

Preparación de emisores orgánicos en azul y rojo con potencial aplicación en diseño de OLEDs

Francy Andrea Olivar Rincón

Trabajo de grado para optar al título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Director

Vladimir V. Kouznetsov

Ph.D, D.Sc

Codirector

Diego R. Merchán Arenas

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Maestría en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga

2024

Agradecimientos

Esta investigación se realizó gracias al financiamiento del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación a través del proyecto identificado con el código: 110274558597.

Toda mi gratitud para Maria Alejandra, Vane, Carlos A., Villamizar y Duván.

Un agradecimiento especial al profesor Cristian Camilo Viáfara y a la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales por el apoyo para culminar este trabajo. De igual manera a la escuela de Química y al LQOBio.

Contenido

	Pág.
Introducción.....	12
1. Estado del Arte.....	14
1.1 Desarrollo de la Tecnología de Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs)	15
1.2 Complejos de Iridio (III) como Materiales Emisores en el Diseño de OLEDs	22
1.3 Ligandos Quinolínicos usados como Emisores en Azul	26
1.4 El anetol como bloque de construcción renovable en la síntesis de los ligandos 2,4 difenilquinolina.....	29
2. Objetivos	33
2.1. Objetivo General	33
2.2. Objetivos Específicos	33
3. Metodología.....	33
3.1 Materiales y Reactivos	33
3.2 Síntesis de los Materiales Orgánicos Emisores.	34
3.2.1 Estudio preliminar de condiciones en la de obtención de Tetrahydroquinolinas y su posterior oxidación.....	36
3.2.2 Procedimiento general en la síntesis de Tetrahydroquinolinas usando anetol obtenido del aceite esencial de los frutos secos del anís estrellado.	38
3.2.3 Procedimiento general de la síntesis de quinolinas (materiales emisores en azul)	41
3.2.4 Procedimiento general en la síntesis de complejos de iridio(III), materiales emisores en rojo	45

ACEITE ESCENCIAL ANÍS PARA PRODUCIR SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS	4
3.3 Caracterización de los nuevos materiales semiconductores orgánicos fosforescentes	48
3.3.1 Caracterización fisicoquímica y estructural.....	48
3.3.2 Evaluación de propiedades térmicas y fotofísicas.....	49
4. Discusión de Resultados	50
4.1 Obtención y caracterización estructural de Tetrahydroquinolas 1,2,3,4 sustituidas.....	50
4.2 Obtención de quinolinas por oxidación de la respectiva tetrahydroquinolina.....	54
4.3 Caracterización estructural de las quinolinas obtenidas, utilizando el aceite esencial del anís como fuente del anetol, mediante IR, RMN ¹ H , ¹³ C y DRX de monocristal	60
4.4 Síntesis y caracterización estructural de los complejos sintetizados.....	65
4.5 Evaluación de propiedades térmicas y fotofísicas de las quinolinas.....	68
4.6 Evaluación de propiedades térmicas y fotofísicas de los complejos.....	78
5. Conclusiones	82
6. Recomendaciones.....	83
Referencias bibliográficas	84
Apéndices	95

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Propiedades térmicas y fotofísicas para derivados 2,4 difenilquinolina</i>	28
Tabla 2. <i>Evaluación de las condiciones de reacción en la obtención de THQs</i>	50
Tabla 3. <i>Evaluación de las condiciones de reacción en la obtención de quinolinas</i>	56
Tabla 4. <i>Corrimiento químico y tipo de carbono (CH, CH₃ o carbono cuaternario). comparación del espectro de ¹³C y DEPT-135</i>	59
Tabla 5. <i>Asignación de bandas de absorción en los espectros IR de las quinolinas 5b, 5c y 5d y 7</i>	62
Tabla 6. <i>Propiedades térmicas y fotofísicas de las quinolinas 5b-d y 7</i>	72
Tabla 7. <i>Propiedades térmicas y fotofísicas de los complejos 8b, 8c y 8</i>	79

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. a) Componentes orgánicos del primer diodo fabricado en 1987 en los laboratorios Kodak. b) Arreglo de capas en una estructura básica OLED.....	17
Figura 2. Primer sistema anfitrión huésped.	21
Figura 3. Complejos de Iridio(III) Diseñados para emitir en azul, verde o rojo.	23
Figura 4. Diferentes longitudes de onda para complejos tipo IrTz.	23
Figura 5. Complejos ciclometalados de Iridio tipo Ir(dpq) ₂ (pic-N-O) y Ir(F4ppq) ₂ (pic-N-O)....	25
Figura 6. Derivados de la 2,4-difenilquinolina evaluados como emisores azules para OLEDs...	27
Figura 7. Esquema de aceites esenciales.....	29
Figura 8. Esquema anetol y selección del aceite esencial del anís como reactivo natural para la síntesis de quinolinas.	30
Figura 9. Esquema de reacción general para la reacción Povarov.	31
Figura 10. Preparación de las 1,2,3,4-THQs a partir del anetol.	32
Figura 11. Obtención de derivados quinolínicos a partir de las THQs correspondientes.....	32
Figura 12. Reacción de estudio para definir condiciones de reacción en la obtención de la 8-nitro-1,2,3,4 THQ 4a.....	36
Figura 13. Reacción de estudio para definir condiciones en la obtención de quinolinas.....	38
Figura 14. Condiciones en la síntesis de derivados -1,2,3,4 THQs preparados con anetol.	39
Figura 15. Condiciones generales de la síntesis de derivados de la 2,4-difenilquinolina.....	42
Figura 16. Síntesis de los complejos de iridio(III) en dos etapas.	45
Figura 17. Espectro IR de la tetrahidroquinolina 4a.....	52

Figura 18. Espectro RMN ^1H de la tetrahydroquinolina 4a.	53
Figura 19. Espectro RMN ^1H de la tetrahydroquinolina 4b.	54
Figura 20. Espectro IR de la quinolina 5a.	57
Figura 21. Espectro RMN ^1H de la quinolina 5a.	57
Figura 22. Espectro RMN ^{13}C -DEPT-135 de la quinolina 5a.	58
Figura 23. Estructura de la quinolina 5a.	58
Figura 24. Comparación de las señales obtenidas en los espectros ^1H -RMN.	63
Figura 25. Diagrama ORTEP para el compuesto 5b.	65
Figura 26. Estructura y rendimientos de los complejos sintetizados.	66
Figura 27. Espectro ^1H -RMN para el complejo 8b.	67
Figura 28. Espectro ^{13}C -RMN para el complejo 8b.	68
Figura 29. Curvas TGA de las quinolinas 5b-d y 7.	69
Figura 30. Determinación de T_0 y T_{max} a partir de las gráficas TG Y DTG de la quinolina 5b.	70
Figura 31. Curvas DSC de las quinolinas 5b-d y 7.	71
Figura 32. Espectros de absorción para las quinolinas 7 y 5b-d tomados en disoluciones 10-5 M en diclorometano.	74
Figura 33. Espectros normalizados de fotoluminiscencia para las quinolinas 7 y 5b-d, medidos en soluciones 10-5 M en diclorometano, $\lambda_{\text{excitación}} = 365 \text{ nm}$	75
Figura 34. Determinación experimental de E_g a través de mediciones de reflectancia difusa para los compuestos 7 y 5b-d.	77
Figura 35. Registro fotográfico de la fluorescencia de las quinolinas 7 y 5b-d, bajo irradiación con lámpara ultravioleta, $\lambda_{\text{excitación}} = 325 \text{ nm}$ con una potencia de 18 mW.	77

Figura 36. *Curvas TGA y DSC de los complejos 8b y 8c.*.....78

Figura 37. *Espectros de absorbancia y fotoluminiscencia de los complejos 8,8b y 8c.*80

Figura 38. *Registro fotográfico de la fluorescencia de los complejos 8, 8b y 8c, bajo irradiación con lámpara ultravioleta, $\lambda_{excitación}$ = 325 nm con una potencia de 18 mW.*81

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. <i>Espectros IR, RMN de la 2,4-difenil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina y la respectiva quinolina, sintetizadas usando el isoeugenol comercial.</i>	95
Apéndice B. <i>Espectros IR, RMN de las 2,4-difenil-1,2,3,4-tetrahydroquinolinas sintetizadas con el anetol de origen natural.</i>	100
Apéndice C. <i>Espectros IR, RMN de las 2,4-difenilquinolinas.</i>	107
Apéndice D. <i>Espectros RMN de los complejos.</i>	119
Apéndice E. <i>Espectro de masas aceite esencial del anís.</i>	125

Resumen

Título: Preparación de emisores orgánicos en azul y rojo con potencial aplicación en diseño de OLEDs*

Autor: Francy Andrea Olivar Rincón**

Palabras Clave: 2,4-difenilquinolinas, OLEDs, aceite esencial del anís, anetol, fotoluminiscencia, Povarov.

Descripción: La fabricación de dispositivos optoelectrónicos con mayor eficiencia energética ha sido inseparable de la síntesis de nuevos materiales orgánicos. Se desarrolló la síntesis de 4-(4-metoxifenil)-3-metil-2-fenilquinolinas (**MMFQ**), incorporando como precursor renovable, el aceite esencial de frutos secos de anís (*Illicium verum Hook fillius*), cuyo componente principal es el trans-anetol, utilizando una secuencia de dos pasos: reacción de Povarov y reacción de oxidación, en ambos casos mediada por activación con microondas. Las quinolinas obtenidas fueron incluidas como ligandos en la preparación de complejos organometálicos de iridio(III), tipo Ir(2,4-dfq)₂(acac), con rendimientos entre 49 y 61%. La caracterización estructural de las tres moléculas de **MMFQ** sustituidas en posición 6, 6-fluor-MMPQ (**F-MMPQ**) y 6-metoxi-MMPFQ (**OMe-MMFQ**) y la de sus respectivos complejos de iridio(III) se analizó mediante experimentos de RMN, FT-IR y DRX. El análisis fotofísico permitió observar una emisión brillante en la región azul para las quinolinas y emisión roja para los complejos (bajo una longitud de onda de excitación UV de 325 nm con una potencia de 18 mW. Las propiedades térmicas y fotofísicas de los semiconductores preparados presentaron valores muy cercanos a los materiales de referencia, lo que permite posicionarlos como candidatos válidos para ser incluidos en la estructura de las capas emisoras de luz en un OLED.

* Proyecto de Investigación

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Vladimir V. Kouznetsov Ph.D, D.Sc. Codirector: Diego R. Merchán Arenas, Doctor en Química.

Abstract

Title: Preparation of emitters in blue and red with potential application in OLEDs design *

Author(s): Francy Andrea Olivar Rincón **

Key Words: Povarov, anise essential oil, anethole, 2,4-diphenylquinolines, OLEDs, Photoluminescence.

Description: The manufacturing of devices with higher energy efficiency has been inseparable from the synthesis of new organic materials. The preparation of Ir(III) organometallic complexes, Ir(2,4-dpq)₂•(acac), triplet emitters, was carried out using a series of 3-methylquinoline ligands 2,4-diphenyl-substituted 2,4-dpq, synthesized from essential oil of anise fruits (*Illicium verum Hook fillius*) whose main component is trans-anethole, yielding 49-61% efficiencies. The synthesis of 4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2-phenylquinolines (MMPQ) as thermally stable blue-light-emitting materials was developed using a two-step protocol: Povarov reaction and oxidation reaction. The structural characterization of the three new 6-substituted MMPQ molecules was analyzed through NMR, GC-MS, FT-IR, and DRX experiments. MMPQ, 6-fluoro-MMPQ (F-MMPQ), and 6-methoxy-MMPQ (MeO-MMPQ) were characterized by TGA and UV-VIS, comparing their thermal and optoelectronic properties with those of 2,4-diphenylquinoline (DPQ). Photophysical analysis revealed a bright emission in the blue region under a UV excitation wavelength of 325 nm with a power of 18 mW. The photophysical properties of the prepared semiconductors with emission ranges in the blue and red regions of the visible spectrum showed very close values, positioning them as valid candidates to be included in the construction of light-emitting layers in an OLED.

* Master Thesis

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Vladimir V. Kouznetsov Ph.D, D.Sc. Codirector: Diego R. Merchán Arenas, Doctor en Química.

Introducción

De acuerdo con el premio Nobel de química en 1996, Richard E. Smalley, quien descubrió los fulerenos, la generación de energía se posiciona como el problema número uno, dentro de los diez más relevantes que enfrentará la humanidad durante los próximos 50 años. Esto se debe a que la energía es requerida para resolver cualquiera de los otros problemas planteados en la lista (2. Agua, 3. Comida, 4. Ambiente, 5. Pobreza, 6. Terrorismo y Guerra, 7. Enfermedades, 8. Educación, 9. Democracia, 10. Población; Smalley, 2005). En este sentido, el estudio de la generación de energías alternativas toma relevancia, impulsando diferentes investigaciones en torno a la recolección, conversión, almacenamiento y los materiales de ahorro de energía (Gedam et al., 2021). Entre los desarrollos recientes, destaca la tecnología de los diodos orgánicos emisores de luz-OLEDs (por sus siglas en inglés: Organic Light-Emitting Diode) (Gedam et al., 2021), la cual direcciona el tema de la presente investigación.

Desde que Tang & VanSlyke (1987) presentaron el desarrollo de los primeros OLEDs, han transcurrido más de 35 años, y la investigación en este campo sigue en auge y con un amplio camino por recorrer. Los OLEDs, han sido objetivo de gran interés mundial debido a su potencial aplicación en la iluminación de estado sólido y en las pantallas planas a todo color. El desarrollo de dispositivos con mayor eficiencia energética ha sido inseparable de la síntesis de nuevos materiales orgánicos. Entre estos últimos, los complejos metal-orgánicos ofrecen mejores características optoelectrónicas, por ejemplo., alta eficiencia, estabilidad térmica, pureza de color, brillo, entre otras (Tang et al., 2017).

Durante las últimas dos décadas, se han evaluado una serie de complejos ciclometalados de iridio(III) de heterociclos nitrogenados, como moléculas fosforescentes, dopantes, en la capa

emisora del diodo, reportando eficiencias cuánticas internas próximas al 100% (Dumur et al., 2014; Tang et al., 2017). La eficiencia cuántica de este tipo de materiales está asociada al metal utilizado, el tipo de ligando y los grupos sustituyentes que lo conforman, lo cual genera un desafío en el diseño de estrategias de síntesis que permitan incluir diversos fragmentos estructurales en las moléculas y evaluar su desempeño.

La utilización de ligandos 2,4-difenilquinolinas ha sido reportada abordando este tema, con el fin de profundizar en el diseño de materiales fosforescentes de emisión roja de mejor calidad (Wu et al., 2005; Seo et al., 2008; Lee et al., 2009). La síntesis de estos compuestos, normalmente se realiza por rutas tradicionales que involucran precursores comerciales costosos, largas secuencias y tiempos de reacción.

Debido a lo anterior, una de las formas de innovar y modular los dispositivos tiene su foco en la síntesis de nuevos materiales semiconductores que permitan mejorar cada vez las eficiencias y bajar los costos, de tal forma que esta tecnología pueda popularizarse y contribuir realmente al ahorro energético. Ahora bien, teniendo en cuenta que Colombia es un país megadiverso, el grupo LQOBIO ha mantenido su interés en la riqueza de los aceites esenciales presentes en plantas que pueden ser cultivadas en el territorio y su potencial en la producción de materiales de valor agregado a partir de estos. Para la presente investigación se escogió el aceite esencial del fruto seco del anís, con el anetol como componente principal, para incluirlo como bloque base de construcción en la síntesis de nuevos materiales semiconductores emisores en azul y rojo.

El objetivo del presente trabajo de investigación consistió en preparar y evaluar complejos de iridio(III) de tipo $\text{Ir}(2,4\text{-dfq})_2(\text{acac})$, emisores en rojo y sus ligandos quinolínicos compuestos orgánicos emisores de luz en azul. En la síntesis se incluyó el anetol como precursor natural renovable, se evaluaron propiedades fisicoquímicas y fotofísicas para compararlas con las de

compuestos homólogos referenciados como posibles sustratos en el diseño de OLEDs. Para conseguir ese objetivo, se planteó la siguiente hipótesis de trabajo: Partiendo de un precursor de origen natural como el anetol y mediante un proceso afinado de síntesis orgánica, apalancado con herramientas tecnológicas modernas como la activación de microondas, será posible obtener materiales emisores con propiedades térmicas y fotofísicas que los hagan aptos para su deposición en una película delgada, con potencial aplicación en la tecnología OLED.

