = 7.1$  Hz,  $N(CH_2CH_3)_2$ ), 4.29 (2H, c,  $J = 7.1$  Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 6.13 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2), 6.18 (1H, dd,  $J = 2.4, 9.0$  Hz, H-4), 7.1-7.17 (9H, m, H-9, H-5, H-*m*, H-*p*), 7.44 (4H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-*o*), 7.80 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz H-10), 8.1 (1H, s, H-7)ppm. **RMN-<sup>13</sup>C** ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.7 (N- $CH_2CH_3$ ), 14.3 ( $OCH_2CH_3$ ), 45.0 ( $CH_2N$ ), 61.0 ( $OCH_2$ ), 98.5 (C-2), 105.6 (C-4), 109.7 (C-6), 124.0 (C-*p*), 126.0 (C-9), 126.9 (C-*m*), 128.3 (C-11), 129.9 (C-10), 133.8 (C-*o*), 134.5 (C-5), 148.2 (C-*i*), 150.0 (C-8), 156.5 (C-3), 158.2 (C-7), 164.5, (C-1), 165.8 (CO). **EMIE** (70 eV)  $m/z$  (%): 504(3)[ $M^+$ ], 427(100)[ $M - 77$ ], 399(16), 355(18), 325(13), 311(3), 297(2), 252(2), 229(4), 206(6), 191(4) 165(3), 140(3), 105(3), 91(1), 78(8). **EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)**  $C_{32}H_{34}BN_2O_3$   $[M^+ + H]^+$  con una masa carga en 505.2661. Experimental: 505.2657. Error: 0.6926 ppm. **RMN-<sup>11</sup>B** ( $CDCl_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 5.2 ppm. **AE**. Calcd. C 76.19, H 6.59, N 5.55%. Experimental: C 76.24, H 6.18, N 5.79%.

## Azocompuestos.

### Formación de la sal de diazonio.

En un baño de hielo de agua-sal (cuidando que la temperatura de la disolución no superara los 0 °C) se colocó un vaso de precipitado provisto de 1.18 mL (1.2 g, 0.0128 mol) de anilina se adicionaron 45 mL de agua y gota a gota 12 mL de HCl concentrado. La mezcla se agitó hasta disolución de la amina. A esta mezcla se adicionó una solución fría de 0.725 g de nitrito de sodio (0.010 mol) en 5 mL de agua. Una vez terminada la adición se agitó la mezcla de reacción 5 minutos. (Mezcla A).

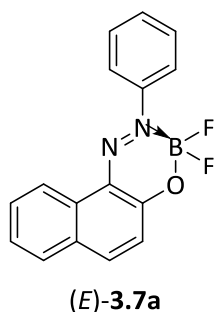
Cabe señalar que con la 4-nitroanilina se empleó ácido sulfúrico al 50% debido a la solubilidad de ésta es mejor que en ácido clorhídrico.

Formación de la sal sódica del 2-hidroxinaftol.

En un vaso de precipitados provisto de un agitador magnético se pesaron 1.4417 g de 2-naftol, a los cuales se adicionó una solución de 3 gramos de NaOH (0.075 mol) disueltos en 27 mL de agua. La mezcla se colocó en un baño de hielo de agua sal y se dejó enfriar 10 minutos (Mezcla B).

Posteriormente, en agitación se adicionó a la mezcla A la mezcla B gota a gota, cuidando que la temperatura no fuera superior a 0 °C. Cada gota adicionada a la mezcla B de la sal sódica del 2-naftol provocó la aparición de color en la mezcla A.

Una vez que se terminó la adición se agitó por 30 minutos. Se verificó que el pH de la solución fuera ácido y se dejó llegar a temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con agua fría. Se secó al vacío y se recrystalizó con alcohol etílico y en el caso del azocompuesto obtenido de la reacción con 4-nitroanilina se recrystalizó con ácido acético glacial después de haberlo dejado secar a 50 °C.<sup>101</sup>

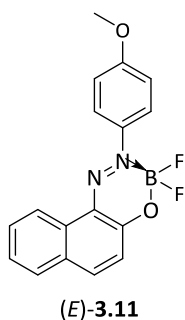


### 1-fenilazo-2-naftalato de difluoroborato ((E)-3.7a).

El compuesto ((E)-3.7a) se preparó a partir de 0.513 g (2.1 mmol) de 1-fenilazo-2-naftol **3.12 b** en ácido acético glacial (25 mL) y dietil eterato de trifluoro de boro (0.582 g, 0.51 mL, 4.1 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 16 horas, bajo atmósfera inerte, y se adicionaron a la mezcla de reacción 30 mL de hexano, agitando por 15 minutos más. El sólido rojo oscuro obtenido se filtró a vacío, y se lavó

con hexano para dar 0.562 g de producto, rendimiento de 92 %, Punto de fusión de 169-171°C. Agujas rojas cuando se recrystalizó con ácido acético. Lit 175-176°C, 177-178°C)<sup>8, 2</sup> FTIR-ATR:  $\bar{\nu}_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (N=N) 1563, 1275  $\nu$  (C-O-B), 1372, 1301,  $\nu$  (B-O) 757. Uv/vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>);  $\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon$ ): 480 (62 072); RMN <sup>1</sup>H :(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.60 (*d*, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-8), 8.13 (*d*, *J* = 6.0, 1H, H-4), 8.09 (*m*, 2H, 2H-9), 7.79 (*d*, *J* = 8 Hz, 1H, H-5), 7.70 (*m*, 1H, H-11), 7.54 (*m*, 4H, 1H-10, 1H-7, 1H-6), 7.22 (*d*, *J* = 6, 1H, H-3). RMN <sup>13</sup>C:(100 MHz CDCl<sub>3</sub>) 152.9, 145.2, 144.1, 140.2, 132.0, 131.0, 130.5, 129.5, 129.2, 128.8, 127.5, 126.7, 123.1, 121.4, 119.7.118.6.

**EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)** C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M<sup>+</sup> +H]<sup>+</sup> con una masa carga en 297.1007. Experimental: 297.1005. Error: 0.5743 ppm. **AE.** Calc. para C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O: C, 64.91; H, 3.74; N, 9.76. Encontrado: C, 64.77, H: 3.45, N: 9.64. RMN<sup>11</sup>B: (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -2.6 ppm (*t*, *J* = 16 Hz).RMN <sup>19</sup>F (282.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):-131.9 (*q*, *J*<sub>B-F</sub> = 16.9 Hz).

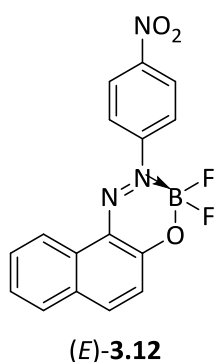


### 1-((4-metoxifenil)azo)-2-naftalato de difluoroborato ((E)-3.11).

El compuesto ((E)-3.11) se preparó a partir de 1-((4-metoxifenil)azo)-2-naftol (**3.12 a**) (1.863 g, 6.7 mmol), en ácido acético glacial (60 mL) y 2 equivalentes de trifluoro boro eterato (1.65 mL, 13.4 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 24 horas, bajo atmósfera inerte. Posteriormente se adicionaron 40 mL de hexano. El sólido rojo generado se filtró al vacío y lavó con hexano, para dar 1.606 g, de producto,

<sup>8</sup> Barrett, G-C.; El-abadalah, M-M.; Hargreaves, M-K. *J. Chem. Soc. (C)*. **1970**, 1986 – 1989.

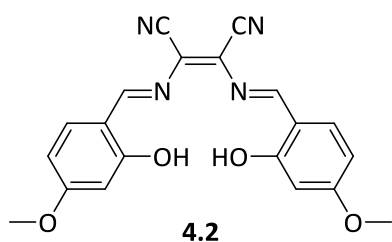
rendimiento 73% con punto de fusión 182-184°C. **FTIR-ATR:**  $\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1})$ :  $\nu$  (N=N) 1562,  $\nu$  (C-O-B), 1268,  $\nu$  (B-O)759. **Uv-vis** acetonitrilo: 214, 264, 505. **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.62 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-8), 8.11 (*d*, *J* = 9.2 Hz, 2H, H-9), 8.08 (*d*, *J* = 9.0 Hz, 1H, H-4), 7.80 (*d*, *J* = 8.0, 1H, H-5), 7.70 (*dd*, *J* = 7.8, 7.8 1H, H-7), 7.54 (*dd*, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-6), 7.23 (*d*, *J* = 9.0, 1H, H-3), 7.03 (*d*, *J* = 9.2, 2H, H-10), 3.91 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>). **RMN-<sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 162.04, 151.61, 142.38, 138.94, 131.85, 130.61, 129.9, 129.0, 128.8, 126.3, 124.9, 124.8, 124.8, 121.3, 119.6, 114.7, 55.8. **Insaturaciones** 11.5 **EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [M<sup>+</sup> +H]<sup>+</sup> con una masa carga en 327.1111. Experimental: 327.1110. Error: 0.0181 ppm. **AE.** Calcd para C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: C, 62.61; H, 4.02; N, 8.59. Experimental: C, 61.80, H, 3.60, N, 8.57. **RMN-<sup>11</sup>B** (128 MHz, tolueno -D8)  $\delta$  (ppm): 5.47, *J* = 16.64 Hz). **RMN-<sup>19</sup>F** (282.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -132.8 (*q*, *J*<sub>B-F</sub> = 16.9 Hz).



### 1-((4-nitrofenil)azo)-2-naftolato de difluoroborato ((E)-3.12).

El compuesto ((E)-3.12) se preparó a partir del 1-((4-nitrofenil)azo)-2-naftol de 0.100 g, 3.409 x10<sup>-4</sup> mol), de (3.12c) en ácido acético glacial y 2 equivalentes de trifluoro boro eterato (0.0841 mL, 0.6819 mol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 horas, bajo atmósfera inerte. Se obtuvo un sólido rojo oscuro (0.090 g), rendimiento 80%. Punto de fusión de 282-284°C. **RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.63 (*t*, *J* = 9.0 Hz, 1H, H-8), 8.41 (*J* = 9.3 Hz, 2H, H-10), 8.28 (*d*, *J* = 9.3, 2H-9, H-4), 7.87 (*d*, *J* = 8.1 1H, H-5), 7.81 (*J* = 7.8, 7.6 Hz, 1H, H-7), 7.65 (*J* = 7.5, 7.5 Hz, 1H, H-6), 7.29 (*s*, 1H, H-3). **FTIR-ATR:**  $\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1})$ :  $\nu$  (N=N) 1558,  $\nu$  (C-O-B), 1278,  $\nu$  (B-O)761. **Uv-vis** acetonitrilo: 242, 319, 501. **RMN-<sup>13</sup>C** (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): 147.2, 147.0, 131.9, 131.8, 131.4, 129.7, 128.9, 127.5, 124.9, 123.5, 123.5, 123.5, 121.6, 119.8, 119.8, 119.87. **EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)** C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>BN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub> [M<sup>+</sup> +H]<sup>+</sup> con una masa carga en 342.0856. Experimental: 342.0856. Error: 0.1122 ppm. **RMN-<sup>11</sup>B** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -2.55 ppm (*t*, *J* = 16 Hz). **RMN-<sup>19</sup>F** (282.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -129.4 (*q*, *J*<sub>B-F</sub> = 16.9 Hz).

### Derivados de estaño.

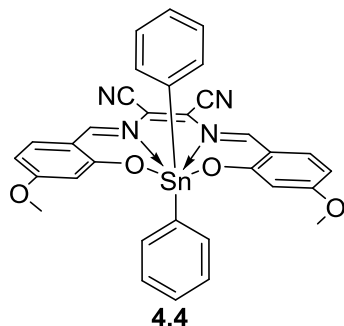


### 2,3-bis(((E)-2-hidroxi-4-metoxibenciliden)aminomaleonitrilo. (4.2)

En un matraz de fondo plano con un agitador se colocaron 0.5085 g, (3.3420 mmol) de 4-metoxisalicilaldehído, se adicionaron 50 mL de metanol y una gota de ácido sulfúrico concentrado, posteriormente se adicionaron 0.1806 g, (1.6710 mmol) de diaminomaleonitrilo. Esta mezcla de reacción se colocó en agitación, y posteriormente se calentó a reflujo, empleando una trampa Dean-Stark durante la noche. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró el sólido obtenido al vacío, y se lavó con metanol y éter etílico. El sólido obtenido se dejó secar al vacío. Se pesó el sólido, se obtuvieron 0.4401 g, 70 % de un sólido color naranja fuerte. Punto de fusión de 235-237°C. **RMN<sup>1</sup>-H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.88 (*s*, 6H, -OCH<sub>3</sub>); 6.59 (*dd*, *J* = 8.7, 2.3Hz, 2H, H-4); 6.63 (*d*, *J* = 2.3Hz, 2H, H-2); 7.38

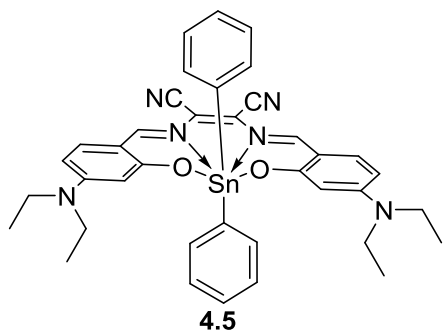


(*d*, *J* = 8.7Hz, 2H, H-5); 8.71 (*s*, 2H, H-7); 12.72(*s*, 2H, OH). **FTIR-ATR:**  $\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1})$ : 3402 (OH), 3310, 3202, 2968, 2939, 2238 (C≡N), 2212 (C≡N), 1625 (C=N), 1602, 1585 (C=C), 1504, 1213 (C-O), 1166, 1121, 1023, 966.



**2,3-bis[(2-hidroxi-4-metoxibenciliden)amino]but-2-enedinitrilo de difenilestano (IV). (4.4).**

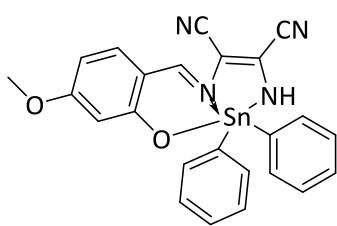
En un matraz de fondo plano con un agitador se colocaron 0.5150 g (0.0013 mol) de 2,3-bis((*E*)-2-hidroxi-4-metoxibenciliden)amino)maleonitrilo y se adicionaron 0.3755 g, (0.0013 mol) de óxido de difenilestano, en una mezcla 4:1 metanol: tolueno, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 20 horas, utilizando una trampa de Dean-Stark. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró el sólido obtenido al vacío, y se lavó con metanol. El sólido obtenido se dejó secar al vacío. Se pesó el sólido, se obtuvieron 0.620 g, 70% de (**4.4**) como un sólido color naranja fuerte que cambia de color a los 275°C y funde 290-292°C. **RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.84 (*s*, 6H, -OCH<sub>3</sub>); 6.14 (*d*, *J* = 2.4Hz, 2H, H-2); 6.29 (*dd*, *J* = 9.1, 2.4Hz, 2H, H-4); 7.00 (*d*, *J* = 9.1Hz, 2H, H-5); 7.34-7.23 (*m*, 6H, m- y p- Sn); 7.64-7.54 (*m*, 4H, o- Sn); 8.10 (*s*, 2H, H-7). **FTIR-ATR:**  $\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1})$ : 3403, 3312, 3205, 2238 (C≡N), 2221 (C≡N), 1614 (C=C), 1568 (C=N), 1516, 1215, 1186, 1132, 1019, 837, 734, 694, 544. **UV-vis** (nm). 242.11, 261.48, 346.25, 389.80, 450.45, 488.15, 572.70. **RMN-<sup>119</sup>Sn** -173.34 ppm. **EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)** C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Sn [M<sup>+</sup> +H]<sup>+</sup> con una masa carga en 649.0892. Experimental: 649.0895. Error: 0.5438 ppm.



