



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis de hidroximetilidenindanonas con sustituyentes
que presentan propiedades fluorescentes hacia la
formación de compuestos de boro (BDK'S)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

Rosales Martínez Carlos Alberto



Ciudad Universitaria, CDMX 2024.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi Alma Máter y por todos los medios brindados.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN213523, por el apoyo otorgado.

Al Dr. Cecilio Álvarez y Toledano, por el tiempo brindado, la paciencia, los conocimientos, experiencias compartidas y su grata amistad.

Al Dr. Ricardo Ballinas Indili, por su apoyo, paciencia y dedicación para que este proyecto se llevara a cabo.

Al M. en C. Saulo César Rosales Amezcua, por su ayuda en la obtención de espectros de RMN presentados en esta tesis

A la Dra. Adriana Romo Pérez, por su ayuda en la obtención de los espectros de IR presentados en esta tesis.

A la Dra. María del Carmen García González, por su apoyo en la realización de espectrometría de masas de baja y alta resolución.

A la Mtra. Paola Molina Sevilla, por su apoyo en la realización de espectrometría de TGA y DSC.

A la Dra. Paola Roncaliolo Barrera, por su apoyo en la realización de los análisis electroquímicos presentados en esta tesis.

Al H. Jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y los comentarios hechos con el fin de mejorarlo.

H. JURADO

Presidente: Álvarez y Toledano Cecilio

Vocal: Méndez Stivalet José Manuel

Secretario: Ávila Zarraga José Gustavo

1° Suplente: Polindara García Luis Ángel

2° Suplente: Vázquez Alvarado María Magdalena

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Química Inorgánica 4 del
Instituto de Química de la UNAM.

Asesor del tema:
Dr. Álvarez y Toledano Cecilio

Supervisor técnico:
Dr. Ballinas Indili Ricardo

Sustentante:
Rosales Martínez Carlos Alberto

LISTA DE ABREVIATURAS	I
RESUMEN	III
NUEVOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	IV
Introducción	1
1. Antecedentes	1
1.1 Indanonas	1
1.1.1 Generalidades	1
1.1.2 Síntesis de Indanonas.....	1
1.1.3 Reactividad de Indanonas	4
1.1.4 Hidroximetilidenindanonas	6
1.1.5 Síntesis de hidroximetilidenindanonas	7
1.1.6 Reactividad de hidroximetilidenindanonas.....	8
1.2 Compuestos de coordinación de Boro	8
1.2.1 Generalidades	8
1.2.2 Aplicaciones y características.....	9
1.2.3 Síntesis de compuestos de coordinación con boro.....	10
1.2.4 Síntesis de complejos de boro (BF ₂ BDK) en el grupo de trabajo.	11
1.2.5 Aplicaciones de los complejos de boro (BF ₂ BDK).....	13
1.3 Química verde.....	14
1.3.1 Principio número 6 de la Química Verde (Uso eficiente de energía).....	14
1.4 Ultrasonido	15
1.4.1 Sonoquímica	16
2. Hipótesis	19
3. Objetivos.....	19
4. Resultados y discusión	20
4.1 Síntesis de acetofenonas	20
4.2 Síntesis y caracterización de hidroximetilidenindanonas	21
4.2.1 Síntesis de hidroximetilidenindanonas por sonoquímica	21
4.2.2 Caracterización de la hidroximetilidenindanona 1b	22
4.2.6 Propuesta de mecanismo de reacción	28
4.3 Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de boro de las nuevas β-hidroximetilidenindanonas funcionalizadas con trifenilamina.....	29
4.3.1 Síntesis de compuestos de coordinación de boro	29
4.3.2 Caracterización del complejo coordinado de boro 2b.	30
4.3.5 Absorción UV-Vis y fotoluminiscencia	36
4.3.6 Voltamperometría cíclica.....	41
4.3.7 Análisis de estabilidad térmica del complejo de boro 2b	43
5. CONCLUSIONES	46
6. APARTADO EXPERIMENTAL.....	47

7. RESUMEN ESPECTROSCÓPICO	50
8. REFERENCIAS	52

Lista de abreviaturas

CDCl₃: Cloroformo deuterado

Δ: Símbolo de calentamiento

Ar: Arilo

Å: Angstrom

cm: Centímetros

°C: Grados Celsius

Carom: Carbonos aromáticos

δ⁺: Carga parcial positiva

δ⁻: Carga parcial negativa

d: Señal doble

DCM: Diclorometano

δ: Desplazamiento químico

E: Electrófilo

EM: Espectrometría de masas

Et: Etilo

Eq: Equivalente químico

FAB⁺: Bombardeo Atómico Rápido

W: Watt

h: Horas

H_{arom}: Protones aromáticos

IR: Espectroscopía de infrarrojo

m: Señal múltiple

M: Multiplicidad

MH⁺: Especie protonada

Me: Metilo

mmol: Milimolar

m/z: Relación de masa/carga

Hz: Hercio

min: Minuto

mm: Milímetro

mL: Mililitro

M⁺: Ión molecular

p.f.: Punto de fusión

PM: Peso molecular

Ph: Fenilo

ppm: Partes por millón

R: Grupo alquilo

RMN H⁻¹: Resonancia magnética nuclear de protón

RMN C⁻¹³: Resonancia magnética nuclear de carbono

s: Señal Sencilla

atm: Atmosfera

Nuc: Nucleófilo

T: Temperatura

t: Tiempo

DART: Análisis Directo en Tiempo Real.

α: Posición sobre una molécula con respecto a un átomo

UV: Ultravioleta

HOMO: Orbital molecular ocupado más alto

LUMO: Orbital molecular desocupado más bajo

THF: Tetrahidrofurano

uma: Unidad de masa atómica

ϵ : Coeficiente de extinción molar

MetOH: Metanol

β : Posición sobre una molécula con respecto a un átomo

BDK: β -dicetonato

BF₂BDK: Compuesto de coordinación de boro con ligantes β -dicetonatos

γ : Posición sobre una molécula con respecto a un átomo

HCl: Ácido Clorhídrico

UV-vis: Espectroscopía ultravioleta visible.

v: Vibración

$\lambda_{\text{máx}}$: Longitud de onda máxima

Resumen

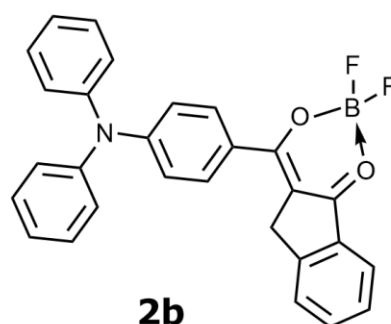
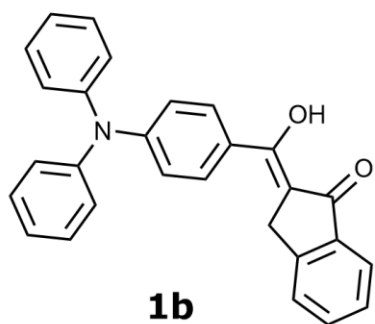
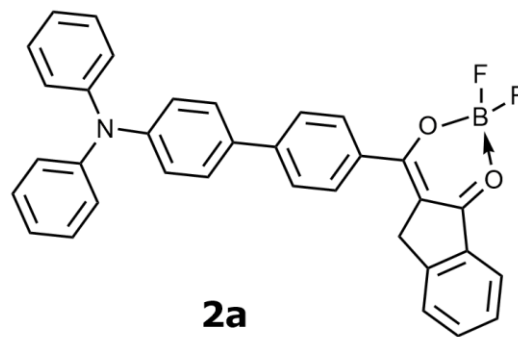
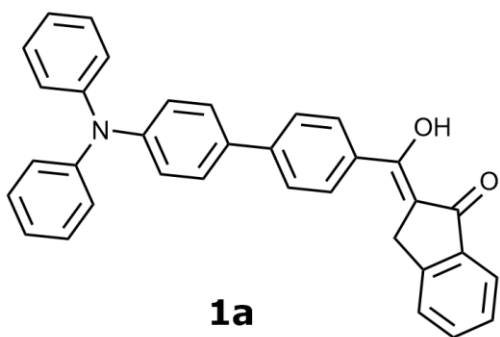
Los derivados de 1-indanona han demostrado tener una amplia gama de aplicaciones en distintas áreas de interés. De manera particular las hidroximetilidenindanonas, preparadas por primera vez por nuestro grupo de trabajo, se han empleado como ligantes en la síntesis de compuestos de coordinación de diversos metales. Es por lo anterior, que este trabajo tiene como objetivo principal preparar complejos de boro de nuevas hidroximetilidenindanonas, para su posible aplicación en el área de química de materiales.

En la primera parte de este proyecto, se presenta una breve revisión bibliográfica, en la cual se abordan la síntesis y reactividad de las hidroximetilidenindanonas, así como de los complejos BF_2BDK .

Posteriormente, se describe la síntesis y caracterización espectroscópica de dos nuevos derivados de indanonas, así como sus correspondientes complejos de boro (BF_2BDK).

Finalmente, se revisan las propiedades que presentan dichos complejos para su posible aplicación en el área de química de materiales.

Nuevos Compuestos sintetizados



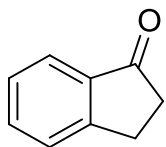
Introducción

1. Antecedentes

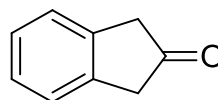
1.1 Indanonas

1.1.1 Generalidades

Las indanonas son cetonas bicíclicas, estructuralmente formadas por un anillo de benceno unido a un ciclopentano, dentro del cual se encuentra el grupo funcional carbonilo, por lo que existen dos isómeros estructurales, las 1- y 2- indanonas (**Figura 1**).¹



1-indanona



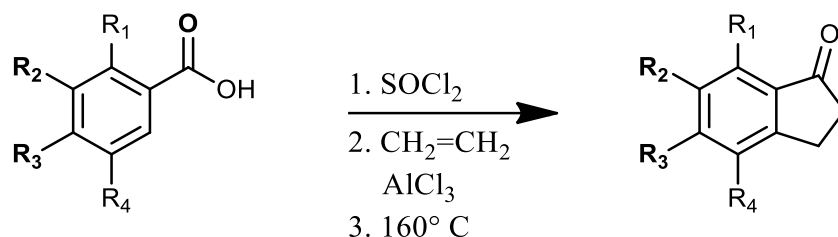
2-indanona

Figura 1. Isómeros estructurales de la indanona.

1.1.2 Síntesis de Indanonas

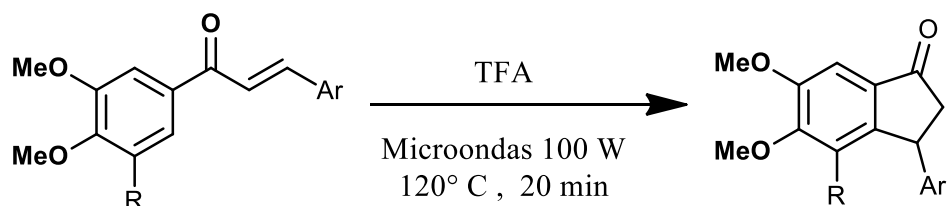
Desde la década de 1920² se tiene registro de primeras publicaciones referentes a la síntesis de 1-indanonas. Desde entonces han sido ampliamente investigadas debido a las diversas propiedades que presentan.

Un ejemplo de síntesis de 1-indanonas es la reacción de alquilación intramolecular de Friedel-Crafts entre derivados de cloruros de benzoilo, en presencia de cloruro de aluminio y etileno a altas temperaturas. (**Esquema 1**).³



Esquema 1. Síntesis de 1-indanonas a partir de ácidos benzoicos.

Por otro lado, Lawrence y colaboradores llevan a cabo la síntesis de 1-indanonas, mediante la ciclación de Nazarov de chalconas en presencia de ácido trifluoroacético empleando microondas (**Ruta 1**). También proponen una segunda ruta de síntesis, a tubo sellado y calentamiento; sin embargo, los tiempos de reacción para esta ruta son mayores a los 40 minutos y rendimientos menos favorecedores (**Ruta 2**). (**Esquema 2**).⁴



R = MeO, H

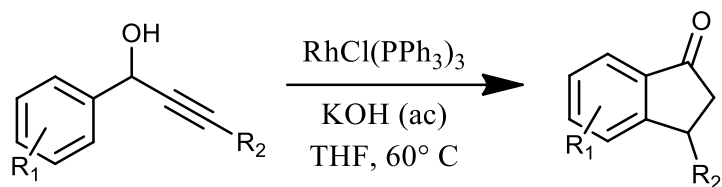
Ar = 4-Metoxifenilo, 2,6-Diclorofenilo, 2,4-Diclorofenilo

Rendimiento Ruta 1= 76 %

Rendimiento Ruta 2= 43 %

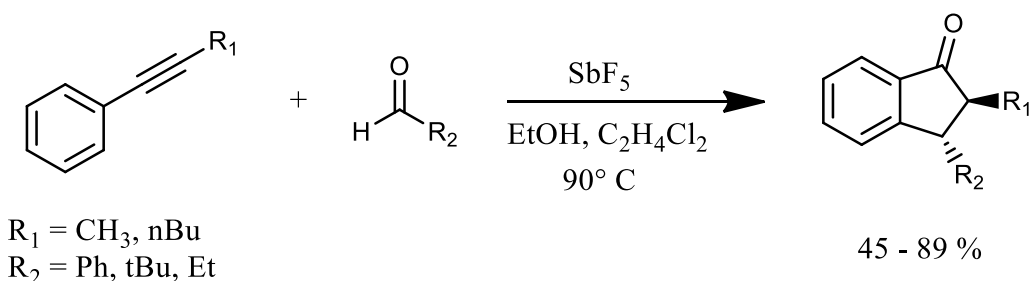
Esquema 2. Síntesis de 1-indanonas mediante la reacción de ciclación de Nazarov.

Asimismo, el equipo de investigación de Shintami ha realizado una síntesis utilizando alcoholes propargílicos y el catalizador de Wilkinson para la obtención de 1-indanonas (**Esquema 3**).⁵



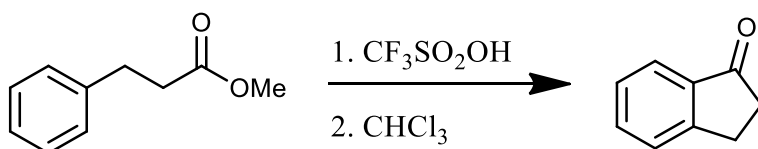
Esquema 3. Síntesis de 1-indanonas catalizado por el reactivo de Wilkinson.

Baur e investigadores reportan la reacción entre fenilalquinos y aldehídos para la obtención de 1-indanonas *trans*-2,3-disustituidas, utilizando pentafluoruro de antimonio como catalizador. Bajo estas condiciones no se obtiene el isómero *cis* y el rendimiento varía según el sustituyente del aldehído (**Esquema 4**).⁶



Esquema 4. Síntesis de *trans*-1-indanonas 2,3-disustituidas.

Igualmente, para la síntesis de 1-indanonas, se tienen informes de acilaciones tipo Friedel-Crafts de ésteres, empleando cloroformo como disolvente y ácido trifluorometansulfónico como catalizador. El resultado es la 1-indanona correspondiente (**Esquema 5**).⁷



Esquema 5. Síntesis de 1-indanona a partir de un éster.

1.1.3 Reactividad de Indanonas

La reactividad química exhibida por las 1-indanonas es la característica de las cetonas. El grupo carbonilo que forma parte de su estructura facilita tanto un ataque nucleofílico, o bien, una reacción ácido-base del protón α al carbonilo. Esto último conduce a la formación de un carbanión que reacciona como nucleófilo. (**Figura 2**).⁸

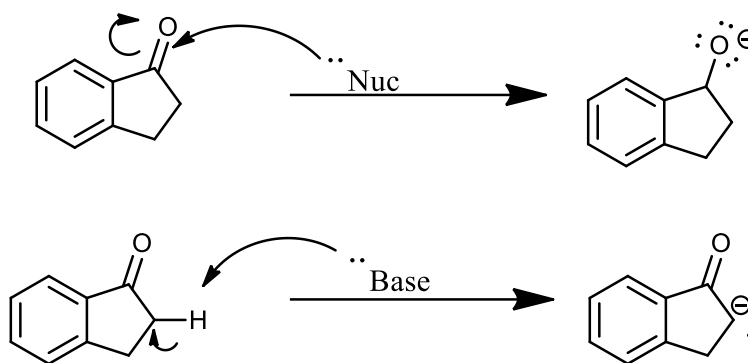
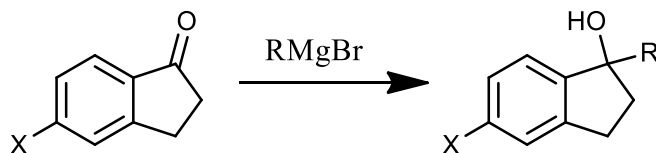


Figura 2. Reactividad de las 1-indanonas.

Se tiene registros donde se hacen reaccionar 1-indanonas sustituidas con reactivos de Grignard, de este modo se reduce la indanona para formar su alcohol correspondiente y añadir el fragmento orgánico (R) a la estructura (**Esquema 6**).⁹

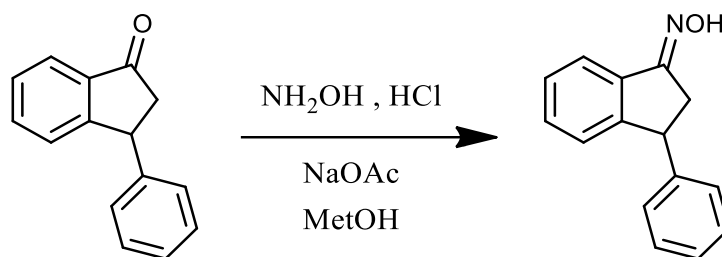


X = H, Br

R = Tolueno, 1-bromo-4-metilbenceno, 2-metilnaftaleno

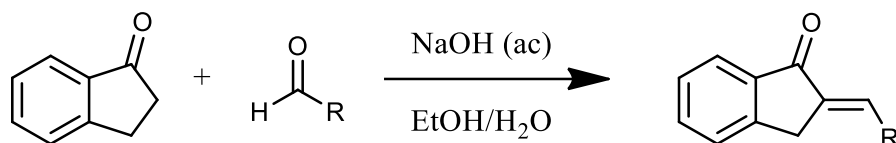
Esquema 6. Formación de alcoholes a partir de 1-indanonas.

Asimismo, se obtienen oximas al hacer reaccionar 1-indanonas con clorhidrato de hidroxilamina y acetato de sodio. **(Esquema 7)**.¹⁰



Esquema 7. Síntesis de oximas a partir de 1-indanonas.