Este trabajo de investigación está enmarcado en un proyecto macro adjudicado por Colciencias, denominado: Fenilpropanoides (C6-C3), β -estirenos naturales como materiales de partida renovables en la síntesis de nuevos complejos quinolínicos ciclometalados de iridio (III), potenciales semiconductores fosforescentes. Código 110274558597. La investigación comprende como objetivo principal el aprovechamiento del potencial químico de aceites esenciales provenientes de plantas aromáticas, que pueden ser cultivadas en el territorio nacional, con el fin de posicionarlos como materias primas de interés para el desarrollo de productos aplicados a la industria.

1. Estado del Arte

En este apartado, se presentan las bases teóricas más relevantes de la investigación y el estado del arte en relación con los materiales emisores de luz utilizados en diodos orgánicos. Se abordan los aspectos fundamentales que sustentan el estudio, así como una revisión de la literatura existente sobre el tema. Se hace un acercamiento general a la estructura y funcionamiento de un OLED, y a las propiedades de la capa emisora de luz. Se presenta una serie de complejos de iridio(III), emisores en rojo, reportados como buenos candidatos para ser incluidos en la

construcción de estos dispositivos, seguida de un recorrido por los avances en el uso de los compuestos quinolínicos planteados como ligandos, pero a su vez como emisores en la región azul, y cuyo estudio ha cobrado relevancia en las últimas dos décadas por ser semiconductores indispensables para conseguir los diodos de emisión de luz blanca que puedan ser aplicados en la iluminación de estado sólido. Finalmente, se incluyen los aspectos básicos en el diseño sintético de este tipo de emisores, incluyendo el uso de un andamio estructural natural como el anetol, en la obtención de las 2,4-difenilquinolinas.

1.1 Desarrollo de la Tecnología de Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs)

La creación de los primeros diodos orgánicos emisores de luz tiene sus orígenes finalizando la década de los 70's, gracias al progreso emergente en el estudio de los semiconductores orgánicos. En 1977 Shirakawa et al., de la Universidad de Pensilvania, publicaron el resultado de sus investigaciones sobre polímeros orgánicos conductores en el artículo: "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)_n". La síntesis orgánica de sistemas π -conjugados carbono-carbono se convirtió en una herramienta indispensable en la elaboración de este tipo de semiconductores, suministrando posibilidades infinitas en cuanto al diseño y a la conformación estructural de las moléculas, permitiendo mejoras constantes en sus propiedades físicas y opto electrónicas.

Hoy en día, la electrónica orgánica en pantallas, circuitos y componentes fotovoltaicos ofrece grandes ventajas frente a los componentes inorgánicos tradicionales, debido a que este tipo de sistemas son más baratos, flexibles, irrompibles, ópticamente transparentes, ligeros y con bajo consumo de energía (Jacob, 2014). No obstante, su aplicación comercial se postergó a causa de los altos voltajes de funcionamiento requeridos por los primeros dispositivos (~100 V) (Kalyani & Dhoble, 2015).

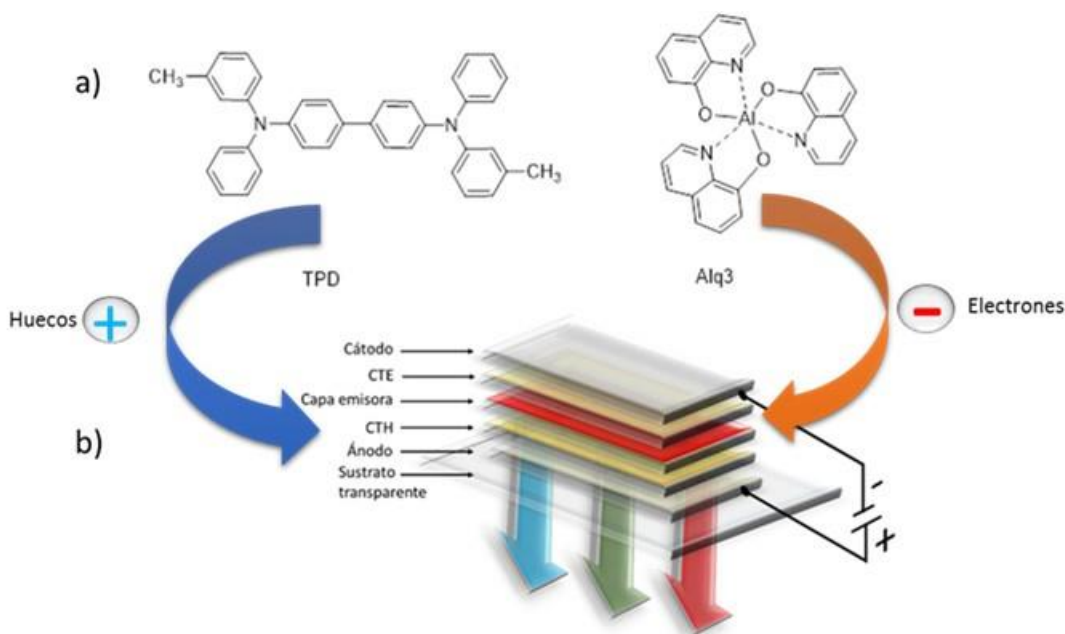
En 1987, Tang & VanSlyke reportaron por primera vez el desarrollo de un diodo orgánico emisor de luz con alta eficiencia, construido en los laboratorios Kodak en Rochester, Nueva York (Estados Unidos). Este sistema conformado por un arreglo bicapa para promover separadamente el transporte de huecos (h^+) y electrones (e^-), producía electroluminiscencia mayor de 100 cd/m² para un voltaje de operación menor de 10 V, es por esta razón que se constituyó como el diseño prototipo en OLEDs.

La Figura 1 muestra la estructura de un OLED de múltiples capas y relaciona: a) los compuestos empleados en la construcción del primer diodo emisor de luz a base de sustratos orgánicos, con un espesor total de 135 nm, conformado por N,N'-bis(3-metilfenil) N,N'-bis(fenil)bencidina (TPD, como transportador de huecos) y aluminio-tris(8-hidroxi-quinolinato) Alq₃, como transportador de electrones y capa emisora; y b) la acomodación de capas en la estructura básica de un OLED multicapa, donde por lo general se utiliza óxido de estaño-indio (ITO), como ánodo transparente y un metal con baja función de trabajo como cátodo, siendo el aluminio, uno de los más comúnmente utilizados.

Durante el funcionamiento del dispositivo, el circuito es polarizado positivamente, es decir, de manera que el ánodo sea positivo respecto al cátodo, los huecos son inyectados desde el ánodo y los electrones desde el cátodo, generando una corriente de electrones que fluye de cátodo a ánodo. Los portadores de carga se mueven a través de las capas de transporte mediante el mecanismo de **hopping** (transporte de cargas por efecto túnel) (Posada et al., eds. 2008), y se encuentran en la capa de emisión para formar excitones tipo Frenkel (con energía de ligadura coulúmbica entre 100 y 1000 meV y radios excitónicos de aprox. 10 Å) (Forrest, 2015), que presentan una cierta probabilidad de decaer radiactivamente generando fotones (Urbina & Castro, 2011).

Figura 1.

a) Componentes orgánicos del primer diodo fabricado en 1987 en los laboratorios Kodak. b) Arreglo de capas en una estructura básica OLED.



Nota: Tang y VanSlyke (1987). Adaptación propia.

En 1990 Burroughs et al., reportaron la fabricación del primer LED orgánico polimérico en la Universidad de Cambridge (Reino Unido). A partir de entonces, han sido innumerables los avances en la investigación y comercialización de esta tecnología, siendo la iluminación de estado sólido la aplicación más relevante en cuanto a ahorro de energía. Para conseguir la luz blanca en los OLEDs se utiliza, entre otras técnicas, la mezcla de colores a través de estructuras multicapas que emiten en azul, verde y rojo (Urbina & Castro, 2011; Coropceanu et al., 2013). Su comercialización ha estado limitada por deficiencias de homogeneidad luminosa (para adaptación a grandes superficies), estabilidad térmica y tiempos de vida útil (Wu et al., 2005; Kalyani & Dhoble, 2015; Mullemwar et al., 2023).

Diferenciación de dispositivos OLED

Las características de un OLED asociadas a su rendimiento están ligadas no sólo al funcionamiento del sistema y a los métodos de fabricación, sino también a las propiedades de los materiales orgánicos que los conforman (Sasabe & Kido, 2011). Este último apartado es el foco de atención del presente trabajo de investigación.

De acuerdo con las características de los compuestos que conforman las capas orgánicas emisoras y de transporte de cargas, los semiconductores orgánicos se pueden clasificar generalmente en dos tipos de dispositivos: SM-OLED (Small-molecule OLED, basados en moléculas orgánicas de bajo peso molecular) y PLED (Polymer Light-Emitting Diodes, basados en polímeros orgánicos) (Posada et al., 2008). La diferencia principal radica en el tamaño molecular, que a su vez está relacionado con la técnica apropiada para su fabricación. Las capas de moléculas pequeñas tienen espesores menores a 1 μm pues corresponden a moléculas con pesos moleculares de menos de 900 g/mol; éstas se incorporan a los dispositivos por métodos de deposición por evaporación térmica en alto vacío, para lo cual se requiere suficiente estabilidad térmica en los materiales a depositar.

En contraste, los polímeros con altos pesos moleculares son depositados mediante técnicas que se trabajan en solución como impresión de inyección de tinta (*inkjet printing*) o recubrimiento por centrifugación (*spin-coating*) (Posada et al., 2008). Los métodos de fabricación que involucran vacío permiten obtener películas con alto grado de pureza, mientras los segundos son mucho más baratos, de elaboración más simple y, por lo tanto, pueden abarcar grandes áreas superficiales. Sus propiedades foto-físicas, y las ventajas o desventajas de cada uno, están directamente relacionadas con el área de aplicación para la cual se determine su uso.

Sin embargo, se ha encontrado hasta el momento que el campo de las pequeñas moléculas es donde se puede obtener mejor reproducibilidad, buscando potenciar alguna de las propiedades, debido al control que se tiene en la disposición de las capas y su mayor grado de pureza (Feng et al., 2018).

Capas emisoras dopadas con moléculas fotoluminiscentes

Buscando mejorar las características electroluminiscentes de los dispositivos, numerosos esfuerzos han sido dirigidos a potenciar las propiedades foto-emisoras de las capas orgánicas en las cuales se producen los excitones y su recombinación. Los primeros estudios se realizaron alrededor del Alq₃ teniendo en cuenta su papel en el dispositivo presentado por Tang y VanSlyke (1987, Figura 1). Los mejores resultados se obtuvieron cuando el componente emisor corresponde a una mezcla de dos materiales, que consta de una sustancia emisora electroluminiscente y un compuesto anfitrión transportador de carga, alcanzando valores que duplicaban la eficiencia normal reportada al utilizar Alq₃ puro (Posada et al., 2008; Sasabe y Kido, 2011). En este tipo de arreglos, anfitrión-huésped, una molécula orgánica con excelentes propiedades de fotoluminiscencia en solución se mezcla en proporción de aproximadamente entre 1 y 6% en peso con una capa de transporte del OLED (Mattoussi et al., 1999). La energía puede ser transferida de la molécula anfitriona a la molécula huésped mediante tres formas distintas: por transferencia de resonancia tipo Förster (excitones singlete transferidos al dopante), Dexter (transferencia colisional de excitones singlete y triplete) o generación radiactiva directa (excitones generados directamente en la molécula dopante) (Shaheen et al., 1999). El éxito en estos procesos de transferencia de carga depende de la compatibilidad entre el compuesto matriz y el dopante, se requiere un acoplamiento específico de la energía de los estados excitados involucrados, la alineación de los orbitales y la incorporación de las moléculas. La predicción de estos ajustes se realiza mediante estudios

computacionales que determinan qué tipo de compuestos anfitriones se acoplan mejor para un dopante en particular.

Adicionalmente, para resolver limitaciones correspondientes a las moléculas fluorescentes, donde la transferencia de energía se da sólo en un 25 % vía excitones en el estado singlete, se planteó la alternativa de hacer este tipo de dopado con moléculas fosforescentes, en las cuales, la emisión se da desde estados triplete.

Eficiencia cuántica en un OLED

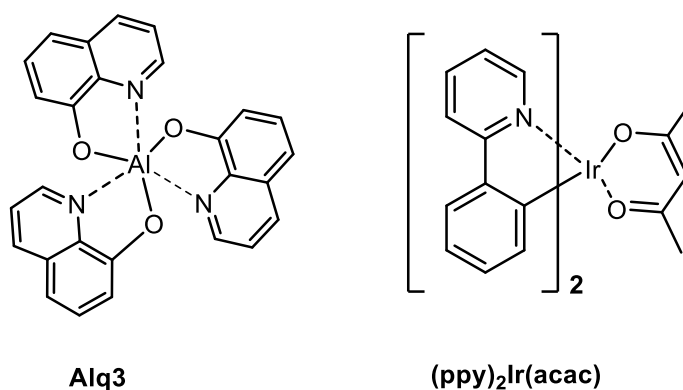
La eficiencia cuántica interna (IQE) de un material emisor corresponde al número de fotones generados en la capa de emisión por electrón inyectado, mientras que la eficiencia cuántica externa (EQE) se relaciona con el número total de fotones emitidos por el dispositivo, por electrón inyectado. La cantidad de energía emitida en forma de luz es menor a la absorbida, y la diferencia entre ambas es disipada en forma de calor. En SM-OLEDs basados en materiales fluorescentes la IQE está limitada por estadísticas de spin, ya que factores de mecánica cuántica (relacionadas con las Leyes de la conservación del spin) sólo permiten que los excitones con spin cero se recombinen radiativamente dando lugar a la emisión de fotones, esto corresponde al 25% de excitones singlete generados en este tipo de moléculas, el 75% de los excitones triplete creados, decaen de forma no radiativa, dando lugar a cierta cantidad de energía disipada en forma de calor (Urbina & Castro, 2011).

En contraste, moléculas fosforescentes, en las cuales se incorpora un ion de un metal de transición al que se unen varios ligandos orgánicos, para dar lugar a un estado de transferencia de carga metal-ligando (MLCT), con suficientes características metálicas que permiten excepción de las reglas de selección de spin, y, por tanto, el aprovechamiento de excitones de estado singlete y triplete, dan lugar a OLEDs con IQE del 100%. Este tipo de moléculas incorporadas en un

dispositivo OLED fue reportado por primera vez en 2001 por grupos de investigación de Princeton y USC (Baldo et al., 1998; Adachi et al., 2001). La Figura 2 representa la estructura de las moléculas orgánicas fluorescente y fosforescente empleadas como sistema anfitrión-huésped para la capa emisora del dispositivo. Estas eficiencias internas tan elevadas promovieron la investigación para desarrollar nuevas técnicas en el desarrollo de este tipo de materiales. Normalmente, la energía total extraída de OLEDs compuestos por sustancias fosforescentes en su capa emisora logran un valor EQE máximo de aproximadamente 20%.

Figura 2.

Primer sistema anfitrión huésped.



Nota: Tomado y adaptado de Baldo et al., 2001.

Otra limitación relacionada con la EQE es el acoplamiento óptico del dispositivo, es decir, la fracción de fotones generados internamente, capaces de atravesar el ánodo transparente (con un determinado índice de refracción) y ser emitidos al exterior. Este valor multiplicado por la eficiencia cuántica del material (IQE) da la eficiencia cuántica externa del dispositivo. En el año 2008 se reportó un valor de EQE=28.5%, logrado por Sony e Idemitsu Kosan para un OLED emisor en el azul, en el cual se realizaron mejoras en los materiales transportadores y en el diseño estructural de dispositivo optimizada conocida como Super Top Emission® de Sony (Posada et

al., 2008). Ya para el año 2022 se tienen reportes de EQE=36.1%, logrado para un OLED emisor en el rojo reportado por Zou et al., 2022.

Además de la EQE, el rendimiento de los OLEDs es determinado por los siguientes factores: Luminancia (L , cd/m^2) que indica la intensidad de la luz emitida o reflejada fuera de la superficie, y Eficiencia de potencia luminosa (PE, lm/W), relación entre el flujo luminoso y flujo radiante, entre otras.