**2,3-bis[(4-dietilamino-2-hidroxibenciliden)amino]but-2-enedinitrilo de difenilestano (IV). (4.5).**

En un matraz de fondo plano con un agitador se colocaron 0.3991 g, (0.8703 mmol) de 2,3-bis((*E*)-4-(dietilamino)-2-hidroxibenciliden)amino)maleonitrilo y se adicionaron 0.2514 g, (0.8703 mmol) de óxido de difenilestano, en una mezcla 4:1 metanol: tolueno, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 20 horas, utilizando una trampa de Dean-Stark. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró el sólido obtenido al vacío, y se lavó con metanol. El sólido obtenido se dejó secar al vacío. Se pesó el sólido, se obtuvieron 0.4000 g, 63% de (**4.11**) como un sólido verde que cambia de color a los 300°C pero no fundió ni a 380°C. **RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.23 (*t*, *J* = 7Hz, 12H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.42 (*q*, *J* = 7Hz, 8H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.84 (*d*; *J* = 2.4Hz, 2H, H-2); 6.19 (*dd*, *J* = 9.1, 2.4Hz, 2H, H-4); 6.90 (*d*, *J* = 9.1Hz, 2H, H-5); 7.24 (*m*, 6H, m- y p- Sn); 7.64 (*m*, 4H, o- Sn); 7.85 (*s*, 2H, H-7). **FTIR-ATR:**  $\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1})$ : 3223, 3067, 3047, 3028, 2975, 2928, 2899, 2868, 2206 (C≡N), 1611 (C=C), 1555 (C=N), 1512, 1479, 1346, 1290, 1242, 1173, 1156, 1145, 1071, 960, 822, 723. **UV-vis** (nm). 245.06, 355.65, 378.80, 399.71, 414.15, 591.84. **Insaturaciones 23 EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)**

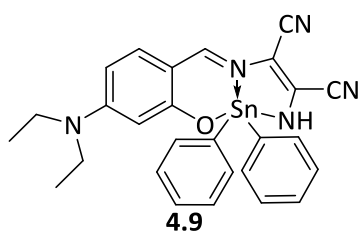
$C_{38}H_{39}N_6O_2Sn [M^++1]^+$  con una masa carga en 731.2156 Experimental: 731.2151. Error: 0.6737 ppm. **AE.** Calc. para  $C_{28}H_{38}N_2O_6Sn$ : C, 62.57; H, 5.25; N, 11.52. Encontrado: C, 62.12, H: 5.29, N: 12.00.



**4.8**

**(4Z,6E)-10-metoxi-2,2-difenil-2,3-dihidrobenzo[h][1,3,6,2]oxadiazastanani na-4,5-dicarbonitrilo. (4.8).**

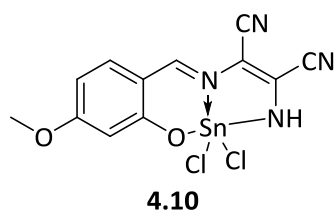
En 20 mL de una solución de tolueno/metanol, se disolvieron 0.4845 g (0.002 mol) de 2-amino-3-(((E)-2-hidroxi-4-metoxibencilidene)amino)maleonitrilo en un matraz de fondo redondo. Posteriormente se adicionaron 10 mL de una solución metanólica de 0.11g (0.002 mol) de hidróxido de potasio. La mezcla de reacción se agitó y se adicionaron 0.57784 g (0.002 mol) de óxido de difenilestano y 10 mL más de metanol. La solución resultante se calentó durante 18 horas a reflujo. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró para eliminar el cloruro de potasio formado. Se evaporó la solución resultante al vacío para eliminar los disolventes, obteniéndose **(4.8)** como producto un sólido naranja claro 0.5131g, 50% de rendimiento. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 3.90 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 5.39 (1H, s, NH), 6.39 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-2), 6.45 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-4), 7.07 (1H, d, J = 9.0, H-5), 7.45-7.48 (6H, m, H-m, H-p), 7.71 (4H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-o), 8.27 (1H, s, NH) ppm. **MS** (70 eV) m/z (%): ([M<sup>++1</sup>]<sup>+</sup>, 514, 80), 513 (100), 435 (11), 359(25), 268 (10), 214 (58), 197 (85), 187 (74), 162 (15), 134 (20), 120 (50), 77 (32).



**4.9**

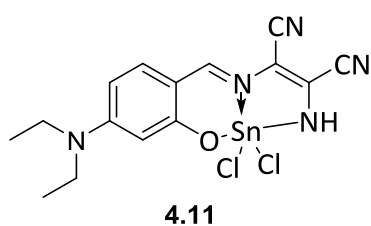
**(4Z,6E)-10-N,N'-dietilamino-2,2-difenil-2,3-dihidrobenzo[h][1,3,6,2]oxadiazastanani-4,5-dicarbonitrilo. (4.9).**

En solución de metanol:tolueno, 4:1, se disolvieron 0.4816 g (0.0017 mol) de 2-amino-3-(((E)-4-(dietilamino)-2-hidroxi-bencilidene)amino)maleonitrilo, óxido de difenil estaño 0.4911 g, (0.0017 mol). La solución resultante se calentó durante 20 horas a reflujo. Se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se filtró a vacío y se lavó con éter y metanol. Se evapora la solución resultante al vacío para eliminar los disolventes, obteniéndose como producto un sólido color rojo **(4.9)**, 0.700 g, 71% de rendimiento. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 1.26 (t, J = 7.1Hz, 6H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.46 (q, J = 7.1Hz, 4H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.14 (t, J = 17.8Hz, 1H, NH); 6.11 (d, J = 2.4Hz, 1H, H-2); 6.21 (dd, J = 9.1, 2.4Hz, 1H, H-5); 6.94 (d, J = 9.1Hz, 1H, H-5); 7.34-7.52 (m, 6H, m- y p- Sn); 7.54-7.91 (m, 4H, o-Sn); 8.06 (t, J = 29.4Hz, 1H, H-9). **FTIR-ATR:**  $\bar{\nu}_{max}(cm^{-1})$ : 3288 (NH), 3049, 2972, 2927, 2219 (C≡N), 2188 (C≡N), 1611 (NH), 1573 (C=N), 1559, 1515, 1363, 1344, 1252, 1189, 1144. **EMAR (Analizador de tiempo de vuelo)**  $C_{27}H_{26}N_5OSn [M^++1]^+$  con una masa carga en 556.1153. Experimental: 556.1160. **UV-Vis** (nm) 242, 328, 473, 502, 588. **RMN-<sup>119</sup>Sn** -408.46 ppm.



**(4Z, 6E)-10-metoxi-2,2-cloro-2,3-dihidrobenzo[h][1,3,6,2]oxadiazastanani na-4,5-dicarbonitrilo. (4.10).**

Se disolvió el 2-amino-3-(((E)-2-hidroxi-4-metoxibenciliden)amino)maleonitrilo (0.4845g, 2 mmol), en 20 mL de metanol absoluto. Posteriormente se adicionó una solución metanólica de hidróxido de potasio (0.11 g, 2 mmol en 10 mL) se adicionó gota a gota. La solución resultante se calentó a reflujo durante 1 hora bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Posteriormente se adicionó el tetracloruro de estaño 0.52102g (2 mmol), y la solución resultante se calentó a reflujo durante 3 horas más y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio resultante se filtró y el filtrado se evaporó al vacío. Se obtuvieron, 0.4901 g, (57%) de rendimiento. **RMN-<sup>1</sup>H** (Acetona-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 3.87 (3H, s, (OCH<sub>3</sub>)), 6.49 (1H, d, J = 4 Hz, H-3), 6.60 (1H, dd, J = 4, 8.0 Hz, H-5), 6.97 (1H, s, NH), 7.62 (1H, d, J = 8.0 Hz H-6), 8.54 (1H, s, H-7) ppm. **RMN-<sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, Acetona-d<sub>6</sub> 39.5, 216 MHz) δ: 60.32 (OCH<sub>3</sub>), 105.96 (C-3), 112.74 (C-5), 118.11 (-C-8), 118.24 (C-1), 119.36 (-CN), 129.34 (-CN), 139.58 (C-9), 164.76 (C-7), 167.03 (C-4), 169.97 (C-2).



**(4Z, 6E)-10-N,N'-dietilamino-2,2-dicloro-2,3-dihidrobenzo[h][1,3,6,2]oxadiazastananina-4,5-dicarbonitrilo. (4.11).**

Se disolvió el 2-amino-3-(((E)-4-(diethylamino)-2-hidroxibenciliden)amino)maleonitrilo (0.5666 g, 2 mmol), en 20 mL de metanol absoluto. Posteriormente se adicionó una solución metanólica de hidróxido de potasio (0.11 g, 2 mmol en 10 mL) se adicionó gota a gota. La solución resultante se calentó a reflujo durante 1 hora bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Posteriormente se adicionó el tetracloruro de estaño 0.52102g (2 mmol), y la solución resultante se calentó a reflujo durante 3 horas más y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio resultante se filtró y el filtrado se evaporó al vacío. Se obtuvo un sólido de 0.6404g (68%) de rendimiento. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.26 (3H, t, J = 8 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.48 (4H, q, J = 8 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.23 (1H, d, H-3), 6.39 (1H, dd, J = 4, 8.0 Hz, H-5), 7.08 (1H, d, H-6), 7.92 (1H, s, H-7) ppm. **RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ: 12.9 (N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.5 (CH<sub>2</sub>N), 102.3 (C-3), 108.4 (C-5), 110.4 (C-1), 110.5 (C-8), 115.4 (-CN), 131.8 (C-6), 139.8 (C-9), 155.3 (C-4), 157.3 (C-7), 168.6 (C-2). **RMN-<sup>119</sup>Sn** -592.83 ppm.



## Synthesis and chemical–optical characterization of novel two-photon fluorescent borinates derived from Schiff bases

Cristina C. Jiménez<sup>a</sup>, Norberto Farfán<sup>a,\*</sup>, Margarita Romero-Avila<sup>a</sup>, Mario Rodríguez<sup>b</sup>, Laura Aparicio-Ixta<sup>b</sup>, Gabriel Ramos-Ortiz<sup>b</sup>, José Luis Maldonado<sup>b</sup>, Rosa Santillan<sup>c</sup>, Nancy E. Magaña-Vergara<sup>c</sup>, Ma. Eugenia Ochoa<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, Depto. de Química Orgánica, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones en Óptica A.P. 1-948, 37000 León, Gto., Mexico

<sup>c</sup> Depto. de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Apdo. Postal. 14-740, 07000 México D.F., Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 January 2013

Received in revised form

11 December 2013

Accepted 21 December 2013

#### Keywords:

Borinates

Schiff bases

NLO properties

TPA or 2PA

### ABSTRACT

Herein is reported the synthesis and characterization of eight borinates (**2a–h**) prepared from the reaction of the corresponding bidentate imine ligands (**1a–h**) and diphenylborinic acid. All compounds were characterized by MS, IR and NMR spectroscopies whereas the molecular structures of derivatives **2c** and **2e** were also studied by X-ray diffraction analysis that corroborated the presence of a tetra-coordinated boron atom. In addition, the linear and nonlinear optical (NLO) characterization of these molecules having D– $\pi$ –C=N<sup>+</sup>– $\pi$ –D and D– $\pi$ –C=N<sup>+</sup>– $\pi$ –A electronic systems was performed, i.e., the third-order nonlinear optical responses were measured by using the two-photon excited fluorescence and the third-harmonic generation ( $\chi^3$  determination) techniques. The borinates showed two-photon absorption (2PA) effect in solution under femtosecond excitation: **2g** and **2h** having D– $\pi$ –C=N<sup>+</sup>– $\pi$ –A architecture showed the largest 2PA cross-sections ( $\sigma_{2PA}$ ) values at 760 nm: 124 and 174 GM (1 GM = 10<sup>–50</sup> cm<sup>4</sup> s), respectively, while the values for **2e** and **2f** that possess D– $\pi$ –C=N<sup>+</sup>– $\pi$ –D structure were 12 and 37 GM. The  $\chi^3$  values, with nanosecond excitation, were of the order of 10<sup>–12</sup> esu at 1200 nm.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

In the last two decades there has been an increasing interest in the study of materials possessing 2PA properties. In particular, great efforts have been devoted to develop organic chromophores with large 2PA cross-sections ( $\sigma_{2PA}$ ) for a wide range of applications, which include up-converted lasing [1], data storage and micro-fabrication [2,3], two photon photodynamic therapy [4], labels to track the migration of non-fluorescent drugs inside the cells and for the localized release of bio-active species [5]. The research groups of Marder [6–8], Prasad [9], and Blanchard-Desce [10,11], are leading pioneers in this field.

For the design of 2PA chromophores, three essential components are required: a strong  $\pi$ -electron donor (D), a polarizable  $\pi$ -bridge, and a strong  $\pi$ -electron acceptor (A). Appropriate combinations and numbers of these components have resulted in molecular systems of three general classes: (i) dipolar, A– $\pi$ –D

(asymmetric); (ii) quadrupolar (symmetric), A– $\pi$ –A, D– $\pi$ –D, A– $\pi$ –D– $\pi$ –A, D– $\pi$ –A– $\pi$ –D; and (iii) octupolar; 3-branched, A<sub>3</sub>–(D-core) and D<sub>3</sub>–(A-core) [9]. For these systems the non-linear optical response is a non-trivial function of the donor and acceptor strengths,  $\pi$ -conjugated bridge length and type, nature of the conjugated core, torsional disorder, symmetry and topology [12]. Additionally, the opto-electronic properties can be tuned by the introduction into the  $\pi$ -plane of elements such as silicon [13], nitrogen [14], sulfur [15], phosphorus [16], and boron [17].

In the case of boron compounds their accessible structural design and facile synthesis [18] makes of them interesting materials for several photonic and opto-electronic devices [19], such as organic light-emitting diodes (OLEDs) [20,21], organic photovoltaic cells (OPVs) [22] and charge transport [23]. For these applications, the three coordinated boron species have received considerable attention since the vacant p-orbital is a strong  $\pi$ -electron acceptor, which promotes delocalization with adjacent organic conjugated systems and also these boron derivatives can function as sigma donor due to their electronegativity.

As for the four-coordinated systems, studies of the second-order NLO character have shown that this property is enhanced with

\* Corresponding author.

E-mail address: [norberto.farfán@gmail.com](mailto:norberto.farfán@gmail.com) (N. Farfán).

respect to the boron-free counterparts [24], as demonstrated in the case of theoretical [25–27] and experimental [24] studies of stilbazoles and pyridines. Similarly, zwitterionic borates show much larger second-order NLO properties and higher transparency than the uncharged push–pull species [28,29]. Our research group has previously synthesized and optically characterized different boron complexes [30–33], studying the second- and the third-order optical nonlinearities in four-coordinated boron systems prepared from tridentate ligands. In this kind of compounds the appropriate combination of donor–acceptor groups and the formation of the  $N \rightarrow B$  coordinative bond optimize the nonlinear optical effects. Among the advantages of tetra-coordinated compounds are an intrinsic high electron affinity, a large capacity to perturb the electronic structure by decreasing the LUMO level as well as the possibility to obtain very stable compounds with high transparency.

More recently, boron-containing two-photon absorbing fluorophores based on a pyrazabole [34] core have shown  $\sigma_{2PA}$  values of 325 GM around 800 nm; in particular, for the ferrocenyl substituted pyrazaboles, the two-photon absorption cross-section values were enhanced by increasing the conjugation giving values as high as 1016 GM [35]. Other boron-containing 2PA fluorophores are based on a one-dimensional conjugated system containing a terminal *p*-carborane unit and various donor groups at the other end. These systems exhibited 2PA cross-sections of 470 GM at 810 nm for the diphenylamino-substituted chromophore and 200–300 GM at 700 nm for the chromophores containing oxygen donor groups [36].

Investigations on the 2PA effect involving Schiff bases are scarce, in spite of their facile synthesis and design [37–42]. In general it has been shown that the cross section is highly increased upon complexation to metals. In particular, for boron derivatives of Schiff bases the studied systems include cyclodiborazane and pyrazabole moieties as central cores [43]. Following our research on boron complexes containing the coordinative  $N \rightarrow B$  bond in electronic push–pull systems, and on the search for new fluorescent chromophores that could exhibit 2PA properties, we report herein the facile synthesis and characterization of eight strong fluorescent diphenylboron complexes (**2a–h**) with a strong electron donor group ( $-\text{NEt}_2$ ) at the salicylidene derived fragment and different substituents at the aniline fragment. The aim of this study was to investigate the effect of the incorporation of different substituents as well as the influence of the boron atom on the fluorescent and NLO properties. Results show that while the Schiff bases exhibit poor fluorescence emission, after boron complexation, an intense green emission is observed when excited at 370 nm. Moreover, incorporation of electron withdrawing substituents at the aniline fragment of boron derived Schiff bases resulted in the enhancement of the third-order nonlinearities, i.e., 2PA effect and third-harmonic generation.