Por otro lado, se pueden sintetizar 2-bencilidenindanonas condensando 1-indanonas con diferentes benzaldehídos, en presencia de hidróxido de sodio **(Esquema 8)**.¹¹

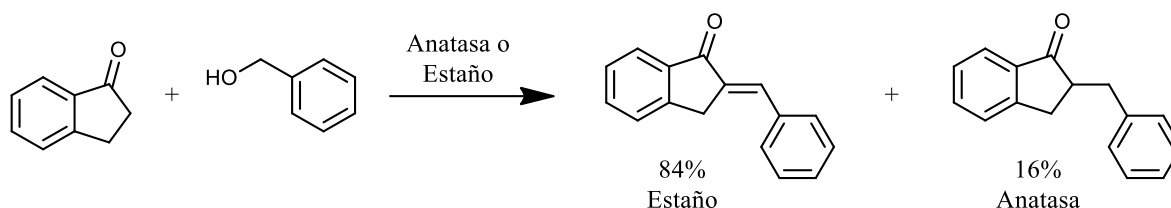


Esquema 8. Formación de 2-bencilidenindanonas a partir de la condensación de 1-indanonas con aldehídos.

El grupo de colaboradores de Li reportó la síntesis de 2-bencilindanonas y 2-bencilidenindanonas, mediante la alquilación de acetofenonas con alcoholes primarios.

La reacción se lleva a cabo bajo luz visible y la presencia de estaño, o anatasa, como catalizador. Dependiendo del catalizador usado es la proporción de producto que se obtendrá así la formación de la

bencilidenindanona es favorecida por el uso de estaño y la bencilindanona por la anatasa (**Esquema 9**).¹²



Esquema 9. Condensación de indanonas con benzaldehído, catalizada por Estaño o Anatasa.

1.1.4 Hidroximetilidenindanonas

Las hidroximetilidenindanonas son derivados de la 1-indanona que están formadas por un anillo aromático y un grupo hidroxilo en posición β . Pueden presentar tres formas tautoméricas, de las cuales predomina el doble enlace exocíclico, debido a la deslocalización de los pares electrónicos por un equilibrio ceto-enol. Una de estas formas resonantes es lo que se conoce como un 1,3-dicetonato. (**figura 4.**)¹³

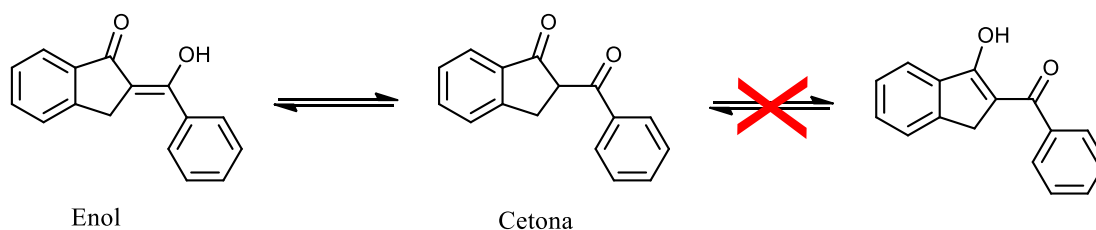


Figura 4. Estructuras resonantes de las hidroximetilidenindanonas.

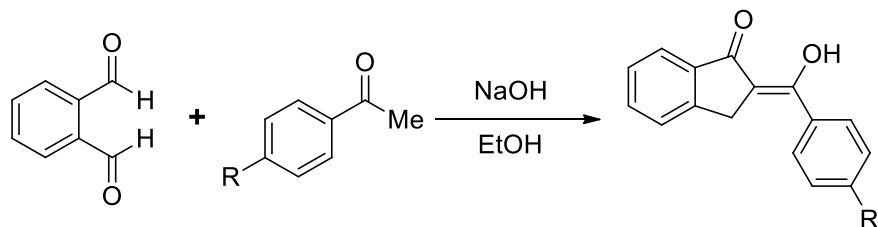
1.1.5 Síntesis de hidroximetilidenindanonas

Las β -hidroximetilidenindanonas son conocidas en la literatura y existen amplios reportes para su preparación dadas sus importantes propiedades biológicas.¹⁴ Estas se sintetizan de manera general a partir de la reacción en medio básico entre 1-indanonas, formiato de etilo y sus derivados, por lo cual siempre tienen como sustituyentes en posición β un átomo de hidrógeno, al realizarse la síntesis a bajas temperaturas se obtiene el isómero Z (**Esquema 10**).¹⁵



Esquema 10. Reacción para formar β -hidroximetilidenindanonas sin sustituyente.

Nuestro grupo de investigación informó un nuevo método para la síntesis de β -hidroximetilidenindanonas, mediante la reacción de *o*-ftalaldehído con acetofenonas en medio básico. (**Esquema 11**)¹⁶



Esquema 11. Síntesis de hidroximetilidenindanonas a partir de condensación entre *o*-ftalaldehído y una acetofenona.

1.1.6 Reactividad de hidroximetilidenindanonas

Se ha demostrado que las hidroximetilidenindanonas pueden ser empleados como ligantes de diversos centros metálicos. Así forman compuestos de coordinación de Hierro (III), con propiedades fotovoltaicas o luminiscentes¹⁷; de igual forma se pueden coordinar entre otros metales de transición, a un núcleo de Vanadio (V) generando compuestos con propiedades semiconductoras.¹⁸

1.2 Compuestos de coordinación de Boro

1.2.1 Generalidades

El boro es un elemento químico, de símbolo **B** y número atómico 5, perteneciente al decimotercer grupo de la tabla periódica y tiene un electrón menos que el átomo de carbono.

Dentro de la química orgánica es frecuente encontrar el uso de heteroátomos o complejos organometálicos en el diseño de materiales. Gracias a esto se obtienen diversos efectos dependientes de los elementos involucrados que permiten en sistemas conjugados una variedad de características que no serían posibles con compuestos, exclusivamente, a base de C, H, N y O.¹⁹

Existen muchas clases de compuestos orgánicos que contienen boro coordinado en su estructura que poseen propiedades ópticas particulares, por ejemplo: son empleados como detectores de iones, también aprovechando la baja energía de sus orbitales LUMO, son de gran importancia en el diseño de dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED).²⁰⁻²¹

1.2.2 Aplicaciones y características

Los compuestos de coordinación de organoboro tienen gran variedad de aplicaciones dentro de la creación de nuevos materiales, ya sea como colorantes o polímeros. La mayoría de estos compuestos manifiestan absorción y emisión de luz, alta estabilidad y buena afinidad electrónica.²²

Algunos compuestos de boro coordinados a dicetonatos presentan a temperatura ambiente una prominente fluorescencia, fosforescencia y fluorescencia mecanocrómica reversible en estado sólido y líquido.²³

Asimismo, los cetoiminatos de boro presentan emisión inducida por agregación, la cual es una propiedad fundamental en la obtención de materiales sólidos emisores de luz de alta eficiencia.²⁴

Los BODIPY son compuestos de borodipirrometano, que presentan propiedades tales como: estabilidad térmica, fotoquímica, alto rendimiento cuántico de fluorescencia ²⁵, absorción intensa y muchas otras características ópticas.²⁶

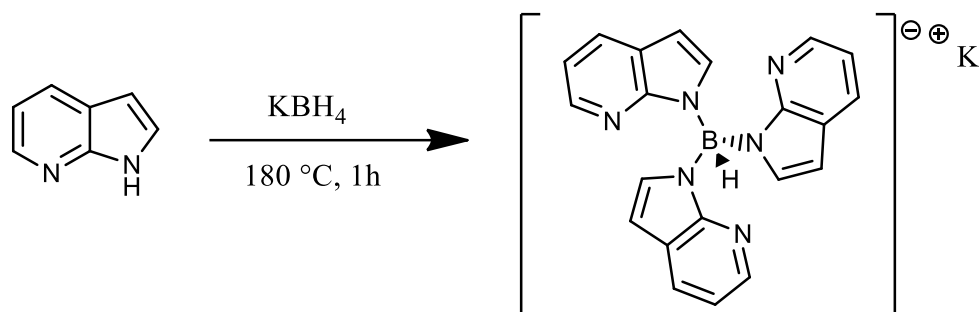
Debido a sus múltiples propiedades, son de gran interés en la fabricación de OLED's ²⁷, celdas solares ²⁸, en biomedicina ²⁹ y en síntesis química se usan para fotocatalisis ³⁰.

Desde su descubrimiento en 1968 las modificaciones estructurales en estos compuestos han dado como resultado un sinnúmero de derivados con aplicaciones relevantes ³¹. Dejando claro que la investigación de compuestos de coordinación de boro es de gran relevancia actualmente en el área de los materiales.

1.2.3 Síntesis de compuestos de coordinación con boro

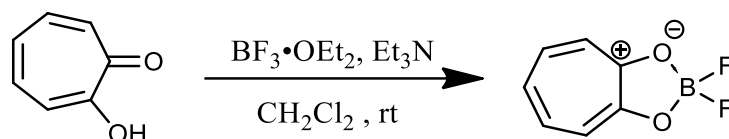
El primer compuesto de coordinación de un metal de transición se obtuvo en el siglo XVI. En cambio, los primeros compuestos de coordinación empleando boro para la formación de los BODIPY's, se sintetizaron recientemente en 1968.

Un ejemplo de síntesis de complejos de boro es el propuesto por Wang y colaboradores, al hacer reaccionar borohidruato de potasio y un exceso de 1H-pirrolo[2,3-β]piridina para obtener un derivado con importantes propiedades luminiscentes (**Esquema 12**).³²



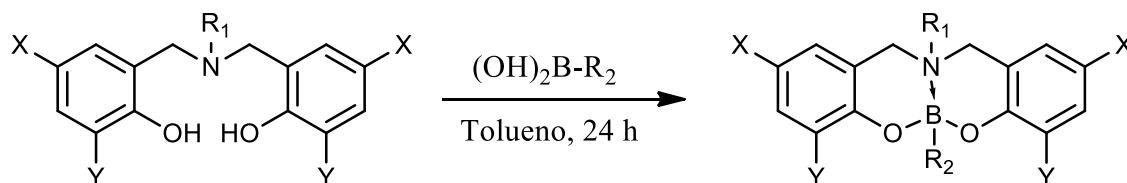
Esquema 12. Síntesis de complejos de borohidruro de 1H-pirrolo[2,3-b]piridina.

Un método de síntesis de compuestos de coordinación con boro emplea eterato de trifluoroboro, trietilamina, diclorometano y por ejemplo tropolona, conduce a la formación de los zwitteriones correspondientes (**Esquema 13**).³³



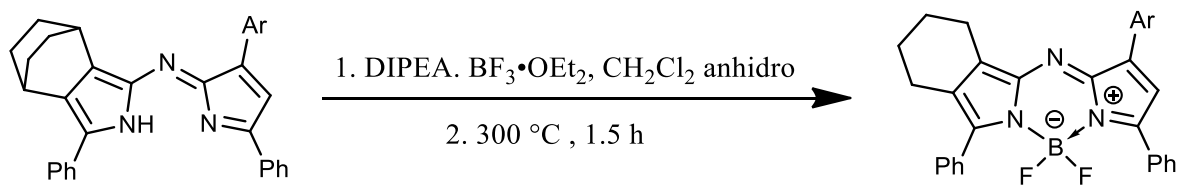
Esquema 13. Síntesis de complejos de difluoroboro-tropolona.

Por otro lado, la reacción entre un ácido borónico y ligandos amino-bis(fenolato) en reflujo de tolueno por 24 horas da lugar a complejos de boro con propiedades ópticas interesantes y aplicaciones en el área biológica (**Esquema 14**).³⁴



Esquema 14. Síntesis de complejos de amino-bis(fenolato) de boro.

Como se mencionó anteriormente entre los compuestos de coordinación de boro más importantes se encuentran los BODIPY's. Un método clásico para sintetizarlos es hacer reaccionar nitroso pyrroles bicíclicos con éterato de trifluoroboro, DIPEA y diclorometano (**Esquema 15**).³⁵



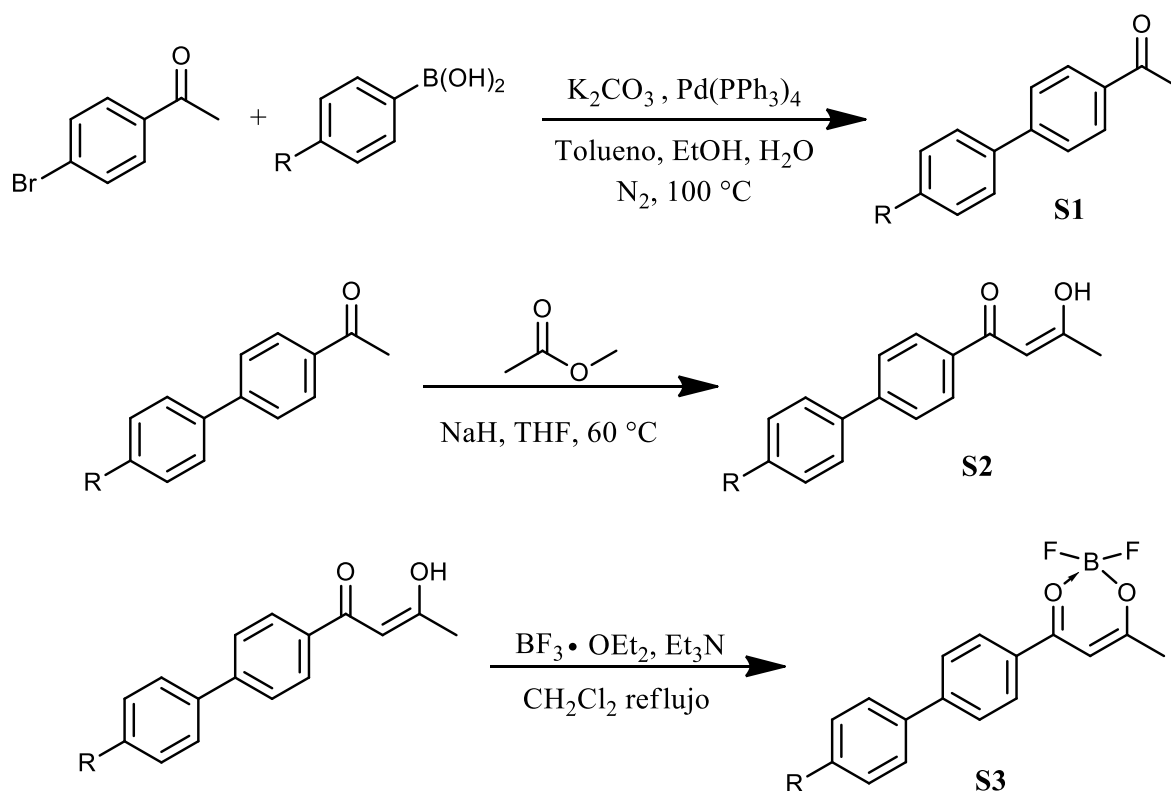
Esquema 15. Síntesis de benzoBODIPY's.

1.2.4 Síntesis de complejos de boro (BF₂BDK) en el grupo de trabajo.

Los ligandos β-dicetonatos están formados por dos grupos carbonilo que se encuentran unidos a un metileno, por lo cual sus protones son fuertemente ácidos, por lo que pueden ser abstraídos fácilmente con una base débil.³⁶ La carga negativa que se forma por la desprotonación se

deslocaliza entre ambos grupos carbonilo, lo que exhibe tautomerismo ceto-enol en estas dicetonas.³⁷

Una ruta de síntesis para la obtención del complejo de boro **S3** unido a un β-dicetonato: inicia a partir de la reacción catalizada por Pd(PPh₃)₄, entre un ácido borónico y una haloacetofenona para formar la acetofenona **S1**. Posteriormente se realiza la reacción de Suzuki entre **S1**, acetato de metilo e hidruro de sodio para obtener el β -dicetonato **S2**, que finalmente al reaccionar con eterato de trifluoroboro y trietilamina conduce a la formación del complejo coordinado **S3 (Esquema 16)**.



Esquema 16. Síntesis de compuestos de coordinación de boro con ligantes β-dicetonatos.

1.2.5 Aplicaciones de los complejos de boro (BF₂BDK)

Los compuestos de coordinación de boro con ligantes BDK's tienen propiedades luminiscentes de absorción-emisión y presentan intensa fluorescencia en disolución y en estado sólido ³⁸⁻⁴².

La fluorescencia en estado sólido depende mucho de la estructura molecular del compuesto, al igual que de sus interacciones intermoleculares ⁴³⁻⁴⁵. Estos compuestos presentan propiedades mecanocrómicas reversibles cuando son sometidos a algún tipo de esfuerzo mecánico como la molienda o compresión. Este cambio en la fluorescencia en intensidad y/o color, es apreciable a simple vista y tiene gran aplicación en la creación de sensores de presión en estructuras poliméricas o matrices similares.⁴⁶⁻⁴⁹

Una de las principales aplicaciones que tienen estos compuestos es en la fabricación de materiales de fluorescencia retardada y activación térmica (TADF), los cuáles son materiales luminiscentes de tercera generación en la fabricación de OLED's de mayor eficiencia.⁵⁰

Debido a la fuerte afinidad electrónica del boro tri-coordinado, los sistemas de conjugación muestran fuertes afinidades hacia las bases de Lewis. Basado en este hecho, se han construido sensores para la detección de aniones.⁵¹

Los β -dicetonatos de boro pueden funcionar como mesogénicos para formar cristales líquidos con propiedades de emisión. Por lo tanto, se puede esperar que estos actúen, no solo como bloques de construcción de nanomateriales, sino también como luminógenos en nanoestructuras.⁵²⁻⁵⁴

1.3 Química verde

El concepto de química verde se propuso en 1991 cuando la Agencia de Protección Ambiental (EPA) lanzó el programa “Química Verde” para promover la investigación, el desarrollo y la implementación de tecnologías químicas innovadoras que pudieran prevenir la contaminación, de manera científica y rentable.⁵⁵

En 1998, Anastas y Warner propusieron los 12 principios de la química verde con el objetivo de diseñar productos y procesos que reduzcan, o eliminen, el uso o la generación de sustancias peligrosas.⁵⁵

Estos principios son:

1. Prevención de residuos.
2. Economía atómica.
3. Síntesis de sustancias químicas menos peligrosas.
4. Diseño de productos químicos más seguros.
5. Uso de disolventes y auxiliares más seguros.
6. Uso eficiente de la energía.
7. Uso de materias primas renovables.
8. Reducir derivatización innecesaria.
9. Emplear reactivos catalíticos.
10. Diseño para la degradación.
11. Análisis en tiempo real para prevenir contaminación.
12. Química más segura para la prevención de accidentes.

1.3.1 Principio número 6 de la Química Verde (Uso eficiente de energía)

Este principio 6 se relaciona con la eficiencia energética. Es importante identificar y reducir los impactos ambientales y económicos asociados con el consumo de energía en la síntesis química. Si es posible,

se deben aplicar métodos que operen a temperatura y presión ambiente. Entre estos métodos que reducen el impacto ambiental se encuentra el uso de microondas, radiación infrarroja, ultrasonido y la mecanoquímica para llevar a cabo una reacción química.