1.2 Complejos de Iridio (III) como Materiales Emisores en el Diseño de OLEDs

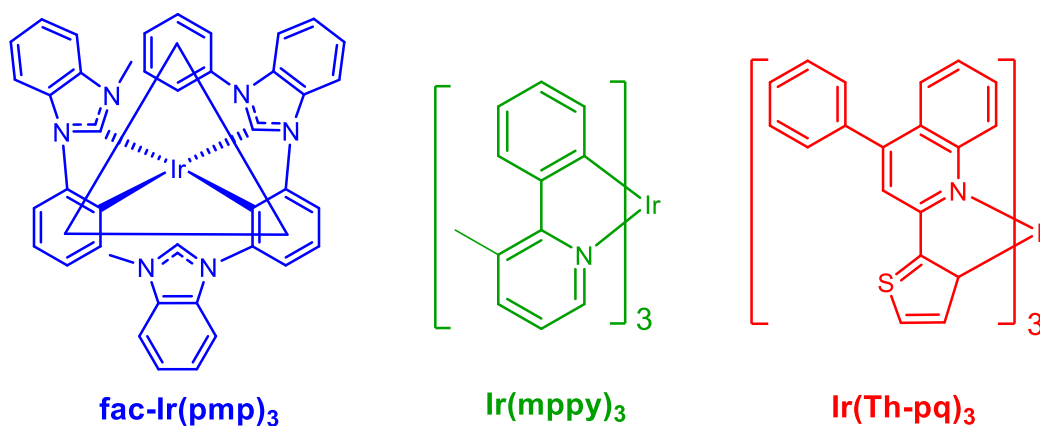
Los complejos organometálicos de Iridio han sido objeto de numerosas investigaciones como materiales fosforescentes. Las características del iridio, como su estabilidad en la geometría octaédrica (tanto en estado oxidado como en reducido) y un menor tiempo de vida del estado triplete ($\sim \mu\text{s}$) para evitar la aniquilación triplete-triplete, permiten una alta eficiencia en la fabricación de OLEDs, con una capacidad flexible de ajuste de color y altos rendimientos cuánticos (Yusoff et al., 2017). El tiempo de vida del estado triplete de los complejos de iridio(III) se encuentra normalmente en el intervalo 1-100 μs , siendo mucho más corto que el de complejos de Osmio, Platino o Rutenio ($\sim 200 \mu\text{s}$), por lo cual su eficiencia cuántica no se ve muy afectada al funcionar con corrientes elevadas (debido al poco apagamiento triplete-triplete asociado a las vidas cortas de los estados excitados) (Yusoff et al., 2017). Se les debe utilizar como dopantes en sistemas anfitrión-huésped debido a que presentan altas eficiencias cuánticas en solución, pero no en estado sólido (Posada et al., 2008).

Dependiendo del tipo de ligando, el color de emisión de estos complejos puede ir desde rojo intenso/infrarrojo cercano (NIR) (680-710 nm) hasta la región azul verdoso (466-496 nm) del espectro electromagnético (Fukagawa et al. 2015; Lee et al., 2016; Umamahesh et al., 2016; Li et al., 2022, Figura 3). Además, es posible modular drásticamente el rango de emisión cambiando

sólo los sustituyentes de un mismo centro rígido en el ligando como se observa en la Figura 4. (Umamahesh et al., 2016).

Figura 3.

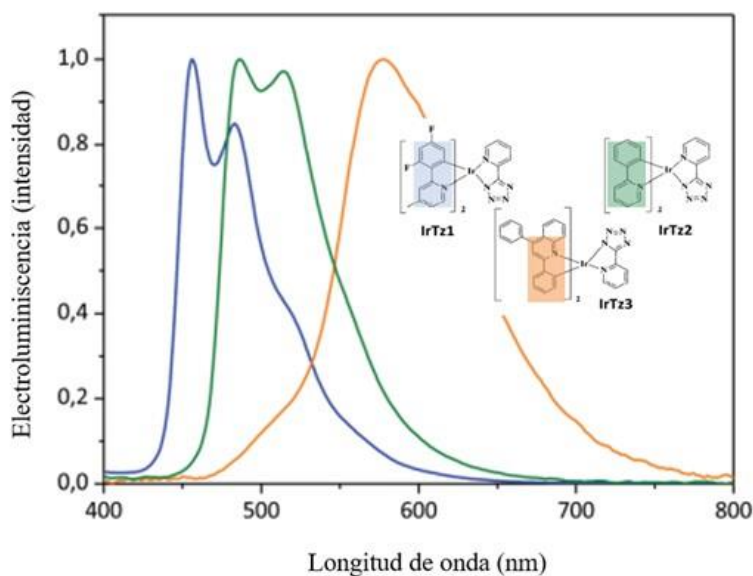
Complejos de Iridio(III) Diseñados para emitir en azul, verde o rojo.



Nota: Tomado y adaptado de Fukagawa et al. (2015); Lee et al. (2016); y Umamahesh et al. (2016).

Figura 4.

Diferentes longitudes de onda para complejos tipo IrTz.



Nota: Tomado y adaptado de Umamahesh et al., 2016. IrTz₁ (460, 487 nm), IrTz₂ (491,515 nm), IrTz₃ (578 nm)

La producción de cada color tiene sus propias limitaciones, en general la obtención de emisores verdes de alta eficiencia ha sido cubierta, actualmente los dopantes de emisión en azul presentan inconvenientes en sus tiempos de vida y eficiencia de los dispositivos debido a la baja energía de los estados triplete de sus precursores (Lee et al., 2016).

Para el caso particular de emisores fosforescentes en rojo, los investigadores han tenido que lidiar con un problema intrínseco a su diseño, debido a que su luminiscencia tiende a disminuir a medida que aumenta la longitud de onda de emisión, de acuerdo con la ley de la brecha energética entre los estados excitados HOMO-LUMO que participan en la formación de los pares electrón-hueco. Este problema ha sido abordado en varios estudios realizados con complejos tipo $\text{Ir}(\text{dfq})_2(\text{acac})$ (Wu et al., 2005; Seo et al., 2008; Lee et al., 2009).

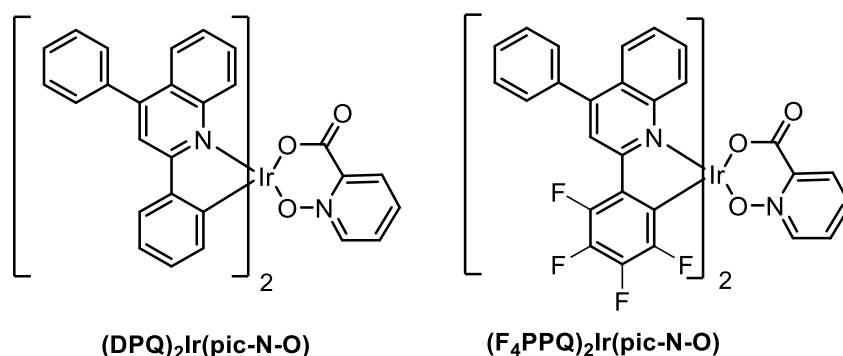
En el trabajo de Wu et al. (2005) se sintetizaron dos complejos de iridio ciclometalados, fosforescentes altamente eficientes, $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ e $\text{Ir}(\text{F}_4\text{ppq})_2(\text{acac})$, que contienen dos ligandos de quinolina ciclometalados y un acetilacetionato auxiliar ligando, adecuados para ser usados como materiales emisores de rojo en PLED. Por su parte, Seo et al. (2008) y Lee et al. (2009) estudiaron el efecto de un sustituyente en la posición 5 de $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ para los materiales en OLEDs emisores de color rojo, donde hallaron que la sustitución en el anillo fenilo tiene influencia en la longitud de onda de emisión y la eficiencia al ajustar los niveles de energía HOMO y LUMO de la molécula. Estos autores registran longitudes de onda de emisión de 605, 617, 610 y 617 nm (Seo et al., 2008), y 606, 616 y 606 nm (Lee et al., 2009).

Ya para el año 2013, Park et al., reportaron una EQE de 14.2% para un dispositivo dopado con $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{pic-N-O})$, en contraste con una EQE de 7.0% para el ligando $\text{Ir}(\text{F}_4\text{ppq})_2(\text{pic-N-O})$, en el cual, el sustituyente 2-arilo fue sustituido completamente con 4 átomos del átomo Flúor (GAE). También se reportó la influencia en las propiedades térmicas, (temperatura de transición vítrea, T_g

y temperatura de descomposición, T_d) siendo más estable, el complejo con ligando dpq (diphenylquinoline) (T_g : 245°C y T_d : 364°C) que aquel con la sustitución de los GAE, F4ppq (T_g : 180°C y T_d : 361°C). En la Figura 5 se ilustran las estructuras químicas de los dos complejos mencionados.

Figura 5.

Complejos ciclometalados de Iridio tipo $Ir(dpq)_2(pic-N-O)$ y $Ir(F_4ppq)_2(pic-N-O)$.



Nota: Tomado y adaptado de Park et al. (2013).

La preparación de este tipo de complejos incluye la síntesis de los ligandos 2,4-dpq y su posterior tratamiento con cloruro de Iridio (III) hidratado, como fuente del metal para la síntesis del complejo (Wu et al., 2005; Seo et al., 2008, Lee et al., 2009; Park et al., 2013).

Cabe mencionar que Yussof et al. (2017) resalta que, para mejorar la eficiencia luminosa, es necesario ajustar la emisión desde el rango de rojo profundo hasta la región rojo-naranja, donde entre los numerosos complejos de iridio que emiten en rojo desarrollados, los complejos de iridio ciclometalados tris- y bis-basados en los ligandos ciclometalantes 2-fenilquinolina y 2-fenilisoquinolina son ampliamente utilizados.

1.3 Ligandos Quinolínicos usados como Emisores en Azul

Una gran cantidad de emisores en rojo y verde han sido desarrollados cumpliendo con las propiedades requeridas en la tecnología OLED. La obtención de emisores en azul sigue siendo objeto de interés debido a las bajas eficiencias, tiempos de vida cortos y rendimientos cuánticos limitados en comparación con los emisores en rojo y verde por valores de gap más altos.

En la última década una amplia gama de quinolinas ha sido estudiada haciendo modificaciones en la configuración estructural con el fin de comparar las propiedades fotofísicas y conseguir cada vez mayor estabilidad térmica, y una emisión mucho más brillante.

El núcleo quinolínico ha demostrado buenas propiedades como material emisor. Con el fin de mejorar estabilidad térmica se han hecho adiciones del grupo fenil pues se ha comprobado que la adición de este grupo disminuye la movilidad y rotación de la molécula haciéndola más rígida, esto se ve reflejado en mayor estabilidad térmica (Posada et al., 2008).

Se han llevado a cabo varios estudios evaluando la modulación de las propiedades térmicas y fotofísicas mediante la modificación de los sustituyentes en la estructura de la 2,4-difenilquinolina, tales como OMe-DPQ (Bahirwar et al., 2007); Cl-M-DPQ y Cl-MO-DPQ (Zade et al., 2011); NH₂-DPQ (Raut et al., 2012); Cl-DPQ, M-DPQ y Br-DPQ (Dahule et al., 2014); Cl₂-DPQ (Kumar et al., 2015); NO₂-DPQ (Raut et al., 2015; Ghate 2017); OH-DPQ (Mullemwar et al., 2016); Ethoxy-DPQ (Ghate et al., 2018). La Figura 6 y la Tabla 1 resumen las propiedades identificadas para cada tipo de compuesto.

Las moléculas se han caracterizado mediante técnicas de absorción UV-Vis y fotoluminiscencia (PL) tanto en solución como en estado sólido y depositadas en película delgada. La comparación de los resultados permite concluir que al depositar las moléculas en películas delgadas se obtienen picos de emisión más definidos. Esto se debe posiblemente a la mayor rigidez

y a la restricción de los grados de libertad que se logra mediante la deposición en película, como han sugerido Kumar et al., 2015; Shao et al., 2021.

Figura 6.

Derivados de la 2,4-difenilquinolina evaluados como emisores azules para OLEDs

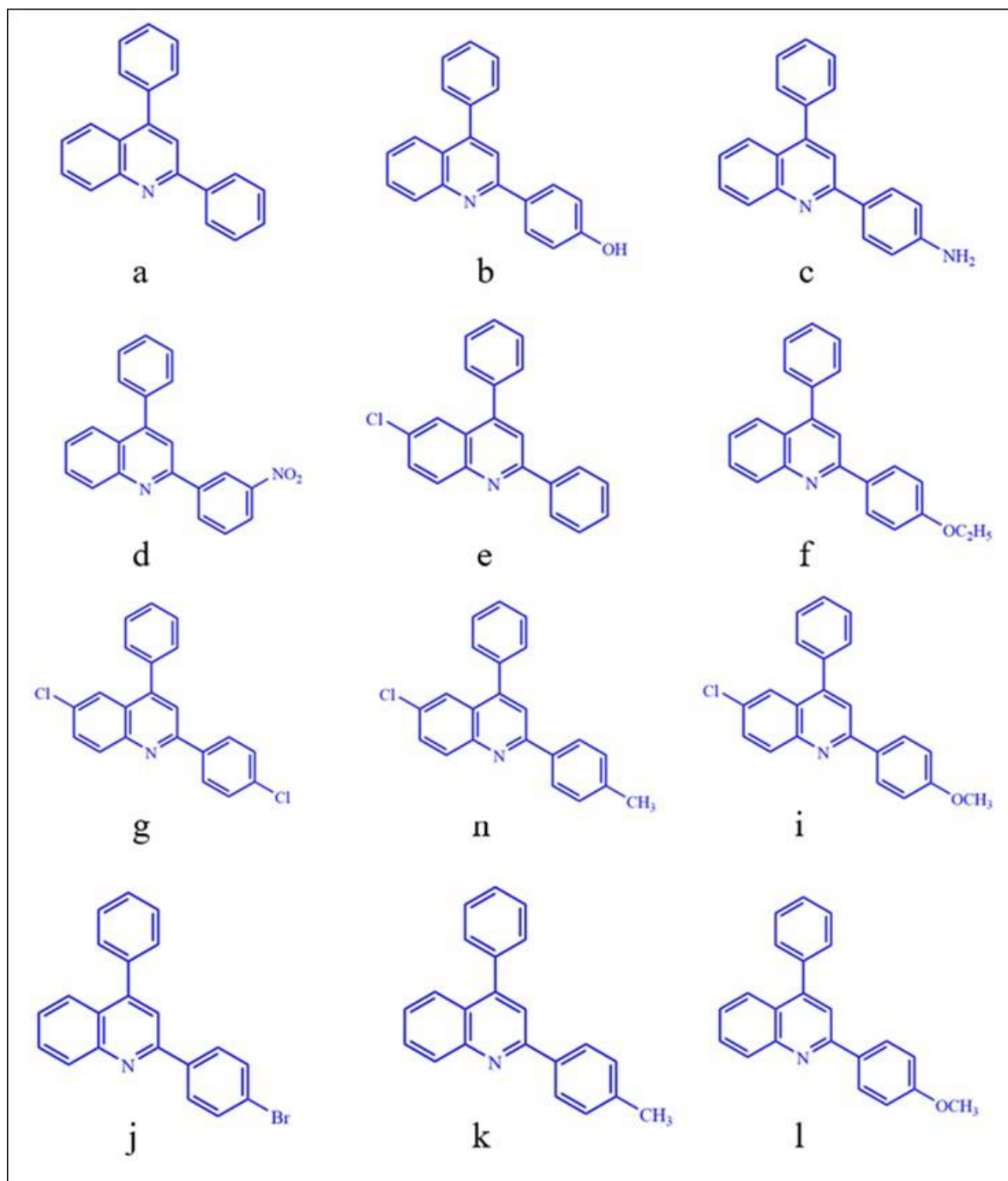


Tabla 1.*Propiedades térmicas y fotofísicas para derivados 2,4 difenilquinolina*

Comp.	Punto de fusión	TGA		Emisión	Band gap óptico (E_g)
	pf ₂	T ₀ (°C)	T _{max}	λ_{em} (nm)	E _g gráfico (eV)
a	124	269	305.14	492*	3.38
b	99	200	380	468*	3.49
c	nr	nr	nr	448, 486*	nr
d	nr	nr	nr	430	nr
e	nr	132	nr	492*	2.90
f	114	nr	nr	392	3.43
g	nr	220	nr	478*, 536	3.33
h	131	205	212	442*	nr
i	138	239	270	440*	nr
j	nr	nr	314	431,450*	nr
k	nr	nr	303	415, 435*	nr
l	nr	nr	425	405,428*	nr

*Longitud de onda de emisión en estado sólido. Los demás valores fueron reportados en disolución.

En resumen, el estudio de los complejos ciclotmetalados de iridio(III) y el efecto de los grupos sustituyentes dispuestos en los ligandos en relación a sus propiedades térmicas y fotoluminiscentes es un área de investigación actual y de gran interés, ya que representa una alternativa válida para mejorar las eficiencias en dispositivos de emisión en azul, verde y rojo que puedan ser aplicados a la iluminación de estado sólido.