## 2. Experimental

### 2.1. Starting materials and equipment

Starting materials were commercially available and used without further purification. 4-Diethylaminobenzoate and 4-dimethylaminobenzoate were synthesized from 4-aminobenzoic acid using the method reported by Zheng [44] and compound **2b** was prepared as described in the literature [18]. Melting points were determined on a Fisher-Johns melting point apparatus and are uncorrected. Infrared spectra were obtained using a FT-IR (ATR) spectrophotometer. The  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on Jeol ECA 500, Varian Unity 300 and 400 MHz. Chemical shifts (ppm) are relative to  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  for  $^{11}\text{B}$ ,

coupling constants are given in Hertz. Elemental analyses were obtained on an EA 1108 Fisons Instruments analyzer. MS spectra were obtained on a Thermo-Electron DFS (Double Focus Sector) with a double sector mass analyzer of inverse geometry. The high resolution mass spectra (HRMS) were determined with an Agilent spectro-photometer.

### 2.2. Crystal structure determination

Crystals of compounds **2c** and **2e** suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by slow evaporation of solutions of chloroform:ethyl acetate at room temperature. Data collection was performed at 293 K on a Kappa CCD diffractometer with  $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$  radiation. The molecular structures of the compounds were solved by direct methods using SIR2004 [45] and were refined with SHELXL-97 [46], using full matrix least squares. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, the H atoms were refined using a riding model.

### 2.3. General procedure for the synthesis

The Schiff bases **1a–h** were obtained by reaction of equimolar amounts of 4-diethylamino-2-hydroxybenzaldehyde and the appropriate aniline under reflux of ethanol for 12 h. Solvent excess was eliminated with a Dean–Stark trap, the solid precipitated was collected by filtration and the products were purified by recrystallization technique from ethanol [47,48].

The series of borinates **2a–h** were prepared by reaction of the corresponding Schiff base and diphenylborinic acid obtained from the ethanol amine ester complex under reflux of ethyl acetate for 2 h. The borinates **2a–h** were obtained in good yields as yellow solids, which are soluble in common organic solvents.

#### 2.3.1. *N,N*-Diethyl-2,2,3-triphenyl-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amine (**2a**)

The title compound was prepared from **1a** (0.50 g, 1.80 mmol) and 0.46 g (2.00 mmol) of diphenylborinic acid to give 0.44 g of **2a** in 55% yield. M.P: 165–167 °C. IR  $\nu_{\text{max}}$ : 3069, 3040, 2974, 1612, 1585, 1507, 1352, 1267, 1237, 1205, 1188, 1137, 695  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 1.17 (6H, t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.36 (4H, q,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.15 (1H, s, H-2), 6.17 (1H, d,  $J = 2.2 \text{ Hz}$ , H-4), 7.01–7.18 (12H, m, H-5, H-9, H-11, H-10, H-*m*, H-*p*), 7.44 (4H, d,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , H-*o*), 8.08 (1H, s, H-7) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.8 ( $\text{CH}_3$ ), 44.9 ( $\text{CH}_2$ ), 98.7 (C-2), 105.2 (C-4), 109.5 (C-6), 124.5 (C-11), 126.0 (C-10), 126.9 (C<sub>*m*</sub>), 126.8 (C<sub>*p*</sub>), 128.6 (C-9), 134.0 (C<sub>*o*</sub>), 134.3 (C-5), 146.5 (C-8), 148.6 (C-*i*-B), 156.1 (C-3), 158.6 (C-7), 164.2 (C-1). MS (70 eV)  $m/z$  (%): 355 (M – 77, 100%), 311 (30), 253 (20), 432 (2). HRMS calcd.  $m/z$   $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{BN}_2\text{O}[\text{M}^+ + \text{H}]^+$ : 433.2445 found: 433.2459.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 5.0 ppm. Anal. Calcd. C 80.56, H 6.76, N 6.48%. Found: C 80.50, N 6.93, H 6.49%.

#### 2.3.2. *N,N*-Diethyl-2,2-diphenyl-3(4-fluoro)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amine (**2b**)

*N,N*-Diethyl-2,2-diphenyl-3(4-fluoro)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amine (**2b**) was prepared as described in the literature [18].

#### 2.3.3. *N,N*-Diethyl-2,2-diphenyl-3(4-chlorophenyl)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amine (**2c**)

The title compound was prepared from **1c** (0.56 g, 1.86 mmol) and 0.50 g, (2.20 mmol) of diphenylborinic acid to give 0.63 g of **2c** in 81% yield. M.P: 168–170 °C. IR  $\nu_{\text{max}}$ : 3068, 3043, 2926, 2971, 1614, 1602, 1577, 1501, 1486, 1437, 1343, 1205, 1135, 1010, 882, 742, 698  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 1.18 (6H, t,  $J = 6.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.37 (4H, q,  $J = 6.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.14 (1H, d,

$J = 3.0$  Hz, H-2), 6.18 (1H, dd,  $J = 3.0, 9.0$  Hz, H-4), 7.07–7.23 (11H, m, H-5, H-9, H-10, H-*m*, H-*p*), 7.44 (4H, dd,  $J = 3.0, 9.0$  Hz, H-*o*), 8.04 (1H, s, H-7) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.7 ( $\text{CH}_3 \text{NEt}_2$ ), 44.9 ( $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$ ), 98.6 (C-2), 105.3 (C-4), 109.3 (C-6), 125.5 (C-9), 126.0 (C-10), 126.9 (C-*m*), 128.5 (C-*p*), 132.3 (C-11), 133.7 (C-*o*), 134.2 (C-5), 144.9 (C-8), 148.4 (C-*i*), 156.3 (C-3), 158.2 (C-7), 164.2 (C-1), MS (70 eV)  $m/z$  (%):  $[\text{M}^+ + \text{H}]^+$ : 467 (3), 389 (M – 77, 100), 345 (35), HRMS calcd.  $m/z$   $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{BN}_2\text{OCl} [\text{M}^+ + \text{H}]^+$ : 467.2055, found: 467.2067.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 96 MHz)  $\delta$ : 5.5 ppm. Anal. Calcd. C 74.62, H 6.05, N, 6.00%. Found. C 74.15, H 5.59, N, 6.30%.

#### 2.3.4. *N,N*-Diethyl-2,2-diphenyl-3(4-iodophenyl)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amine (**2d**)

The title compound was prepared from **1d** (0.73 g, 1.86 mmol) and 0.50 g (2.20 mmol) of diphenylborinic acid to give 0.31 g of **2d** in 44% yield. M.P: 192–193 °C. IR  $\nu_{\text{max}}$ : 3042, 3007, 2927, 2967, 1596, 1569, 1500, 1481, 1434, 1415, 1375, 1235, 1202, 1188, 1136, 975, 918, 794, 743, 701  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 1.16 (6H, t,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.35 (4H, q,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.12 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-2), 6.15 (1H, dd,  $J = 9.0, 3.0$  Hz, H-4), 6.76 (2H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-9), 7.05 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5), 7.10–7.19 (6H, m, H-*m* H-*p*), 7.41–7.42 (6H, m, H-10, H-*o*), 8.01 (1H, s, H-7), ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.7 ( $\text{CH}_3$ ), 44.9 ( $\text{CH}_2$ ), 91.5 (C-11), 98.5 (C-2), 105.4 (C-4), 109.4 (C-6), 126.0 (C-9), 126.1 (C-*p*), 126.8 (C-*m*), 133.7 (C-*o*), 134.2 (C-5), 137.4 (C-10), 146.0 (C-8), 148.0 (C-*i*), 156.3 (C-3), 158.0 (C-7), 164.0 (C-1), MS (70 eV)  $m/z$  (%): 558 (3)  $\text{M}^+$ , 482 ( $\text{M}^+ - 76, 24$ ), 481 (100), 480 (24), 437 (15), 354 (17), 310 (15). HRMS calcd.  $m/z$   $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{BN}_2\text{O}[\text{M}^+ + \text{H}]^+$ : 559.1411, found: 559.1405.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 5.5 ppm. Anal. Calcd. C 62.39, N 5.02, H 5.06%. Found: C 62.16, N 5.22, H 5.28%.

#### 2.3.5. *N,N*-Diethyl-2,2-diphenyl-3(4-methoxyphenyl)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amine (**2e**)

The title compound was prepared from **1e** (0.55 g, 1.86 mmol) and 0.50 g (2.20 mmol) of diphenylborinic acid to give 0.26 g, 33% yield of **2e**. M.P: 214–215 °C. IR  $\nu_{\text{max}}$ : 3039, 2931, 2976, 1618, 1592, 1506, 1440, 1350, 1249, 1187, 1141, 1074, 1031, 835, 707  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 1.16 (6H, t,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.38 (4H, q,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.68 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.17 (1H, dd,  $J = 9.0, 2.0$  Hz, H-4), 6.19 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.66 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-10), 6.97 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-9), 7.07 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5), 7.17 (2H, td,  $J = 7.0, 2.0$  Hz, H-*p*), 7.23 (4H, td,  $J = 7.0, 2.0$  Hz, H-*m*), 7.51 (4H, dd,  $J = 7.0, 2.0$  Hz, H-*o*), 8.03 (1H, s, H-7) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.9 ( $\text{CH}_3$ ), 45.0 ( $\text{CH}_2$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 98.7 (C-2), 105.0 (C-4), 109.3 (C-6), 113.7 (C-10), 125.5 (C-9), 126.0 (C-*p*), 126.9 (C-*m*), 133.0 (C-*o*), 134.1 (C-5), 139.8 (C-8), 148.9 (C-3), 155.9 (C-11), 158.2 (C-7), 163.9 (C-1). MS (70 eV)  $m/z$  (%): 462 (4)  $\text{M}^+$ , 386 (30), 385 (M – 77, 100), 434 (30), 341 (42), 297 (25), 283 (18), 185 (42), 171 (22), 77 (18). HRMS calcd.  $m/z$   $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{BN}_2\text{O}_2 [\text{M}^+ + \text{H}]^+$ : 463.2551, found: 463.2563.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 4.8 ppm. Anal. Calcd. C 77.93, H 6.76, N 6.06%. Found. C 78.19, H 6.90, N 6.15%.

#### 2.3.6. *N,N*-Diethyl-2,2-diphenyl-3(4-diethylaminophenyl)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amine (**2f**)

The title compound was prepared from **1f** (0.63 g, 1.86 mmol) and 0.50 g (2.20 mmol) of diphenylborinic acid to give 0.31 g, 42% yield of **2f**. M.P: 183–184 °C. IR  $\nu_{\text{max}}$ : 3067, 3045, 3002, 2867, 2973, 1608 (C=N), 1584, 1504, 1431, 1408, 1376, 1349, 1268, 1250, 1189, 1136, 1074, 1013, 971, 919, 898, 884, 744, 702  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 1.08 (6H, t,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1.16 (6H, t,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.25 (4H, q,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.35 (4H, q,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.13 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-4), 6.16 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.38 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-10), 6.86 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-9), 7.04 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.09–7.21 (6H, m, H-*m*, H-*p*), 7.47 (4H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-*o*), 8.02 (1H, s, H-7) ppm.  $^{13}\text{C}$

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.5 ( $\text{CH}_3$ ), 12.7 ( $\text{CH}_3$ ), 44.3 ( $\text{CH}_2$ ), 44.8 ( $\text{CH}_2$ ), 98.7 (C-2), 104.5 (C-4), 109.3 (C-6), 110.9 (C-10), 125.1 (C-9), 125.7 (C-*p*), 126.8 (C-*m*), 133.5 (C-5), 133.8 (C-*o*), 135.1 (C-11), 146.5 (C-8), 155.3 (C-3), 156.9 (C-7), 163.4 (C-1) ppm. MS (70 eV)  $m/z$  (%): 503 ( $\text{M}^+ - 2$ ), 426 ( $\text{M}^+ - 77, 100$ ), 382 (17), 338 (8), 206 (11). HRMS calcd.  $m/z$   $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{BN}_2\text{OCl} [\text{M}^+ + \text{H}]^+$ : 504.3180, found: 504.3185.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 4.8 ppm. Anal. Calcd. C 78.72, H 7.61, N 8.35%. Found: C 78.87, H 7.54, N 8.52%.

#### 2.3.7. *N,N*-Diethyl-2,2-diphenyl-3(4-methoxycarbonylphenyl)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amine (**2g**)

The title compound was prepared from **1g** (0.60 g, 1.86 mmol) and 0.50 g (2.20 mmol) of diphenylborinic acid to give 0.28 g of **2g** in 58% yield. M.P: 221–222 °C. IR  $\nu_{\text{max}}$ : 3067, 3043, 3002, 2950, 2975, 1720 (C=O), 1619 (C=N), 1580, 1501, 1438, 1347, 1274, 1207, 1189, 1141, 1111, 1077, 972, 927, 742, 703  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 1.18 (6H, t,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.37 (4H, q,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.84 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.13 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-2), 6.18 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-4), 7.08–7.19 (9H, m, H-*m*, H-*p*, H-9, H-5), 7.42 (4H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-*o*), 7.79 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-10), 8.10 (1H, s, NH) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.7 ( $\text{CH}_3$ ), 45.0 ( $\text{CH}_2$ ), 52.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 98.6 (C-2), 105.6 (C-4), 109.7 (C-6), 124.1 (C-9), 126.0 (C-*p*), 126.9 (C-*m*), 127.9 (C-11), 130.0 (C-10), 133.8 (C-*o*), 134.4 (C-5), 150.0 (C-8), 156.5 (C-3), 158.2 (C-7), 164.5 (C-1), 166.3 (CO) ppm. MS (70 eV)  $m/z$  (%): 490 (5)  $\text{M}^+$ , 489 ( $\text{M}^+ - 1, 10$ ), 414 (26), 413 (M – 77, 100), 412 (20), 369 (25), 326 (20), 311 (45), 182 (20), 78 (42), 77 (15). HRMS calcd.  $m/z$   $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{BN}_2\text{O}_3 [\text{M}^+ + \text{H}]^+$ : 491.2500, found: 491.2505.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 5.6 ppm. Anal. Calcd. C 75.92, H 6.37, N 5.71%. Found: C 76.56, H 6.42, N 5.79%.

#### 2.3.8. *N,N*-Diethyl-2,2-diphenyl-3(4-ethoxycarbonylphenyl)-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborinin-7-amine (**2h**)

The title compound was prepared from **1h** (0.63 g, 1.86 mmol) and 0.50 g (2.20 mmol) of diphenylborinic acid to give 0.43 g, 58% yield of **2h**. M.P: 214–215 °C. IR  $\nu_{\text{max}}$ : 3066, 3037, 3004, 2970, 1708 (C=O), 1616 (C=N), 1576, 1498, 1437, 1409, 1376, 1346, 1271, 1206, 1187, 1136, 1103, 1077, 971, 924, 884, 742, 702  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 1.18 (6H, t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1.33 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.36 (4H, q,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 4.29 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 6.13 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2), 6.18 (1H, dd,  $J = 2.4, 9.0$  Hz, H-4), 7.1–7.17 (9H, m, H-9, H-5, H-*m*, H-*p*), 7.44 (4H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-*o*), 7.80 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-10), 8.1 (1H, s, H-7) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 12.7 ( $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 45.0 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 61.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 98.5 (C-2), 105.6 (C-4), 109.7 (C-6), 124.0 (C-*p*), 126.0 (C-9), 126.9 (C-*m*), 128.3 (C-11), 129.9 (C-10), 133.8 (C-*o*), 134.5 (C-5), 148.2 (C-*i*), 150.0 (C-8), 156.5 (C-3), 158.2 (C-7), 164.5 (C-1), 165.8 (CO). MS (70 eV)  $m/z$  (%): 504 (2), 427 (M – 77, 100), 399 (15), 355 (17), 325 (14), 206 (7), 78 (12). HRMS calcd.  $m/z$   $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{BN}_2\text{O}_3 [\text{M}^+ + \text{H}]^+$ : 505.2657, found: 505.2661.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 87 MHz)  $\delta$ : 5.2 ppm. Anal. Calcd. C 76.19, H 6.59, N 5.55%. Found: C 76.24, H 6.18, N 5.79%.