1.4 Ultrasonido

La irradiación del ultrasonido es empleada en diversas ramas de la química como entre otras: la química orgánica, organometálica y medicinal. Este método ha sido de gran interés debido a las reacciones promovidas para la síntesis regioselectiva de heterociclos usando materias primas disponibles bajo condiciones selectivas y suaves.⁵⁶

El ultrasonido se refiere a ondas sonoras de frecuencia superior a 20 kHz. Generalmente se clasifican de la siguiente manera:

- Ultrasonido de alta frecuencia y de baja intensidad (HFLI)
- Ultrasonido de baja frecuencia y de alta intensidad (LFHI)

El ultrasonido LFHI comprende un intervalo de 20 kHz - 1 MHz y su potencia funciona en miliwatts (mW), por lo que también es conocido como ultrasonido de potencia⁵⁷. Esta categoría de ultrasonido tiene diversas aplicaciones, por ejemplo: limpieza, emulsificación, procesamiento, extracción y reacciones químicas. (**Figura 1**)⁵⁸

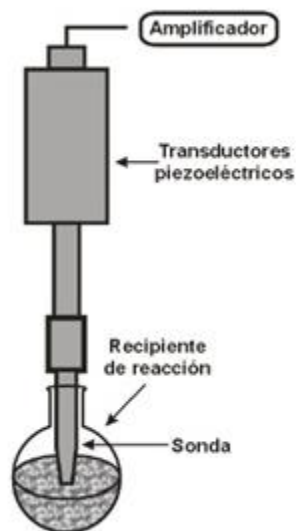


Figura 1. Representación básica de un sistema de reacción de ultrasonido LFHI.

1.4.1 Sonoquímica

Se le llama sonoquímica al uso del ultrasonido en reacciones químicas. Los efectos producidos por este método son debidos a la cavitación ultrasónicas que puede manifestar altas temperaturas y presiones.⁵⁹

Las reacciones sonoquímicas se han clasificado en tres:

- Sonoquímica homogénea.
- Sonoquímica heterogénea.
- Sonocatálisis.

El método de la sonoquímica de mayor aplicación es el del sistema homogéneo.⁵⁹

El fundamento de este método involucra la difusión rectificada, la cuál es el crecimiento lento de una burbuja de gas pulsante debido a un flujo medio de masa en la burbuja en función del tiempo⁶⁰. El crecimiento continúa hasta que alcanza su tamaño de resonancia, un punto en el que

la frecuencia de oscilación de la burbuja está en el mismo intervalo que la frecuencia del ultrasonido.

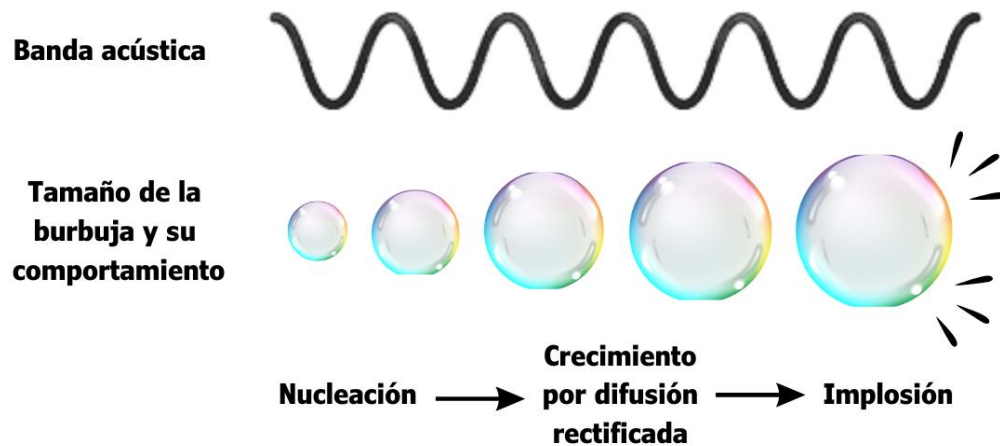


Figura 2. Crecimiento neto de una microburbuja por difusión rectificada por la acción de ondas de ultrasonido.

Usando termometría de velocidad comparativa en soluciones alcalinas ⁶⁰ se postuló que existen dos regiones “calientes” en la burbuja (**Figura 3**).

Una zona de fase gaseosa dentro de la burbuja con una temperaturas y presiones estimadas de 5200 ± 650 K y 500 atm respectivamente. La segunda zona es la cubierta de la burbuja con una temperatura estimada de ~ 1900 k. ⁶⁰

Éstas condiciones de presión y temperatura, generadas por efecto del ultrasonido, ayudan a mejorar la reactividad química.

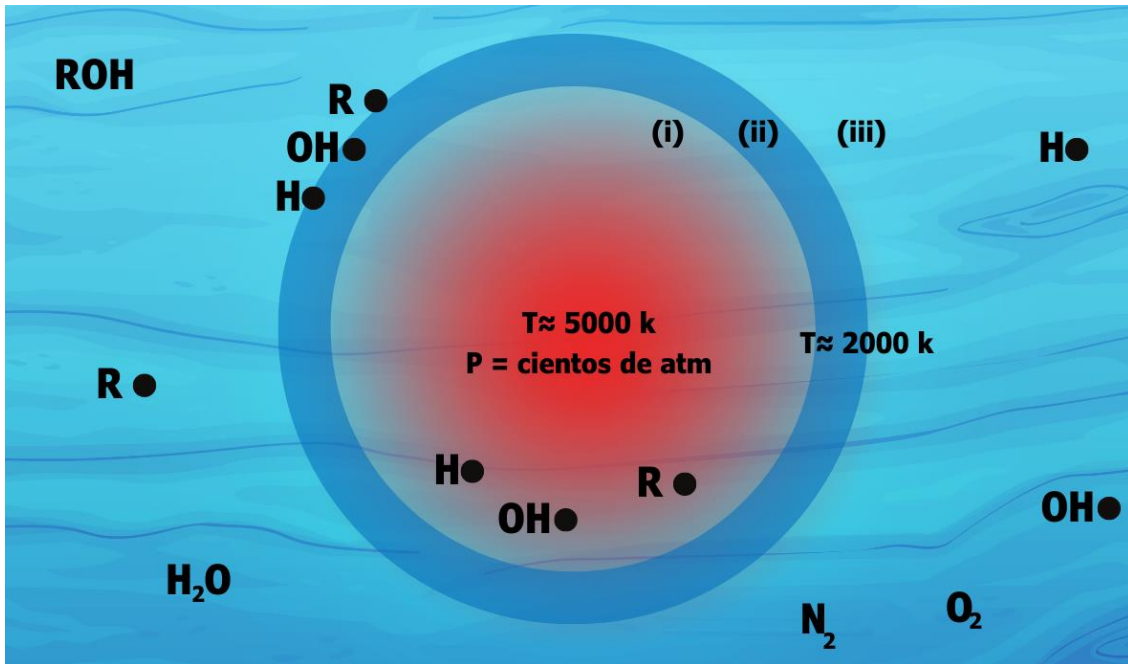


Figura 3. Sitios de reacción sonoquímica. (i) Burbuja de cavitación interna, (ii) cubierta de la microburbuja y (iii) solución.

}

2. Hipótesis

Debido a que el núcleo de trifenilamina presenta propiedades luminiscentes, es de esperar que al estar unidos a núcleos de hidroximetilidenindanona, se incrementen las propiedades fotofísicas de estas y de los correspondientes complejos de boro (BF_2BDK)

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Sintetizar una dos nuevos complejos de boro (BF_2BDK) empleando como ligantes nuevas hidroximetilidenindanonas funcionalizadas con trifenilamina.

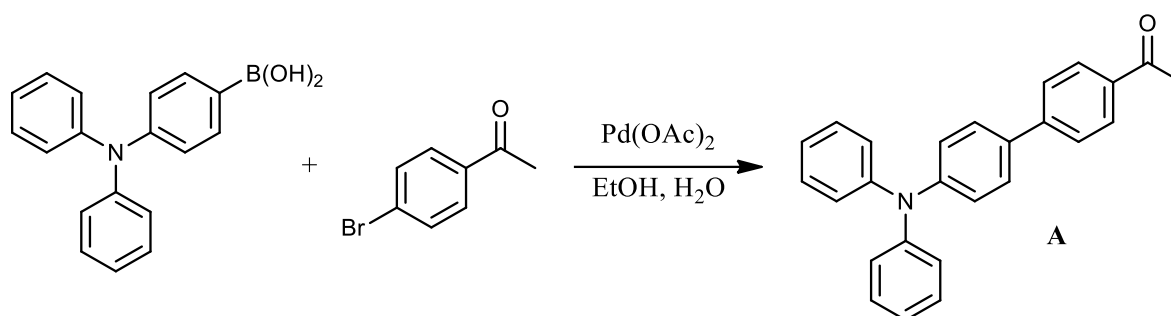
3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar acetofenonas con un fragmento de trifenilamina.
- Sintetizar y caracterizar nuevas hidroximetilidenindanonas a partir de las acetofenonas preparadas previamente funcionalizadas.
- Sintetizar y caracterizar los correspondientes complejos de boro de las hidroximetilidenindanonas funcionalizadas.
- Llevar a cabo estudios electroquímicos y fotofísicos de los compuestos sintetizados.

4. Resultados y discusión

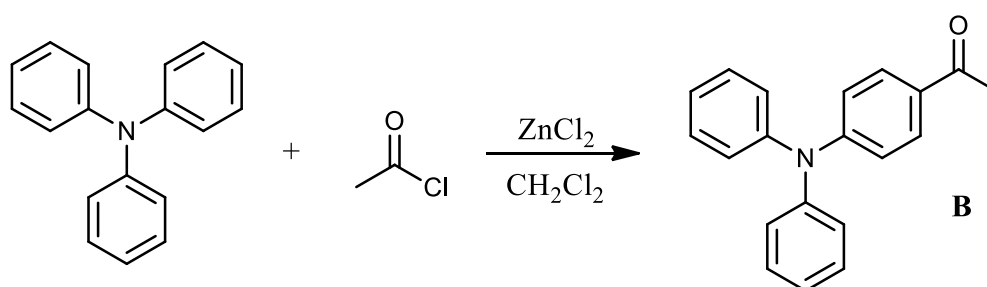
4.1 Síntesis de acetofenonas

La acetofenona **A** fue sintetizada por medio de un acoplamiento de Suzuki – Miyaura entre el ácido borónico derivado de trifenilamina y 4-bromo acetofenona, obteniéndose en 50% de rendimiento. Presentó en RMN ^1H , ^{13}C las señales características previamente informadas en la literatura (**Esquema 17**).⁶¹



Esquema 17. Acoplamiento Suzuki-Miyaura para la formación de acetofenonas.

Y la acetofenona **B** fue preparada por medio de una acilación de Friedel y Crafts de la *N*-trifenilamina con cloruro de ácido en presencia de cloruro de zinc, obteniéndose en 68% de rendimiento. Presentó en RMN ^1H , ^{13}C las señales características previamente informadas en la literatura (**Esquema 18**).⁶¹



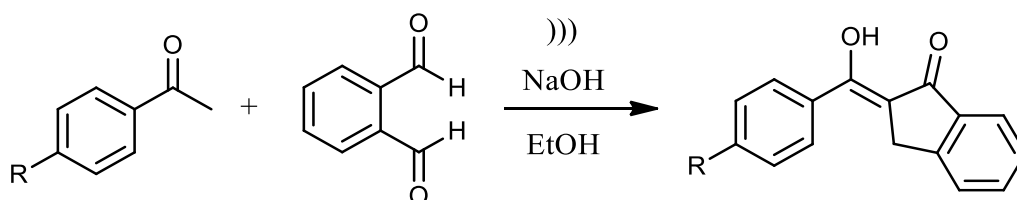
Esquema 18. Acetilación de trifenilamina para la formación de la fenilcetona correspondiente.

4.2 Síntesis y caracterización de hidroximetilidenindanonas

4.2.1 Síntesis de hidroximetilidenindanonas por sonoquímica

Las nuevas hidroximetilidenindanonas funcionalizadas con trifenilamina, fueron sintetizadas empleando la metodología general desarrollada por nuestro grupo de investigación, haciendo reaccionar las nuevas acetofenonas funcionalizadas con trifenilamina y *o*-ftaldihaldeído en medio básico utilizando un sonotrodo de punta, obteniéndose buenos rendimientos dadas las características estructurales de las acetofenonas.

(Esquema 19) (Tabla1)



Esquema 19. Síntesis general de hidroximetilidenindanonas por sonoquímica.

Tabla 1. Rendimientos generales de las hidroximetilidenindanonas sintetizadas por sonoquímica

Compuesto	Estructura	Rendimiento
1a		58%
1b		41%

4.2.2 Caracterización de la hidroximetilidenindanona **1b**

En el espectro de infrarrojo de la molécula **1b** se observan las vibraciones características de los grupos funcionales presentes en la estructura. En la **tabla 2** se enlistan las frecuencias y el tipo de vibración al que corresponden. (**Figura 6**)

Tabla 2. Frecuencias de vibraciones características del compuesto **1b**

Tipo de vibración	Frecuencia de vibración (cm ⁻¹)
Tensión C=O (cetona de indanona)	1583
Tensión C=C-H (aromáticos)	3035-3060
Tensión C=C (aromáticos)	1484

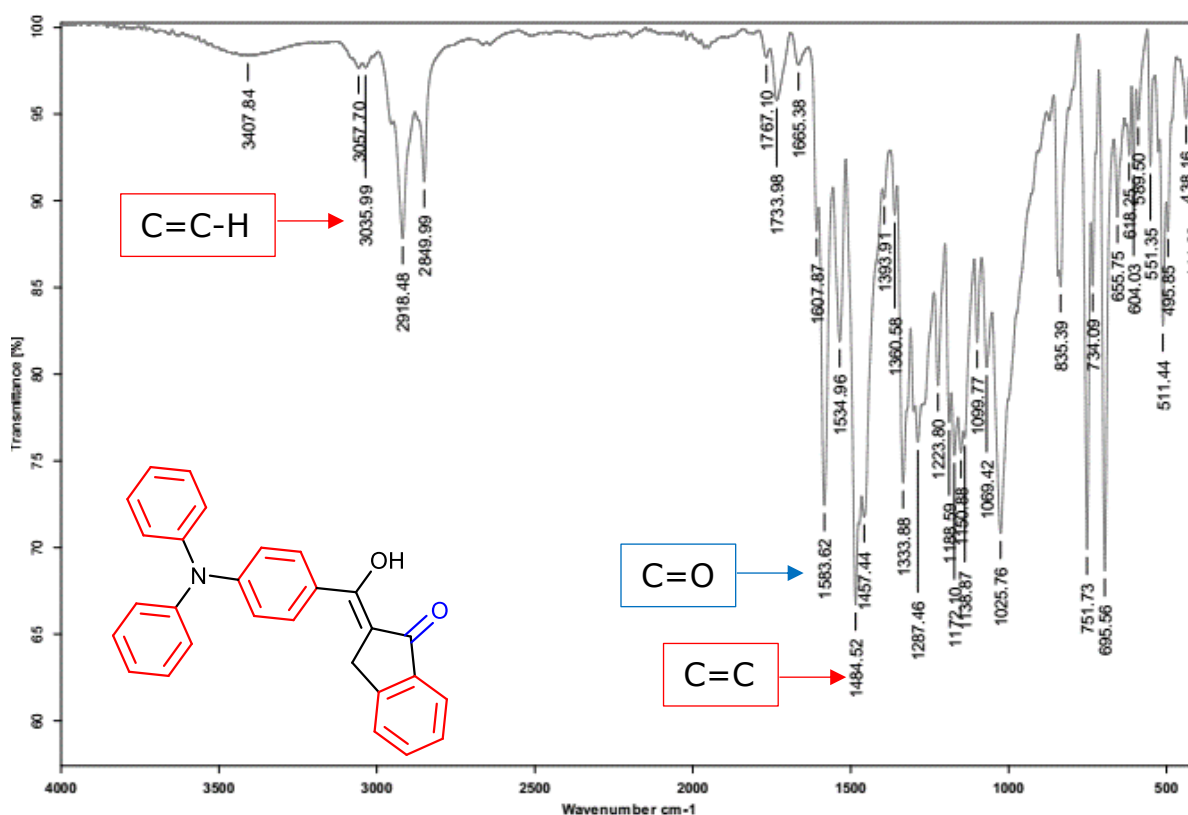


Figura 6. Espectro infrarrojo por pastilla de KBr para el compuesto **1b**.

En el espectro de IR es apreciable la banda del carbonilo de una cetona de indanona en 1583 cm⁻¹. De igual manera se pueden observar

las bandas en 3035 y 3060 cm^{-1} correspondientes a la tensión C=C-H de los anillos aromáticos; así como una banda en 1484 cm^{-1} proveniente de la tensión C=C, también de los anillos aromáticos.

No se aprecia la banda característica para el grupo funcional O-H (hidroxilo), ya que éste se encuentra en equilibrio ceto-enol.

En el espectro de ^1H de la nueva hidroximetilidenindanona funcionalizada con trifenilamina **1b**, se pueden observar las señales de los anillos aromáticos en el intervalo de 7.89 a 8.00 ppm

Una señal muy importante en la caracterización de las hidroximetilidenindanonas es la correspondiente al metileno C1 en el anillo de cinco miembros, la cual aparece como una señal simple en 3.96 ppm que integra para 2H. (**Figura 4**)

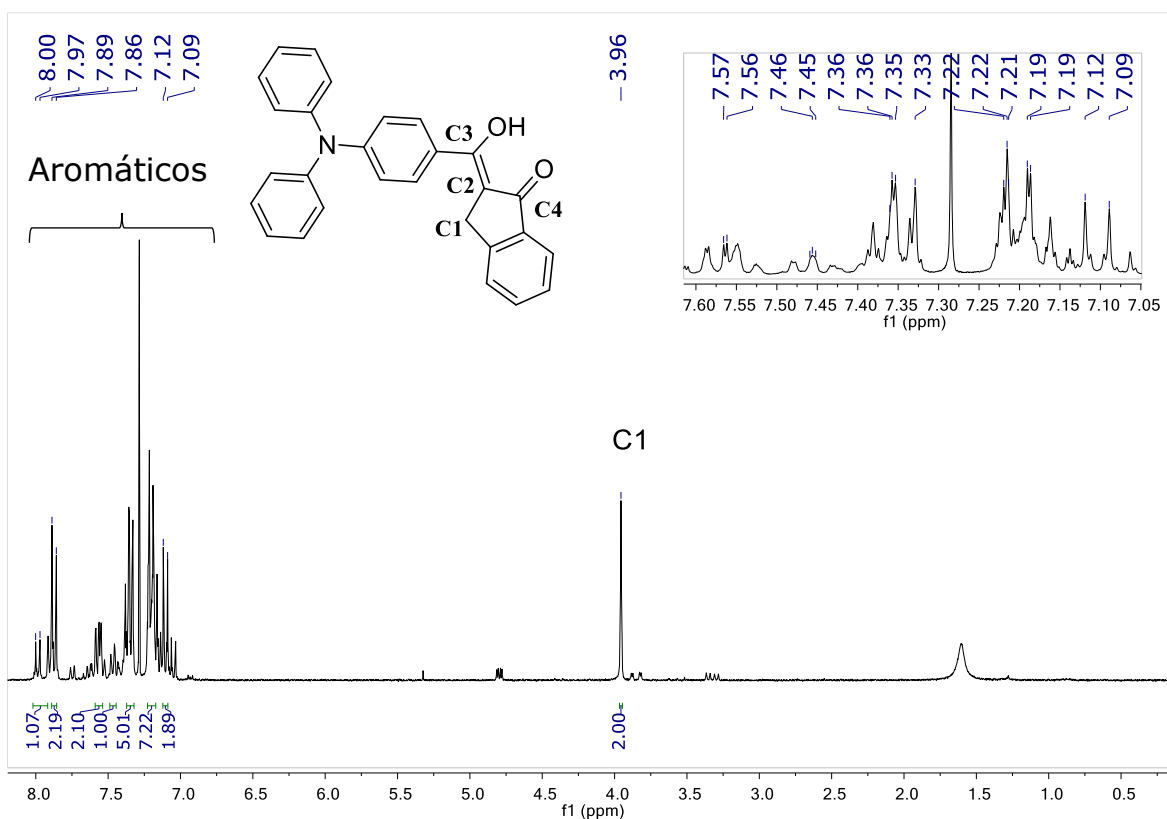


Figura 4. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H para el compuesto **1b**.