1.4 El anetol como bloque de construcción renovable en la síntesis de los ligandos 2,4 difenilquinolina

El *trans*-anetol (1-metoxi-4-(1-propenil)-benceno) es un fenilpropanide ampliamente presente en la naturaleza, se encuentra como componente principal (>70%) de los aceites esenciales de los frutos secos del anís, del anís estrellado, del tomillo y del hinojo. En menor proporción se puede encontrar también en aceites esenciales de la corteza de la canela, de la casia, de los frutos del clavo, y de unas 15 especies vegetales más (Castro, 2010).

En el LQOBio se ha desarrollado un amplio trabajo dirigido al uso de componentes de biomasa fácilmente aislables como reactivos químicos en la síntesis de nuevos productos de valor agregado, este es el caso de los aceites esenciales (AE) Kouznetsov VV. 2019. Los AE son una fuente renovable de diferentes clases de sustancias químicas como alcaloides, esteroides, fenoles y terpenos. Éstas son biosintetizadas en las plantas como metabolitos secundarios que, entre otras funciones, facilitan su supervivencia (Figura 7).

Figura 7.

Esquema de aceites esenciales.



La selección del aceite esencial como recurso de origen natural para ser usado como reactivo en un proceso sintético, requiere la consideración de factores como:

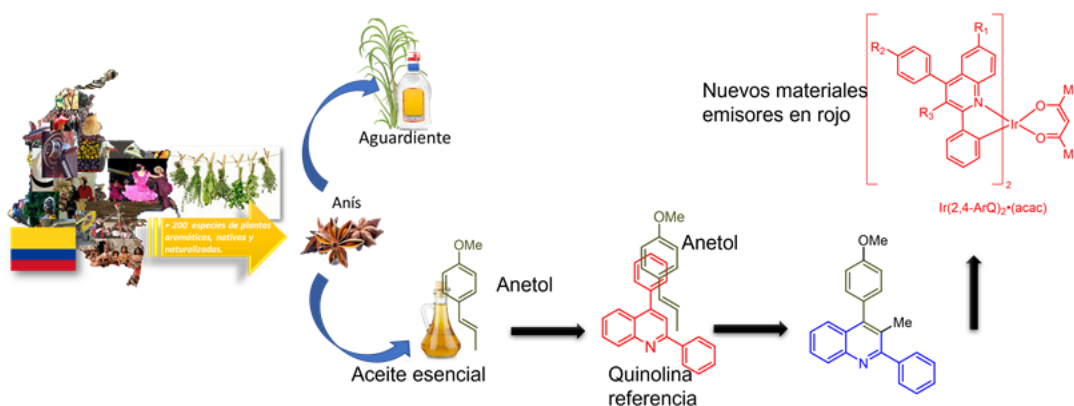
1. Los rendimientos de producción del aceite (>3-8%), el cual es obtenido del material vegetal por 3 métodos principales arrastre con vapor, destilación con agua-vapor o hidrodestilación.

2. Un alto contenido de la molécula de interés como componente principal del mismo (> 5-60 %). Los frutos secos del anís estrellado (*Illicium verum Hook fillius*) tienen un alto porcentaje de rendimiento del aceite esencial (7,5-10%) con alto contenido de trans-anetol (89-92%) (Peñaranda-Gómez et al., 2019).

El análisis retrosintético de las quinolinas previamente referenciadas en la revisión bibliográfica, conduce a una ruta natural en la que el aceite esencial del anís emerge como excelente candidato precursor para la obtención de los ligandos quinolínicos debido a la estructura química del anetol, componente principal, que puede ser usado como dienófilo en la obtención del corazón quinolínico (Figura 8).

Figura 8.

Esquema anetol y selección del aceite esencial del anís como reactivo natural para la síntesis de quinolinas.



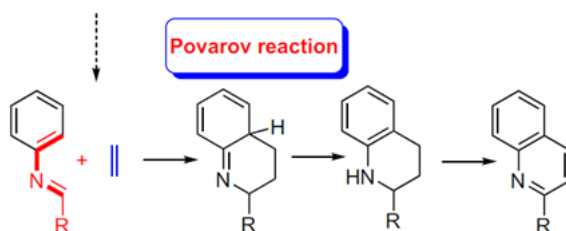
Fuente: Autor

La presencia de núcleos de quinolina en productos naturales, fármacos, biosensores y materiales orgánicos semiconductores, ha mantenido a lo largo de varias décadas un gran interés de la comunidad científica en la construcción del centro quinolínico. Kouznetsov y Sridharan han publicado dos revisiones (Kouznetsov et al., 2009; Sridharan et al., 2011) que recopilan los estudios realizados durante los últimos 30 años en la síntesis de quinolinas y compuestos relacionados.

Entre todas estas estrategias sintéticas presentadas en las referencias señaladas, la reacción Povarov ha recibido una especial atención pues es una ruta rápida y económica para acceder al compuesto quinolínico de interés, por ello es considerada como una herramienta poderosa en la generación de sistemas N-heterociclos de seis miembros con excelente eficiencia (Figura 9). Esta ruta sintética se fundamenta en una cicloadición [4+2] de demanda inversa entre un dieno conjugado y un dienófilo que interaccionan de modo directo, formando dos nuevos enlaces σ a partir de la ruptura de dos enlaces π (Liu et al., 2005; Zhou et al., 2005).

Figura 9.

Esquema de reacción general para la reacción Povarov.

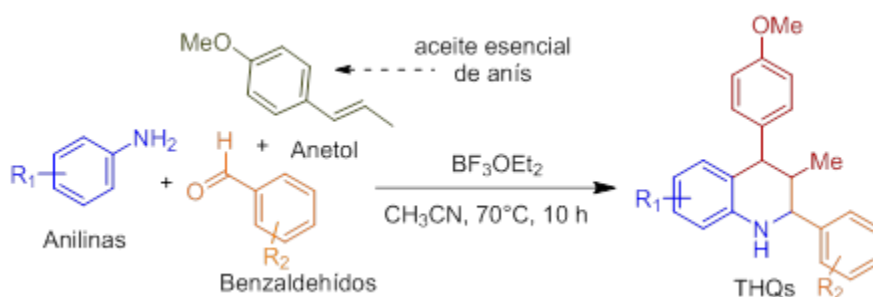


Gracias a la vasta experiencia del LQOBio en la síntesis de 1,2,3,4-tetrahidroquinolinas (THQs) sustituidas (Merchán et al., 2011; Muñoz et al., 2011), se ha comprobado que el catalizador ácido $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (dieterato trifloruro de boro), primer ácido de Lewis utilizado por Povarov en 1963 (Crousse et al., 2000), genera excelentes resultados al ser utilizado como catalizador.

El anetol presente en el aceite esencial del anís exhibe características funcionales aptas para su desempeño como dienófilo, consiguiendo llevar a cabo la cicloadición con un dieno formado entre anilinas y benzaldehídos (Kouznetsov et al., 2006; Kouznetsov et al., 2007; Kouznetsov et al., 2008) como se ilustra en la Figura 10.

Figura 10.

Preparación de las 1,2,3,4-THQs a partir del anetol.

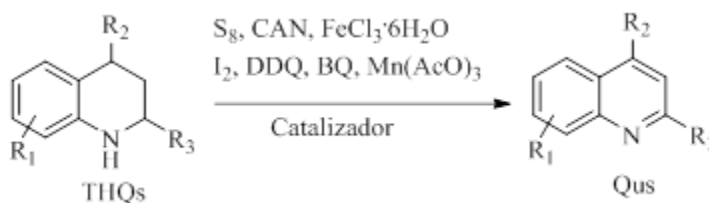


Fuente: Autor.

La aromatización de las THQs para obtener las correspondientes quinolinas ha sido catalizada por diferentes agentes oxidantes (Figura 11) y los rendimientos de los productos se encuentran directamente influenciados por el tipo de sustituyentes presentes en el núcleo tetrahidroquinolínico (Sridharan & Menéndez, 2010; Gao et al., 2014; Ramann & Cowen, 2016).

Figura 11.

Obtención de derivados quinolínicos a partir de las THQs correspondientes.



Fuente: Autor.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Preparar y evaluar materiales orgánicos derivados de la 2,4-difenilquinolina y complejos de iridio(III) de tipo $\text{Ir}(2,4\text{-dfq})_2(\text{acac})$, potenciales emisores en diseño de OLEDs, utilizando el aceite esencial del anís como precursor natural renovable.

2.2. Objetivos Específicos

Incluir el anetol presente en el aceite esencial del anís como bloque estructural en la síntesis de tres derivados de la 2,4-difenilquinolina.

Sintetizar complejos ciclometalados de Iridio (III) de tipo $\text{Ir}(2,4\text{-ArQ})_2(\text{acac})$ utilizando las quinolinas obtenidas como ligandos.

Identificar las propiedades químicas, físicas y fotoluminiscentes de los materiales obtenidos.

3. Metodología

Este apartado incluye los detalles del proceso desarrollado para la preparación de cinco nuevos materiales semiconductores orgánicos, tres emisores en azul (quinolinas 5b, 5c y 5d), y dos emisores en rojo (complejos de iridio(III), complejos 8b y 8c).

3.1 Materiales y Reactivos

En todo experimento realizado se utilizaron reactivos y disolventes obtenidos de fuentes comerciales con grado de pureza para síntesis, por tanto, fueron adicionados sin purificación

previa. Se descartó la presencia de impurezas mediante cromatografía de capa fina (CCF) sobre cromato placas de Silufol UV 254 de 0,25 mm de espesor, reveladas en cabina para irradiación con lámpara de luz ultravioleta (UV-VIS) marca Spectroline Model CM-10 de $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$.

El aceite esencial del anís fue extraído y suministrado por el grupo de investigación LQOA de la Universidad Manuela Beltrán, reportando un rendimiento de 87% de anetol.

3.2 Síntesis de los Materiales Orgánicos Emisores.

Cada proceso de síntesis fue desarrollado siguiendo métodos de reacción convencionales, que una vez ajustados, sirvieron de base para extrapolar las condiciones de reacción al calentamiento por activación con microondas, disminuyendo cantidad de solvente y tiempos de reacción. Se utilizaron viales de vidrio de alta precisión con sellado crimper de 0.5–2 mL, 2–5 mL y 10–20 mL de capacidad, en un reactor de microondas de cuarta generación de potencia variable, Biotage Initiator⁺, con medidor de presión y temperatura *in situ*. El equipo cuenta con herramientas de cálculo mediante las cuales se establecieron las condiciones de tiempo y temperatura en la activación por microondas basados en la ecuación de Arrhenius, donde el incremento, por ejemplo, de 10°C de temperatura en el sistema, duplica la velocidad de reacción respecto a las condiciones evaluadas en el método convencional. Se hicieron ajustes de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos para cada caso.

En todas las reacciones, la formación de los productos fue monitoreada mediante cromatografía en capa fina (CCF). En ambos casos, tanto para los sistemas de reacción con calentamiento convencional, como para aquellos cuyo calentamiento fue asistido por microondas, concluido el tiempo de reacción; el sistema se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura del ambiente, se adicionó agua destilada (20 mL) y se llevó a pH neutro, se realizaron extracciones líquido/líquido con acetato de etilo o diclorometano (3x20 mL). Para retirar el agua, la fase

orgánica de las soluciones fue tratada con sulfato de sodio anhidro en un Erlenmeyer, luego de unos minutos se filtró en una pre-columna con sílica gel y finalmente se retiró el solvente mediante destilación a presión reducida o atmosférica, dependiendo del solvente usado en la extracción.

La purificación de los crudos obtenidos se realizó por cromatografía en columna (CC), utilizando gel de sílice 60 Mesh como fase estacionaria (soporte sólido) y mezclas con la polaridad adecuada de éter de petróleo/acetato de etilo como eluyentes. El seguimiento a la separación de los productos de reacción se realizó mediante la técnica de CCF descrita previamente. Finalmente, el solvente fue destilado a presión reducida para obtener el sólido del producto de interés.

Se realizó la síntesis de tres 3-metilquinolinas 2,4-diarilsustituídas (materiales emisores en azul) utilizando el aceite esencial del anís estrellado como fuente del anetol, y la síntesis de la 2,4-difenilquinolina como material de referencia, para la comparación de propiedades térmicas y fotofísicas. Estas quinolinas fueron a su vez incorporadas como ligandos en la obtención de tres complejos de iridio(III) tipo $(2,4\text{-DFQ})_2\text{Ir}(\text{acac})$, materiales emisores fosforescentes en rojo. Se sintetizó también el respectivo complejo de referencia con los ligandos 2,4-difenilquinolina.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la obtención de quinolinas ha sido reportada previamente por el grupo de investigación, y se llega a estos materiales a través de la construcción de la tetrahydroquinolina (THQ) homóloga, que posteriormente es oxidada. Para seleccionar las condiciones de reacción más convenientes de acuerdo con los objetivos del trabajo, fue necesario realizar un estudio preliminar de estas dos reacciones.

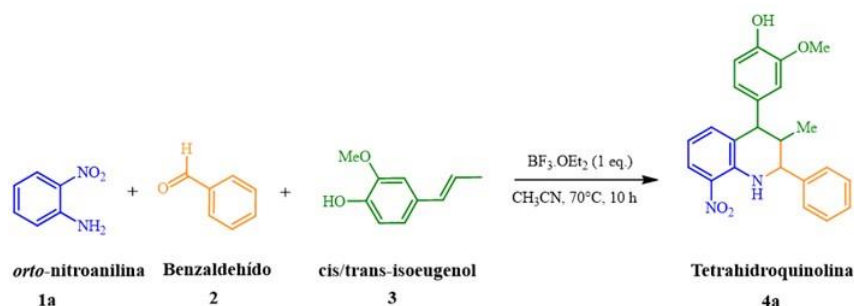
3.2.1 Estudio preliminar de condiciones en la de obtención de Tetrahydroquinolinas y su posterior oxidación.

El primer acercamiento a las reacciones mencionadas se realizó utilizando el *Cis/trans*-isoeugenol comercial como material de partida en la obtención de tetrahydroquinolinas (THQs).

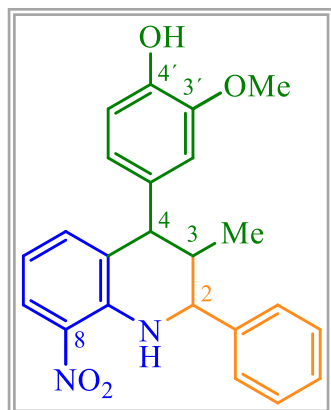
Inicialmente se implementaron las condiciones previamente reportadas por el LQOBio para la obtención de 2,4-diaril tetrahydroquinolinas sustituidas, vía reacción imino Diels-Alder de tres componentes, catalizada por dieterato trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), (Figura 12). Se utilizó un balón de fondo redondo de 50 mL con agitador magnético, al que se adicionaron 4.30 mmol de *orto*-nitroanilina **1a** y 4.73 mmol de benzaldehído **2** en 10 mL de acetonitrilo (CH_3CN), la mezcla se agitó a temperatura ambiente por 30 min. Posteriormente, se adicionaron 4.30 mmol de catalizador, y 5.68 mmol de isoeugenol comercial **3** mediante un goteo continuo. Se aumentó la temperatura hasta 70°C introduciendo el balón en un baño de aceite mineral y se mantuvo bajo agitación constante durante 10 horas. Finalizado el tiempo de la reacción, se realizó extracción de la fase orgánica y se purificó en CC.

Figura 12.

Reacción de estudio para definir condiciones de reacción en la obtención de la 8-nitro-1,2,3,4 THQ 4a.