## 2.4. NLO measurements

### 2.4.1. Third-harmonic generation (THG) experiments

Third-order NLO properties of borinates **2a–h** were first evaluated through the generation of visible optical frequencies in thin solid films when pumped with infrared optical frequencies. Thin films of each borinate were prepared in a guest:host approach using polystyrene as a host matrix doped with 30% of the guest. The films were deposited over glass substrates from chloroform solutions using the spin-coating method obtaining thicknesses in the range 250–265 nm. For optical setup information see previous work [31].

Briefly, the method consists in focusing infrared laser irradiation (1200 nm, pulses of 8 ns at a repetition rate of 10 Hz) into each tested film. The third-harmonic beam that emerges from films was selected by using a color filter and detected with a PMT and a lock-in amplifier. The THG measurements were performed for incident angles in the range from 40 to  $-40^\circ$  with steps of  $0.27^\circ$  so that the nonlinear susceptibility  $\chi^3(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$  was calculated using the THG Maker-Fringes formalism [49–53].

#### 2.4.2. Determination of quantum yields

Fluorescence quantum yield ( $\Phi$ ) for borinates **2a–h** were measured through the integration sphere method using Rhodamine 6G ( $\Phi_{(ref)} = 0.95$ ) in methanol as a reference [54] and using a diode-laser (370 nm) as excitation source. The concentration of samples in THF solutions was  $10^{-4}$  M. The fluorescence quantum yield was estimated according to Eq. (1).

$$\Phi = \Phi_{(ref)} \frac{A_{(ref)}}{A} \frac{I}{I_{(ref)}} \quad (1)$$

where  $A$  and  $A_{(ref)}$  are the absorption of sample and reference at the excitation wavelength, respectively, while  $I$  and  $I_{(ref)}$  are the corresponding emission intensities.

#### 2.4.3. Determination of 2PA cross-sections ( $\sigma_{2PA}$ )

Two-photon excitation spectra for borinates **2a–h** in THF solution ( $1 \times 10^{-4}$  M) were measured using the Two-Photon Excited Fluorescence technique (TPEF) [55,56] with a Ti:Sapphire laser (Spectra-Physics) as excitation source. The laser provided pulses of 100 fs with a repetition frequency of 80 MHz and was tunable in the wavelength range 740–830 nm. The laser radiation was focused inside a quartz cell (1 cm) by a focal lens (5 cm); to avoid absorption effects, the beam was focused close to the lateral cell wall. Then the fluorescent emission of the borinate solution was focused and recorded on a USB 4000, Ocean Optics spectrophotometer. The measurements were performed in an intensity regime where the fluorescence signal showed a quadratic dependence on the intensity of the excitation beam. A methanol solution of Rhodamine 6G ( $1 \times 10^{-4}$  M), whose cross-sections values have been completely characterized in the literature [57,58], was employed as 2PA reference.

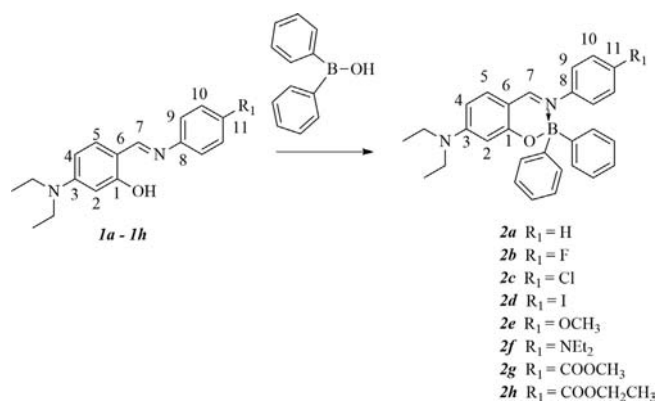
The 2PA cross-section of borinates was calculated at each wavelength according to Eq. (2), where  $C$  and  $n$  are the concentration and refraction index of the borinates and Rhodamine 6G solutions, while  $F$  is the integral of the TPEF spectrum.

$$\sigma_{2PA} = \sigma_{2PA(ref)} \frac{\Phi_{(ref)} C_{(ref)} n_{(ref)} F}{\Phi C n F_{(ref)}} \quad (2)$$

In this equation the subindex *ref* stands for the solution Rhodamine 6G used as reference.

### 3. Results and discussion

The borinates **2a–h** were prepared from bidentate type Schiff bases. These borinates contain an electronic  $\pi$ -bridge that connects a strong donor group ( $-\text{NEt}_2$ ) in one terminal of the molecular structure with a variety of substituents  $R_1$  located at the other end (see Scheme 1). The  $R_1$  substituents were selected to have different donating or accepting capabilities in order to form  $\text{D}-\pi-\text{C}=\text{N}^+-\pi-\text{D}$  and  $\text{D}-\pi-\text{C}=\text{N}^+-\pi-\text{A}$  systems.



Scheme 1.

#### 3.1. Spectroscopic characterization of the boron complexes **2a–h**

The formation of borinates **2a–h** was evidenced by the shift of the  $\text{C}=\text{N}$  band ( $1596\text{--}1619\text{ cm}^{-1}$ ) in the IR spectrum. In the  $^1\text{H}$  NMR solution spectra, H-7 resonates from 8.01 to 8.44 ppm, this signal is shifted to low frequency with respect to the corresponding Schiff base. The imine carbon appears from 156.9 to 159.9 ppm in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, in agreement with previous reports [32,33]. The presence of four-coordinated boron atoms in **2a–h** was confirmed by the  $^{11}\text{B}$  NMR signal from 4.8 to 5.6 ppm.

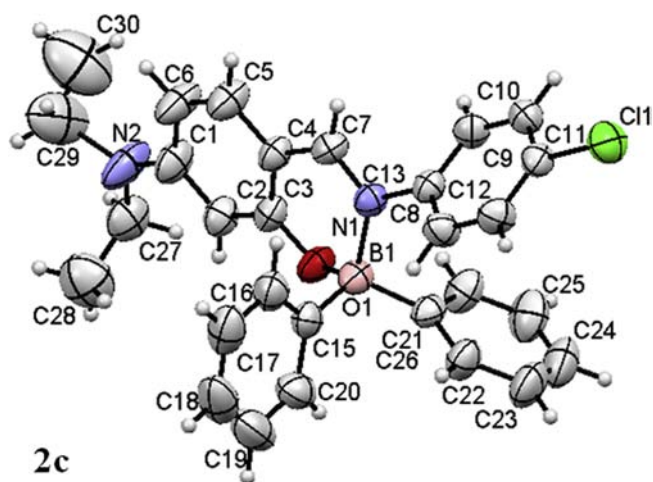
#### 3.2. Crystal structure of borinates

Suitable crystals for compounds **2c** and **2e** were obtained from saturated solutions by slow evaporation of the solvent at room temperature. The most relevant crystallographic parameters are given in Table 1. Compound **2c** crystallized into the monoclinic system with space group  $P2_1/c$  containing two borinate molecules and a molecule of ethyl acetate (solvent) per asymmetric unit and four molecules per unit cell Fig. 1. While compound **2e** crystallized in the triclinic system with space group  $P-1$  containing two borinate molecules per unit cell Fig. 2.

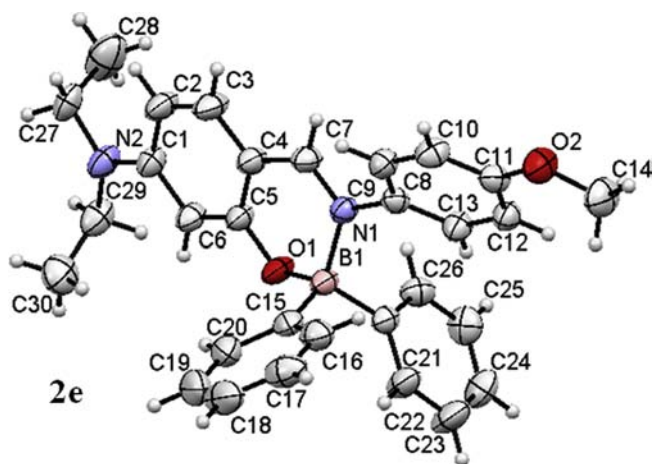
The X-ray diffraction data from compounds **2c** and **2e** corroborate the presence of a tetra-coordinated boron atom, the angles around this atom (from  $105.3(3)$  to  $109.3(3)^\circ$  for **2c** and from

**Table 1**  
Selected crystal and refinement data for compounds **2c** and **2e**.

	<b>2c</b>	<b>2e</b>
Formula	$2(\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{BCIN}_2\text{O}) \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{O}_2$
MW/g mol $^{-1}$	1021.69	462.38
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P-1$
$a/\text{Å}$	11.5250 (1)	10.5920 (2)
$b/\text{Å}$	41.8790 (5)	11.2214 (2)
$c/\text{Å}$	12.1040 (2)	12.7019 (3)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.0	70.0883 (8)
$\beta$ ( $^\circ$ )	105.340 (1)	87.8000 (8)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.0	63.2112 (9)
$V/\text{Å}^3$	5633.93 (12)	1255.14 (5)
$Z$	4	2
$\rho_c/\text{g cm}^{-3}$	1.20	1.22
Collected Refl.	22,957	17,993
Ind. Ref. (Rint)	11,357(0.046)	5663(0.034)
Observed Ref	4665	4168
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.062	0.051
$R_w$ (all data)	0.235	0.174
$\Delta\rho_{\text{max}}/e \text{ Å}^{-3}$	0.46	0.273
$\Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ Å}^{-3}$	-0.48	-0.325



**Fig. 1.** Molecular structure of compound **2c** with displacement ellipsoids drawn at the 35% probability level.



**Fig. 2.** Molecular structure of compounds **2e** with displacement ellipsoids drawn at the 35% probability level.

103.60(12) to 114.37(12)° in **2e**) are closed to tetrahedral angle values. The N → B bond lengths for compounds **2c** and **2e** are: 1.630 (5) Å and 1.631 (2) Å, respectively, these data are in agreement with values previously reported for analogous compounds where these bond distances are between 1.602(3) Å and 1.646(3) Å [32–34]. A summary of bond length distances and angles around de boron atom are shown in Table 2 and Table 3. A non-planar conformation on the main  $\pi$ -backbone of the borinates is observed from the torsion angles values for the fragment C(7)–N(1)–C(8)–C(9),

**Table 2**  
Selected bond lengths [Å].

	<b>2c</b>	<b>2e</b>
C21–B1	1.605 (5)	1.622 (2)
C15–B1	1.608 (6)	1.622 (2)
B1–O1	1.516 (4)	1.5061 (19)
B1–N1	1.630 (5)	1.631 (2)
C7–N1	1.310 (4)	1.3115 (18)
C21A–B1A	1.615 (5)	
C15A–B1A	1.616 (5)	
B1A–O1A	1.517 (4)	
B1A–N1A	1.613 (5)	

**Table 3**  
Selected angles [°] around the boron atom.

	<b>2c</b>	<b>2e</b>
O1–B1–C <sub>ph</sub>	109.1 (3)	110.45 (13)
O1–B1–C <sub>ph</sub>	107.3 (3)	103.60 (12)
C15–B1–C21	117.2 (3)	114.37 (12)
O1–B1–N1	105.3 (3)	106.88 (11)
C <sub>ph</sub> –B1–N1	109.3 (3)	107.93 (12)
C <sub>ph</sub> –B1–N1	107.9 (3)	113.32 (12)
C9–C8–N1–C7	–48.0 (4)	39.93 (19)
O1A–B1A–C15A	107.4 (3)	
O1A–B1A–C21A	110.6 (3)	
C15A–B1A–C21A	115.1 (3)	
O1A–B1A–N1A	104.4 (3)	
C15A–B1A–N1A	109.5 (3)	
C21A–B1A–N1A	109.2 (3)	
C9A–C8A–N1A–C7A	–60.1 (5)	

**Table 4**  
Photophysical properties of borinates **2a–h**.

Molecule	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^3$ (L cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\Phi^a$	$\sigma_{2\text{PA}}^b$ (GM)
<b>2a</b>	402	42	502	0.11	53
<b>2b</b>	402	39	494	0.11	49
<b>2c</b>	409	48	500	0.16	85
<b>2d</b>	417	38	503	0.17	100
<b>2e</b>	403	37	513	0.03	37
<b>2f</b>	425	38	547	0.04	12
<b>2g</b>	418	55	503	0.10	124
<b>2h</b>	425	46	504	0.26	174

<sup>a</sup> Using Rhodamine 6G as reference,  $\Phi = 0.95$  in methanol,  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  nm.

<sup>b</sup> Using excitation at 760 nm.

resulting in –48.0(4)° for **2c** and 39.93(19)° for **2e**, which are similar to those previously reported [18,31].

A detailed examination of the supramolecular structure for compounds **2c** and **2e** shows that the crystalline arrangement is governed by CH– $\pi$  interactions due to the absence of co-planarity between the phenyl rings, where the CH groups act as donors. For compound **2c**, this interaction is described by the C2–H2...centroid 1 (C15–C20) with a distance of 3.675 Å and the angle is 151° with symmetry code [2575] = –x, 2 – y, –z. The crystal structure has an intramolecular hydrogen bond formed by the interactions of C(20)–H(20)...O(1) [ $d_{\text{O1}\dots\text{C20}} = 2.878(3)$  Å]. See [Supplementary material](#).

The supramolecular structure of compound **2e** shows several CH– $\pi$  interactions (see [Supplementary material](#)), one of these involves the C12–H12...centroid 7 (C15A–C20A) with a distance of 3.720(4) Å, an angle of 140° and symmetry code [1555] = x, y, z. Another intramolecular interaction is that of C17A–H17A...centroid 3 (C15–C20) with a distance of 3.805(5) Å, an angle of 152° and with symmetry code [1555] = x, y, z. Additionally, the crystal structure of compound **2c** shows an intermolecular hydrogen bond between the C7–H7...O3 interaction [ $d_{\text{O3}\dots\text{C7}} = 3.423(6)$  Å] with symmetry code [3556] = –x, –y, 1 – z. Other important intramolecular hydrogen bonds are formed by the interaction of C(16)–H(16)...N1 [ $d_{\text{O1}\dots\text{C20}} = 2.878(3)$  Å], C(16A)–H(16A)...O(1A) [ $d_{\text{O1A}\dots\text{C16A}} = 2.865(4)$  Å], and C(16A)–H(16A)...O(1A) [ $d_{\text{O1A}\dots\text{C16A}} = 2.865(4)$  Å].

### 3.3. Optical characterization

#### 3.3.1. Lineal absorption and light emission

The photophysical properties of borinates **2a–h** are summarized in Table 4. The linear absorption and emission spectra for the boron complexes in THF solution are shown in Fig. 3. These boron complexes have an intense absorption band from 402 to 425 nm,



which is assigned to typical  $n \rightarrow \pi^*$  electronic transition. In particular, compounds **2g** and **2h** possessing both the strong donor ( $-\text{NEt}_2$ ) but different acceptor groups ( $-\text{COOEt}$  and  $-\text{COOMe}$ ), showed a red shift  $\Delta\lambda$  of 16 and 23 nm, respectively, compared with the absorption band of the borinate **2a** (having a  $-\text{H}$  end group). Similarly, a shift of 23 nm was observed in the case of compound **2f** containing the  $-\text{NEt}_2$  donor group in a quadrupolar architecture  $\text{D}-\pi-\text{C}=\text{N}^+-\pi-\text{D}$ . In the case of borinate **2e**, possessing a quadrupolar architecture with an  $-\text{OMe}$  group, the absorption band is similar to **2a**. It is also observed an increment of molar absorption ( $\epsilon$ ) in compounds with architecture  $\text{D}-\text{C}=\text{N}^+-\text{A}$  and surprisingly a reduction in compounds with  $\text{D}-\text{C}=\text{N}^+-\text{D}$  design.