En el espectro de RMN de ^{13}C de la hidroximetilidenindanona **1b** se observa en 32.4 ppm la señal correspondiente al carbono del metileno C1, la señal del átomo de carbono C2 del doble enlace exocíclico se localiza en 109.4 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos se observan entre 120 y 150 ppm, la señal del doble enlace base oxígeno del alcohol C3 se encuentra en 170.4 ppm, finalmente la señal correspondiente al carbono del carbonilo aparece en 195.8 ppm (**Figura5**).

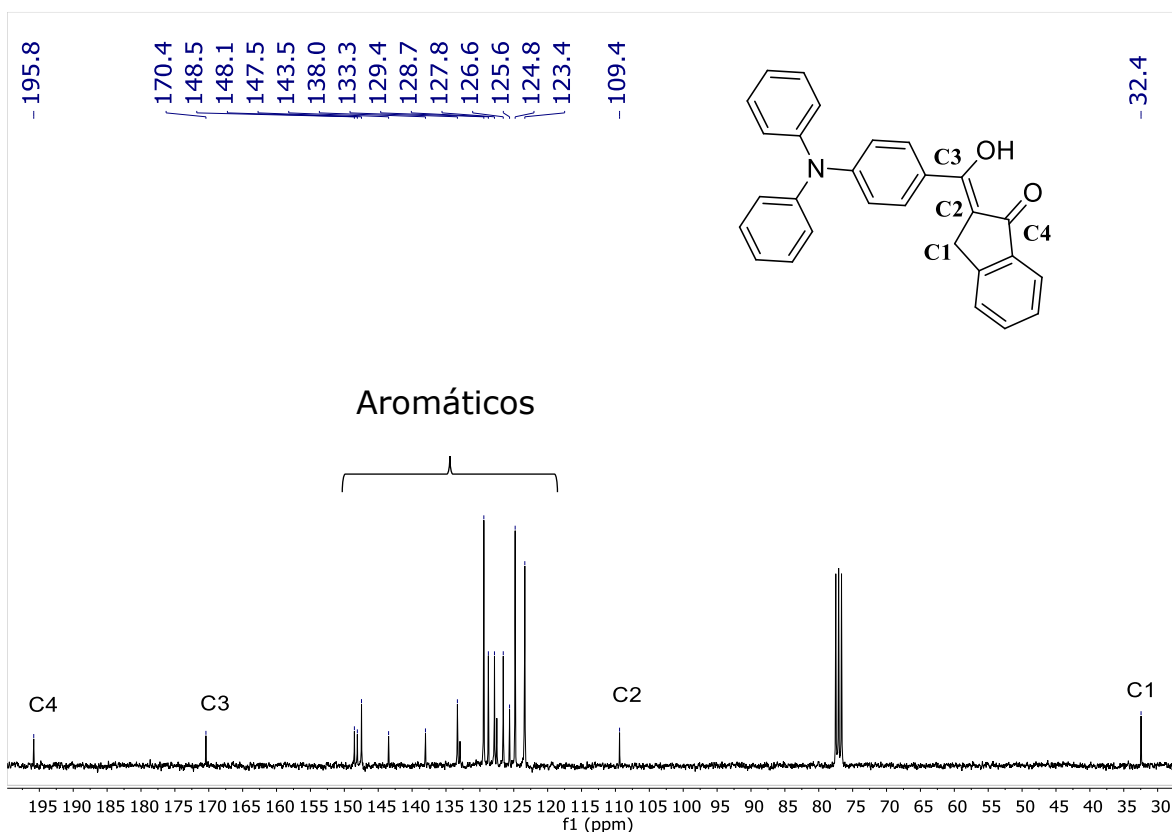


Figura 5. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C para el compuesto **1b**.

El espectro de masas por la técnica de DART⁺ funciona mediante la ionización por la transferencia de protón, por tal motivo el espectro se caracteriza por la presencia de picos correspondientes a M⁺ o [M+H]⁺.

El espectro de masas de la de la hidroximetilidenindanona **1b** la obtención del pico [M+1]⁺ a 405 m/z corresponde a la masa molecular esperada. De igual manera, se puede observar que el pico de 272 m/z corresponde a una fragmentación lógica del compuesto, es la pérdida de la indanona quedando solamente el fragmento de la trifenilamina (M-C₉H₆O), lo que permite confirmar la estructura de **1b** (**Figura 6**).

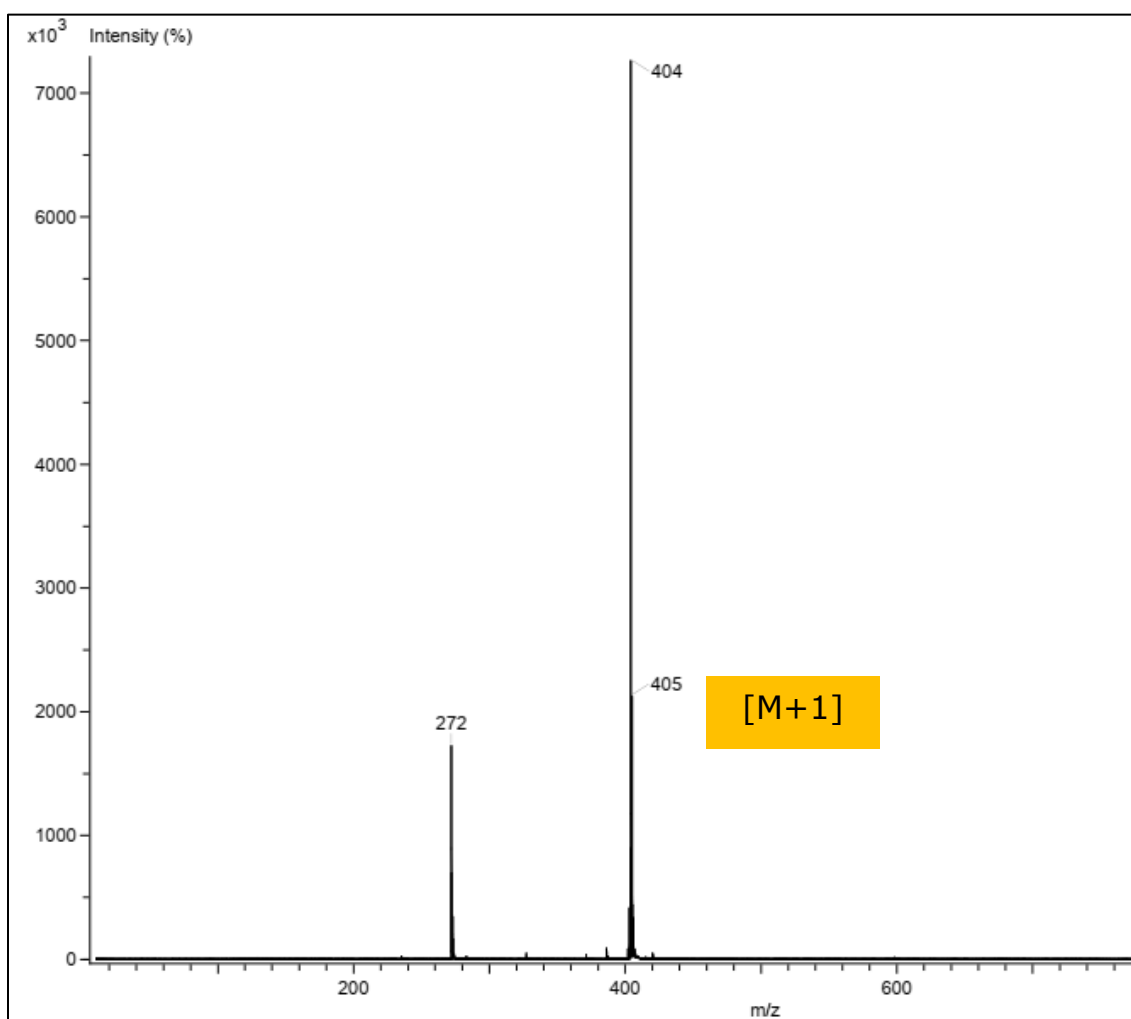


Figura 6. Espectro de masas obtenido mediante DART⁺ de baja resolución del compuesto **1b**.

A su vez, se determinó la masa exacta con la técnica de DART⁺ de alta resolución de **1b** encontrándose una masa experimental de 404.16437 uma, con respecto a la masa calculada de 404.16505 uma, para una relación atómica de ¹²C₂₈¹H₂₂¹⁴N₁¹⁶O₂, que corresponde a la esperada para **1b** (**Figura 7**).

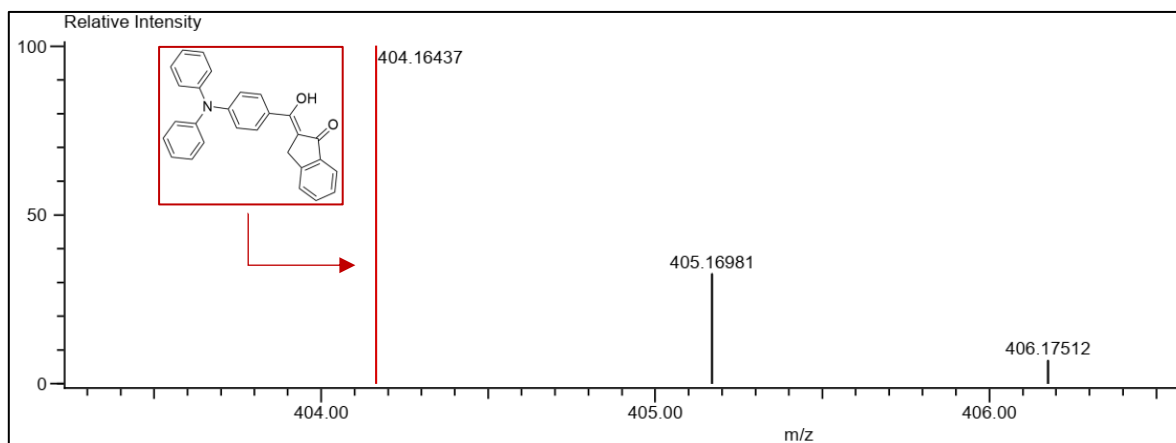


Figura 7. Espectro de masas obtenido mediante DART⁺ de alta resolución del compuesto **1b**.

Tabla 3. Masa y fórmula mínima para el compuesto **1b**

Masa encontrada	Masa calculada	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula posible	Número de insaturaciones
404.16437	404.16505	-1.68	¹² C ₂₈ ¹ H ₂₂ ¹⁴ N ₁ ¹⁶ O ₂	18.5

Finalmente, la estructura del compuesto **1b** fue inequívocamente confirmada debido a la obtención de un monocristal en una disolución CH₂Cl₂/Hexano.

La magnitud obtenida para el enlace doble C₁=O₁ y para el doble enlace C₂=C₁₀, así como para el enlace sencillo C₁₀-O₂, corresponde a la reportada en la literatura.⁶² Asimismo, queda demostrada la presencia de

un puente de hidrógeno entre el O2 y O1, ya que los átomos de Oxígeno de este puente de hidrógeno se encuentran a una distancia de 2.540 Å (**Tabla 4**).

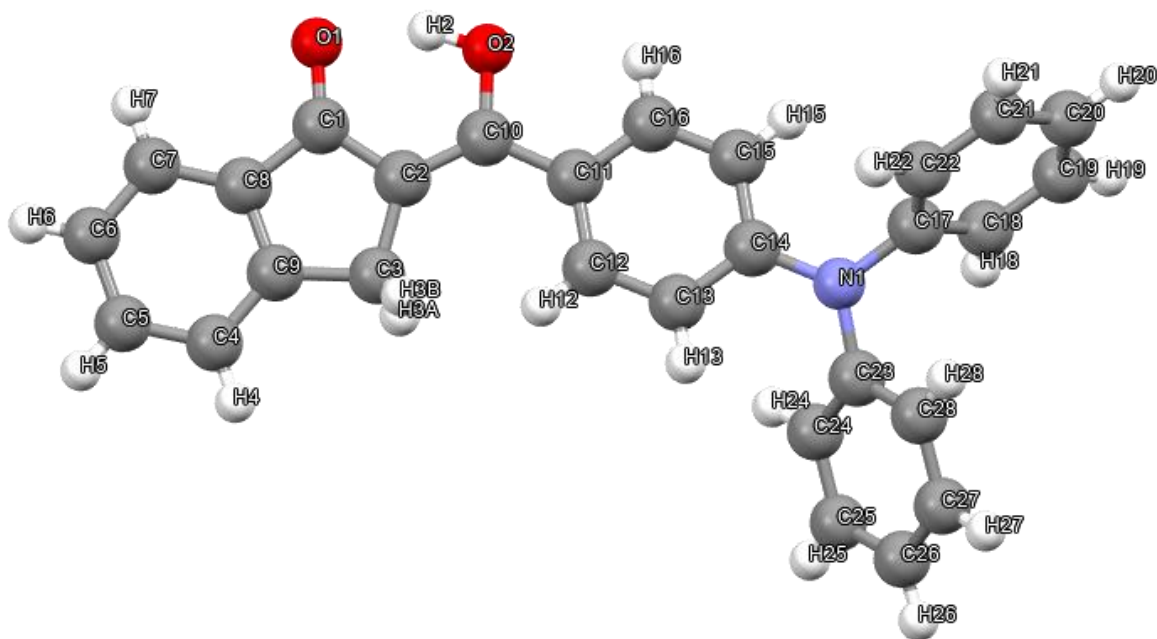


Figura 8. Proyección tipo ORTEP para el compuesto 1b.

Tabla 4. Valores obtenidos para las distancias de los enlaces representativos para el compuesto **1b**

Enlace	Distancia (Å)		
C ₁ =O ₁	1.255		
C ₂ =C ₁₀	1.378		
C ₁₀ -O ₂	1.344		
O ₂ H ₂ ...O ₁	H ₂ -O ₂	H ₂ ...O ₁	O ₁ ...O ₂
	0.930	1.663	2.540

4.2.6 Propuesta de mecanismo de reacción

En el posible mecanismo para explicar la formación de las hidroximetilidenindanonas, el primer paso es la desprotonación del hidrógeno alfa al carbonilo de la acetofenona (**A**), seguido de una doble adición entre el carbanión de la acetofenona y el ftalaldehído, formando el diol 1,3 (**D**), que posteriormente se deshidrata para formar el correspondiente indenol (**E**). Este último experimenta una isomerización del doble enlace alílico por una migración [1,3] de hidrógeno, lo que conduce a la formación del compuesto (**F**), que finalmente, debido a un equilibrio tautomérico, forma el producto final. (**Figura 9**)

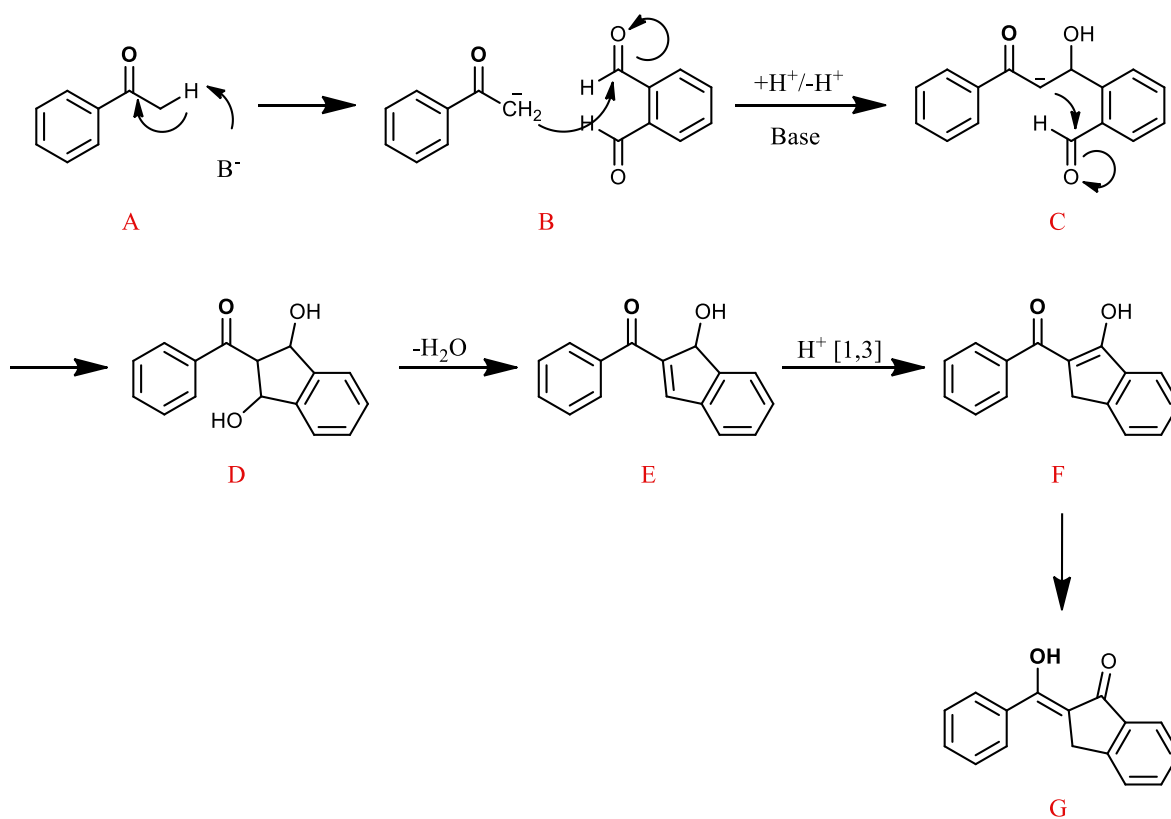
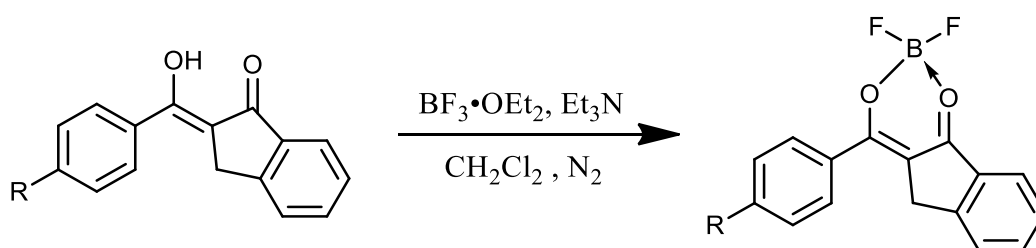


Figura 9. Propuesta de mecanismo para la formación de hidroximetilidenindanonas.