Los datos experimentales obtenidos en la caracterización estructural del producto **4a** se resumen a continuación:

4-(4-fenil-3-metoxi)-3-metil-2-fenil-8-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinolina **4a**

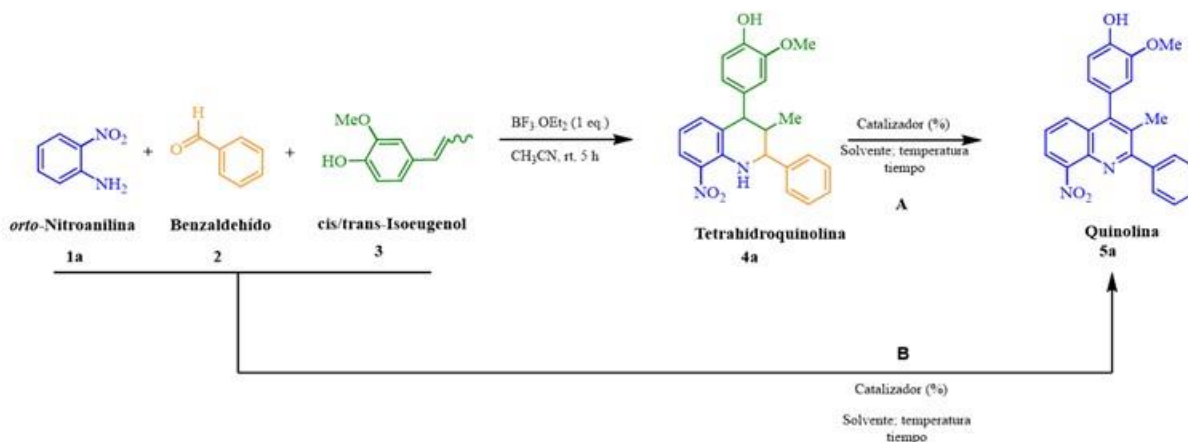
De 0.40 g (4.30 mmol) de anilina, 0.50 g (4.73 mmol) de benzaldehído, y 0.84 g de *cis/trans*-isoeugenol comercial, 5.68 mmol), se obtuvieron 1.29 g (3.31 mmol, 77%) de la 4-(4-fenil-3-metoxi)-3-metil-2-fenil-8-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinolina **4a**, C₂₃H₂₂N₂O₄ (390.43 g/mol) como un sólido amarillo. IR [ATR, $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)] = 3440, 3390, 2931, 2854, 1605, 1265, y 1265, 1034 ¹H RMN (400 MHz,

CDCl₃) δ (ppm): 8.47 (s, 1H), 8.04 – 7.99 (m, J = 8.6 Hz, 1H), 7.45 – 7.34 (m, 5H), 6.91 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 6.73 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 6.61 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.48 – 6.42 (m, J = 8.5, 7.4 Hz, 1H), 5.59 (s, 1H), 4.32 (d, J = 10.1 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.71 (d, J = 11.5 Hz, 1H), 2.19 – 2.08 (m, 1H), 0.62 (d, J = 6.5 Hz, 3H).

Una vez obtenido el sólido de la THQ **4a** y realizada la confirmación estructural mediante IR y RMN, se hicieron pruebas para oxidarla (Figura 13) con el fin de obtener la respectiva quinolina mediante métodos clásicos como el uso de azufre elemental (S₈) (Kouznetsov *et al.*, 2006), CAN (Bonilla *et al* 2016) y tricloruro de hierro hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) (Kumar 2007) (**ruta A**). También se realizaron pruebas para conseguir la oxidación; tanto protegiendo el grupo metoxilo mediante la acetilación para obtener la quinolina vía reacción Onepot de los 3 componentes iniciales, anilina **1a**, benzaldehído **2** y alqueno **3** (**ruta B**), como partiendo de la THQ **4a** obtenida previamente (**ruta A**), en ambos casos utilizando yodo como agente oxidante, de acuerdo con el protocolo planteado por Gao y col.

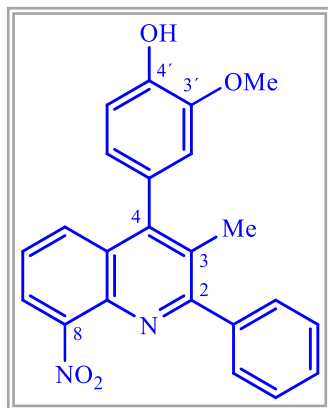
Figura 13.

Reacción de estudio para definir condiciones en la obtención de quinolinas.



A continuación, se presentan los datos experimentales de la síntesis del producto **5a**:

4-(4-fenil-3-metoxi)-3-metil-8-nitro-2-fenilquinolina 5a



De 0.780g (2.0 mmol) de la 4-(4-fenil-3-metoxi)-3-metil-2-fenil-8-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinolina, se obtuvieron 0.170 g (0.44 mmol, 22%) de la 4-(4-fenil-3-metoxi)-3-metil-8-nitro-2-fenilquinolina **5a**, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (386.40 g/mol) como un sólido amarillo. IR [ATR, $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$] = 3440, 3390, 2931, 2854, 1605, 1265, y 1265, ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.92 (dd, $J = 7.4, 0.9$ Hz, 1H), 7.71 – 7.61 (m, 3H),

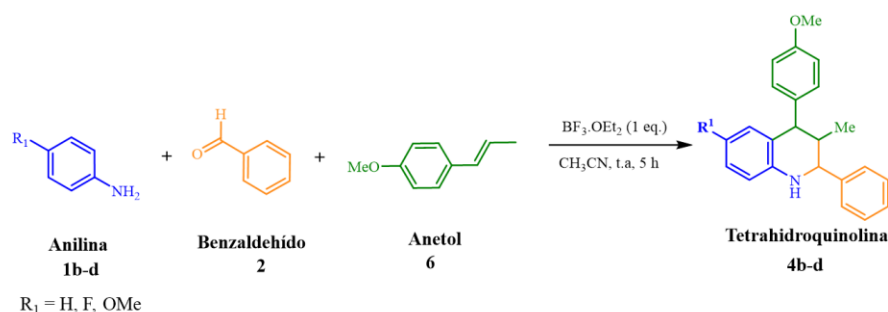
7.52 – 7.41 (m, 4H), 7.25 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 6.74 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 6.33 (s, 1H), 3.90 (s, 3H), 2.28 (s, 3H).

3.2.2 Procedimiento general en la síntesis de Tetrahydroquinolinas usando anetol obtenido del aceite esencial de los frutos secos del anís estrellado.

Se sintetizaron las Tetrahydroquinolinas **4b-d** siguiendo el procedimiento reportado por Kouznetsov 2007, con algunas modificaciones (Figura 14).

Figura 14.

Condiciones en la síntesis de derivados -1,2,3,4 THQs preparados con anetol.



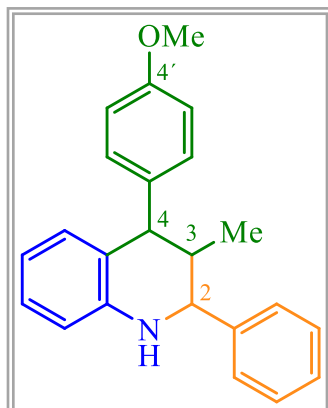
Metodología en sistemas de reacción con calentamiento convencional

Una mezcla de la respectiva anilina (**1b**, **1c** o **1d**) (4.0 mmol) y benzaldehído **2** (4.4 mmol) disueltos en acetonitrilo (MeCN) (10 mL), fue agitada a temperatura ambiente durante 45 min. Posteriormente se adicionó el precursor $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (4.0 mmol) y el anetol **6** obtenido del aceite esencial de los frutos secos del anís (5.2 mmol), se completaron 15 mL de MeCN y la agitación de la mezcla a 500 rpm se mantuvo durante 5 horas. Completado este tiempo se realizó la extracción y purificación de la fase orgánica.

Metodología en reacciones con calentamiento asistido con microondas

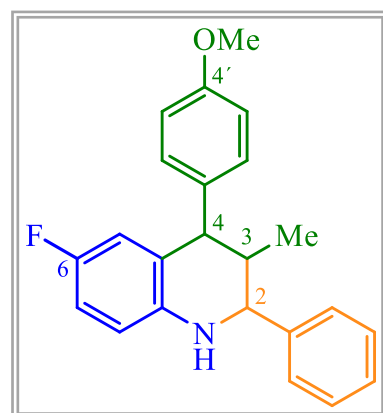
Una mezcla de la respectiva anilina (**1b**, **1c** o **1d**) (1.0 mmol) y benzaldehído **2** (1.1 mmol) disueltos en acetonitrilo (MeCN) (2 mL), fue agitada en un vial para microondas a temperatura ambiente, durante 45 min. Pasado este tiempo se adicionó el dietereato trifloruro de boro (1.0 mmol) y el anetol **6** (1.3 mmol), se completaron 3 mL de solvente, y el recipiente fue sellado para iniciar la activación con microondas a 120°C durante 30 minutos. Finalizado el tiempo de reacción se realizó el tratamiento de la fase orgánica con agua y salmuera para su posterior extracción, eliminación de solventes a presión reducida y purificación en CC.

A continuación, se presentan los datos experimentales de la síntesis de los productos 4b,4c y 4d

2-fenil-3-metil- 4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina 4b

De 0.370 g (4.0 mmol) de anilina **1b**, 0.386 g (4.4 mmol) de benzaldehído **2**, 0.568 g (4.0 mmol) de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ y 0.456 g (5.2 mmol) de anetol **6**, se obtuvieron 0.750 g (2.28 mmol, 57%) de la 2-fenil-3-metil- 4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina **4b**, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}$ (329.44 g/mol) como un sólido blanco; p.f.=152-153°C, $R_f = 0.60$ (3:1 éter de petróleo-acetato de etilo) ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.47

– 7.30 (m, 5H), 7.17 – 7.13 (m, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.03 – 6.97 (m, 1H), 6.91 – 6.86 (m, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.62 – 6.52 (m, $J = 21.9, 7.0$ Hz, 3H), 4.14 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 4.08 (s, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.76 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 2.26 – 2.15 (m, 1H), 0.59 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H). ^{13}C -APT RMN (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 158.31, 145.19, 142.96, 136.82, 130.50, 130.23, 128.68, 128.04, 127.03, 125.90, 117.58, 113.93, 113.73, 64.08, 55.41, 51.85, 41.90, 16.78.

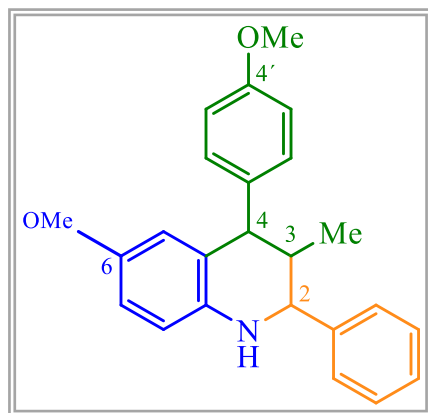
2-fenil-6-fluoro-3-metil- 4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina 4c

De 0.444 g (4.0 mmol) de 4-fluoroanilina **1c**, 0.386 g (4.4 mmol) de benzaldehído **2**, 0.568 g (4.0 mmol) de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ y 0.456 g (5.2 mmol) de anetol **6**, se obtuvieron 1.027 g (2.95 mmol, 74%) de la 2-fenil-6-fluoro-3-metil-4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina **4c**, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{FNO}$ (347.43 g/mol) como un sólido amarillo. IR [ATR, $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$] = 3365, 2954, 2987, 2832, 1612, 1499, 1239, 1032, 777,

697, 525 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.46 – 7.28 (m, 5H), 7.16 – 7.08 (m, 2H), 6.92 – 6.84 (m, 2H), 6.75 – 6.66 (m, 1H), 6.45 (dd, $J = 8.7, 4.8$ Hz, 1H), 6.31 (ddd, $J = 10.0, 2.9, 0.9$ Hz, 1H), 4.08 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 4.03 – 3.94 (m, $J = 6.1$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.71 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 2.23 – 2.12 (m, 1H), 0.57 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H). ^{13}C -APT RMN (101 MHz, CDCl_3) δ

(ppm): 158.47, 157.00, 154.67, 142.70, 141.47, 136.16, 130.41, 128.71, 128.10, 128.02, 127.37, 127.30, 116.50, 116.28, 114.49, 114.41, 114.08, 113.83, 113.61, 64.16, 55.38, 51.86, 41.65, 16.55.

2-fenil-3-metil-6-metoxi-4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina 4d



De 0.492 g (4.0 mmol) de p-anisidina **1d**, 0.386 g (4.4 mmol) de benzaldehído **2**, 0.568 g (4.0 mmol) de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ y 0.456 g (5.2 mmol) de anetol **6**, se obtuvieron 0.718 g (2.0 mmol, 50%) de la 2-fenil-3-metil-6-metoxi-4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina **4d**, $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (359.47 g/mol) como un sólido blanco p.f.=182-183°C, $R_f = 0.40$ (3:1 éter de petróleo-

acetato de etilo) IR [ATR, $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$] =3061, 3001, 2960, 2837, 1609, 1516, 1248, 1179, 839, 764

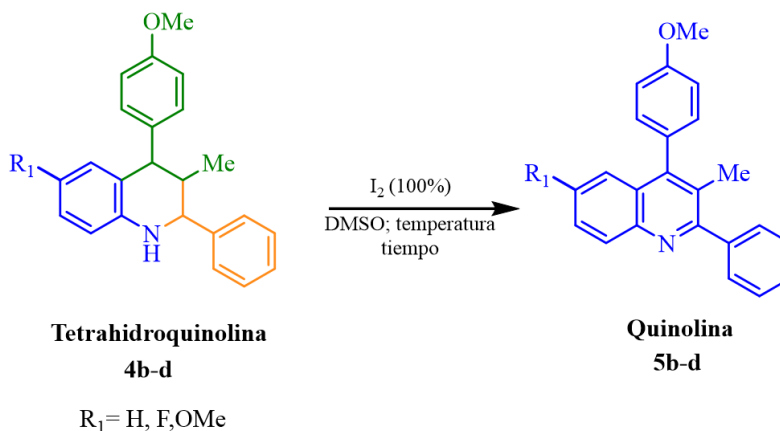
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.46 – 7.28 (m, $J = 22.0, 19.9, 7.0$ Hz, 5H), 7.15 – 7.09 (m, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.88 – 6.82 (m, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.63 – 6.47 (m, 2H), 6.19 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 4.06 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.76 – 3.69 (m, 1H), 3.58 (s, 3H), 2.26 – 2.09 (m, 2H), 0.56 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H).

3.2.3 Procedimiento general de la síntesis de quinolinas (materiales emisores en azul)

La síntesis de los productos **5b-d** se realizó mediante la oxidación de las respectivas THQs **4b-d** utilizando yodo molecular en cantidades equivalentes (Figura 15). La 2,4-difenilquinolina utilizada como material de referencia se preparó siguiendo las condiciones reportadas por Kumar 2015 producto 7.

Figura 15.

Condiciones generales de la síntesis de derivados de la 2,4-difenilquinolina.



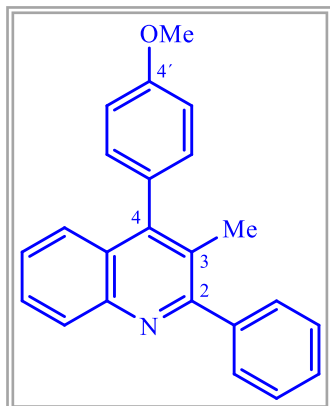
Metodología en sistemas de reacción con calentamiento convencional

En un balón de fondo redondo se disolvieron 4.0 mmol de THQ (**4b-d**) y 4.0 mmol de yodo molecular (I₂) en 10 ml de dimetilsulfóxido (DMSO), se inició el calentamiento en baño de aceite mineral hasta alcanzar 100 °C, manteniendo una agitación constante a 500 rpm durante 3 horas, pasado este tiempo se realizó la extracción y purificación del producto.

Metodología en reacción con calentamiento asistido con microondas

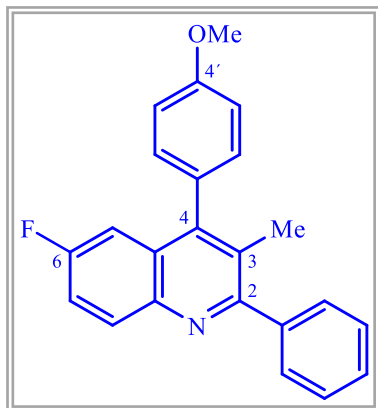
En un vial para microondas de 2-5 ml de capacidad con agitador magnético, se adicionaron 1.0 mmol de THQ (**4b-d**), 1.0 mmol de I₂ y 3 ml de DMSO. El vial fue sellado y sometido a preagitación de 30 segundos para iniciar la activación por microondas a 150° C durante 30 minutos. Cumplido el tiempo de reacción se realizó despresurización del vial y extracción y purificación del producto obtenido.

A continuación, se presentan los datos experimentales de la síntesis de los productos 5b,5c, 5d y 7.

3-metil-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina 5b

De 0.329 g (1.0 mmol) de la 2-fenil-3-metil- 4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina **4b**, se obtuvieron 0.289 g (0.9 mmol, 89%) de la 3-metil-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina **5b**, C₂₃H₁₉NO (325.41 g/mol) como un sólido blanco p.f.=127-128°C, R_f = 0.60 (1:3 éter de petróleo-acetato de etilo) IR [ATR, $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)] =3000, 2960, 2837, 1609, 1514, 1248, 1179, 837, 764, 713 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.17

(d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.67 – 7.60 (m, 3H), 7.53 – 7.37 (m, J = 21.3, 14.5, 7.2 Hz, 5H), 7.27 – 7.25 (m, J = 2.2 Hz, 1H), 7.24 – 7.22 (m, J = 2.6 Hz, 1H), 7.11 – 7.09 (m, 1H), 7.09 – 7.06 (m, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.91 (s, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.18 (s, 1H). ¹³C-APT RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): (-)160.96, (-)159.32, (-)147.69, (-)146.42, (-)141.75, 130.69, (-)129.90, 129.58, 129.04, 128.55, 128.40, 128.15, (-)127.53, (-)127.19, 126.26, 126.15, 114.17, 55.44, 18.79.