It is important to note that, after boron complexation, compounds **2a–h** give intense green emission (band around 500 nm) when excited at 370 nm. Compound **2f**, possessing a  $\text{D}-\pi-\text{C}=\text{N}^+-\pi-\text{D}$  architecture (with  $-\text{NEt}_2$  as donor groups) showed the largest Stoke shift ( $81,967 \text{ cm}^{-1}$ ) of this series of borinates, while compound **2e** containing the combination of  $-\text{NEt}_2$  and  $-\text{OMe}$  groups connected to the main  $\pi$ -backbone, has also a considerable Stoke shift ( $90,909 \text{ cm}^{-1}$ ). However, compounds **2h** and **2g** with  $\text{D}-\pi-\text{C}=\text{N}^+-\pi-\text{A}$  architectures with  $-\text{COOEt}$  and  $-\text{COOMe}$  acceptor groups showed larger Stoke shifts of  $117,647 \text{ cm}^{-1}$  and  $126,582 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. Quantum yields  $\Phi$  for all borinates were measured in THF solutions, giving values from 0.03 to 0.26 (see Table 4), which are in agreement with those values obtained from similar boron compounds (0.01–0.6) reported by other authors [18]. But lower than those reported in the range 0.31–0.65 for boron compounds derivatives from benzoxazole [59]. A possible explanation of the low  $\Phi$  values is the non-planar conformation observed in the  $\pi$ -backbone of **2c** and **2e** (see X-ray diffraction analysis section) in comparison to the  $\pi$ -system of benzoxazole derivatives that have flat conformation. In general, the experimental  $\Phi$  values obtained from **2a–h** showed a dramatic decrement for compounds with  $\text{D}-\text{C}=\text{N}^+-\text{D}$  architecture, in which there is an increase of electronic density in the  $\pi$ -skeleton.

### 3.3.2. Non-linear optical characterization

The third-order nonlinear susceptibility ( $\chi^3$ ) for the series **1a–h** and **2a–h** was first evaluated at the telecommunication wavelength of 1200 nm by THG Maker-fringes technique. THG signal (400 nm) was measured for the polymeric film doped with ligands **1a–h** or borinates **2a–h**. The level of THG signal from ligands **1a–h** and borinates **2b** and **2d–g** was very weak and below the sensibility of our experimental setup. However, polymeric films doped with borinates **2a**, **2c** and **2h** generated significant THG signals. The plots of THG as a function of the angle of incidence for the fundamental beam were used to apply THG-Marker formalism. The so obtained values of  $\chi^3$  were 1.82, 1.48 and  $2.28 \times 10^{-12}$  esu for **2a**, **2c** and **2h**,

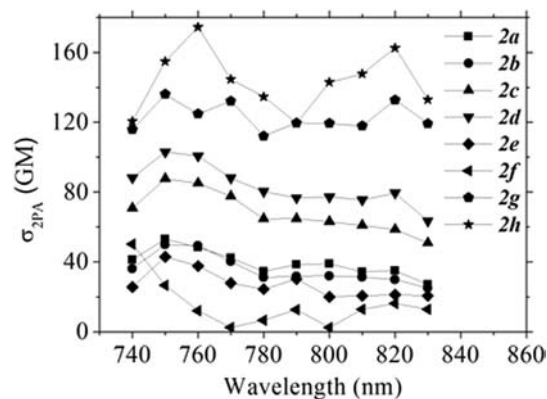


Fig. 4. 2PA cross section spectra of borinates **2a–h** in THF solution.

respectively. These values are slightly larger than those recorded for borinates ( $1.1\text{--}1.5 \times 10^{-12}$  esu) containing  $\text{D}-\pi-\text{A}$  architecture, with strong acceptor  $-\text{NO}_2$  groups reported previously [31].

Note that these values of  $\chi^3$  were obtained at 1200 nm, which is exactly 3 times the wavelength where the maximum linear absorption of the boron compounds is located. Despite the possible presence of resonant effects, the THG technique was employed since it is a quick screening method to evaluate the nonlinearities, and in our case permitted to determine easily that **2h** (with the architecture  $\text{D}-\pi-\text{C}=\text{N}^+-\pi-\text{A}$ ) exhibited the most efficient nonlinear response in the molecular series studied herein. This was also proved through a different nonlinear optical effect, i.e., 2PA performed in another region of wavelengths (see discussion below).

### 3.3.3. Two-photon absorption properties of borinates 2a–h

To obtain information of the efficiency of the 2PA process in this series of compounds, the cross section ( $\sigma_{2PA}$ ) of borinates **2a–h** were calculated from data of TPEF experiments. This technique is based on a comparison of the two-photon excited fluorescence spectra from the sample (borinate) with a standard (Rhodamine 6G). Fig. 4 displays the values measured for  $\sigma_{2PA}$  at the wavelength range 740–830 nm. From this figure we observe that at such wavelength range the molecules exhibit only small variations in their  $\sigma_{2PA}$  values. For shorter wavelengths (corresponding to energies higher than the one-photon transitions that define the peaks shown in Fig. 3a), it is expected that some 2PA resonances might occur. In our case, however, the two-photon absorption spectra were not extended to shorter wavelengths due to the limited tunability of our laser system. Nevertheless, the  $\sigma_{2PA}$  values shown

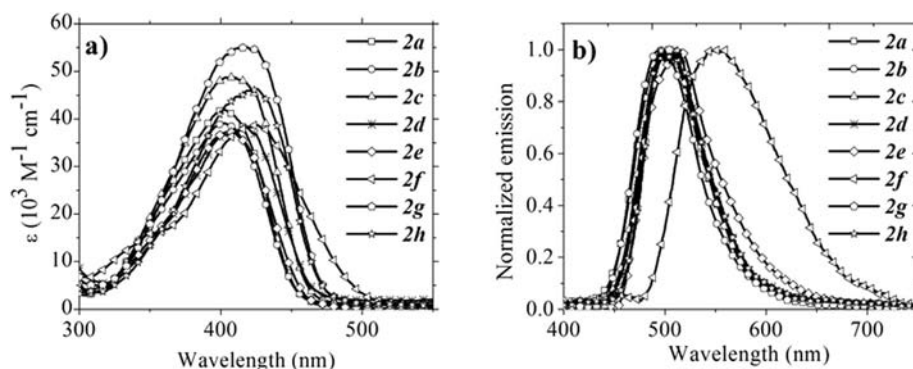


Fig. 3. Linear absorption a) and emission b) spectra for borinates **2a–h** in THF.

in Fig. 4 allowed comparison of the effect of the molecular structure on the nonlinear optical properties.

The studied borinates can be grouped in two categories, those comprising a  $D-\pi-C=N^+-\pi-D$  architecture with strong electron donor groups at the end of the molecule, i.e., **2e** ( $-\text{OCH}_3$ ) and **2f** ( $-\text{NEt}_2$ ), and compounds containing a  $D-\pi-C=N^+-\pi-A$  architecture, **2b** ( $-\text{F}$ ), **2c** ( $-\text{Cl}$ ), **2d** ( $-\text{I}$ ), **2g** ( $-\text{COOCH}_3$ ) and **2h** ( $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ). Surprisingly, the architecture  $D-\pi-C=N^+-\pi-D$  produced the lowest values of  $\sigma_{2\text{PA}}$  and the smallest fluorescence quantum yields. Larger values of  $\sigma_{2\text{PA}}$  were obtained for the  $D-\pi-C=N^+-\pi-A$  architecture, and for the particular case of **2b**, **2c**, and **2d** the cross section values are inversely related to the electronegativity. For the same architecture, the highest cross section was found for the ester groups **2g** and **2h** where the acceptor provides stabilization. Notice that there is an agreement between the 2PA and THG experiments, in both cases the most significant optical nonlinearities were observed for **2h**. This molecular system also exhibited the largest fluorescence quantum yield among all set of studied molecules.

The values of  $\phi$  and  $\sigma_{2\text{PA}}$  observed around 800 nm for **2h** are very similar to those observed in pyrazabole based fluorescent bioprobes [34], although somewhat smaller (about half the value) compared with boron-containing two-photon-absorbing fluorophores based on the *p*-carborane entity [36], however, it must be recognized that in the latter case a more complex synthetic procedure is required. Indeed, our borinates derived from Schiff bases comprise a simple synthesis process. The system **2h** with architecture  $D-\pi-C=N^+-\pi-A$  has larger two-photon activity (light emission induced by 2PA) than ferrocenyl substituted pyrazaboles with architecture  $D-\pi-A-\pi-D$  [35]. The substituted pyrazaboles exhibit  $\sigma_{2\text{PA}}$  values of the order of  $10^3$  GM, but it was not reported if they can emit light induced by 2PA. Furthermore, their relatively large  $\sigma_{2\text{PA}}$  was measured by Z-scan technique with nanosecond pulses at 532 nm, but such long temporal pulses induce multi-step nonlinear absorption, while in the case of our borinates the  $\sigma_{2\text{PA}}$  values is due exclusively to simultaneous absorption of two photons.

#### 4. Conclusions

Novel borinates were conveniently synthesized from the reaction of diphenylborinic acid and bidentate ligands. After complexation of these ligands, all of the borinates exhibit fluorescence induced by absorption of one- or two-photons at the wavelengths about 400 and 800 nm, respectively. Likewise, the third-order nonlinearities of such borinates were notoriously enhanced in comparison with their corresponding ligands. The highest two-photon absorption cross-section ( $\sigma_{\text{TPA}} = 174$  GM) of the series of studied compounds corresponds to **2h** with a  $D-\pi-C=N^+-\pi-A$  ( $D = \text{NEt}_2$  and  $A = \text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ) architecture. The borinate **2f**, with a  $D-\pi-C=N^+-\pi-D$  architecture ( $D = \text{NEt}_2$ ), has the lowest value (12 GM). In the case of borinates **2b**, **2c** and **2d**, the cross section is inversely related to the electronegativity of the halogenated compounds, decreasing in the following order **2b** (F) < **2c** (Cl) < **2d** (I). The low cross-sections values for borinates **2c** (85 GM) and **2e** (37 GM) could be attributed to the structural deformation after boron complexation on the main  $\pi$ -backbone, confirmed by the X-ray diffraction analysis. Compounds **2a–h** are derivatives of Schiff bases that comprise facile design and synthesis at low cost.

#### Acknowledgements

Authors thank CONACyT-CNRS-LIA and PAPIIT (Grant IN-214513) for financial support. Gabriel Ramos-Ortiz thanks CONACyT (Grant 132946). Cristina C. Jiménez thanks CONACyT for a Ph.D. Fellowship (167206) and Nancy E. Magaña-Vergara thanks ICyT.

#### Appendix A. Supplementary material

CCDC Nos. 914469 and 914470 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

#### Appendix B. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.12.036>.

#### References

- [1] T.-C. Lin, S.-J. Chung, K.-S. Kim, X. Wang, G.-S. He, J. Swiatkiewicz, H.E. Pudavar, P.N. Prasad, *Adv. Polym. Sci.* 161 (2003) 157–193.
- [2] C.N. LaFratta, J.T. Fourkas, T. Baldacchini, R.A. Farrer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 6238–6258.
- [3] B.H. Cumpston, S.P. Ananthavel, S. Barlow, D.L. Dyer, J.E. Ehrlich, L.L. Erskine, A.A. Heikal, S.M. Kuebler, I.-Y.S. Lee, D. McCord-Maughon, J.Q. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S.R. Marder, J.W. Perry, *Nature* 398 (1999) 51–54.
- [4] N. Adarsh, R.R. Avirah, D. Ramaiah, *Org. Lett.* 12 (2010) 5720–5723.
- [5] L. Hunyady, A.J. Baukal, Z. Gáborik, J.A. Olivares-Reyes, M. Bor, M. Szaszák, R. Lodge, K.J. Catt, T. Balla, *J. Cell. Biol.* 157 (2002) 1211–1222.
- [6] L. Beverina, J. Fu, A. Leclercq, E. Zojer, P. Pacher, S. Barlow, E.W. Van Stryland, D.J. Hagan, J.L. Brédas, S.R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7282–7283.
- [7] S.J.K. Pond, M. Rumi, M.D. Levin, T.C. Parker, D. Beljonne, M.W. Day, J.-L. Brédas, S.R. Marder, J.W. Perry, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 11470–11480.
- [8] S.-J. Chung, S. Zheng, T. Odani, L. Beverina, J. Fu, L.A. Padilha, A. Biesso, J.M. Hales, X. Zhan, K. Schmidt, A. Ye, E. Zojer, S. Barlow, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, Y. Ying, Z. Shuai, G.A. Pagani, J.-L. Brédas, J.W. Perry, S.R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14444–14445.
- [9] G.S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P.N. Prasad, *Chem. Rev.* 108 (2008) 1245–1330.
- [10] C. Katan, S. Tretiak, M.H.V. Werts, A.J. Bain, R.J. Marsh, N. Leonczek, N. Nicolaou, E. Badaeva, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 9468–9483.
- [11] F. Terenzi, C. Katan, E. Badaeva, S. Tretiak, M. Blanchard-Desce, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4641–4678.
- [12] M. Charlot, N. Izard, O. Monguin, D. Riehl, M. Blanchard-Desce, *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 297–302.
- [13] T. Wang, A.J. Pearson, D.G. Lidzey, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 7266–7293.
- [14] D.-J. Liawa, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, C.-S. Ha, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 907–974.
- [15] C.-H. Tsai, D.N. Chirdon, A.B. Maurer, S. Bernhard, K.J.T. Noonan, *Org. Lett.* 15 (2013) 5230–5233.
- [16] T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4681–4727.
- [17] X. He, T. Baumgartner, *RSC Adv.* 3 (2013) 11334–11350.
- [18] D. Frath, S. Azizi, G. Ulrich, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* 13 (2011) 3414–3417.
- [19] D. Li, Z. Zhang, S. Zhao, Y. Wang, H. Zhang, *Dalton Trans.* 40 (2011) 1279–1285.
- [20] L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong, J. Kido, *Adv. Mater.* 23 (2011) 926–952.
- [21] F. Jäkle, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3985–4022.
- [22] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 2020–2067.
- [23] A. Wakamiya, T. Taniguchi, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3170–3173.
- [24] M.J.G. Lesley, A. Woodward, N.J. Taylor, T.B. Marder, I. Cazenobe, I. Ledoux, J. Zyss, A. Thornton, D.W. Bruce, A.K. Kakkar, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1355–1365.
- [25] Rajneesh Misra, Thaksen Jadhav, Shaikh M. Mobin, *Dalton Trans.* 43 (2014) 2013–2022.
- [26] D. Locatelli, S. Quici, D. Roberto, F. De Angelis, *Chem. Commun.* (2005) 5405–5407.
- [27] Z.M. Su, X.J. Wang, Z.H. Huang, R.S. Wang, J.K. Feng, J.Z. Sun, *Synth. Met.* 119 (2001) 583–584.
- [28] C. Lambert, S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 644–646.
- [29] C.D. Entwistle, T.B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2927–2931.
- [30] H. Reyes, B.M. Muñoz, N. Farfán, R. Santillan, S. Rojas-Lima, P.G. Lacroix, K. Nakatani, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2898–2903.
- [31] M. Rodríguez, J.L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, O. Domínguez, Ma. E. Ochoa, R. Santillan, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, *Polyhedron* 43 (2012) 194–200.
- [32] M. Rodríguez, J.L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, J.L. Lamère, P.G. Lacroix, N. Farfán, Ma. E. Ochoa, R. Santillan, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, K. Nakatani, *New J. Chem.* 33 (2009) 1693–1702.
- [33] M. Rodríguez, R. Castro-Beltrán, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, N. Farfán, O. Domínguez, J. Rodríguez, R. Santillan, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, J. Peon, *Synth. Met.* 159 (2009) 1281–1287.