4.3 Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de boro de las nuevas β -hidroximetilidenindanonas funcionalizadas con trifenilamina.

4.3.1 Síntesis de compuestos de coordinación de boro

Los nuevos complejos de coordinación de boro fueron sintetizados haciendo reaccionar a temperatura ambiente, en diclorometano como disolvente durante tres horas, las β -hidroximetilidenindanonas en presencia de trifluoroboro. Obteniéndose buenos rendimientos de ambos complejos **2a** y **2b** (**Esquema 20**) (**Tabla 3**).



Esquema 20. Formación del complejo de boro correspondiente.

Tabla 5. Rendimientos generales de la formación de complejos de boro

Compuesto	Estructura	Rendimiento
2a		82%
2b		71%

4.3.2 Caracterización del complejo coordinado de boro **2b**.

En el espectro infrarrojo de **2b** se pueden observar las mismas bandas de grupos funcionales del compuesto predecesor **1b**, pero se puede identificar una banda adicional en 1029 cm^{-1} que, acuerdo a la literatura, se asigna a la tensión B-F. (**Figura 10**) (**Tabla 5**).⁶³

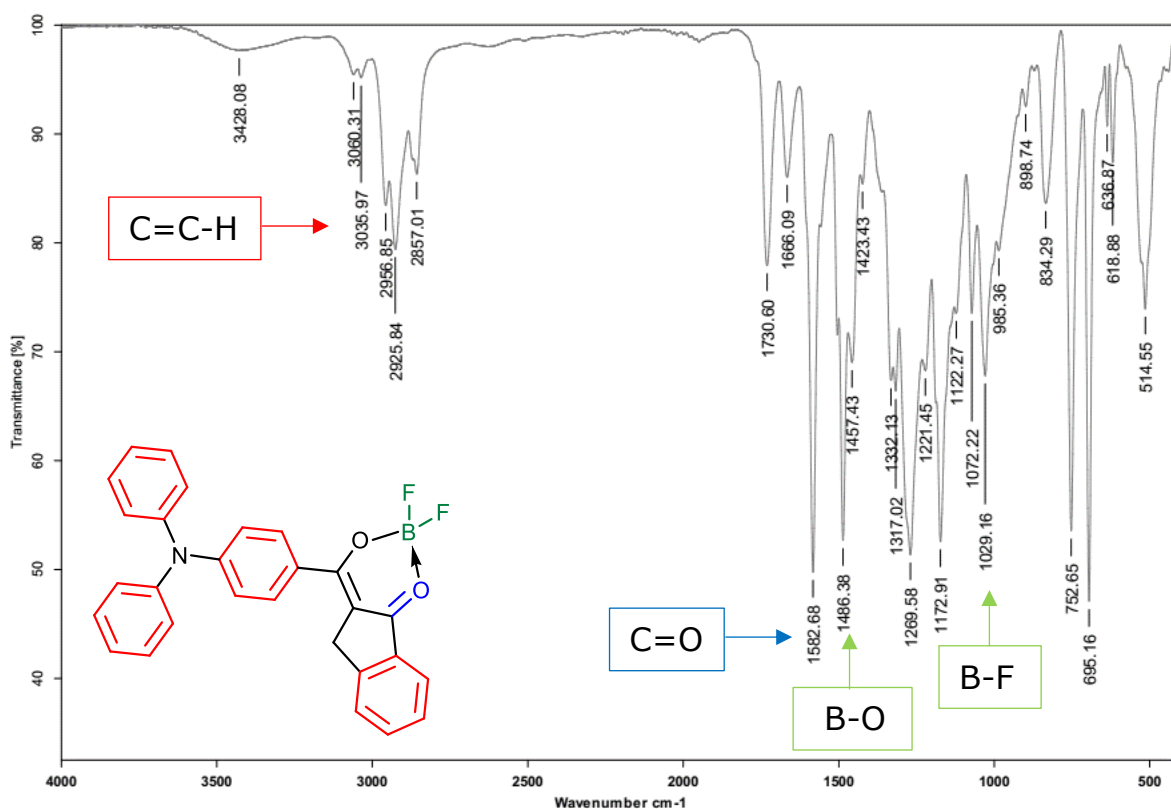


Figura 10. Espectro infrarrojo por pastilla de KBr para el compuesto **2b**.

Tabla 6. Frecuencias de vibraciones características del compuesto **2b**

Tipo de vibración	Frecuencia de vibración (cm^{-1})
Tensión C=O (cetona de indanona)	1582
Tensión C=C-H (aromáticos)	3035-3060
Tensión B-O	1486
Tensión B-F	1029

En el espectro de RMN ^1H de **2b** se observan de manera general las mismas señales que en la molécula predecesora **1b**, encontrándose un ligero desplazamiento hacia campo alto de las señales correspondientes a los protones aromáticos (**Figura 11**).

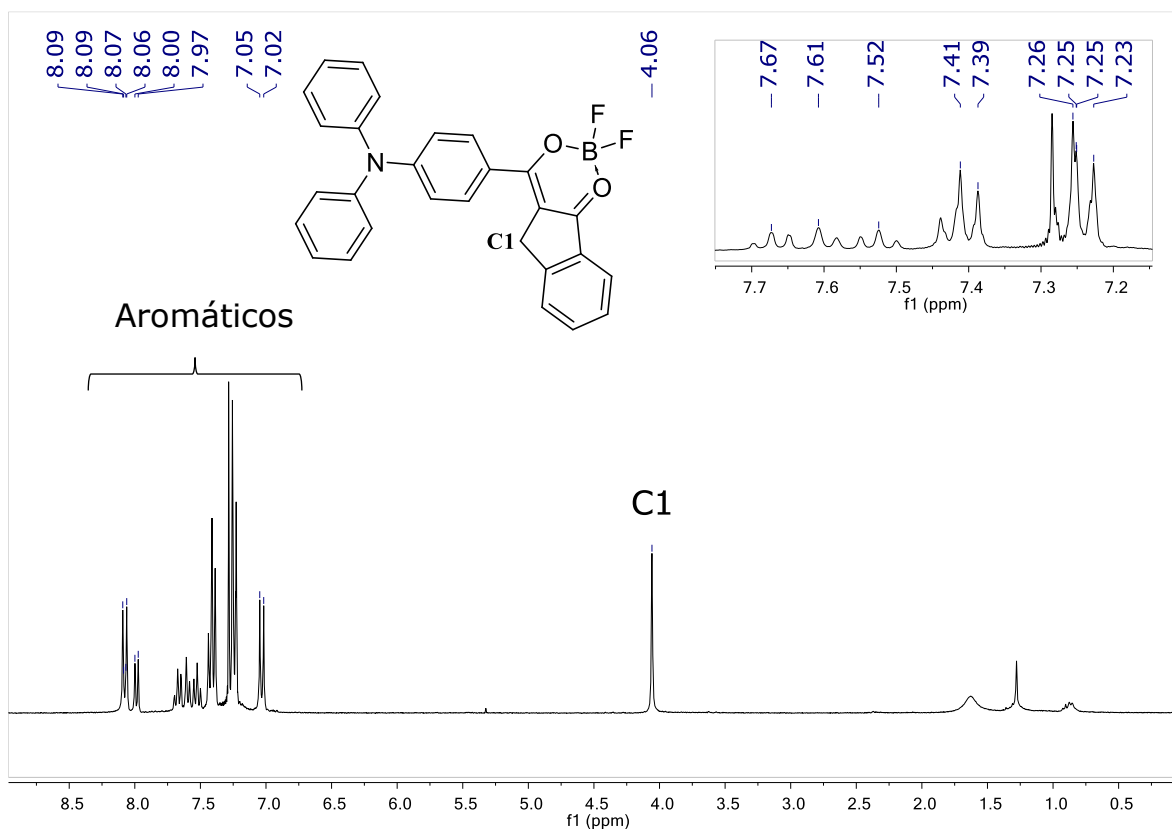


Figura 11. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H para el compuesto **2b**.

En el espectro de ^{13}C de **2b** la señal característica correspondiente al metileno en el anillo de cinco se desplaza ligeramente a campo bajo de 32.4 ppm en el ligante a 33.9 ppm en el complejo.

Por otro lado, la señal característica para el carbonilo de la indanona en 195.4 ppm como es de esperarse no se observa y las señales

correspondientes al carbonilo y al carbono base de oxígeno en la indanona se desplazan en el complejo a región de los aromáticos (**Figura 12**).

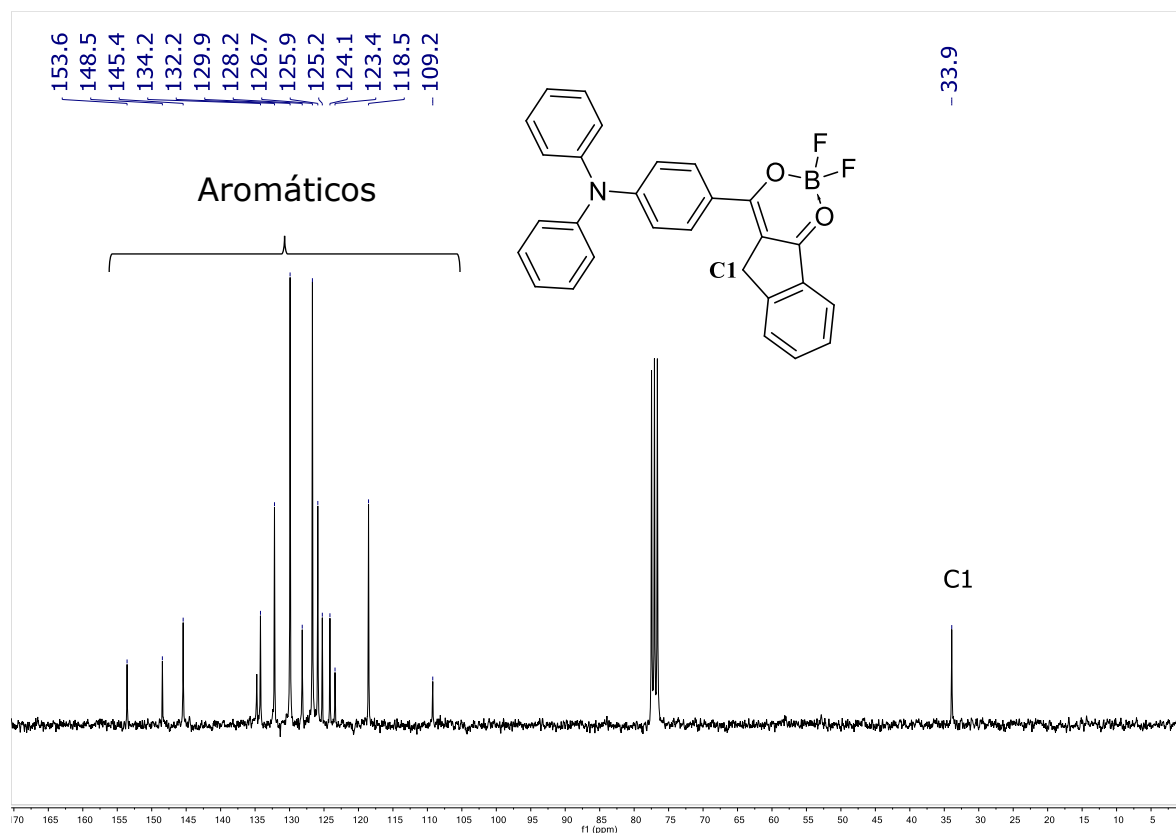


Figura 12. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C para el compuesto **2b**.

El espectro de ^{11}B para el compuesto **2b** aparece una señal en 1.50 ppm, este desplazamiento es característico del boro tetracoordinados. Por su parte, en el espectro de ^{19}F es posible observar dos señales simples en -139.83 y -139.89 ppm, las cuales aparecen en la zona característica para este tipo de complejos BF_2 (**figura 13**) (**figura 14**).⁶⁴

Esto último confirma la coordinación exitosa del fragmento BF_2 a la β -hidroximetilidenindanona.

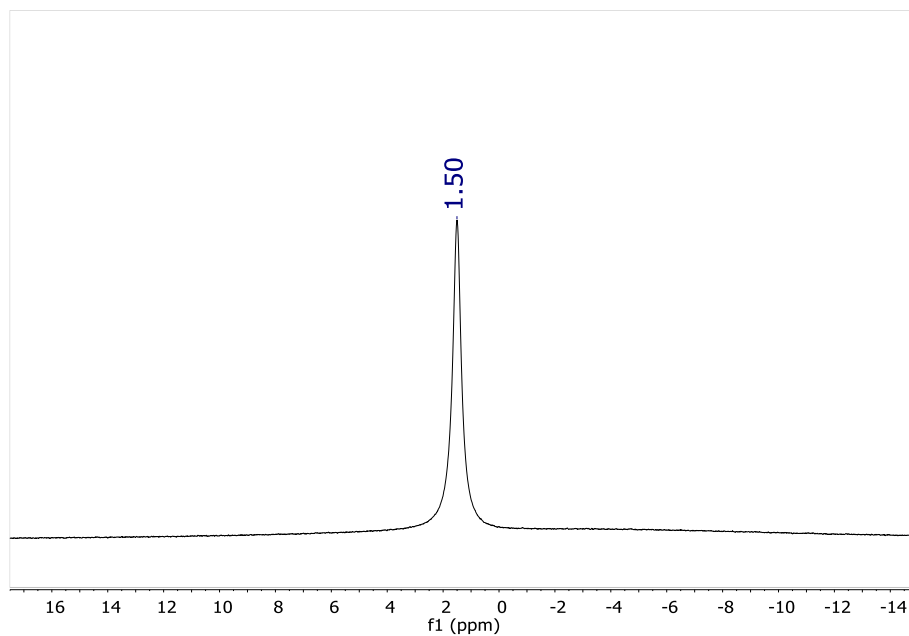


Figura 13. Espectros de resonancia magnética nuclear de ^{11}B para el compuesto **2b**.

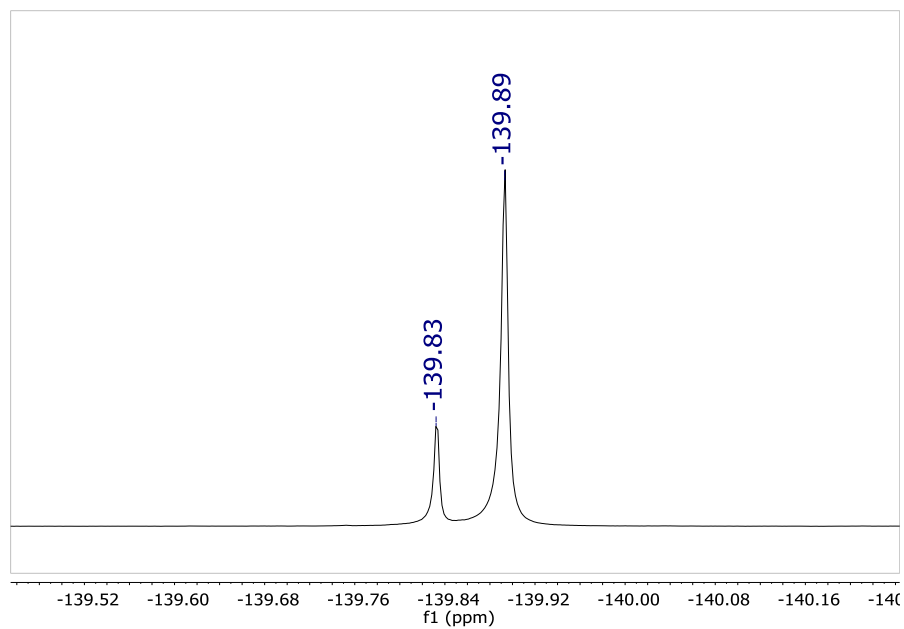


Figura 14. Espectros de resonancia magnética nuclear de ^{19}F para el compuesto **2b**.

Finalmente, en el espectro de masas por técnica DART⁺ para el compuesto **2b** se puede identificar el pico de 451 m/z, que corresponde a la masa esperada y el pico [M+1]⁺ aparece en 452 m/z.

Es apreciable la proporción isotópica de ¹¹B (80%) y ¹⁰B (19%) en la señal correspondiente al pico [M+1]⁺, lo que confirma la presencia de boro en el producto (**Figura 15**).

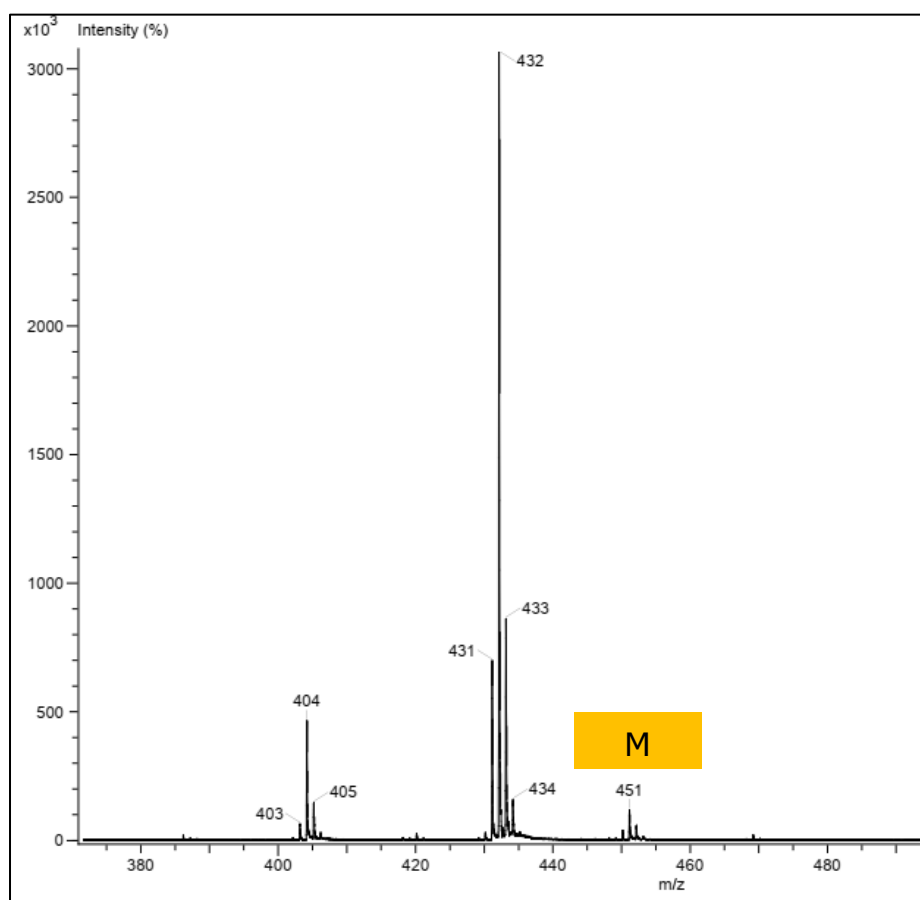


Figura 15. Espectro de masas obtenido mediante DART⁺ de baja resolución del compuesto **2b**.