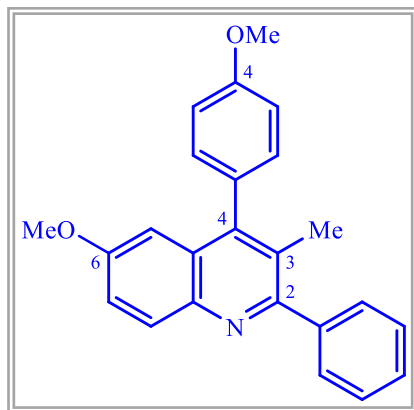
6-fluoro-3-metil-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina 5c

De 0.347 g (1.0 mmol) de la 2-fenil-6-fluoro-3-metil-4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina **4c**, se obtuvieron 0.278 g (0.8 mmol, 81%) de la 6-fluoro-3-metil-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina **5c**, C₂₃H₁₈FNO (343.40 g/mol) como un sólido blanco p.f.=111-112°C, R_f = 0.50 (1:3 éter de petróleo-acetato de etilo) IR [ATR, $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)] = 3003, 2966, 2838, 1607, 1489, 1252, 1025, 829, 789,

711, 570 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.13 (dd, J = 9.2, 5.5 Hz, 1H), 7.60 – 7.56 (m, 2H), 7.50 – 7.35 (m, 4H), 7.23 – 7.18 (m, 2H), 7.09 – 7.02 (m, 3H), 3.89 (s, 3H), 2.16 (s, 3H). ¹³C-APT RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): (-)161.81, (-)160.34, (-)159.49, (-)159.36, (-)147.26, (-

)147.21, (-)143.54, (-)141.45, 132.07, 131.98, 130.56, (-)129.41, 129.01, 128.45, (-)128.35, 128.25, (-)128.07, 118.83, 118.57, 114.38, 109.56, 109.33, 55.46, 18.87.

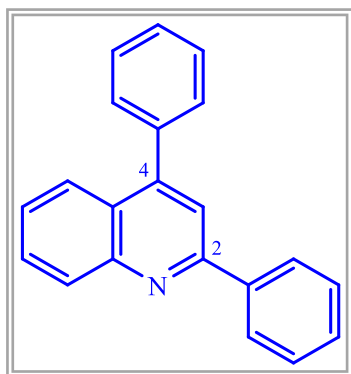
3-metil-6-metoxi-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina 5d



De 0.359 g (1.0 mmol) de la 2-fenil-3-metil-6-metoxi-4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina **4d**, se obtuvieron 0.298 g (0.8 mmol, 84%) de la 3-metil-6-metoxi-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina **5d**, C₂₄H₂₁NO₂ (343.40 g/mol) como un sólido blanco p.f.=143-144°C, R_f = 0.40 (1:3 éter de petróleo-acetato de etilo) IR [ATR, $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)] = 2994, 2956, 2835, 1612, 1491,

1224, 1026, 701, 537 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.06 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 7.62 – 7.57 (m, J = 7.2 Hz, 2H), 7.48 (m, J = 7.4 Hz, 2H), 7.44 – 7.39 (m, J = 7.3 Hz, 1H), 7.31 (dd, J = 9.2, 2.8 Hz, 1H), 7.26 – 7.22 (m, J = 8.6 Hz, 2H), 7.11 – 7.06 (m, J = 8.6 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 2.16 – 2.13 (m, 3H). ¹³C-APT NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): (-)159.23, (-)158.53, (-)157.68, (-)146.48, (-)142.57, (-)141.83, 131.09, 130.59, (-)130.17, 129.13, (-)128.45, 128.36, 127.96, (-)127.41, 120.79, 114.28, 104.31, 77.48, 77.16, 77.16, 76.84, 55.46, 55.42, 18.86.

2,4-difenilquinolina 7



De 0.102 g (1.01 mmol) de anilina, 0.117 g (1.1 mmol) de benzaldehído y 0.102 g (1 mmol) de fenilacetileno, se obtuvieron 0.137 g (48%) de la 2,4-difenilquinolina **7**, C₂₁H₁₅N (285.39 g/mol) como un sólido blanco p.f.=112-113°C, R_f = 0.45 (1:3 éter de petróleo-acetato de etilo) IR [ATR, $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)] = 3053, 3029, 1589, 1544, 1487, 1444, 1405, 1355, 764, 700, 588, 542 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.27 (d, J =

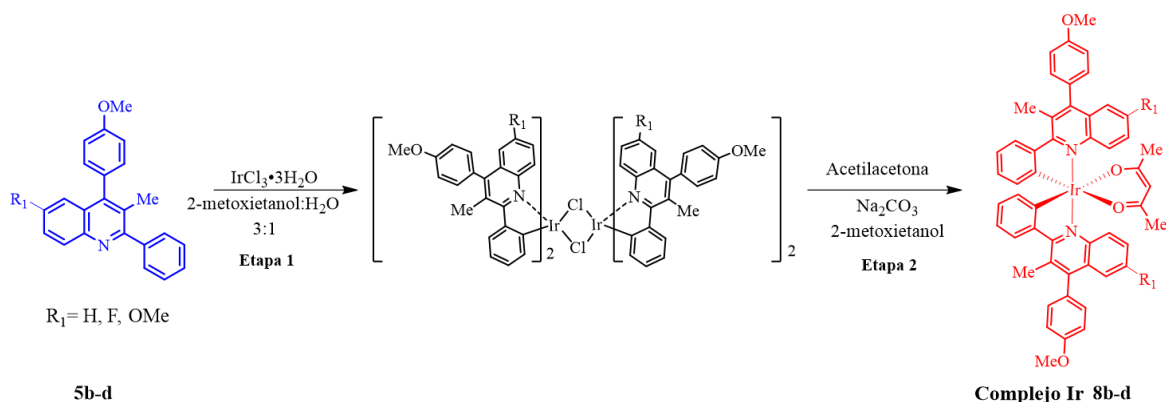
8.5 Hz, 1H), 8.23 – 8.21 (m, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.77 – 7.72 (m, 1H), 7.59 – 7.46 (m, 9H). **^{13}C -APT NMR (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** (-)157.01, (-)149.28, (-)148.95, (-)139.79, (-)138.54, 130.27, 129.69, 129.63, 129.46, 128.96, 128.71, 128.52, 127.71, 126.45, (-)125.90, 125.76, 119.47.

3.2.4 Procedimiento general en la síntesis de complejos de iridio(III), materiales emisores en rojo

Las quinolinas **5b-d** fueron incorporadas como ligandos bidentados en la síntesis de tres complejos de iridio(III) **8b-d**, obtenidos mediante un proceso de síntesis de dos etapas como se muestra en la Figura 16. Se preparó el complejo de referencia **8** incluyendo como ligando la 2,4-difenilquinolina **7** con el fin de comparar las propiedades térmicas y fotofísicas de los materiales objetivo de esta investigación con las de este complejo previamente reportado (Dahule 2017).

Figura 16.

Síntesis de los complejos de iridio(III) en dos etapas.



a) Metodología en sistemas de reacción con calentamiento convencional

Etapas 1: En un balón de fondo redondo de 50 ml dotado con agitador magnético se disolvieron 2.2 equivalentes del ligando 2,4-diarilquinolinico (**5b-d/7**) en 15 ml de 2-metoxietanol, para luego adicionar 1 equivalente de tricloruro de iridio hidratado ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) disuelto en 5 ml

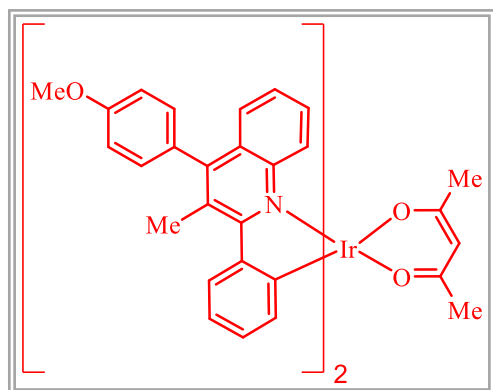
de agua desionizada. La mezcla se mantuvo en atmósfera inerte y agitación constante, se calentó a 130 °C durante 24 horas. Pasado este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente y se realizaron tres lavados con agua desionizada (3 x 15 ml) y éter dietílico (3 x 10 ml) aplicando centrifugación a 4000 rpm durante 15 minutos, se retiraron los solventes y el sólido obtenido fue utilizado en la etapa 2 sin purificación adicional.

Etapla 2: 1 equivalente del dímero obtenido en la etapa 1, 6 equivalentes de acetyl acetona y 15 equivalentes de carbonato de sodio (Na_2CO_3) fueron disueltos en 30 ml de 2-metoxietanol usando un balón de fonde redondo de 50 ml, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a 120 °C durante 12 horas. Finalizado el tiempo de reacción el solvente fue retirado bajo presión reducida y el sólido obtenido se purificó en columna cromatográfica con mezcla 5:1 de diclorometano-éter de petróleo como eluyente.

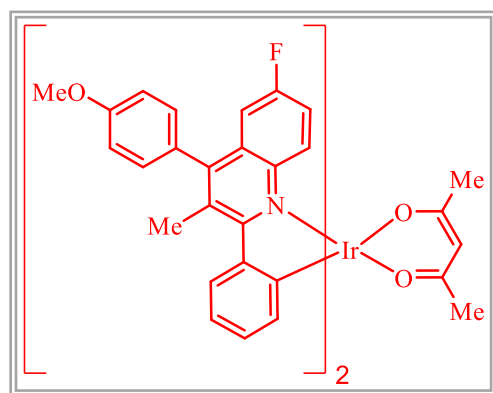
b) Metodología en reacción con calentamiento asistido con microondas

En la activación con microondas se mantuvieron las mismas relaciones molares utilizadas en la síntesis mediante calentamiento convencional y los procedimientos para la extracción de la fase orgánica. Se utilizaron viales de 2-5 ml de capacidad con agitador magnético. Tras la adición de los reactivos el vial fue sellado y sometido a preagitación durante 30 segundos. Las condiciones de operación del equipo se establecieron teniendo en cuenta el reporte de Echeverry *et al* 2019

Etapla 1: Temperatura de calentamiento 190°C, tiempo de reacción 30 minutos, presión 18-20 bar. Etapla 2: Temperatura de calentamiento 130°C, tiempo de reacción 30 minutos, presión 4-5 bar. En este siguiente apartado se presentan los datos experimentales de la síntesis de los productos 8b, 8d y 8.

Complejo 8b

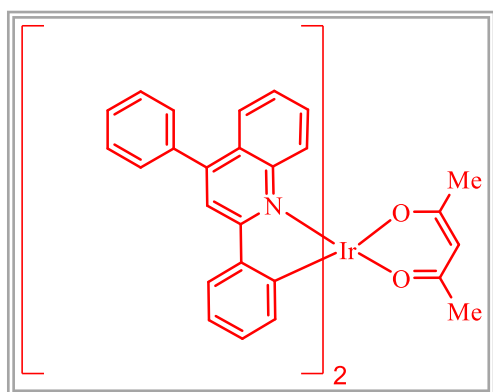
De 0.715 g (2.2 mmol) de la 3-metil-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina **5b**, y 0,352 g (1 mmol) de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron 0.526 g (56 %) del complejo **8b**, $\text{C}_{51}\text{H}_{43}\text{IrN}_2\text{O}_4$ (940.13 g/mol) como un sólido rojo, $R_f = 0.35$ (1:3 éter de petróleo-acetato de etilo) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.37 – 8.30 (m, $J = 8.5$ Hz, 4H), 8.12 – 8.05 (m, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.45 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 2H), 7.35 – 7.27 (m, $J = 14.4, 6.1$ Hz, 6H), 7.22 – 7.14 (m, 2H), 7.11 (dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, 2H), 6.99 – 6.92 (m, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.76 – 6.70 (m, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.67 – 6.55 (m, $J = 7.3$ Hz, 2H), 4.47 (s, 1H), 3.95 (s, 6H), 2.82 (s, 6H), 1.42 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 185.12, 171.17, 159.54, 152.32, 149.46, 149.43, 147.60, 137.59, 131.30, 130.87, 130.17, 129.21, 128.93, 127.75, 127.18, 126.84, 126.23, 126.13, 125.60, 120.27, 114.32, 114.27, 99.46, 55.54, 28.02, 21.16.

Complejo 8c

De 0.755 g (2.2 mmol) de la 6-fluoro-3-metil-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina **5c**, y 0,352 g (1 mmol) de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron 0.478 g (49 %) del complejo **8c**, $\text{C}_{51}\text{H}_{41}\text{F}_2\text{IrN}_2\text{O}_4$ (976.11 g/mol) como un sólido rojo, $R_f = 0.40$ (1:3 éter de petróleo-acetato de etilo) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.37 – 8.31 (m, $J = 9.7, 5.5$ Hz, 2H), 8.09 – 8.04 (m, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.43 (dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, 2H), 7.21 – 7.15 (m, 5H), 7.14 – 7.10 (m, $J = 8.4, 2.5$ Hz, 2H), 7.09 – 7.03 (m, 2H), 7.00 – 6.93 (m, 4H), 6.72 – 6.62 (m, 4H), 4.52 (s, 1H), 3.96 (s, 6H), 2.81 (s, 6H), 1.44 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 185.30,

170.61, 170.59, 161.55, 159.76, 159.10, 151.70, 149.26, 148.93, 148.88, 144.60, 137.41, 131.23, 130.67, 129.89, 129.80, 129.60, 129.23, 127.89, 127.83, 127.19, 127.10, 120.51, 118.73, 118.48, 114.57, 114.50, 109.86, 109.63, 99.56, 55.57, 28.05, 21.21.

Complejo 8



De 0.619 g (2.2 mmol) de la 2,4-difenilquinolina **7**, y 0,352 g (1 mmol) de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron 0.520 g (61 %) del complejo **8c**, $\text{C}_{47}\text{H}_{35}\text{IrN}_2\text{O}_2$ (976.11 g/mol) como un sólido rojo, $R_f = 0.50$ (1:3 éter de petróleo-acetato de etilo) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.61 – 8.59 (m, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.58 (s, 1H), 8.02 (s, 2H), 7.89 – 7.83

(m, 4H), 7.71 – 7.56 (m, 10H), 7.46 – 7.41 (m, 4H), 6.97 – 6.92 (m, 2H), 6.68 – 6.60 (m, 4H), 4.72 (s, 1H), 1.56 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 185.61, 169.72, 150.86, 150.02, 149.62, 147.21, 138.02, 136.22, 130.19, 129.77, 128.76, 127.06, 126.37, 126.04, 125.83, 125.78, 120.93, 117.11, 100.23, 28.34.

3.3 Caracterización de los nuevos materiales semiconductores orgánicos fosforescentes

3.3.1 Caracterización fisicoquímica y estructural

La determinación visual de los puntos de fusión para cada material se realizó usando un fusiómetro Fisher-Jöns y se reportó el promedio de tres mediciones. La confirmación de las estructuras moleculares de los compuestos obtenidos se realizó mediante técnicas instrumentales (Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética nuclear (RMN), Difracción de rayos X (DRX)). Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR con transformada de Fourier, con módulo de reflectancia total atenuada (ATR), rango de adquisición: $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (256 scans, resolución de 2 cm^{-1}). Los espectros de RMN ^1H , ^{13}C -APT, DOSY y

2D fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Avance-400 (400 MHz para ^1H y 100 MHz para ^{13}C) utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3 , 99.8 % Merck®) como disolvente. Los valores de desplazamiento químico (δ) se expresan en ppm. Las constantes de acoplamiento (nJ) se describen a n enlaces y se dan en Hz; la multiplicidad de las señales se expresa mediante las siguientes abreviaturas: (s) singlete, (d) doblete, (dd) doblete de dobletes, (ddd) doblete de doblete de dobletes, y (m) multiplete. La escala en los espectros de ^{13}C -APT se ajustó a partir de la señal característica del disolvente (CDCl_3) y la fase de las señales se asigna como: (-) fase negativa.

Para los materiales en los que se logró conseguir cristales de buen tamaño y calidad para el análisis DRX de monocristal, los datos de intensidad fueron tomados a temperatura ambiente, usando un Agilent SuperNova, Dual, con fuente de cobre (Cu) equipado con un detector CCD.