- [34] A. Hayek, F. Bolze, C. Bourgogne, P.L. Baldeck, P. Didier, Y. Arntz, Y. Mely, J.-F. Nicoud, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 9112–9119.
- [35] T. Jadhav, R. Maragani, R. Misra, V. Sreeramulu, D. Narayana Rao, S.M. Mobin, *Dalton Trans.* 42 (2013) 4340–4342.
- [36] J.F. Nicoud, F. Bolze, X.H. Sun, A. Hayek, P. Baldeck, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 4272–4278.
- [37] A. Jana, S.Y. Jang, J.-Y. Shin, A.K. De, D. Goswami, D. Kim, P.K. Bharadwaj, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 10628–10638.
- [38] J.S. Zugazagoitia, M. Maya, C. Damián-Zea, P. Navarro, H.I. Beltrán, J. Peon, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 704–714.
- [39] L. Tian, Z. Hu, P. Shi, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian, Y. Zhou, X. Tao, M. Jiang, *J. Lumin.* 127 (2007) 423–430.
- [40] J. Zhanga, C. Zhong, X. Zhub, H.-L. Tam, K.-F. Li, K.-W. Cheah, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, R.A. Jones, *Polyhedron* 49 (2013) 121–128.
- [41] Z. Ye, L. De Boni, U.M. Neves, C.R. Mendonça, X.R. Bu, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 1371–1373.
- [42] M.-L. Zhang, Y.-P. Tian, X.-J. Zhang, J.-Y. Wu, S.-Y. Zhang, D. Wang, M.-H. Jiang, S. Chantrapromm, H.-K. Fun, *Trans. Met. Chem.* 29 (2004) 596–602.
- [43] F. Bolze, A. Hayek, X.H. Sun, P.L. Baldeck, C. Bourgogne, J.-F. Nicoud, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1453–1458.
- [44] Q.-Z. Zheng, F. Zhang, K. Cheng, Y. Yang, Y. Chen, Y. Qian, H.-J. Zhang, H.-Q. Li, C.-F. Zhou, S.-Q. An, Q.-C. Jiao, H.-L. Zhu, *Bioorg. Med. Chem.* 18 (2010) 880–886.
- [45] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 38 (2005) 381–388.
- [46] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1996.
- [47] G.P. Moloney, R.W. Gable, M.N. Iskander, D.J. Craik, M.F. Mackay, *Aust. J. Chem.* 43 (1990) 99–107.
- [48] J.P. Raval, K.R. Desai, *Chemija* 20 (2009) 101–108.
- [49] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962) 21–22.
- [50] J. Jerphagnon, S.K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 1667–1681.
- [51] G.R. Meredith, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 5522–5532.
- [52] F. Kajzar, J. Messier, C. Rosilio, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 3040–3044.
- [53] X.H. Wang, D.P. West, N.B. McKeown, T.A. King, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998) 1895–1903.
- [54] N.S. Makarov, M. Drobizhev, A. Rebane, *Opt. Exp.* 16 (2008) 4029–4047.
- [55] H.M. Kim, B.R. Cho, *Chem. Commun.* (2009) 153–164.
- [56] M. Pawlicki, H.A. Collins, R.G. Denning, H.L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 3244–3266.
- [57] C. Xu, W.W. Webb, *J. Opt. Soc. Am. B* 13 (1996) 481–491.
- [58] A. Fischer, C. Cremer, E.H.K. Stelzer, *Appl. Opt.* 34 (1995) 1989–2003.
- [59] D. Li, H. Zhang, C. Wang, S. Huang, J. Guo, Y. Wang, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4319–4328.



# Light induced nonlinear optical switch in boronated chromophores: A theoretical search towards high contrast switches in the azobenzene series



Cristina Jiménez<sup>a</sup>, Norberto Farfan<sup>a,\*</sup>, Margarita Romero-Avila<sup>a</sup>, Rosa Santillan<sup>b</sup>, Isabelle Malfant<sup>c</sup>, Pascal G. Lacroix<sup>c,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, Depto. de Química Orgánica, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, México D.F., Mexico

<sup>b</sup> Depto. de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, 07000, Apdo. Postal. 14-740, México D.F., Mexico

<sup>c</sup> LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), CNRS, 205 Route de Narbonne, F-31077, Toulouse, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 30 June 2015

Received in revised form

15 September 2015

Accepted 28 September 2015

Available online 22 October 2015

### Keywords:

Boron compounds

Molecular switch

NLO

Computational chemistry

## ABSTRACT

The possibility to obtain molecular nonlinear optical switches with high *on/off* contrast is discussed in boronated azobenzene derivatives from a computational investigation conducted at the Density Functional Theory (DFT) level. An optimized situation is found in the case of 2-(1-phenylazo-2-naphthol)-1,3,2-benzodioxaborole in which the computed NLO response could decrease 8.5 times after *E* to *Z* isomerization. Herein is reported the synthesis and characterization of two new phenylazo derivatives prepared from the reaction of the corresponding ligand and boron trifluoride diethyl etherate, to test the synthetic feasibility of these boronated species. The crystal structure of 1-phenylazo-2-naphthalate difluoroborate is presented.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The last decades have witnessed a growing interest for the concept of molecular switches, either from a purely academic point of view, or in relation to various intriguing perspectives ranging from the microscopic analysis of biological mechanisms to the design of molecular devices with enhanced capabilities for electronic or photonic application in molecular science [1]. For instance, efficient molecular switches could lead to materials of better capability and chemical flexibility than the traditional silicon-based devices in photonics, labeled “XXIst century technology” [2], which uses photons instead of electrons to achieve the key functions of data storage and all data processing, and in which nonlinear optical (NLO) chromophores are regarded as the material of choice [3].

Nevertheless, and despite these appealing perspectives, the concept of NLO switch has emerged only recently [4]. Basically,

standard NLO chromophores are built up from electron donors and acceptors sub-units connected by a  $\pi$ -conjugated skeleton, in such a way that a non-centrosymmetric polarizability results from “push–pull” intramolecular charge transfer. This can be quantified from the following expansion of the molecular polarization ( $\mu$ ) [5].

$$\mu(E) = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \dots$$

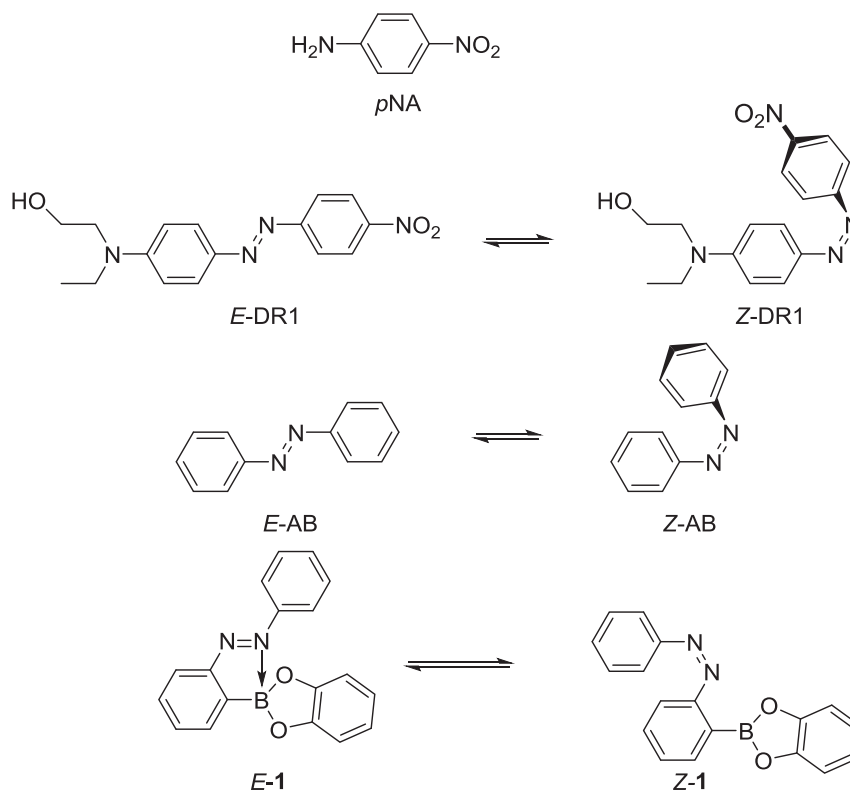
In this equation,  $E$  is the electric field component of a laser beam,  $\mu_0$  is the permanent dipole moment,  $\alpha$  is the linear polarizability, and  $\beta$  is the quadratic hyperpolarizability responsible for the first order NLO response. The archetypical molecule which illustrates this model is *p*-nitroaniline (*p*NA, Scheme 1), widely investigated in the mid 70's [6].

Within this framework, switching  $\beta$  implies either to modify the strength of the donor, or that of the acceptor, or to achieve a disruption of the conjugated bridge. While most of the attempts to get convincing switches have focused on a reversible redox behavior of the donor substituent (e.g. Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>) [7], using the light induced isomerization of the bridge has been reported as an alternative strategy, for instance in the case of diarylethene chromophores [8,9], oxazolidine and spiropyrene systems [10], or in

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [norberto.farfan@gmail.com](mailto:norberto.farfan@gmail.com) (N. Farfan), [pascal.lacroix@lcc-toulouse.fr](mailto:pascal.lacroix@lcc-toulouse.fr) (P.G. Lacroix).



**Scheme 1.** Isomerization of azocompounds.

azobenzene derivatives (AB, Scheme 1), such as the commercially available Disperse Red One dye (DR1, Scheme 1) [11]. Indeed, the light induced *E/Z* isomerization of azobenzene derivatives is well documented and reviewed [12]. In the context of materials science, it has been explored to convert light into mechanical energy [13,14], or successfully used to orient liquid crystal domains selectively, thus leading to macroscopic NLO materials [15], but its application as NLO switch has also been evaluated for DR1 embedded into poled polymers [11,16].

While the planar *E* isomer allows a full electronic conjugation along the entire extent of the molecule thus leading to a large  $\beta$  value (the *on* state), the *Z* isomer is twisted, which hampers an efficient transmission of the amino to nitro (“push–pull”) effect and therefore reduces significantly the  $\beta$  magnitude (the *off* state). Although the macroscopic NLO property of poled polymers depends on a set of parameters (*e.g.* dipole moment, refractive index, poling field, glass transition temperature of the film), a convincing switch ultimately implies the fulfillment of the two (1) and (2) following requirements:

- (1)  $\beta_{\text{on}}/\beta_{\text{off}}$  should be as large as possible (target value of 10)
- (2)  $\beta_{\text{on}}$  should be sizeable enough to find a practical implementation in a device (target value larger than that of pNA)

The present paper reports on our attempts to meet these challenges in azoborated derivatives, a class of chromophores in which the light activated *E/Z* switches can be tuned within a large UV–visible to infrared frequencies range [17–19]. This behavior is exemplified for the switchable *E-1* derivative, which undergoes *E*  $\rightarrow$  *Z*, and *Z*  $\rightarrow$  *E* switches under irradiations performed at  $\lambda = 360$  nm and 431 nm, respectively [19b]. Our interest for this search falls within our continuous investigations of the NLO

capabilities of boronated chromophores built up from  $\pi$ -delocalized Schiff bases ligands [20]. In these systems, the boron atom is directly linked to a nitrogen atom of the  $\pi$ -delocalized bridge, thus allowing a modulation of the electronic features along the path of  $\pi$ -delocalization, as a result of which the  $\beta_{\text{on}}/\beta_{\text{off}}$  ratio should necessarily be modified.

To explore this possibility, a computational investigation conducted at Density Functional Theory (DFT) level will be reported on various azobenzene derivatives, in which the above requirements (1) and (2) will be addressed with a careful analysis of the origin of the NLO systems in the *E/Z* isomers. After the selection of the most promising candidate, the synthetic feasibility of such species will be critically evaluated.

## 2. Results and discussion

### 2.1. Computational search of azobenzene derivatives

The DFT computed  $\beta_0$  (static field limit of  $\beta$ ) values are gathered in Table 1, for the different molecules investigated. The occurrence of a light induced isomerization of the parent azobenzene (AB) itself has been known for almost 80 years [21]. While the *E-AB* isomer is centrosymmetric and therefore is NLO non-responsive, the *Z-AB* isomer exhibits a  $\beta_0$  value of  $1.18 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ . Although this leads to a considerably large  $\beta_{\text{on}}/\beta_{\text{off}}$  ratio, the magnitude of  $\beta_{\text{on}}$  is not significant, due to the lack of push–pull electronic effect. Therefore, AB must be abandoned as a potentially NLO material.

The switchable chromophore **1**, in which the asymmetry of the  $\pi$ -conjugated ligand is induced by the effect of the boronated fragment, offers more promising perspectives. Indeed, *E-1* can be successfully isomerized to *Z-1*, under irradiation at  $\lambda = 360$  nm, while irradiation at  $\lambda = 431$  nm of *Z-1* causes the recovery of *E-1*

**Table 1**DFT computed static hyperpolarizabilities ( $\beta_0$  in  $10^{-30}$  cm<sup>5</sup> esu<sup>-1</sup>) for **1**, **2** and **3a–c** in the *E* and *Z* isomers, compared to those of reference organic chromophores.

Reference compounds	$\beta_0$	$\beta_{ON}/\beta_{OFF}$	Boronated compounds	$\beta_0$	$\beta_{ON}/\beta_{OFF}$
<i>pNA</i>	14.8		<i>E</i> -2	52.8	8.53
<i>E</i> -AB	0.002 <sup>a</sup>	>500	<i>Z</i> -2	6.19	
<i>Z</i> -AB	1.18		<i>E</i> -3a	21.7	7.70
<i>E</i> -DR1	210.9	2.72	<i>Z</i> -3a	2.82	
<i>Z</i> -DR1	77.4		<i>E</i> -3b	72.4	3.64
<i>E</i> -1	3.17	2.38	<i>Z</i> -3b	19.9	
<i>Z</i> -1	7.55		<i>E</i> -3c	22.1	1.19
			<i>Z</i> -3c	26.3	

<sup>a</sup> Computed assuming a C1 molecular geometry.

[19b]. Nevertheless, the computed data indicate a  $\beta_{ON}/\beta_{OFF}$  ratio of 2.38 between *Z*-1 (isomer *on*) and *E*-1 (isomer *off*) which falls in the range of that computed for *Z*-1 (2.72) at the same computational level. This leads to a switch of limited contrast. Furthermore, the  $\beta_0$  magnitude in both forms is weak (less than  $10 \times 10^{-30}$  cm<sup>5</sup> esu<sup>-1</sup>), thus hampering a real application of this molecule in an NLO device.

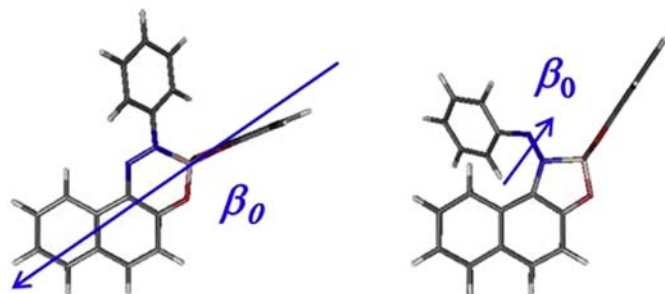
Finally, the most promising result is obtained for compound **2**, in which the 2-(phenylazo)phenyl ligand is replaced by a 2-(1-phenylazo-2-naphthol)-1,3,2-benzodioxaborole. It turns out that this substitution leads to a significant enhancement of the NLO response with a computed  $\beta_0$  of  $52.8 \times 10^{-30}$  cm<sup>5</sup> esu<sup>-1</sup> in the *E*-2 isomer (four times that of *pNA*). Furthermore, the *Z*-2 isomer exhibits a  $\beta_0$  reduced to  $6.19 \times 10^{-30}$  cm<sup>5</sup> esu<sup>-1</sup>, leading to a large contrast of  $\beta_{ON}/\beta_{OFF} = 8.53$ . Along this line, compound **2** can be regarded as a promising alternative to DR1 in the design of optimized switching entities in reference to fulfillment (1) and (2).

Before discussing the synthetic feasibility of such molecules, the issue of the origin of the NLO behavior and switching capabilities of boronated azobenzene species will be addressed in the next section.

## 2.2. Origin of the NLO properties in boronated chromophores

In  $\pi$ -conjugated systems,  $\beta$  is usually related to intense low-lying electronic transitions having charge transfer character. Therefore, the analysis of the computed electronic spectra offers a route towards a qualitative understanding of the NLO behavior. The orientation of  $\beta_0$  is drawn in Fig. 1, for *E*-2 and *Z*-2. While the overall NLO effect seems to correspond to a charge transfer from the catechol to the naphthyl fragment in *E*-2, it is far reduced and directed from the naphthyl to the –N=N– diazo linkage in *Z*-2. This picture was tentatively related to the dominant electronic transitions of both isomers. The computed spectroscopic features are gathered in Table 2.