Finalmente, se realizó el espectro de masas de alta resolución por la técnica DART⁺ de **2b**, encontrándose una buena correlación entre la masa calculada de 451.15552 uma y la masa encontrada de 451.15749. **(Tabla 6) (Figura 16)**

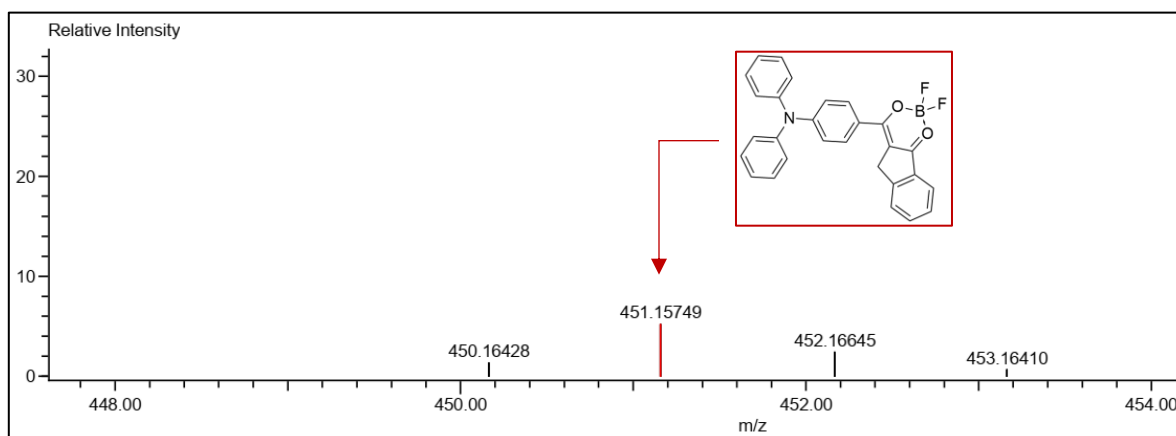


Figura 16. Espectro de masas obtenido mediante DART+ de alta resolución del compuesto **2b**.

Tabla 7. Masa y fórmula mínima para el compuesto **2b**

Masa	Masa calculada	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula posible	Número de insaturaciones
451.15749	451.15552	4.37	$^{12}\text{C}_{28}^{1}\text{H}_{20}^{11}\text{B}_1^{19}\text{F}_2^{14}\text{N}_1^{16}\text{O}_2$	19.0

4.3.5 Absorción UV-Vis y fotoluminiscencia

Algunos complejos de boro presentan propiedades fluorescentes que son utilizadas en diversas áreas de química de materiales, por tal motivo, se realizaron estudios de las propiedades ópticas de los compuestos sintetizados.

Observándose que las indanonas como los complejos fluorescen al estado sólido y en solución, bajo luz visible **(a)(c)** y luz UV **(b)(d)**. **(Figura 17)**

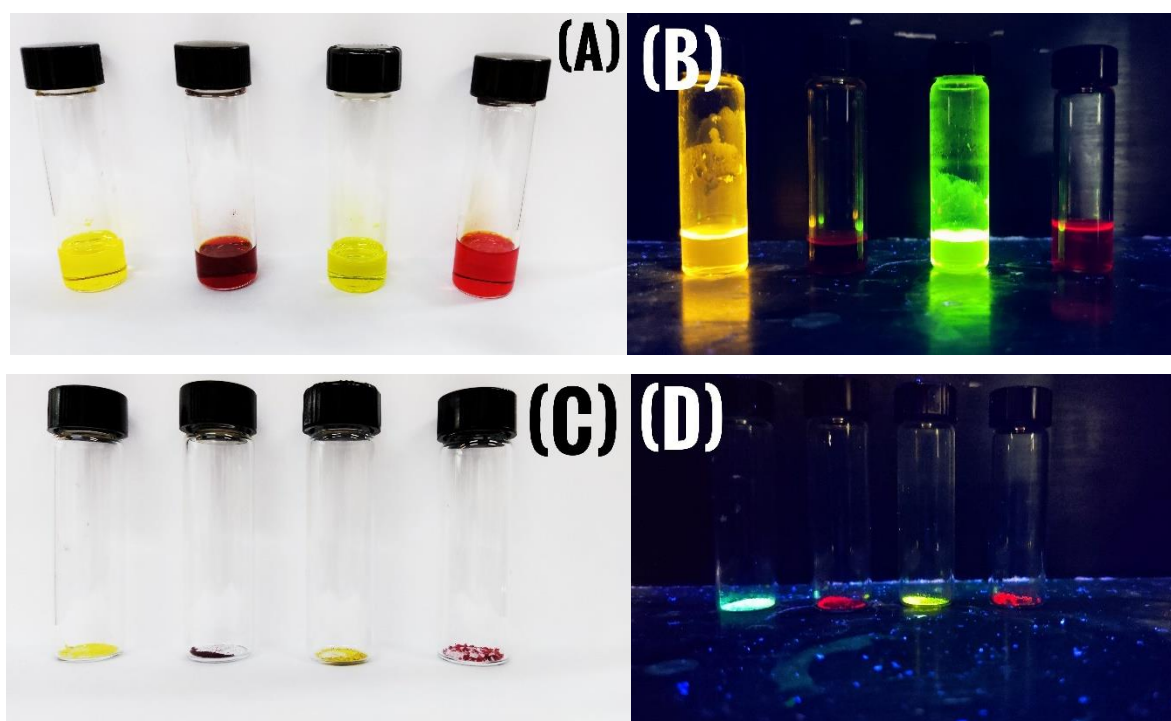


Figura 17. Indanonas y complejos, con luz visible y bajo luz UV.

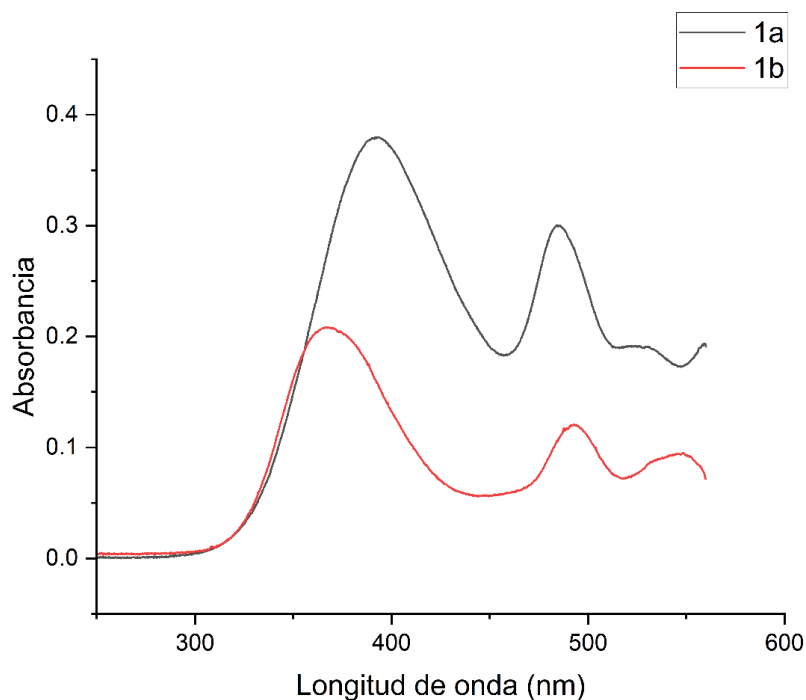
Inicialmente, se determinaron los espectros de absorción UV-Vis de los ligantes **1a** y **1** en CH_2Cl_2 grado espectrofotométrico a una concentración de 1×10^{-6} M. Se obtuvieron máximos de absorción en 395.4 y 422.4 nm para los ligantes 1a y 1b respectivamente. **(tabla 7)**

Tabla 8. Longitud de onda máxima y logaritmo de coeficiente de extinción molar para **1a** y **1b**

Compuesto	λ_{Abs} (nm)	Log ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
1a	395.4	9.9829
1b	422.4	9.6929

La región mostrada para el máximo de absorción de ambos ligantes es entre 390 y 430 nm está asociada a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (**Gráfica 1**)

.65



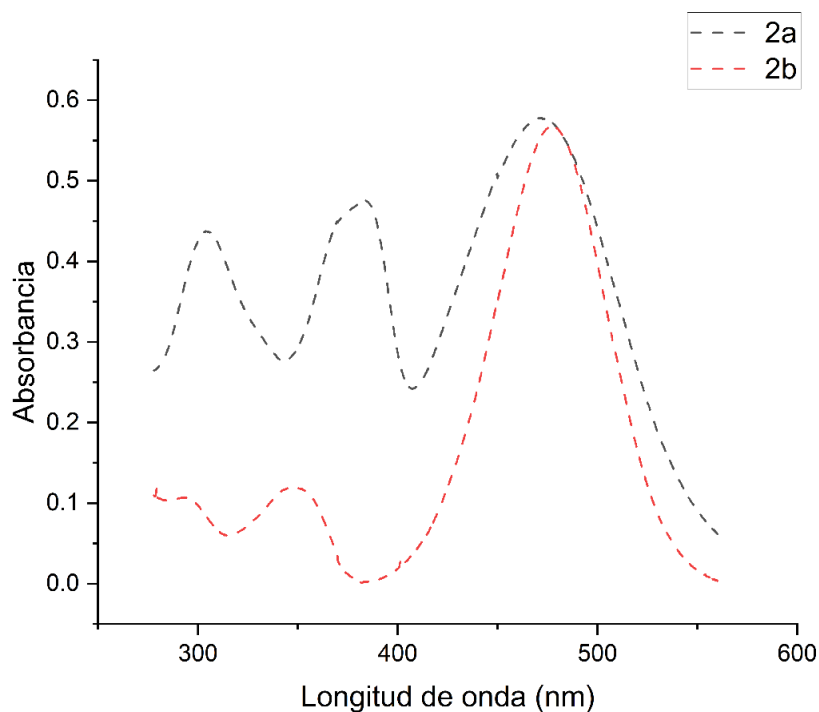
Gráfica 1. Espectros de absorción de los compuestos **1a** y **1b** en CH_2Cl_2 .

Así mismo, se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis para los complejos **2a** y **2b**, observándose que hubo un corrimiento del máximo de absorción del ligante **1a** en 395.4 a 472.2 nm para el complejo **2a**. Y para el ligante **1b** de 422.4 a 477.4 nm al formar el complejo **2b** (**Gráfica 2**) (**Tabla 8**).

Tabla 9. Datos de absorción UV-Vis para los complejos **2a** y **2b**

Compuesto	λ_{Abs} (nm)	Log ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
2a	472.2	10.0879
2b	477.4	10.0753

Ambos complejos presentan un espectro de absorción UV-Vis similar. Y dada la región de los máximos en la que absorben entre 470-480 nm, de acuerdo con la literatura, dichos máximos se podrían asignar a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$.⁶⁵



Gráfica 2. Espectros de absorción normalizados de los complejos **2a** y **2b** en CH_2Cl_2 .

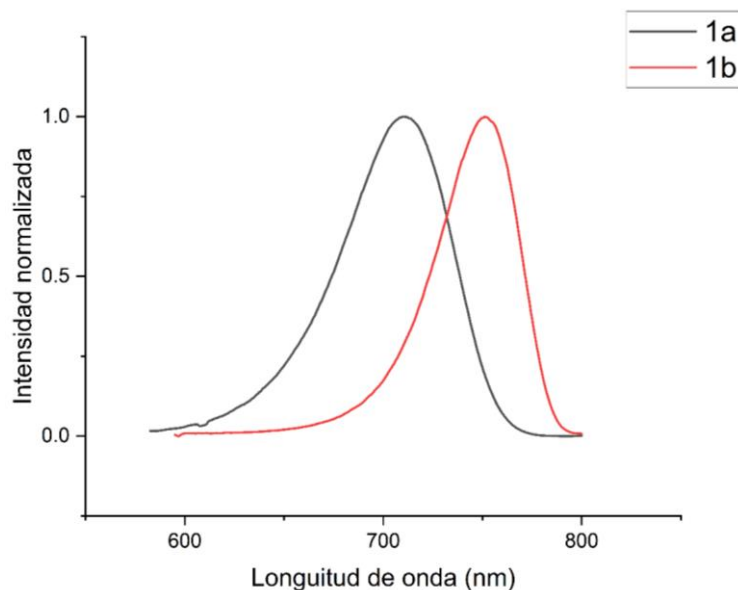
Para estudiar las propiedades fotoluminescentes, se preparó una disolución de los compuestos BF_2BDK , así como de los ligantes, en una concentración de 1×10^{-6} M en CH_2Cl_2 . Al realizar un barrido de distintas

longitudes de onda de excitación se obtuvo su espectro de emisión y se registró el valor de la longitud de onda de máxima emisión (**Tabla 9**).

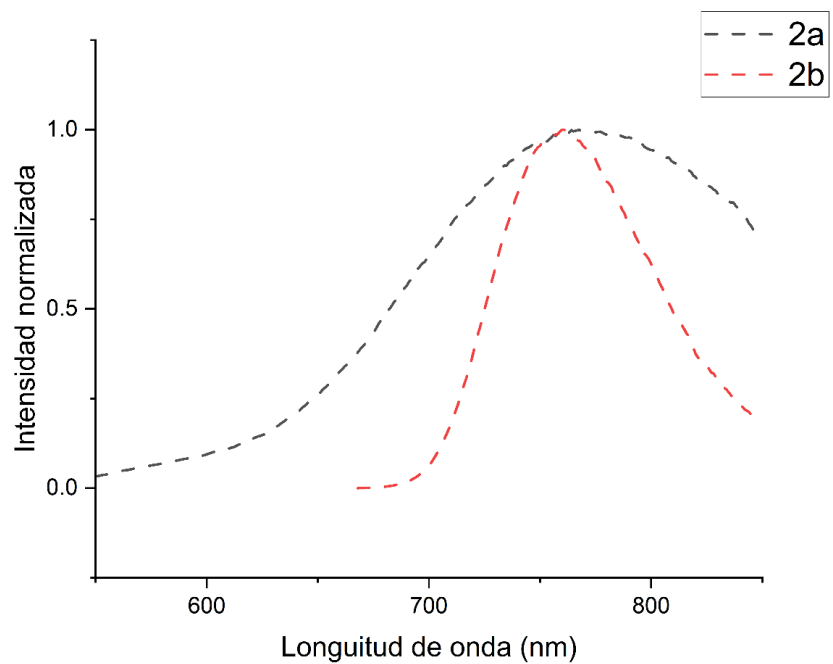
Tabla 10. Máximos de emisión para los ligantes y complejos de boro

Compuesto	λ_{ex} (nm)
1a	710.49
1b	750.99
2a	771.00
2b	754.00

Se observa un leve desplazamiento del máximo de longitud de onda de emisión para la β -hidroximetilidenindanona **1a** de 710 a 271 nm para el complejo de boro **2a**. Por otro lado, los compuestos **1b** y **2b** no muestran un desplazamiento significativo, el máximo de emisión pasa de 750 a 754 nm (**Gráfica 3**) (**Gráfica 4**).



Gráfica 3. Espectro de emisión normalizado para los ligantes **1a** y **1b**.



Gráfica 4. Espectro de emisión normalizado para los complejos coordinados de boro **2a** y **2b**.

4.3.6 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica fue una técnica empleada para estudiar las propiedades electroquímicas de los complejos de boro, así como para hacer una estimación de su potencial de ionización (I_p) y la afinidad electrónica (E_a) en base a lo que señala la teoría propuesta en la literatura.⁶⁶

El análisis se realizó con tres electrodos en una celda electroquímica en diclorometano, dicha celda contenía 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte.

Para el procesamiento de los datos recabados se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$(1) \quad I_p = E_{1/2}^{ox} + 4.8$$

$$(2) \quad E_a = E_{1/2}^{red} + 4.8$$

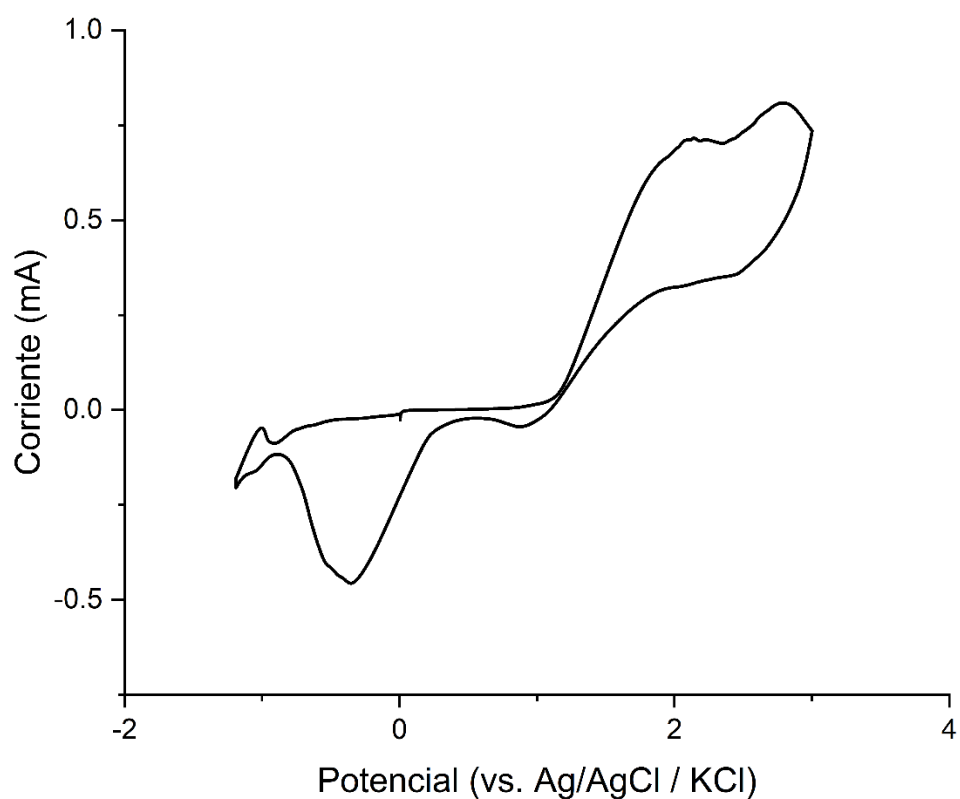
$$(3) \quad E_g = I_p - E_a$$

Donde $E_{1/2}^{ox}$ y $E_{1/2}^{red}$ son los potenciales electroquímicos obtenidos sobre el electrodo de referencia (vs. Ag/AgCl/KCl) y 4.8 es un ajuste de potencial del par Fc/Fc⁺. I_p y E_a son considerados como el HOMO y LUMO; de modo que la diferencia entre estos dos valores corresponde a la banda energética (E_g) de compuesto coordinado con boro.