3.3.2 Evaluación de propiedades térmicas y fotofísicas

La estabilidad térmica fue evaluada haciendo termogravimetría simultánea, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC); en un equipo Netzsch STA 449 F5 Jupiter, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ bajo atmósfera de nitrógeno, usando 5-10 mg de muestra depositada en un crisol platino-rodio.

Las propiedades fotofísicas fueron determinadas mediante Absorción UV-Vis (ultravioleta-visible), fluorescencia y reflectancia. Los espectros UV-vis fueron tomados en un espectrofotómetro UV-2401PC (Shimadzu); los espectros de fluorescencia fueron tomados en un espectrofluorímetro PTI/QM-40, en ambos equipos fue utilizada una celda de cuarzo de camino óptico de 10 mm cuadrada con sus cuatro caras transparentes. Todas las muestras, incluyendo el material de referencia se excitaron a 410 nm y el espectro fue tomado entre 420 y 700 nm.

Las mediciones de reflectancia se realizaron en un Espectrometro UV-Vis UV2600 Shimadzu acoplado con doble haz y un rango espectral desde 200-850 nm.

4. Discusión de Resultados

4.1 Obtención y caracterización estructural de Tetrahydroquinolas 1,2,3,4 sustituidas

Los compuestos **4a-d** fueron obtenidos a partir de la reacción imino Diels-Alder (IDA) haciendo reaccionar las anilinas **1a-d**, los aldehídos **2a-d** y el producto natural isoeugenol o anetol en presencia del catalizador utilizado clásicamente en este tipo de reacción, dieterato trifluoruro de boro ($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$) (Tabla 2)

Tabla 2.

Evaluación de las condiciones de reacción en la obtención de THQs.

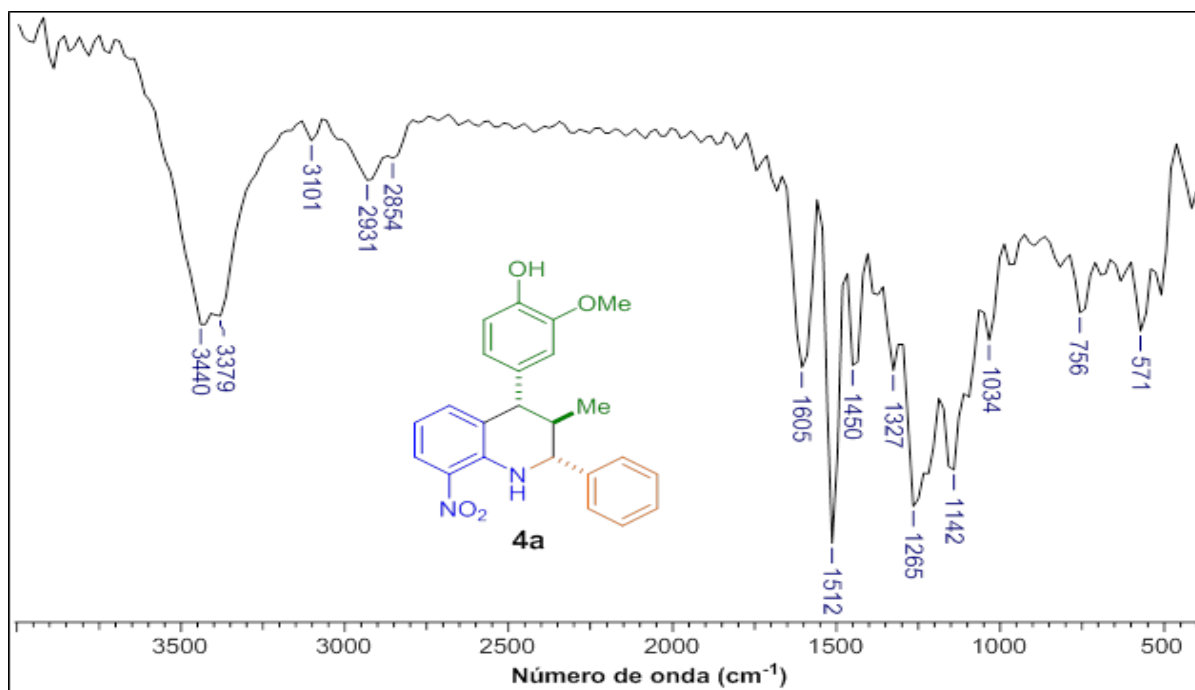
Exp.	Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	temperatura [°C]	tiempo	rendimiento
						calentamiento convencional	horas	%
1	4a	H	NO ₂	OH	OMe	80	10	77
2	4a	H	NO ₂	OH	OMe	t.a	3	88 ^a
3	4b	H	H	OMe	H	t.a	5	57
4	4c	F	H	OMe	H	t.a	5	74
5	4d	OMe	H	OMe	H	t.a	5	50
						activación por microondas	minutos	%
6	4b	H	H	OMe	H	120	30	41
7	4c	F	H	OMe	H	120	30	68
8	4d	OMe	H	OMe	H	120	30	62

En la primera etapa de la investigación se realizó la síntesis de la 8-nitro-1,2,3,4 THQ (**4a**) con el fin de obtener material de partida para hacer un primer acercamiento al proceso de oxidación y producir la respectiva quinolina **5a**. Los reportes previos realizados por el grupo de investigación incluyeron el calentamiento convencional a 80° C, mediante el cual se obtuvo un rendimiento

inicial del 77% para esta tetrahydroquinolina (experimento 1, Tabla 2), no obstante, en aras de disminuir el consumo energético se realizó una preparación adicional, experimento 2, registrado en la Tabla 2, en el cual se aumentó la cantidad del ácido de Lewis a 2 equivalentes respecto a la anilina. El incremento en la cantidad del precursor permitió un aumento del rendimiento hasta el 88% a temperatura ambiente (experimento 2, Tabla 2).

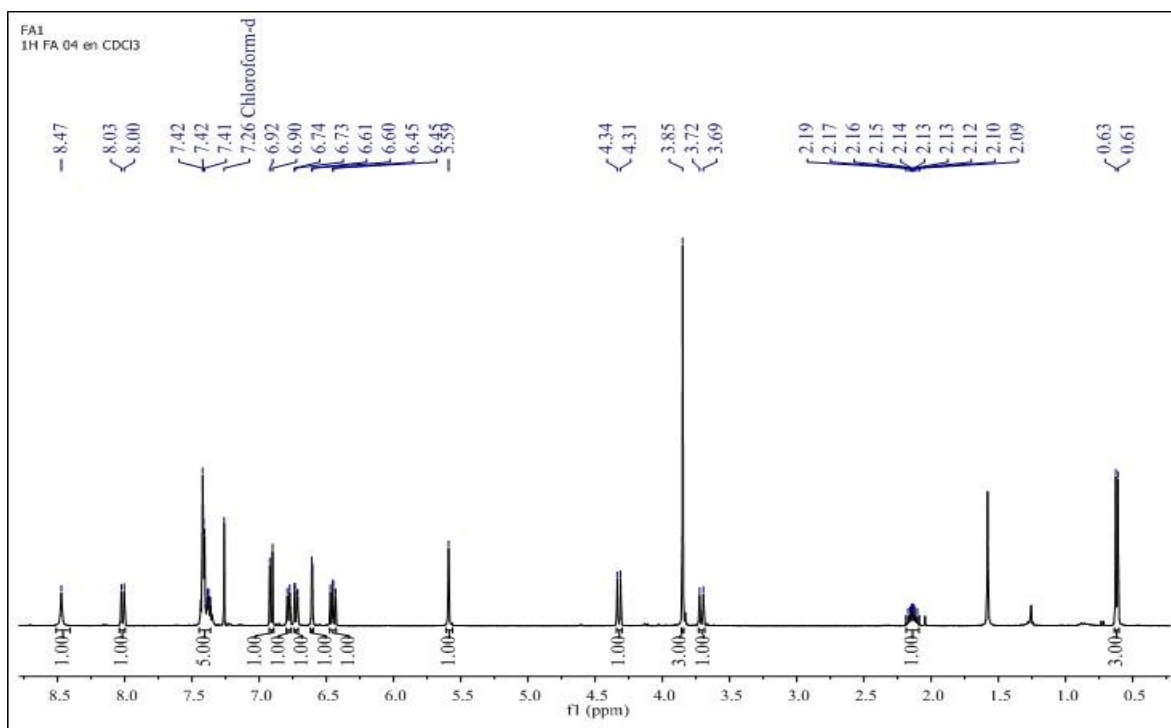
La preparación de los compuestos **4b-d** se realizó de la misma manera, manteniendo el sistema a temperatura ambiente, se incrementó el tiempo de reacción a cinco horas y la relación del precursor se mantuvo en 1 equivalente, lo cual permitió obtener rendimientos entre el 50 y 74%. La relación entre el porcentaje de rendimiento y el tipo de sustitución en R¹ (esquema de reacción en Tabla 2) ratifica el efecto de los grupos electroattractores (GEA) en este tipo de reacciones posicionando al compuesto con **4c**, R¹=F (GEA) con el mejor rendimiento. En los experimentos 6 a 8 se accedió a la activación por microondas, mediante la cual el rendimiento disminuyó un poco, para los compuestos **4b** y **4c**, 41y 68 % respectivamente, pero fueron obtenidos en solo 30 minutos.

La caracterización de los productos obtenidos fue realizada por IR y RMN (¹H y ¹³C). El espectro IR para el producto **4a** (Figura 17) muestra las señales características correspondientes a los grupos -NH/-OH (3440-3390 cm⁻¹), -CH₃/-CH (2931-2854 cm⁻¹), -NO₂ (1605-1265 cm⁻¹), y C-O-C (metoxilo, 1265-1034 cm⁻¹).

Figura 17.*Espectro IR de la tetrahydroquinolina 4a.*

El espectro de RMN-¹H (Figura 18) muestra las señales correspondientes a corrimientos químicos de los grupos presentes, al igual que la suma de las áreas integradas corresponden al número total de protones presentes (22 protones). En este espectro se destacan la señal del grupo –NH en 8.47 ppm, –OH 5.59 ppm, las señales de los grupos –CH en 2.14, 3.71 y 4.32 ppm y las correspondientes a los protones de los grupos metilo y metoxilo en 0.62 y 3.85 ppm respectivamente.

En los espectros IR tomados para las THQs **4c-d** (Apéndice B, Figuras B3 y B6) se observaron las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de tensión para enlace N-H del grupo amino secundario, en el intervalo de 3365 y 3061 cm⁻¹, las de los fragmentos C_{Ar}-H, grupos metoxilo y metilo entre 3001 y 2832 cm⁻¹. Así mismo, las bandas de absorción del enlace C=N, en 1612 y 1609 cm⁻¹, C=C en 1516 y 1499 cm⁻¹ y vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces C-O en 1248-1239 cm⁻¹ y 1179 cm⁻¹.

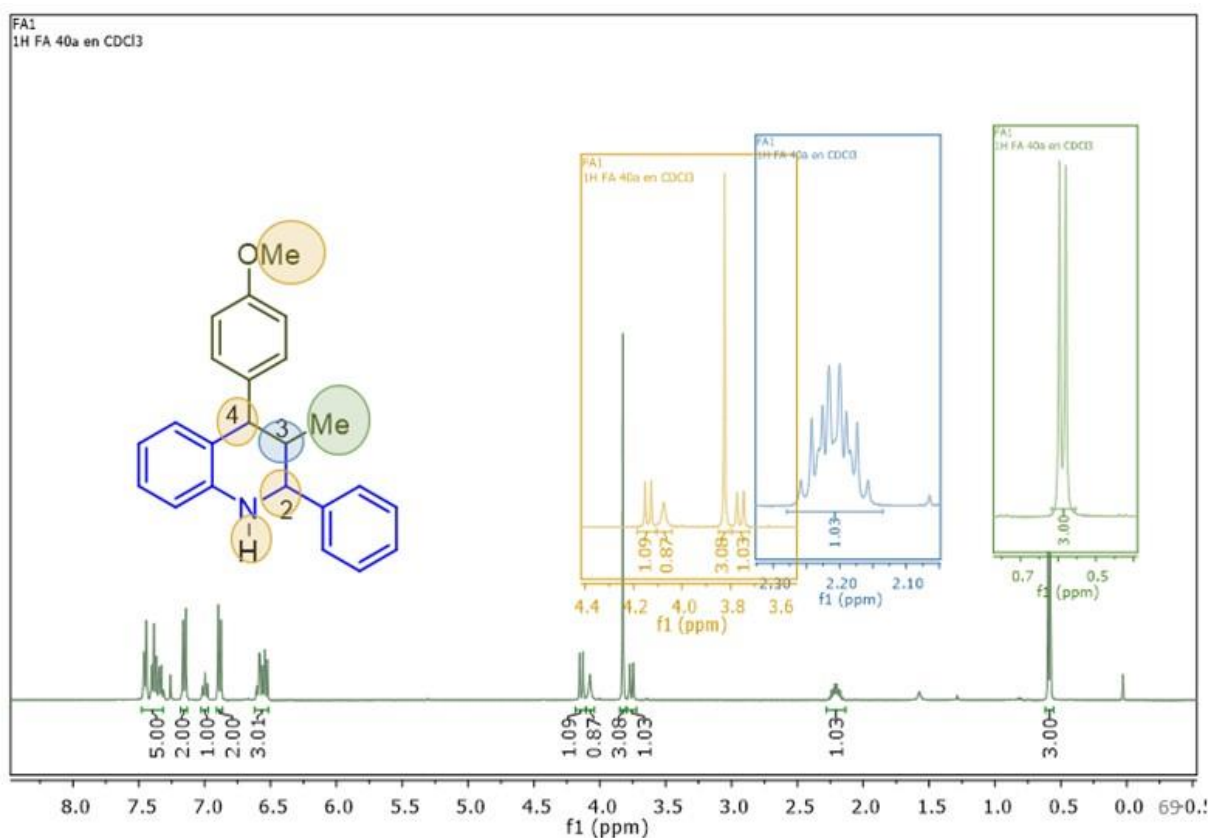
Figura 18.*Espectro RMN ^1H de la tetrahydroquinolina 4a.*

La evaluación de los espectros RMN monodimensionales (RMN ^1H , ^{13}C) permitió evidenciar la formación de los productos **4b-d**. A manera de ejemplo, en la Figura 19 se presenta una ampliación del espectro, y el esquema de asignaciones generales para la molécula **4b** ($\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}$), donde a campo bajo entre 7.47 y 6.52 ppm se pueden observar las señales correspondientes a los protones aromáticos cuyas integrales suman 13 protones. A campo alto, iniciando en 0.59 ppm, ampliada en verde, se observa la señal correspondiente a los tres protones del grupo metilo, ampliada en color azul, entre 2.15 y 2.26 ppm se encuentra la señal correspondiente al protón C-H en la posición 3, que presenta mayor desdoblamiento debido a la cantidad de interacciones con los protones vecinos. Finalmente, ampliado en naranja, se pueden evidenciar en 3.76 y 4.14 ppm dos dobletes correspondientes a los protones C-H en las posiciones 2 y 4, la señal en 3.83 ppm integrando para tres protones correspondientes al grupo metoxilo, y en

4.08 ppm una señal singlete correspondiente al protón N-H, para completar las señales correspondientes a los 23 protones presentes en el producto **4b**. El patrón de las señales obtenidas para las THQs corresponde con la caracterización previamente reportada por Peñaranda-Gómez *et al.* 2019 para los productos 4b y 4d.

Figura 19.

Espectro RMN ^1H de la tetrahydroquinolina 4b.



4.2 Obtención de quinolinas por oxidación de la respectiva tetrahydroquinolina

Una vez obtenida y caracterizada la THQ **4a** con buenos rendimientos, la siguiente etapa consistió en la oxidación de este producto, con el fin de obtener la respectiva quinolina (compuesto **5a**). Pese a los esfuerzos realizados, empleando métodos clásicos de oxidación como el uso de azufre elemental S_8 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y CAN, no se lograba acceder a la quinolina. Por tal razón, se tomó una ruta alternativa presentada por Gao y col., para la obtención de la 8-nitro-quinolina **5a**

(Tabla 3, experimentos 1 a 7). Esta reacción es catalizada por yodo (I_2) usando dimetilsulfóxido como solvente. De esta forma se obtuvo el producto **5a** con un rendimiento de reacción del 23 %. Como un sólido amarillo, estable a condiciones ambientales.

La caracterización de esta primera quinolina **5a** fue realizada por IR y RMN. El espectro IR (Figura 20) muestra las señales características para la estructura; las señales del grupo $-NO_2$ permanecen

en la región de $1713-1265\text{ cm}^{-1}$, del mismo modo que las señales de los $-CH_3/-CH$ en $3065-2870\text{ cm}^{-1}$, la señal del grupo $-OH$ aparecen en 3618 cm^{-1} y desaparece la señal de grupo $-NH$.