*E*-2 exhibits two low-energy transitions centered at  $\lambda = 453$  nm and  $\lambda = 462$  nm. Interestingly two dominant excitations ( $93 \rightarrow 96$



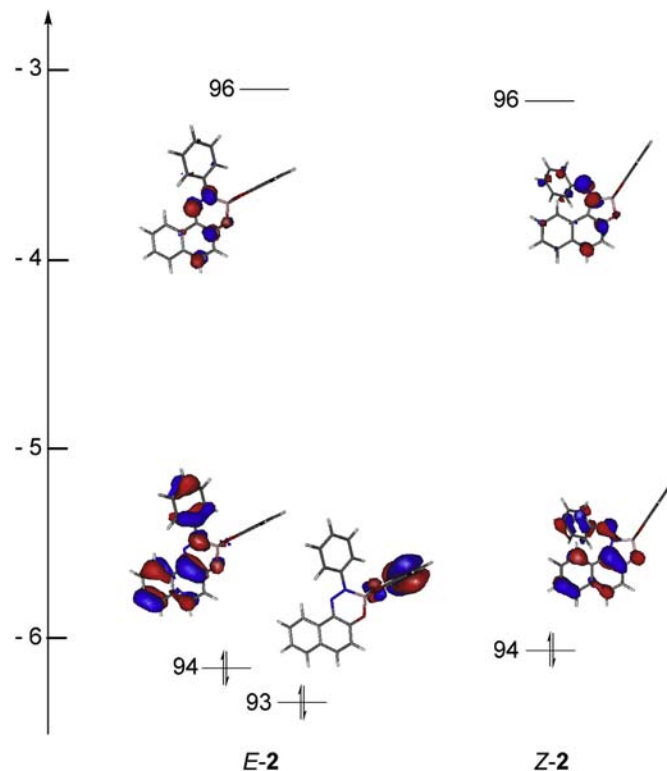
**Fig. 1.** Relative orientation and magnitude of the computed  $\beta_0$  in *E*-2 (left) and *Z*-2 (right).

**Table 2**DFT computed energies ( $\lambda_{max}$  in nm), intensities (oscillator strength *f*) and compositions for the dominant electronic transitions of *E*-2, and *Z*-2.

Transitions	$\lambda_{max}$	<i>f</i>	Dominant composition <sup>a</sup> in the CI expansion
<i>E</i> -2			
1 $\rightarrow$ 3	462	0.21	0.564 $\chi_{94 \rightarrow 96} + 0.424 \chi_{93 \rightarrow 96}$
1 $\rightarrow$ 4	453	0.33	0.564 $\chi_{93 \rightarrow 96} - 0.423 \chi_{94 \rightarrow 96}$
<i>Z</i> -2			
1 $\rightarrow$ 3	504	0.27	0.664 $\chi_{94 \rightarrow 96}$

<sup>a</sup> Relative weight in the expansion of the transition over the excited state orbitals in the configuration interaction (CI) formalism. Orbital 95 is the HOMO and orbital 96 the LUMO in **2**.

and  $94 \rightarrow 96$ ) contribute to both transitions. The related molecular orbitals are shown in Fig. 2. The careful examination of the Figure reveals that there is no “push–pull” charge transfer effect associated to  $94 \rightarrow 96$ . Therefore, its contribution to the overall NLO effect is probably weak. By contrast,  $93 \rightarrow 96$  exhibits a sizeable “push–pull” effect, and could qualitatively be regarded as the

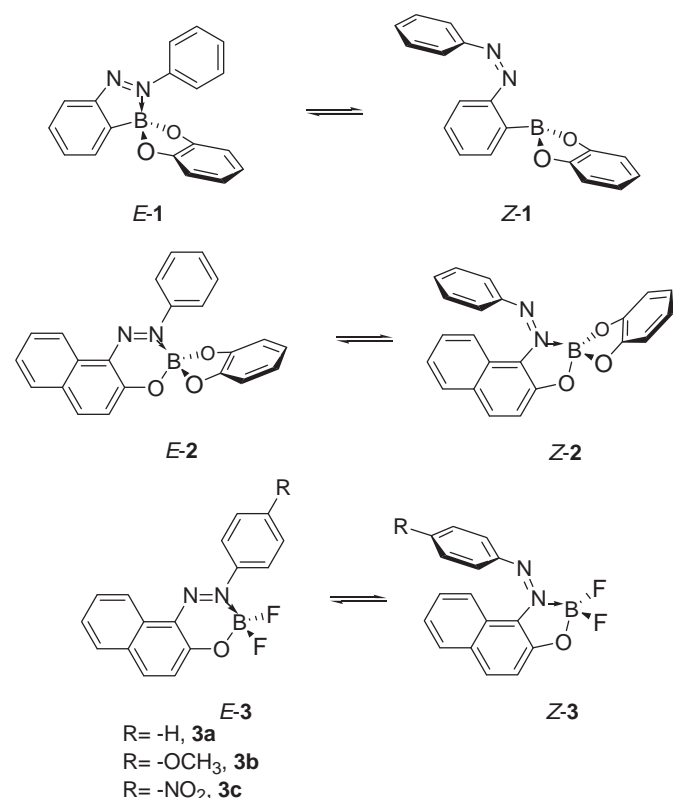


**Fig. 2.** Molecular orbitals involved in the computed electronic spectra of *E*-2 and *Z*-2 with relative energies in eV.

origin of the large  $\beta_0$  value. This assumption is supported by the observation that the resulting charge transfer direction, from the catechol to the naphthyl, grossly corresponds to the  $\beta_0$  orientation (Fig. 1).

Z-2 exhibits a single low-lying transition at  $\lambda = 504$  nm, which involves a single dominant component (94  $\rightarrow$  96). The charge transfer character of 94  $\rightarrow$  96, depicted in Fig. 2, reveals that the “push–pull” effect is far reduced in Z-2, and oriented from the naphthyl fragment to the  $-\text{N}=\text{N}-$  linkage, in qualitative agreement with the magnitude and orientation of  $\beta_0$  (Fig. 1). After the computational-based predictions of the switching capabilities of enhanced switching capabilities in **2**, and in relation to the many experimental problems encountered in the synthesis of this molecule (*vide infra*), the computational approach has been extended to the alternative structures **3** (Scheme 2) envisioned to target (i) a better overall molecular stability and (ii) a possibility for electronic modulations in the  $\pi$ -electronic skeleton and hence enhanced switching capabilities.

The NLO data computed for the **3a–c** series are gathered in Table 1. First, it is interesting to compare the  $\beta_0$  magnitude and computed switching capabilities of E-3a to those of the optimized E-2. The absence of electron rich catecholato groups in E-3a leads to a net reduction of the charge transfer effect, and hence to a  $\beta_0$  value decreased to  $21.7 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ , however still larger than that of pNA. Additionally, the potential switching capability is also present in E-3a with a quite acceptable  $\beta_{\text{on}}/\beta_{\text{off}}$  ratio of 7.70. Importantly, the introduction of donating (**3b**) or withdrawing (**3c**) substituents at the end of the  $\pi$ -conjugated moieties leads for both cases to a net reduction of the switching capabilities, which therefore seem to be mostly related to the presence of the boronated fragment at a more strategic place, in the center of the chromophore.



Scheme 2. Boronated azobenzene derivatives.

### 2.3. Synthetic feasibility of catecholborane with phenylazo(naphthol) groups

Several reaction conditions were tested to prepare 1-phenylazo-1,3,2-benzodioxaborole **2** from 1-phenylazo-2-naphthol, catechol and trimethylborate, or boric acid, including the use of conventional heating and microwave irradiation in different solvents, however, in all cases the starting material was recovered. Other conditions include the use of catecholborane with 1-phenylazo-2-naphthol. In all cases, the NMR spectra evidenced formation of compound **2**, however, all attempts to crystallize or purify by chromatography using silica gel were unsuccessful. These results are in contrast to those reported by Kinchia [22] who described the preparation of **2** and other boron complexes derived from arylazonaphthols by reaction with 2-isopropoxy-1,3,2-benzodioxaborole.

Alternatively the preparation of E-2 from difluoroboron derivative E-3a was attempted using catechol and different bases such as K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, or trimethylamine obtaining in some cases formation of compound E-2 which again decomposed during the purification step.

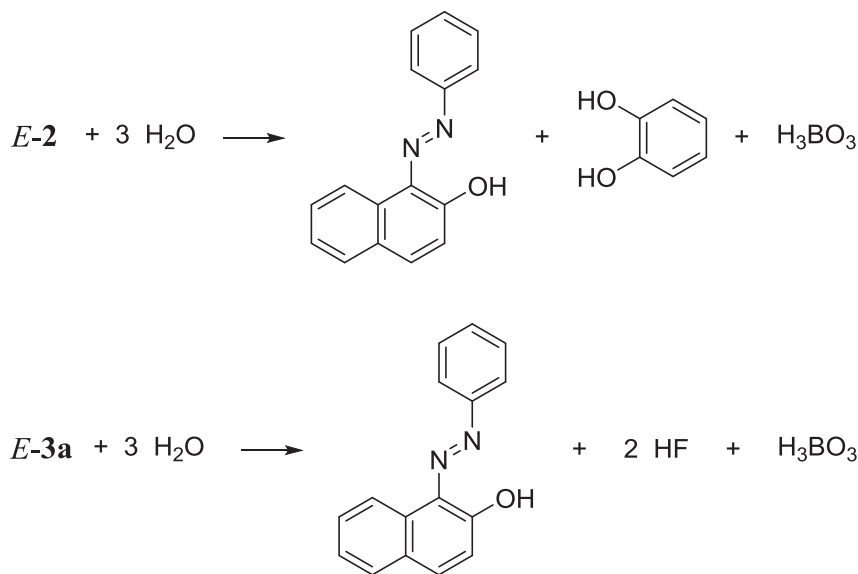
A computational investigation supports the suggestion of the moisture sensitivity of E-2. Indeed, a hydrolysis process can be envisioned, following the reaction presented in Scheme 3. The change in Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ) is found to be equal to  $-10.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , thus leading to a fast decomposition process in the presence of water. To further rationalize the origin of this sensitivity, the same investigation was conducted on E-3a (Scheme 2), a related boronate species in which the catecholato group is replaced by two fluorides. In contrast to E-2,  $\Delta G^0$  is found to be equal to  $23.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which indicates that E-3a, exhibits no moisture sensitivity, and should therefore be isolated. Its synthesis and X-ray crystal structure are presented.

The low stability of the catechol derivative may be explained in terms of a decrease in donor ability of the phenolic oxygens by resonance with the aromatic ring. In contrast, the increased stability of E/Z-3 difluoroboron derivatives in comparison with E/Z-2 may be due to strong  $n(\text{F}) \rightarrow \sigma^*(\text{B}-\text{F})$  hyperconjugative interactions.

Following our research on boron complexes containing the N  $\rightarrow$  B coordination bond and on the search for phenylazo naphthyl derivatives that could be used as switches, herein we report the synthesis and characterization of two new difluoroboron phenylazo naphthyl complexes with an electron donor group ( $-\text{OCH}_3$ ) E-3b and with a strong electron withdrawing group ( $-\text{NO}_2$ ) E-3c.

The compounds E-3a, E-3b and E-3c were obtained from the corresponding 1-phenylazonaphth-2-ol, 1-((4-nitrophenyl)azo)-2-naphthol and 1-((4-methoxyphenyl)azo)-2-naphthol, in glacial acetic and boron trifluoride etherate by using the methodology described in the literature for E-3a [23,24]. Complete characterization is included in the experimental section. The variable temperature <sup>11</sup>B NMR of E-3a, b and c in DMSO-d<sub>6</sub> showed no changes in the chemical shifts of the signals indicating that the N–B bond does not cleave up to 120 °C. In the high frequency region, the appearance of borates is evident and increases with temperature due to the hydrolysis. A similar variable temperature <sup>11</sup>B NMR analysis in toluene-d<sub>8</sub> showed minimal changes in chemical shifts of the signals indicating that the N–B bond does not cleave up to temperatures of 100 °C.

The experimental absorption maxima ( $\lambda_{\text{max}}$ ) for E-3 scale in the following range: 482 nm for (E-3a), 502 nm (E-3b), and 500 nm (E-3c). The tendency for larger wavelengths on going from 3a to a donor/acceptor substituted species is also suggested by the computational prediction of 460 nm (E-3a), 482 nm (E-3c), and 493 nm (E-3b), with the observation of a slight red-shift for the experimental data. Fig. 3.



**Scheme 3.** Hydrolysis scheme proposed for *E-2* and *E-3a*.

#### 2.4. X-Ray crystal structure of *E-3a*

Suitable solvent-free red crystals for SXRD were grown from slow evaporation of chloroform solutions in open glass vials at room temperature. The molecular structure was solved in orthorhombic *Pbca* space group with 8 molecules per unit cell (Fig. 4). Crystal data is listed in Table 3.

The X-ray diffraction data for compound *E-3a* corroborates the presence of a tetra-coordinated boron atom, and the six-member ring containing the O–B–C–C–N–N fragment. The angles around the boron atom are: F–B–F 112°, F–B–O 109°, F–B–O 110°, F–B–N 109°, F–B–N 107°, O–B–N 107° being close to tetrahedral. The N → B bond length was 1.605(2) Å, in agreement with values previously reported for analogous compounds where these bond distances are between 1.602(3)Å and 1.646(3)Å [20a,25,26,27], and the nitrogen–nitrogen bond distance was 1.287(2) Å.

The six-membered ring shows a nearly planar conformation with the oxygen atom out of plane. The torsion angles are O–B–N–N 18.53°, C–N–N–B –3.08°, C–C–N–N –7.92°.

C–H···π interactions (3.342 Å) stacked the molecules of *E-3a* in an anti-parallel *head to head* manner, forming a columnar arrangement over the *a* crystallographic axis, complemented by C–H···F (2.669 Å) interactions between subsequent molecules. For this reason, the phenyl ring located at the side chain of one molecule interacts with the fluorine atom of a neighboring molecule (C–H···F 2.532 Å) connecting different columns (Fig. 5).

The columns are self-assembled by multiple non-covalent interactions in a one-dimensional zigzag structure that increases along the crystallographic *b* axis (Fig. 6).

### 3. Conclusion

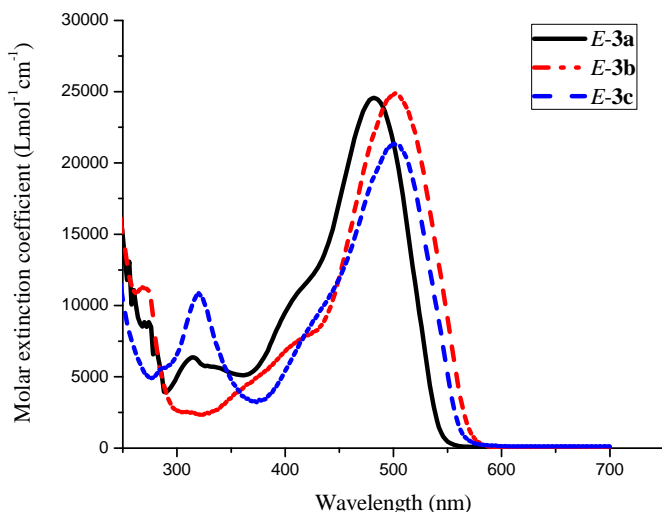
In a search effort aimed at finding potential NLO switches in azobenzene derivatives, the boronated compound *E-2* has been selected as the most promising target, for its large static hyperpolarizability ( $52.8 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ) and for its large switching contrast ( $\beta_{\text{on}}/\beta_{\text{off}} = 8.53$ ). The origin of the sizeable NLO response of *E-2* is found in the catecholate group, which acts as a strong donor in the low-lying electronic transitions of the molecule. Unexpectedly, *E-2* is highly sensitive to moisture, which hampers the isolation of the pure compounds and will prohibit its application in operating NLO devices. An alternative system *E-3*, in which the catecholate is replaced by two fluorides is proposed. Apart from its lower capabilities (reduced NLO response and switch contrast), it could attract an interest in relation to its better stability. Although the computed data reported here have to be ultimately confirmed by experimental measurements, to verify the real magnitude of the predicted effects, they should enlarge the range of potential application of boronated chromophores in nonlinear optics.