El complejo presenta un proceso de oxidación en 0.996 V (vs. Ag/AgCl/KCl), así como un proceso de reducción en -0.848 V (vs. Ag/AgCl/KCl). Al realizar los cálculos correspondientes se obtienen los valores HOMO y LUMO, empleando estos valores se calcula una banda energética de 1.844 eV para el compuesto de coordinación **2b** que muestra un comportamiento como semiconductor, lo que lo hace un potencial candidato para su aplicación en química de materiales (**Gráfica 3**) (**Tabla 9**).

Tabla 11. Datos electroquímicos del complejo **2b**

$-E_{1/2}^{\text{red}}$ vs. Ag/AgCl/KCl (V)	$E_a(-\text{LUMO})$ (eV)	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ vs. Ag/AgCl/KCl (V)	$I_p (-\text{HOMO})$ (eV)	E_g (eV)
0.848	3.952	0.996	5.796	1.844



Gráfica 3. Voltamperometría cíclica del complejo de boro **2b**.

Para el complejo **2a** se obtuvieron valores similares, lo que demuestra el mismo comportamiento.

4.3.7 Análisis de estabilidad térmica del complejo de boro 2b

A continuación, se puede observar el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), que indica la estabilidad del compuesto coordinado de boro **2b**. Dependiendo la temperatura a la que se someta se pueden presentar cambios en su estructura química. Se observa un primer cambio en la masa cerca de los 250 °C que podría asociarse a la pérdida de los átomos de flúor en la estructura. Posteriormente, la molécula continuó su degradación hasta 470 °C (**Figura18**).

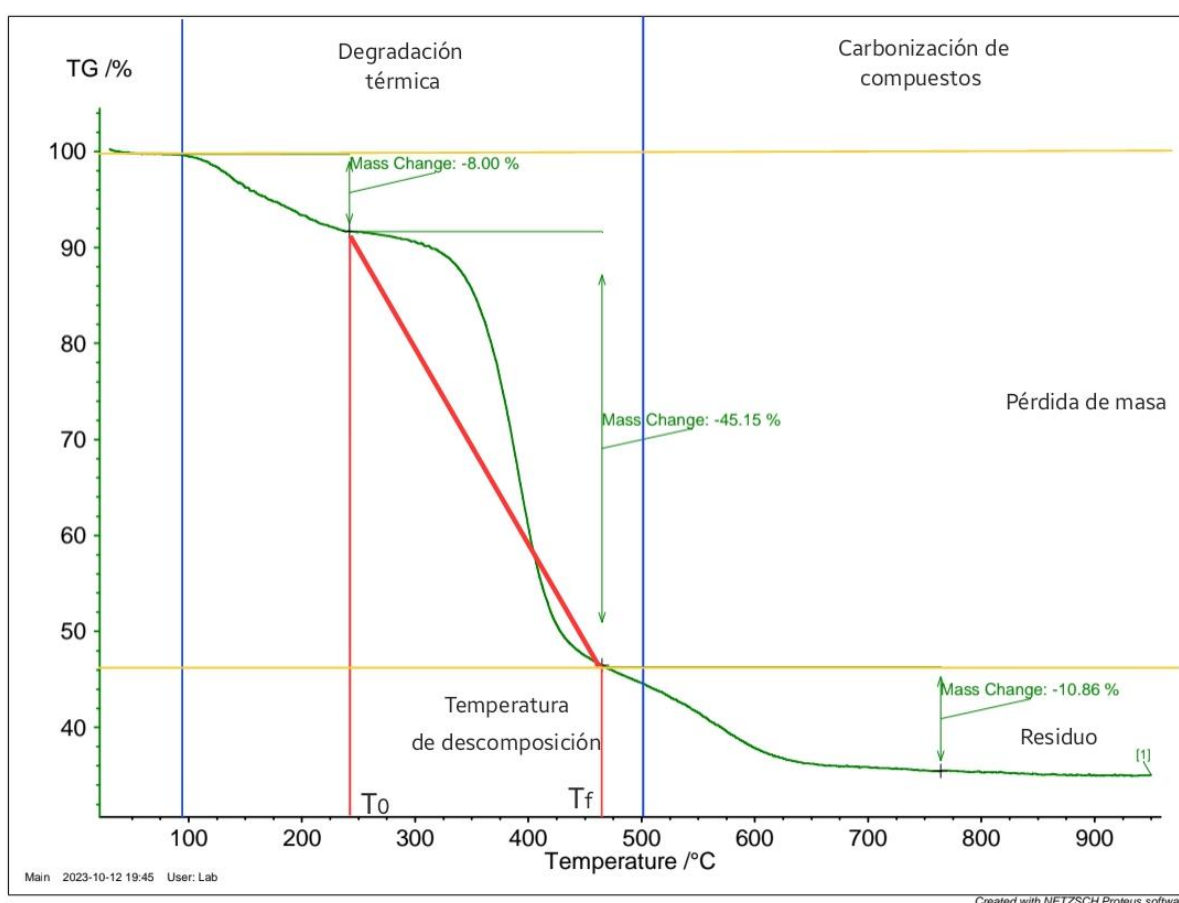


Figura 18. Curva de descomposición térmica del compuesto **2b**.

Asimismo, se realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) en el cual se observan dos secciones de importancia, las temperaturas de fusión (T_m) y de degradación (T_d).

Es apreciable un primer proceso endotérmico a una temperatura aproximada de 250 °C que puede asociarse a la pérdida de los átomos de flúor. Un segundo proceso endotérmico es observado a 400 °C que pertenece a la remoción del ligante BDK. Finalmente, en 600 °C otro proceso endotérmico, probablemente debido a la descomposición de la trifenilamina (**Figura 19**).

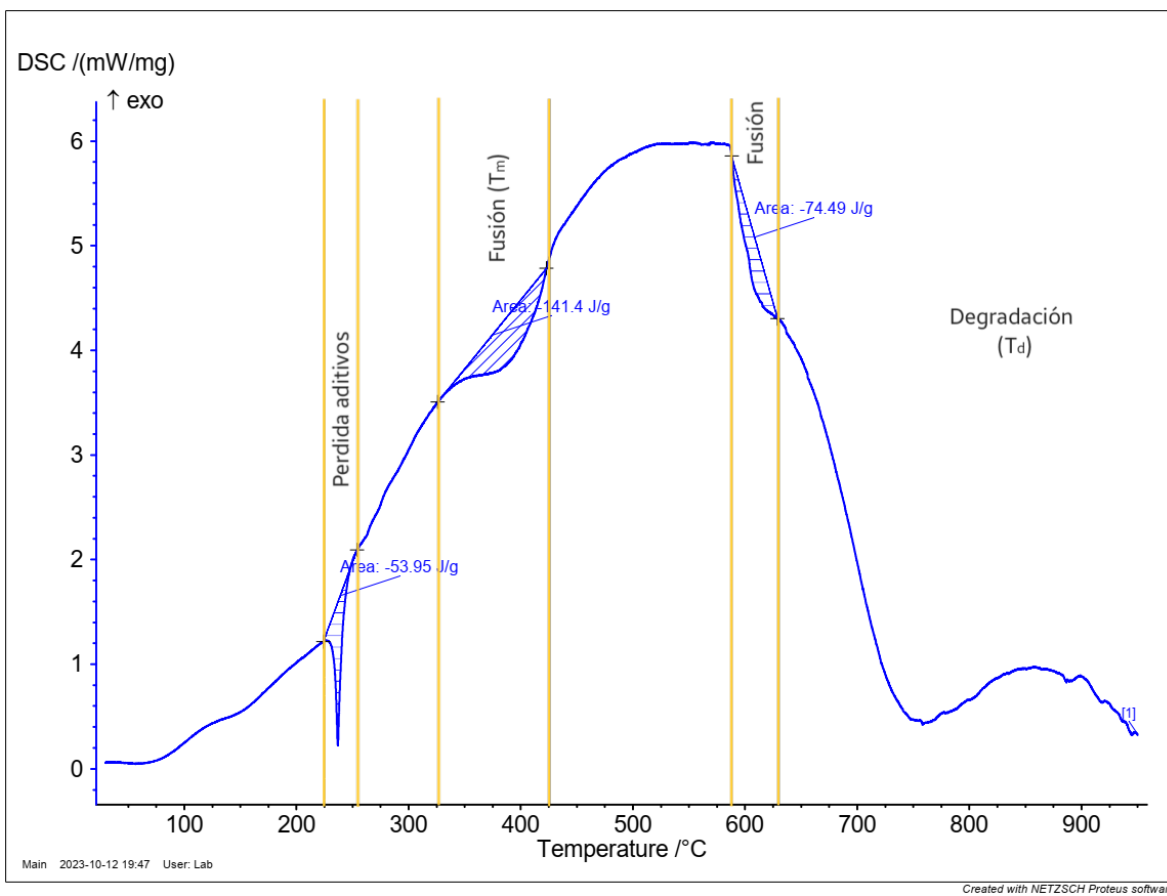


Figura 19. Curva de calorimetría diferencial de barrido del compuesto **2b**.

Finalmente, se muestra la gráfica de los dos efectos, del DSC y el TGA, en el cual se observa que ambas curvas se cruzan a una temperatura aproximada de 470 °C, corroborando así la degradación del compuesto de coordinación con boro (**Figura 20**).

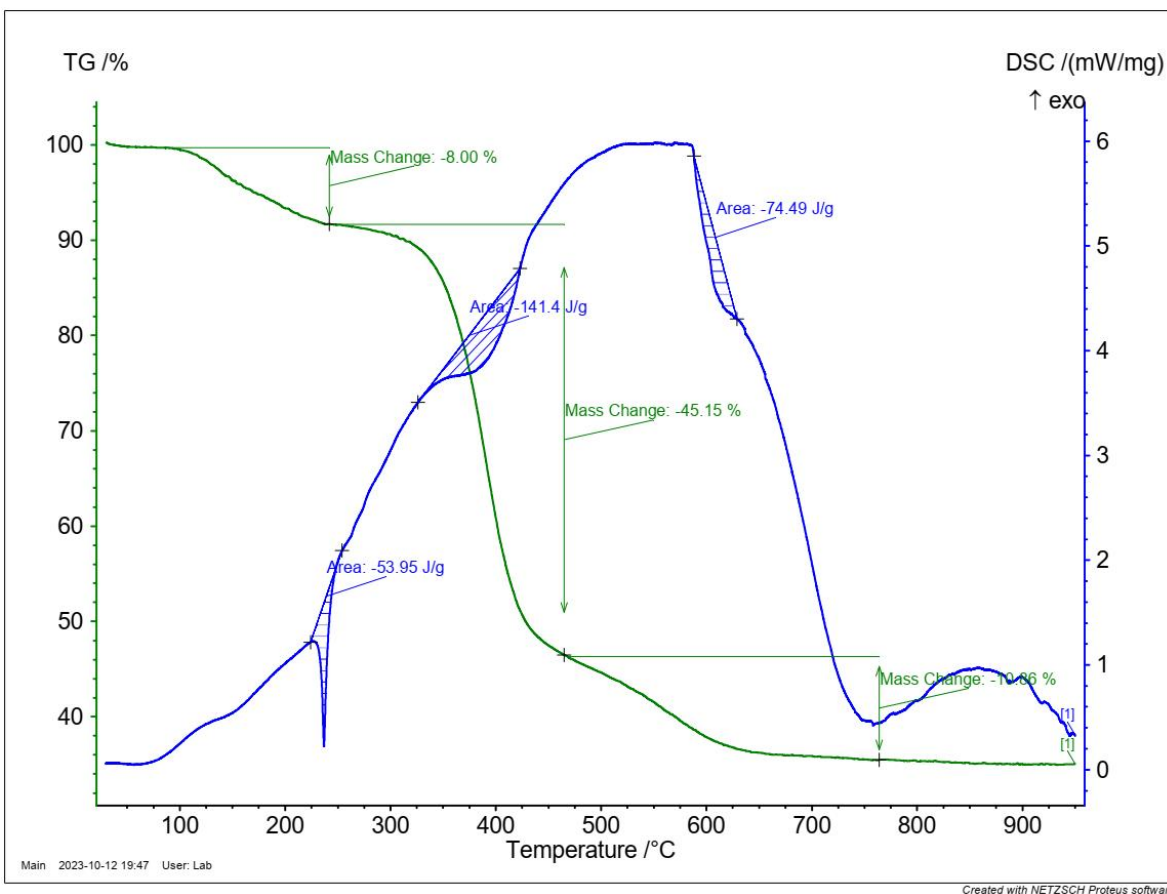


Figura 20. Curva comparativa del DSC y TGA del compuesto **2b**.

El otro compuesto de coordinación con boro presentó procesos similares de degradación.

5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron dos nuevas hidroximetilidenindanonas con núcleos de trifenilamina utilizando las técnicas de IR, EM, RMN (^1H Y ^{13}C).

Se prepararon y caracterizaron dos nuevos complejos de boro, empleando las nuevas hidroximetilidenindanonas sintetizadas como ligantes.

Los complejos BF_2BDK presentan su absorción en la región de UV en el intervalo de 470-480 nm, y en el espectro de emisión muestran un máximo en el intervalo de 710 a 770 nm, por lo que los complejos de boro son potenciales precursores para la preparación de materiales con propiedades optoelectricas.

Las pruebas de TGA y DSC indican que los complejos de Boro son comienzan su degradación a temperaturas mayores de 100°C.

Los complejos de boro presentan un valor de banda energética (E_g) de 1.844 eV, lo que denota un comportamiento de semiconductor que puede ser aprovechado para su aplicación en química de materiales.

6. APARTADO EXPERIMENTAL

6.1 Reactivos

Todos los reactivos químicos, así como los disolventes utilizados en la síntesis de los compuestos presentes en esta tesis se obtuvieron de Sigma Aldrich, los cuales contaban con una pureza de grado analítico por lo que no requirieron de un tratamiento extra para su purificación.

Las hidroximetilidenindanonas fueron sintetizadas en el laboratorio, por lo que requirieron un tratamiento para su purificación.

Las reacciones que lo requirieron se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno.

6.2 Equipo Instrumental

Los compuestos obtenidos en este trabajo fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas convencionales, tales fueron: espectrofotometría de absorción infrarroja (IR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (EM) de baja y alta resolución, así como el análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial (DSC), Voltamperometría cíclica (VC) y espectrofotometría UV-Vis

Para el análisis por IR, se empleó un espectrofotómetro Bruker TENSOR 27, utilizando la técnica de pastilla de KBr. Todos los resultados obtenidos fueron expresados en números de onda (ν , cm^{-1})

En la RMN, el análisis se realizó en un equipo Bruker Advance III de 300 MHz para el núcleo ^1H y 75 MHz para núcleo ^{13}C , se utilizó como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3). Los desplazamientos químicos (δ) han sido descritos en partes por millón (ppm), con TMS como referencia.

La EM se obtuvo mediante la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART⁺, por sus siglas en inglés), en un equipo Jeol JMS-T100LC The AccuTOF, utilizando He como gas ionizador.

Los Espectros de UV-Vis, se obtuvieron en un equipo Espectrofotómetro UV-Visible Velab, VE-6000T.

Los análisis electroquímicos fueron determinados con un equipo Biologic VMP3, empleando un electrodo de referencia Radiometer analytical, de KCl saturado modelo: R-REF201.

Los análisis de TGA y DSC, para cada uno de los compuestos, se desarrollaron en un el equipo Analizador térmico Netzch modelo STA 449 F1 Jupiter.

La síntesis de las hidroximetilidenindanonas se realizó con ayuda de un equipo homogeneizador ultrasónico UP200St (200W, 26kHz) Hielscher.

6.3 Procedimiento para la síntesis de indanonas

En un reactor de 25 mL para sonoquímica se depositaron 15 mL de etanol HPLC y se adicionaron 5 mmol de NaOH, los cuales se solubilizaron con ayuda del sonotrodo durante 5 minutos. Posteriormente, se añadieron 2 mmol de la acetofenona correspondiente y 2 mmol de *o*-ftaladehído. Se dejó la reacción en ultrasonicación durante 2 horas. Una vez concluida la reacción, se agregó HCl concentrado hasta pH 1, medio en el cual se forma un precipitado, finalmente se agregan 20 ml de agua y se realizan extracciones con CH₂Cl₂.

El producto de interés se purificó mediante una columna cromatográfica, teniendo como fase estacionaria sílice y como fase móvil una mezcla de *n*-hexano/acetato de etilo en diferentes proporciones.

6.4 Procedimiento para la síntesis de compuestos de coordinación de Boro

En un matraz bola de 50 mL se agregaron 1 mmol de hidroxibencilidenindanona, se solubilizaron en 20 mL de CH₂Cl₂ y se añadieron 3 mmol de trietilamina en agitación bajo atmosfera inerte por 5 minutos. Posteriormente, se añaden 6 mmol de BF₃•OEt₃ y se mantiene la agitación durante 3h. Una vez concluida la reacción se agregan 20 ml de agua y se realizan extracciones con CH₂Cl₂.

El producto obtenido se purificó mediante una columna cromatográfica, teniendo como fase estacionaria sílice y como fase móvil una mezcla de *n*-hexano/acetato de etilo en diferentes proporciones.

6.5 Estudio de las propiedades fotoluminiscentes

6.5.1 Espectrofotometría de absorción UV-Vis

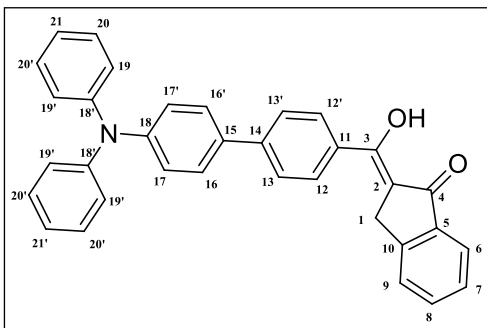
Se prepararon disoluciones 1x10⁻⁶ M en CH₂Cl₂ grado espectrofotométrico, a cada disolución se le determinó su espectro de absorción UV-Vis en una ventana espectral de 900 a 200 nm, empleando celdas de cuarzo con un paso óptico de 10 mm. La obtención de los espectros de absorción UV-Vis se realizó a temperatura ambiente. El valor de la longitud de onda de máxima absorción fue registrado y, haciendo uso de la ley de Lambert-Beer, se calculó el coeficiente de extinción molar (ϵ) para cada compuesto.

6.5.2 Espectrofotometría de emisión

Para cada muestra se preparó una disolución de 1x10⁻⁶ M en CH₂Cl₂ grado espectrofotométrico y se realizó un barrido a distintas longitudes de onda de excitación para obtener el espectro de emisión a temperatura ambiente, empleando celdas de cuarzo con un paso óptico de 10 mm.