### 4. Experimental section

#### 4.1. Synthesis and characterization

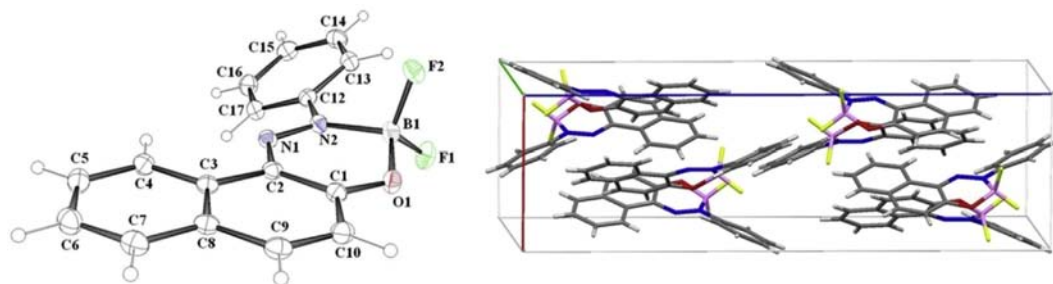
##### 4.1.1. 1-phenylazo-2-naphthalate difluoroborate (*E-3a*)

The title compound was prepared from (0.513 g, 2.1 mmol) of 1-phenylazo-2-naphthol in glacial acetic acid (25 mL) and boron trifluoride etherate (0.582 g, 0.51 mL, 4.1 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 16 h under nitrogen followed by addition of 30 mL of hexane, stirring 15 additional minutes. The



**Fig. 3.** UV/Vis of compounds *E-3a*, *E-3b* and *E-3c* in  $CHCl_3$ .





**Fig. 4.** ORTEP diagram of compound **E-3a**, thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level for all atoms other than hydrogen. Unit cell of compound **E-3a**, view along crystallographic *b* axis.

**Table 3**

Crystallographic data for compound **E-3a**.

Compound data	<b>E-3a</b>
<i>a</i> (Å)	7.5371 (1)
<i>b</i> (Å)	13.8896 (2)
<i>c</i> (Å)	25.6173 (4)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
Temperature (K)	173 (2)
Space group	<i>Pbca</i>
Crystal system	Orthorhombic
Volume (Å <sup>3</sup> )	2681.81 (7)
Moiety formula	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Molecular Weight	296.08
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.467
<i>Z</i>	8
$\mu_r$ (mm <sup>-1</sup> )	0.111
<i>h, k, l</i> max	9, 18, 13
<i>N</i> ref	3051
$\theta_{max}$	27.46
Correction method	Multiscan
<i>R</i> (reflections)	0.0404 (2395)
<i>wR</i> <sub>2</sub> (reflections)	0.1038 (3051)
<i>S</i>	1.029

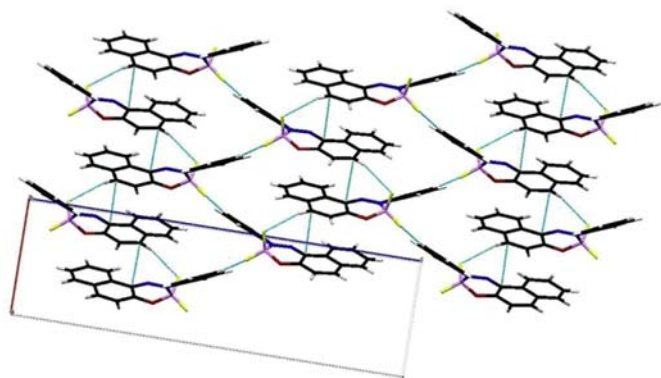
NMR:(100 MHz CDCl<sub>3</sub>) 152.9, 145.2, 144.1, 140.2, 132.0, 131.0, 130.5, 129.5, 129.2, 128.8, 127.5, 126.7, 123.1, 121.4, 119.7, 118.6. HRMS calcd. *m/z* C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O [M<sup>+</sup> + H]<sup>+</sup>: 297.1005 found: 297.1007. Elemental Anal. Calc. for C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O: C, 64.91; H, 3.74; N, 9.76 Found: C, 64.77, H: 3.45, N: 9.64. <sup>11</sup>B: (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -2.6 ppm (t, *J* = 16 Hz). <sup>19</sup>F NMR (282.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -131.9 (q, *J*<sub>B-F</sub> = 16.9 Hz).

#### 4.1.2. 1-((4-methoxyphenyl)azo)-2-naphthalate difluoroborate (**E-3b**)

The title compound was prepared from 1-((4-methoxyphenyl)azo)-2-naphthol (1.863 g, 6.7 mmol), in glacial acetic acid (60 mL) and 2 equivalents of boron trifluoride etherate (1.65 mL, 13.4 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 24 h under nitrogen and cooled. Then 40 mL of hexane was added. The crude dark red solid was filtered off and washed with hexane to give 1.606 g of the product, yield 73%, m. p. 182–184 °C. FTIR-ATR:  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>): (N=N) 1562, (C–O–B), 1268, (B–O)759. UV/Vis CHCl<sub>3</sub>:  $\lambda_{max}$  502 nm,  $\epsilon$  = 24898 (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-8), 8.11 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H, H-9), 8.08 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H-4), 7.80 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-5), 7.70 (dd, *J* = 7.8, 1H, H-7), 7.54 (dd *J* = 7.8, Hz, 1H, H-6), 7.23 (d, *J* = 9.0, 1H, H-3), 7.03 (d, *J* = 9.2, 2H, H-10), 3.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz CDCl<sub>3</sub>): 162.0, 151.6, 142.3, 138.9, 131.8, 130.6, 129.9, 129.0 128.8, 126.3 124.9, 124.8, 124.8, 121.3, 119.6, 114.7, 55.8. HRMS calcd. *m/z* C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[M<sup>+</sup> + H]<sup>+</sup>: 327.1111 found: 327.1110. Elemental Anal. Calc. for C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 62.61; H, 4.02; N, 8.59. Found: C, 61.80, H, 3.60, N, 8.57. <sup>11</sup>B: (128 MHz, Toluene = 5.47 (t, *J* = 15.7 Hz)) <sup>19</sup>F NMR (282.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -132.8 (q, *J*<sub>B-F</sub> = 16.9 Hz).

#### 4.1.3. 1-((4-nitrophenyl)azo)-2-naphthalate of difluoroborate (**E-3c**)

The title compound was prepared from 1-((4-nitrophenyl)azo)-2-naphthol (0.100 g, 3.409 × 10<sup>-4</sup> mol), in glacial acetic acid and 2 equivalents of boron trifluoride etherate (0.0841 mL, 0.6819 mol). The mixture was heated under reflux for 48 h under nitrogen. The product (0.090 g) was obtained as a dark red solid, yield 80%. m. p. 282–284 °C. FTIR-ATR:  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>): (N=N) 1558, (C–O–B), 1278, (B–O)761. UV/Vis CHCl<sub>3</sub> 500 nm,  $\epsilon$  = 21343 (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.63 (t, *J* = 9.0 Hz, 1H, H-8), 8.41 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H, H-10), 8.28 (d, *J* = 9.3, 2H-9, H-4), 7.87 (d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 7.81 (*J* = 7.8, 7.6 Hz, 1H, H-7), 7.65 (*J* = 7.5, 7.5 Hz, 1H, H-6), 7.29 (d, *J* = 9.3, 1H, H-3). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz): 147.2, 147.0, 131.9, 131.8, 131.4, 129.7, 128.9, 127.5, 124.9, 123.5, 123.5, 121.6, 119.8, 119.8, 119.87. HRMS calcd. *m/z* C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M<sup>+</sup> + H]<sup>+</sup>: 342.0856 found: 342.0856 <sup>11</sup>B NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -2.55 ppm (t, *J* = 16 Hz). <sup>19</sup>F NMR (282.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -129.4 (q, *J*<sub>B-F</sub> = 16.9 Hz).



**Fig. 5.** Crystal packing of compound **E-3a**, columnar arrangement joined by different C–H... $\pi$  and C–H...F interactions, view along the crystallographic *b* axis.

crude dark red solid was filtered off and washed with hexane to give 0.562 g of the product, yield 92%, m.p.169–171 °C. Red needles from glacial acetic acid. Lit 175–176 °C, 177–178 °C [23,24]. FTIR-ATR:  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>): (N=N) 1563, 1275 (C–O–B), 1372, 1301, (B–O) 757. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):482 nm,  $\epsilon$  = 24563 (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.60 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-8), 8.13 (d, *J* = 6.0, 1H, H-4), 8.09 (m, 2H, 2H-9), 7.79 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-5), 7.70 (m, 1H, H-11), 7.54 (m, 4H, 1H-10, 1H-7, 1H-6), 7.22 (d, *J* = 6.0, 1H, H-3). <sup>13</sup>C

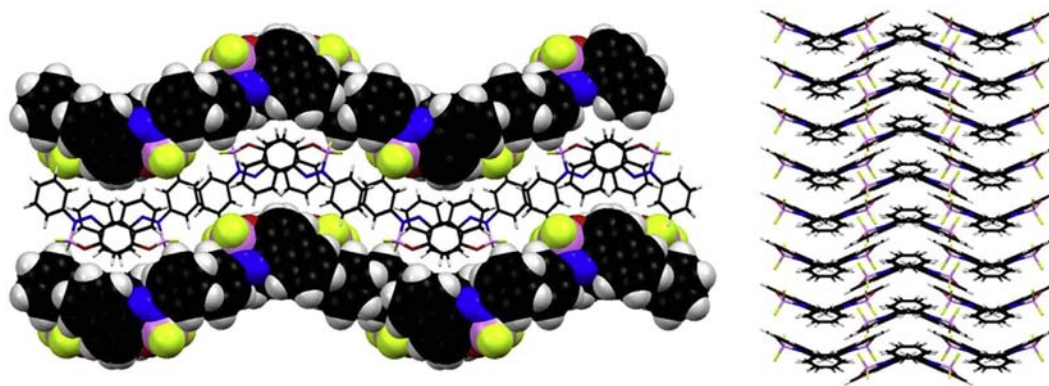


Fig. 6. (Left) Supramolecular self-assembly of compound E-3a, (right) view along the crystallographic *c* axis.

#### 4.2. X-ray studies

Data collection was performed at 293 K on a Kappa CCD diffractometer with Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å radiation. The molecular structure was solved by direct methods using SIR2004 and refined with SHELXL-97 [28], using full matrix least squares. All non hydrogen atoms were refined anisotropically, the H atoms were refined using a riding model. Crystallographic data have been deposited at the Cambridge Crystallographic Center No. CCDC 1405014 Copies of the data can be obtained free of charge from <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

#### 4.3. Computational studies

The gas phase geometries were fully optimized within the framework of the density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G\*\* level [29], included in the Gaussian09 package [30]. Vibrational analysis was performed at the same level in order to establish the presence of a minimum on the potential energy surface. B3LYP has been selected because it could reproduce the properties (molecular structure and electronic spectra) of boronated species with 2-(naphthylazo)phenyl fragments previously reported with a good agreement [31]. The molecular hyperpolarizabilities ( $\beta$ ) were computed, with the default value of Field strength of 0.001 atomic units, but we have carefully checked that, in this range of strength,  $\beta$  is independent of the field. In this computational approach,  $\beta$  is obtained as the numerical partial derivative of the energy ( $W$ ) with respect to the electric field ( $E$ ), evaluated at zero field ( $\beta \equiv \beta_0$ ) according to the following equation:

$$\beta_{ijk} = - \left( \frac{\partial^3 W}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k} \right)_{E=0}$$

An expression which is only valid for the static field limit. Following this approach,  $\beta$  is the magnitude of the vectorial hyperpolarizability ( $\beta = \sqrt{(\beta_x)^2 + (\beta_y)^2 + (\beta_z)^2}$ ) with  $\beta_i = \beta_{ixx} + \beta_{iyy} + \beta_{izz}$ , after assumption of the Kleinman symmetry conditions [32].

#### Acknowledgements

The authors thank the support of the ECOS-Nord program (ECOS action #M11P01), CNRS and CONACyT. Cristina C. Jiménez thanks CONACyT for a Ph.D. Fellowship (167206). The present work has been carried out within the framework of the French-Mexican International Laboratory (LIA) LCMCMC.

#### References

- [1] B.L. Feringa (Ed.), *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim Germany, 2001.
- [2] R. Dagani, *Chem. Eng. News* (1996) 22–27. March 4th.
- [3] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to NLO Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1991.
- [4] B.J. Coe, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 2464–2471.
- [5] D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 690–703.
- [6] J.L. Oudar, D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2664–2668.
- [7] (a) B.J. Coe, *Acc. Chem. Res.* 39 (2006) 383–393; (b) B.J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 366–369.
- [8] M. Giraud, A. Léaustic, R. Guillot, P. Yu, P.G. Lacroix, K. Nakatani, R. Pansu, F. Maurel, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 4414–4425.
- [9] S.L. Gilat, S.H. Kawai, J.M. Lehn, *Chem. Eur. J.* 1 (1995) 275–284.
- [10] F. Castet, V. Rodriguez, J.L. Pozzo, L. Ducasse, A. Plaquet, B. Champagne, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2656–2665.
- [11] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J.A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, *Chem. Mater.* 5 (1993) 229–236.
- [12] (a) H.M. Dharmika Bandara, S.C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1809–1825; (b) J. Garcia-Amorós, D. Velasco, *Beilstein J. Org. Chem.* 8 (2012) 1003–1017; (c) K.G. Yager, C.J. Barrett, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 182 (2006) 250–261.
- [13] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G.G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 015501–015504.
- [14] T. Hugel, N.B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H.E. Gaub, *Science* 296 (2002) 1103–1106.
- [15] V. Torres-Zúñiga, O.G. Morales-Saavedra, E. Rivera, R. Castañeda-Guzmán, J.G. Bañuelos, R. Ortega-Martínez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 56 (2010) 7–18.
- [16] J.A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1817–1845.
- [17] Y. Yang, R.P. Hugues, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 13190–13193.
- [18] Y.L. Rao, H. Amarne, S. Wang, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 759–770.
- [19] (a) J. Yoshino, N. Kano, T. Kawashima, *Tetrahedron* 64 (2008) 7774–7781; (b) N. Kano, J. Yoshino, T. Kawashima, *Org. Lett.* 7 (2005) 3909–3911.
- [20] (a) M. Rodríguez, J.L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, J.F. Lamère, P.G. Lacroix, N. Farfán, M.E. Ochoa, R. Santillan, M.-A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, K. Nakatani, *New J. Chem.* 33 (2009) 1693–2170; (b) B.M. Muñoz, R. Santillan, M. Rodríguez, J.M. Méndez, M. Romero, N. Farfán, P.G. Lacroix, K. Nakatani, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 1321–1334; (c) J.F. Lamère, P.G. Lacroix, N. Farfán, J.M. Rivera, R. Santillan, K. Nakatani, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2913–2920; (d) H. Reyes, J.M. Rivera, N. Farfán, R. Santillan, P.G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 3737–3745; (e) H. Reyes, B.M. Muñoz, N. Farfán, R. Santillan, S. Rojas-Lima, P.G. Lacroix, K. Nakatani, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2898–2903.
- [21] G.S. Hartley, *Nature* 140 (1937), 281–281.
- [22] S. Kinchia, B.S. Joshi, P. Saraswat, A. Sharma, J. Joshi, *Rasayan J. Chem.* 5 (2012) 460–462.
- [23] G.C. Barrett, M.M. El-abelah, M.K. Hargreaves, *J. Chem. Soc. C* (1970) 1986–1989.
- [24] F. Umland, E. Hohaus, K. Brodte, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2427–2437.
- [25] M. Rodríguez, R. Castro-Beltrán, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, N. Farfán, O. Domínguez, J. Rodríguez, R. Santillan, M.-A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, J. Peon, *Synth. Met.* 159 (2009) 1281–1287.
- [26] A. Hayek, F. Bolze, C. Bourgogne, P.L. Baldeck, P. Didier, Y. Arntz, Y. Mély, J.-F. Nicoud, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 9112–9119.
- [27] M. Rodríguez, J.L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, O. Domínguez, M.E. Ochoa, R. Santillan, N. Farfán, M.-A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, *Polyhedron* 43

- (2012) 194–200.
- [28] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1996.
- [29] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652;  
(b) P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623–11627;  
(c) K. Kim, K.D. Jordan, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10089–10094.
- [30] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [31] K.E. Bessler, E.B. Dourado, M. de S. Carvalho, S.S. Lemos, J. Ellena, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 1935–1940.
- [32] D.A. Kleinman, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1977–1979.