7. RESUMEN ESPECTROSCÓPICO

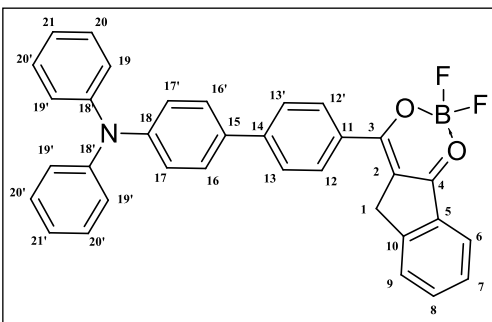
(Z)-2-((4'-(difenilamino)-[1,1'-bifenil]-4-il)(hidroxi)metileno)-2,3-dihidro-1H-inden-1-ona (1a)



Sólido amarillo, **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.05 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.93 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.66 – 7.53 (m, 5H), 7.36 – 7.31 (m, 3H), 7.22 – 7.14 (m, 7H), 7.09 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 4.03 (s, 2H, H-1). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ = 195.76 (C-4), 170.48 (C-3), 109.39 (C-3), 32.45 (C-1). **EMDART** (19 eV) m/z (%): 480 (100) [M+1]⁺.

EMAR calculado para [M+1]⁺ C₃₄H₂₆N₁O₂ 480.19455, encontrado 480.19635. **IR** (KBr, pastilla, ν_{max}(cm⁻¹)) 1587 (C=O st.).

4-(4-(difenilamino)fenil)fenil)-2,2-difluoro-5H-indeno[1,2-d][1,3,2]dioxaborin-1-ilo (2a)

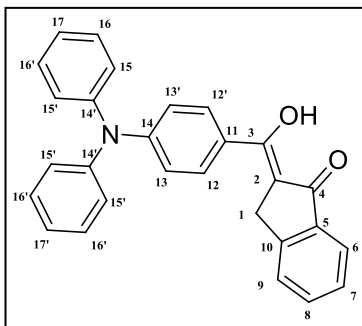


Sólido rojo, **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.27 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.74 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 7.37 – 7.32 (m, 3H), 7.22 – 7.16 (m, 6H), 7.15 – 7.08 (m, 2H), 4.18 (s, 2H H-1). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ = 175.78 (C-4),

149.41 (C-3), 122.86 (C-3), 46.99 (C-1). **RMN ¹¹B** (96 MHz, CDCl₃) δ = -1.0 **RMN ¹⁹F** (282 MHz, CDCl₃) δ = -139.0, -150.9. **EMDART** (19 eV) m/z (%): 528 (19) [M+1]⁺. **EMAR** calculado para [M+1]⁺ C₃₄H₂₅ B₁F₂N₁O₂ 528.19638, encontrado 528.19464. **IR** (KBr, pastilla, ν_{max}(cm⁻¹)) 1031 (B-F st.), 1484 (B-O st.), 1588 (C-O st.).

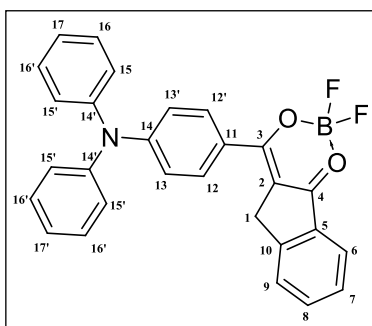
(Z)-2-((4-(difenilamino)fenil)(hidroxi)metiliden)-2,3-dihidro-1H-inden-1-ona (1)

Sólido Amarillo pálido, **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.99 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H-1), 7.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 1.3 Hz, 2H), 7.37 –



7.32 (m, 5H), 7.23 – 7.17 (m, 6H), 7.10 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.96 (s, 2H). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 195.82$ (C-4), 170.42 (C-3), 109.39 (C-2), 32.45 (C-1). **EMDART** (19 eV) m/z (%):404 (100) $[\text{M}+1]^+$. **EMAR** calculado para $[\text{M}+1]^+$ $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_1\text{O}_2$ 404.16505, encontrado 404.16437. **IR** (KBr, pastilla, $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$) 1583 (C=O st.).

4-(4-(difenilamino)fenil)-2,2-difluoro-5H-indeno[1,2-d][1,3,2]dioxaborinin-1-ol (2b)



Sólido rojo, **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.12 - 8.05$ (m, 2H), 7.99 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.71 – 7.49 (m, 3H), 7.46 – 7.35 (m, 4H), 7.28 – 7.19 (m, 6H), 7.03 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.06 (s, 2H, H-1). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 153.58$ (C-4), 148.45 (C3), 109.22 (C-2), 33.92 (C-1). **RMN ^{11}B** (96 MHz, CDCl_3) $\delta = 1.50$. **RMN ^{19}F** (282 MHz, CDCl_3) $\delta = -139.83, -139.89$.

EMDART (19 eV) m/z (%):451 (100) $[\text{M}+1]^+$. **EMAR** calculado para $[\text{M}+1]^+$ $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{B}_1\text{F}_2\text{N}_1\text{O}_2$ 451.15552, encontrado 451.14749. **IR** (KBr, pastilla, $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$) 1029 (B-F st.), 1486 (B-O st.), 1582 (C-O st.).

8. REFERENCIAS

1. Monzón, C. (2018). *Síntesis y aplicaciones de hidroxibencilidenindanonas coordinadas a boro* (Tesis de Maestría), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
2. Konek, F., & Janovics, M. (1926). *Mat. Termesztud. Ert.*, *42*, 210–223.
3. Huang, Y.-S.; Liu, J.-Q.; Zhang, L.-J. & Lu, H.-L. (2012) *Synthesis of 1-Indanones from Benzoic Acids. Ind. Eng. Chem. Res.* *51* (4), 1105–1109. doi:10.1021/ie202369w.
4. Lawrence, N. J.; Armitage, E. S. M.; Greedy, B.; Cook, D.; Ducki, S. & McGown, A. T. (2006). *Tetrahedron Lett.*, *47*, 1637–1640.
5. Shintani, R.; Okamoto, K. & Hayashi, T. J. (2015). *Am. Chem. Soc.*, *127*(9), 2872–2873. doi:10.1021/ja042582g.
6. Baur, F.; Beattie, D.; Beer, D.; Bentley, D.; Bradley, M.; Bruce, I.; et al. (2010) *Med. Chem.*, *53*, 3675–3684. doi:10.1021/jm100068m.
7. Nakamura, S.; Sugimoto, H. & Ohwada, T. J. (2008) *Org. Chem.*, *73*(11), 4219–4224. doi:10.1021/jo800674h.
8. Wade, L Jr. (2012) *Química Orgánica. Séptima edición, volumen 2*. Pearson, México, pp 970-971, 982-998.
9. De Paulis, T., Ross, B. & Smith, H. J. (1981) *Med Chem.*, *24*(9), 1021-1026.
10. Zhao, H., Vandenbossche, P., Koenig, S., Singh, S. & Bakale, R. (2008) *Organic Letters*, *10*(3), 505-507.
11. Bansal, R., Narang, G., Zimmer, C. & Hartmann, R. (2011). Synthesis of some imidazolylsubstituted 2-benzylidene indanone derivatives as potent aromatase inhibitors for breast cancer therapy, *Med. Chem. Res.*, *20*(7), 661-669.
12. Li, P., Xiao, G., Zhao, Y. & Su, H. (2020) Tuning the Product Selectivity of the α Alkylation of Ketones with Primary Alcohols using

Oxidized Titanium Nitride Photocatalysts and Visible Light. *ACS Catal.*, *10*(6), 3640-3649.

13. González, M. L.; Sánchez-Vergara, M. E.; Álvarez-Bada, J. R.; Chávez-Urbe, M. I.; Toscano, R. A. & Álvarez-Toledano. Synthesis and optical properties of iron(iii) complexes of 2-benzylidene-1-indanone derivative thin films. *J. Mater. Chem. C*, *2*, 5607–5614. doi:10.1039/c4tc00599f.

14. Asche, C.; Frank, W.; Albert, A. & Kucklaender, U. (2005) Synthesis, Antitumor Activity and Structure-Activity Relationship of 5H-Benzo[b]Carbazoles. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, *13* (3), 819-837.

15. Mwakaboko, A. S. & Zwznenburg, B. Strigolactone. (2011) Analogs Derived from Ketones Using a Working Model for Germination Stimulants as a Blueprint. *Plant and Cell Physiology*, *52* (4), 699-715.

16. Lozano, M. (2016) *Versatilidad de derivados de cetonas-insaturadas. Síntesis y aplicaciones en la química de materiales y en el área biológica* (Tesis de doctorado), México, UNAM.

17. Lozano, M., Ramírez, M., Nieto, A., Toscano, R., Sánchez, A. & Álvarez, C. (2018). Anticarcinogenic and metal chelation properties of novel hydroxybenzylidene-1-indanone derivatives in the U-251 glioblastoma cell line. *New J. Chem.*, *42*, 3878-3984.

18. Matsumi, N., Naka, K. & Chujo, Y. (1998) Extension of π -conjugation length via the vacant p-orbital of the boron atom. Synthesis of novel electron deficient π -conjugated systems by hydroboration polymerization and their blue light emission. *J. Am. Chem. Soc.* *120*, 5112–5113.

19. Tanaka, K., & Chujo, Y. (2015). Recent progress of optical functional nanomaterials based on organoboron complexes with β -diketonate, ketoiminate and diiminate. *Npg Asia Materials*, *7*(11), e223. <https://doi.org/10.1038/am.2015.118>

20. Sun, C., Hudson, Z. M., Helander, M. G., Lu, Z.-H. & Wang, S. (2011). A polyborylfunctionalized triazine as an electron transport material for OLEDs. *Organometallics* 30, 5552–5555.
21. Drahomír H., Michael M. (2015). *Boron, The Fifth Element. Challenges and advances in computational chemistry and physics*. Springer Cham DOI: 10.1007/978-3-319-22282-0
22. Frath, D.; Massue, J.; Ulrich, G. & Ziessel, R. *Angew. (2014) Chem., Int. Ed.,* 53, 2290–2310.
23. Zhang, G.; Chen, J.; Payne, S. J.; Kooi, S. E.; Demas, J. N. & Fraser, C. L. J. (2007) *Am. Chem. Soc.,* 129, 8942–8943.
24. Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Tang, B. Z.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y. & Zhu, D. (2001). *Chem. Commun.* 2001, 1740–1741.
25. Ziessel R., Ulrich G. & Harriman A. (2007). *New J. Chem.* 31 496–501.
26. Loudet A. & Burgess K. (2007). *Chem. Rev.* 107, 4891–4932.
27. Poddar M. & Misra R. (2020). *Coordin. Chem. Rev.* 421. 213462.
28. Kolemen S., Bozdemir O.A., Cakmak Y., Barin G., Erten-Ela S., Marszalek M., Yum J.-H., Zakeeruddin S.M., Nazeeruddin M.K. & Grätzel M. (2011). *Chem. Sci.* 2. 949–954.
29. Cheng H.-B., Cao X., Zhang S., Zhang K., Cheng Y., Wang J., Zhao J., Zhou L., Liang X.-J., Yoon J. (2023) *Adv. Mater.*, accepted manuscript, doi: 10.1002/ adma.202207546
30. Turksoy A., Yildiz D. & Akkaya E.U. (2019). *Coordin. Chem. Rev.* 379. 47–64.
31. Wang, D., Wang, X., Zhou, S., Gu, P., Zhu, X., Wang, C., & Zhang, Q. (2023). Evolution of BODIPY as triplet photosensitizers from homogeneous to heterogeneous: The strategies of functionalization to various forms and their recent applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 482, 215074. doi: 10.1016/j.ccr.2023.215074

32. Mérour, J.-Y. & Joseph, B. (2017). Science of Synthesis Knowledge Updates, Product Class 22: Azaindoles and Their Derivatives. *Science of Synthesis Knowledge Updates*. 10. <https://doi.org/10.1055/sos-sd-110-00717>
33. Palai, B. K., Soren, R., & Sharma, N. K. (2019). BODIPY analogues: synthesis and photophysical studies of difluoro boron complexes from 2-aminotropone scaffolds through N,O-chelation. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 17(26), 6497-6505. <https://doi.org/10.1039/c9ob00915a>.
34. Kilic, A., Beyazsakal, L., Işik, M., Türkeş, C., Necip, A., Takım, K., & Beydemir, Ş. (2020). Mannich reaction derived novel boron complexes with amine-bis(phenolate) ligands: Synthesis, spectroscopy and in vitro/in silico biological studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 927, 121542. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121542>.
35. Mori, R., Asakura, M., Kobayashi, Y., Mashimo, H., Roppongi, M., & Ito, S. (2022). Synthesis of π -conjugated asymmetric aza-BODIPYs via nitrosobicyclopyrroles. *Tetrahedron Letters*, 96, 153759. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2022.153759>.
36. Nehra, K., Dalal, A. K., Hooda, A., Bhagwan, S., Saini, R. K., Marí, B., Kumar, S., & Singh, D. (2022). Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. *Journal of Molecular Structure*, 1249, 131531. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531>
37. Emsley J. (1984). The composition, structure and hydrogen bonding of the β -diketones. *Complex Chem.* 147-191. doi: 10.1007/bfb0111456.
38. Chen P.-Z., Niu L.-Y., Chen Y.-Z. & Yang Q.-Z. (2017). *Coord. Chem. Rev.* 350, 196.
39. DeRosa C. A., Seaman S. A., Mathew A. S., Gorick C. M., Fan Z, N. Demas J., Peirce S. M. & Fraser C. L. (1016). *ACS Sens*, 1, 1366.
40. Zhang G., Chen J., Payne S. J., Kooi S. E., Demas J. N. & Fraser C. L. (2007). *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15728.

41. N. Liu, Chen P.-Z., Wang J.-X., Niu L.-Y. & Yang Q.-Z. (2019). *Chin. Chem. Lett.*, *30*, 1939.
42. Zhu J.-Y., Li C.-X., Chen P.-Z., Ma Z., Zou B., Niu L.-Y., Cui G. & Yang Q.-Z. (2020). *Mater. Chem. Front.*, DOI:10.1039/c9qm00518h.
43. Maeda H., Bando Y., Shimomura K., Yamada I., Naito M., Nobusawa K., Tsumatori H. & Kawai T. (2011). *J. Am. Chem. Soc.*, *133*, 9266.
44. Chen P.-Z., Zhang H., Niu L.-Y., Zhang Y., Chen Y.-Z., Fu H.-B. & Yang Q.-Z. (2017). *Adv. Funct. Mater.*, *27*, 1700332.
45. Wilbraham L., Louis M., Alberga D., Brosseau A., Guillot R., Ito F., Labat F., Me'tivier R., Allain C. & Ciofini I. (2018). *Adv. Mater.*, *30*, 1800817.
46. Xie T., Zhang B., Zhang X. & Zhang G. (2017) *Mater. Chem. Front.*, *1*, 693.
47. Koch, M., Perumal, K., Blacque, O., Garg, J. A., Saiganesh, R., Kabilan, S., Balasubramanian, K. K. & Venkatesan, K. (2014). Metal-free triplet phosphors with high emission efficiency and high tunability. *Angew. Chem. Int. Ed.* *53*, 6378–6382.
48. Perumal, K., Garg, J. A., Blacque, O., Saiganesh, R., Kabilan, S., Balasubramanian, K. K. & Venkatesan, K. (2012). β -Iminoamine-BF₂ complexes: aggregation-induced emission and pronounced effects of aliphatic rings on radiationless deactivation. *Chem. Asian J.* *7*, 2670–2677.
49. Zhang, Z., Wu, Z., Sun, J., Yao, B., Zhang, G., Xue, P. & Lu, R. (2015). Mechanofluorochromic properties of β -iminoenolate boron complexes tuned by the electronic effects of terminal phenothiazine and phenothiazine-S,S-dioxide. *J. Mater. Chem. C* *3*, 4921–4932.
50. Zhang, Z., Xue, P., Gong, P., Zhang, G., Peng, J. & Lu, R. (2014). Mechanofluorochromic behaviors of β -iminoenolate boron complexes functionalized with carbazole. *J. Mater. Chem. C* *2*, 9543–9551.

51. Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Xu J., Chi Z. & Aldred M. P. (2017). *Chem. Soc. Rev.*, 46, 915.
52. Matsumi, N., Naka, K. & Chujo, Y. (1998). Extension of π -conjugation length via the vacant p-orbital of the boron atom. Synthesis of novel electron deficient π -conjugated systems by hydroboration polymerization and their blue light emission. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 5112–5113.
53. Turanova, O. A., Garifzyanova, G. G. & Turanov, A. N. (2010). Liquid crystal polymorphism of boron difluoride β -diketonates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 80, 2317–2322.
54. Turanova, O. A., Kal'dyaeva, E. V., Gnezdilov, O. I., Nikitin, S. I. & Turanov, A. N. (2006). The first mesogenic derivative of boron difluoride n -diketonate. *Russ. J. Gen. Chem.* 76, 730–732.
55. Dicks, A. P., & Hent, A. (2014). Green chemesty metrics: a guide to determining and evaluating process greenness. *Springer*.
56. Manson T. & Lorimer J. (2002). *Aplied Sonochemistry: Uses of power ultrasound in Chemistry and Processing*. Wiley-VCH.
57. Konek, F. & Janovics, M. (1926). *Mat. Termesztud. Ert.*, 42, 210-223.
58. Pollet. B. G & Phull. S. S. (2001). Sonoelectrochemistry—theory principles, and applications. *Recent Res Dev Electrochem* 4:55–78
59. Cataldo F (1992) Effects of ultrasound on the yield of hydrogen and chlorine during electrolysis of aqueous solutions of NaCl or HCl. *J Electroanal Chem* 332(1–2):325
60. Pollet B. G. & Ashokkumar M. (2019). *Introduction to Ultrasound, Sonochemistry and Sonoelectrochemistry* (1.a ed.). [Ebook]. doi: 10.1007/978-3-030-25862-7.
61. Zhang H., Chen P.-Z., Niu L.-Y. (2020). A difluoroboron b-diketonate-based luminescent material with tunable solid-state emission

and thermally activated delayed fluorescence. *Mater. Chem. Front*, 4, 285-291.

62. Álvarez, H. A.; Hernández, B.U. (2016) Evaluation of Hydrogen bonds in hydrobenzothiazoles 2-pyridin substituted. Vol 3. <https://doi.org/10.29057/icbi.v3i6.570>

63. Nieto M. I., Rodriguez Barbero M. A., Oteo Mazo J. L., Espectroscopía IR aplicada a vidrios de borosilicatos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 24(2).

64. Zhang, H.; Lui, C.; Xiu, J. & Qiu, Jieshan. *Dyes Pigm.* (2017), 136, 798-806.

65. G.G. Stokes. (1852). "On the change of the refrangibility of light", *Philosophical Transactions*, 1852, 142, 463-562.

66. Pommerehne J, Vestweber H, Guss W, Mahrt R, Bässler H, Porsch M & Daub J. (1995). 'Efficient Two Layer LEDs on a Polymer Blend', *Advanced Materials*, 7, pp. 551-555.