El análisis por RMN- 1H (Figura 21) muestra los corrimientos correspondientes a los grupos funcionales presentes en la estructura, destacando las señales de los metilos en 2.28 y 3.90 ppm y la señal del grupo $-OH$ en 6.93 ppm. La suma de las áreas integradas arroja un valor de 17 unidades, mientras que el número de protones del producto esperado es de 18 protones (formula molecular **5a**, $C_{23}H_{18}N_2O_4$). Esta observación apunta a que uno de los protones aromáticos de la estructura no está presente.

Para encontrar respuesta a dicha observación se realizaron los experimentos de RMN ^{13}C y DEPT-135 (Tabla 4), lo cual permite identificar el tipo de carbonos presentes en la estructura. La Tabla 4 muestra el corrimiento químico y el tipo de carbono (CH, CH_3 o carbono cuaternario).

Tabla 3.

Evaluación de las condiciones de reacción en la obtención de quinolinas.

Reaction scheme showing the synthesis of quinolines 5a-d from 1a-d, 2, and 3a-d. The reaction proceeds via intermediate 4a-d. Route A involves heating, while Route B involves microwave irradiation. Reagents include $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1 eq.) in CH_3CN at room temperature for 5 hours.

Exp.	compuesto	Ruta	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Catalizador	equivalentes	Temperatura [°C]	Tiempo	Rendimiento
									calentamiento convencional	horas	%
1	5a	A	H	NO ₂	OH	OMe	S ₈	3.0	240	4	NR
2	5a	A	H	NO ₂	OH	OMe	CAN	2.5	0	4	NR
3	5a	A	H	NO ₂	OH	OMe	FeCl ₃ ·6H ₂ O	2.5	t.a.	3	NR
4		B	H	NO ₂	Oac	OMe	I ₂	1.6	80	4	NR
5		B	H	NO ₂	Oac	OMe	I ₂	2.0	100	4	NR
6	5a	A	H	NO ₂	OH	OMe	I ₂	2.0	100	4	23
7	5a	A	H	NO ₂	OH	OMe	I ₂	1.0	100	3	22
8	5b	A	H	H	OMe	H	I ₂	1.0	100	3	86
9	5c	A	F	H	OMe	H	I ₂	1.0	100	3	69
10	5d	A	OMe	H	OMe	H	I ₂	1.0	100	3	72
									activación por microondas	minutos	%
11	5c	A	F	H	OMe	H	I ₂	1.0	140	15	33 ^a
12	5d	A	OMe	H	OMe	H	I ₂	1.0	140	15	27 ^a
13	5c	A	F	H	OMe	H	I ₂	1.0	150	30	81
14	5d	A	OMe	H	OMe	H	I ₂	1.0	150	30	84
15	5b	A	H	H	OMe	H	I ₂	1.0	150	30	89
16	5d	B	OMe	H	OMe	H	I ₂	1.0	150	30	20

^aExperimentos de oxidación llevados a cabo sin purificación previa de las THQs correspondientes.

Figura 20

Espectro IR de la quinolina 5a.

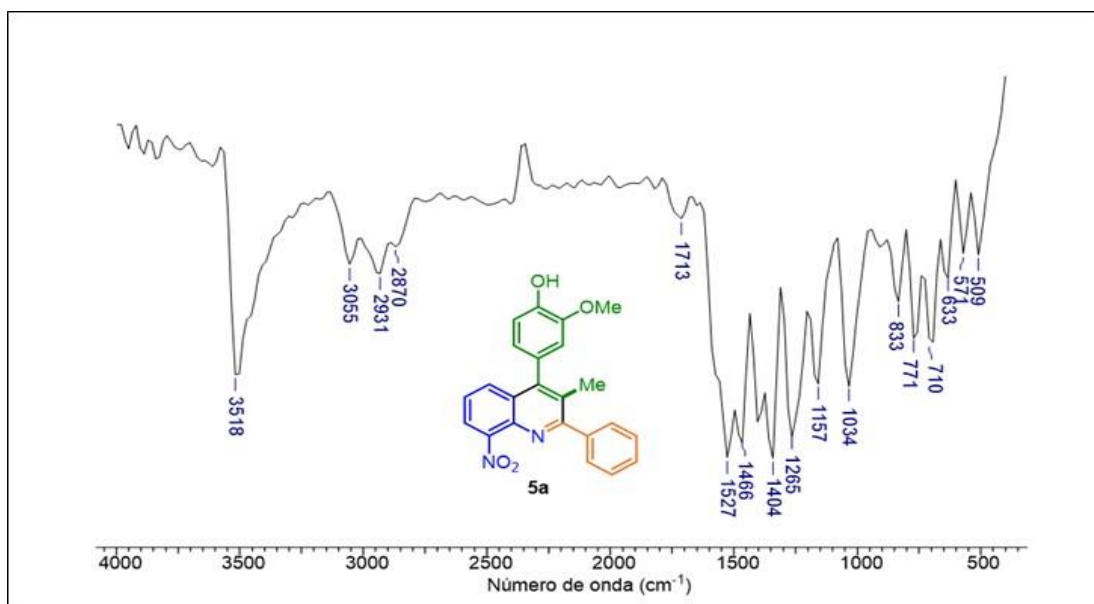


Figura 21.

Espectro RMN ¹H de la quinolina 5a.

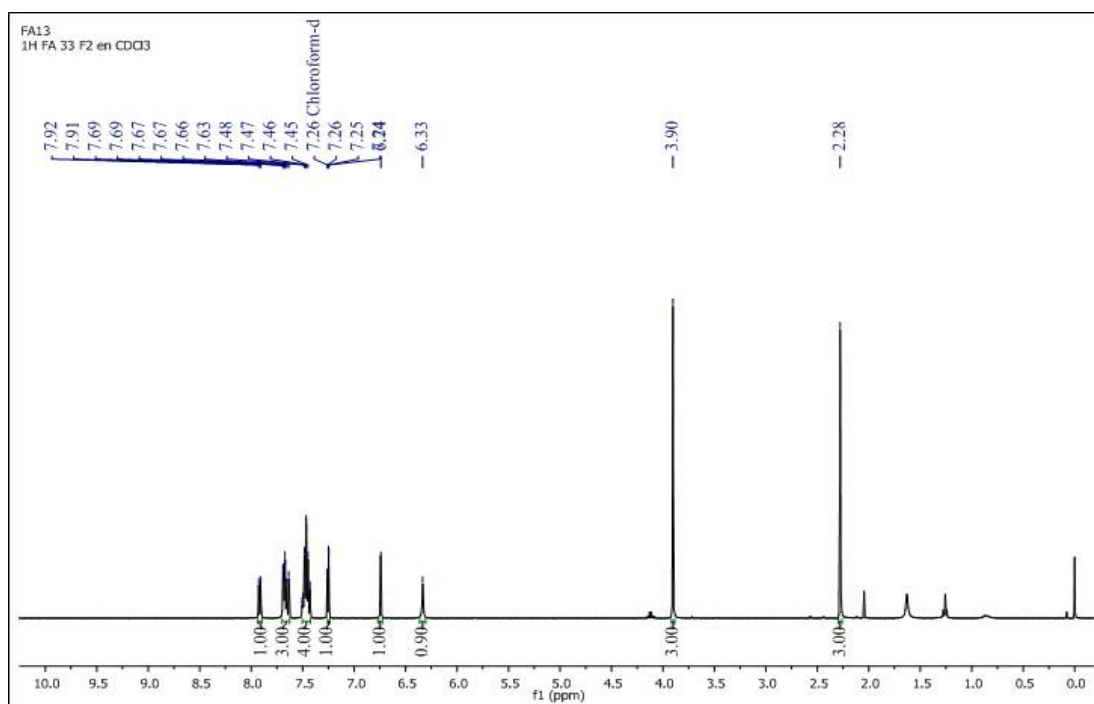


Figura 22.

Espectro RMN ^{13}C -DEPT-135 de la quinolina 5a.

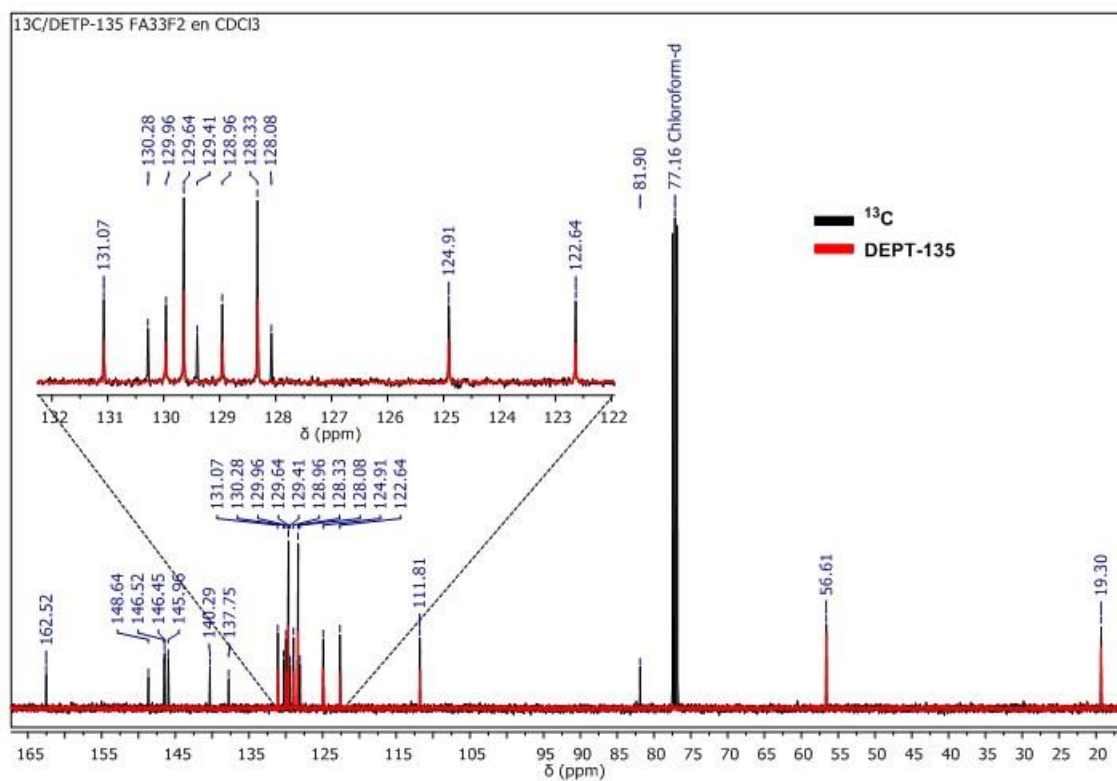


Figura 23.

Estructura de la quinolina 5a.

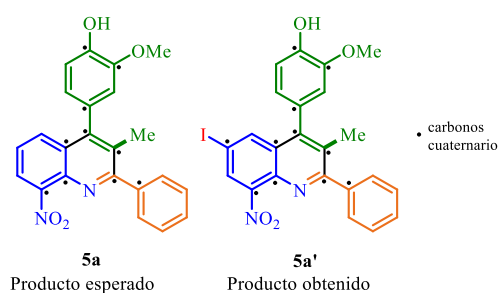


Tabla 4.

Corrimiento químico y tipo de carbono (CH, CH₃ o carbono cuaternario). comparación del espectro de ¹³C y DEPT-135.

N°	Corrimiento químico (ppm)	Tipo de carbono
1	19.3	-CH ₃
2	56.6	-CH ₃
3	81.9	<i>cuaternario</i>
4	111.8	-CH
5	122.6	-CH
6	124.9	-CH
7	128.1	<i>cuaternario</i>
8	128.3	-CH
9	129.0	-CH
10	129.4	<i>cuaternario</i>
11	129.6	-CH
12	130.0	-CH
13	130.3	<i>cuaternario</i>
14	131.1	-CH
15	137.8	<i>cuaternario</i>
16	140.3	<i>cuaternario</i>
17	146.0	<i>cuaternario</i>
18	146.4	<i>cuaternario</i>
19	146.5	<i>cuaternario</i>
20	148.6	<i>cuaternario</i>
21	162.5	<i>cuaternario</i>

La comparación del espectro de ^{13}C y DEPT-135 permite distinguir los carbonos $-\text{CH}$ y CH_3 de los carbonos cuaternarios pues estos últimos no aparecen y los $-\text{CH}/\text{CH}_3$ aparecen en DEPT-135 con fase positiva. Las cuentas del número de carbonos cuaternarios arrojan un valor de 11, mientras que en el producto esperado solo deberían existir 10. Teniendo en cuenta las condiciones de reacción empleadas para la oxidación, se puede suponer que el exceso de I_2 y la temperatura permite que un átomo de yodo sustituya uno de los protones de la estructura, preferiblemente uno aromático. De acuerdo con la revisión de los espectros, se propone la estructura **5a'** como el producto obtenido (esquema en Figura 23). De manera anticipada, la presencia del yodo puede ser demostrada por las señales del espectro IR en la región de $633\text{-}509\text{ cm}^{-1}$ que son para en enlace C-I. Sin embargo, son necesarias pruebas más específicas como espectrometría de masas y pruebas cualitativas para confirmar esta observación.

4.3 Caracterización estructural de las quinolinas obtenidas, utilizando el aceite esencial del anís como fuente del anetol, mediante IR, RMN ^1H , ^{13}C y DRX de monocristal

Habiendo conseguido la oxidación de la THQ **4a**, a la quinolina **5a**, en los siguientes experimentos donde se incluyó el aceite esencial del anís como fuente directa del anetol, se disminuyó la cantidad de yodo a proporciones equimolares, de esta forma se obtuvieron las quinolinas **5b**, **5c**, y **5d** mediante la **ruta A** (esquema de la Tabla 3), con rendimientos del 86, 69 y 72 % respectivamente. Haciendo la extrapolación de condiciones para llevar a cabo el proceso de oxidación mediante activación con microondas, se realizaron ajustes de temperatura y tiempo hasta conseguir buenos rendimientos, entre 81 y 89% en 30 minutos de reacción. (experimentos 13 a 15, Tabla 3). En los experimentos 11 y 12 se intentó acceder a la quinolina sin realizar purificación previa de la respectiva THQ, teniendo en cuenta que esta se formaba en un bajo porcentaje durante el proceso inicial de ciclación, sin embargo, los rendimientos alcanzados de

esta manera fueron solo del 33 y 27% respectivamente. Por último, en el experimento 16, Tabla 3 se reporta un intento para acceder a la quinolina mediante la ruta directa (**B**) planteada en el esquema de reacción de la Tabla 3 esperando que el sistema I_2 /DMSO cumpliera la doble función de ácido de Lewis para promover la cicloadición y la posterior oxidación a quinolina. En efecto, se logró purificar el producto **5d** bajo estas condiciones tipo *Tandem* (Peñaranda-Gómez et al., 2021) pero con un rendimiento bajo, del 20%.

La síntesis del compuesto 2,4-difenilquinolina **7**, establecido como referencia, fue realizada siguiendo el método reportado por Kumar *et al* 2015 y se obtuvo un rendimiento del 34%. Se aumentó la cantidad del catalizador ($BF_3 \cdot OEt_2$) de 10 a 20% incrementando el rendimiento a 41%. Finalmente se realizó una prueba más, utilizando el dieterato de trifluoruro de boro en cantidades equimolares, manteniendo el sistema de reacción a temperatura ambiente y esto llevó a obtener 48 % de la 2,4-difenilquinolina.

La comparación de los espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear 1H -RMN y ^{13}C -APT del compuesto referencia con los espectros de las quinolinas **5b**, **5c** y **5d** sirvió de guía para corroborar la estructura de cada uno de los productos. En la Tabla 5 se registran las bandas de absorción típicas asociadas a cada grupo funcional presente en la estructura para las 2,4-difenilquinolinas obtenidas.

Tabla 5.*Asignación de bandas de absorción en los espectros IR de las quinolinas 5b, 5c y 5d y 7.*

Producto	Número de onda ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) para los modos vibracionales de las quinolinas				
	(sp^2 C-H)	(sp^3 C-H)	(OCH ₃)	(C=N)	(O-C)
5b	3000	2960	2837	1609	1248
	(w)	(vw)	(vw)	(m)	(s)
5c	3003	2966	2838	1607	1252
	(w)	(vw)	(vw)	(m)	(s)
5d	2994	2956-	2835	1612	1224
	(vw)	(vw)	(vw)	(m)	(m)
	3053-			1589	
7	3029	---	----	(m)	-----
	(vw, br)				

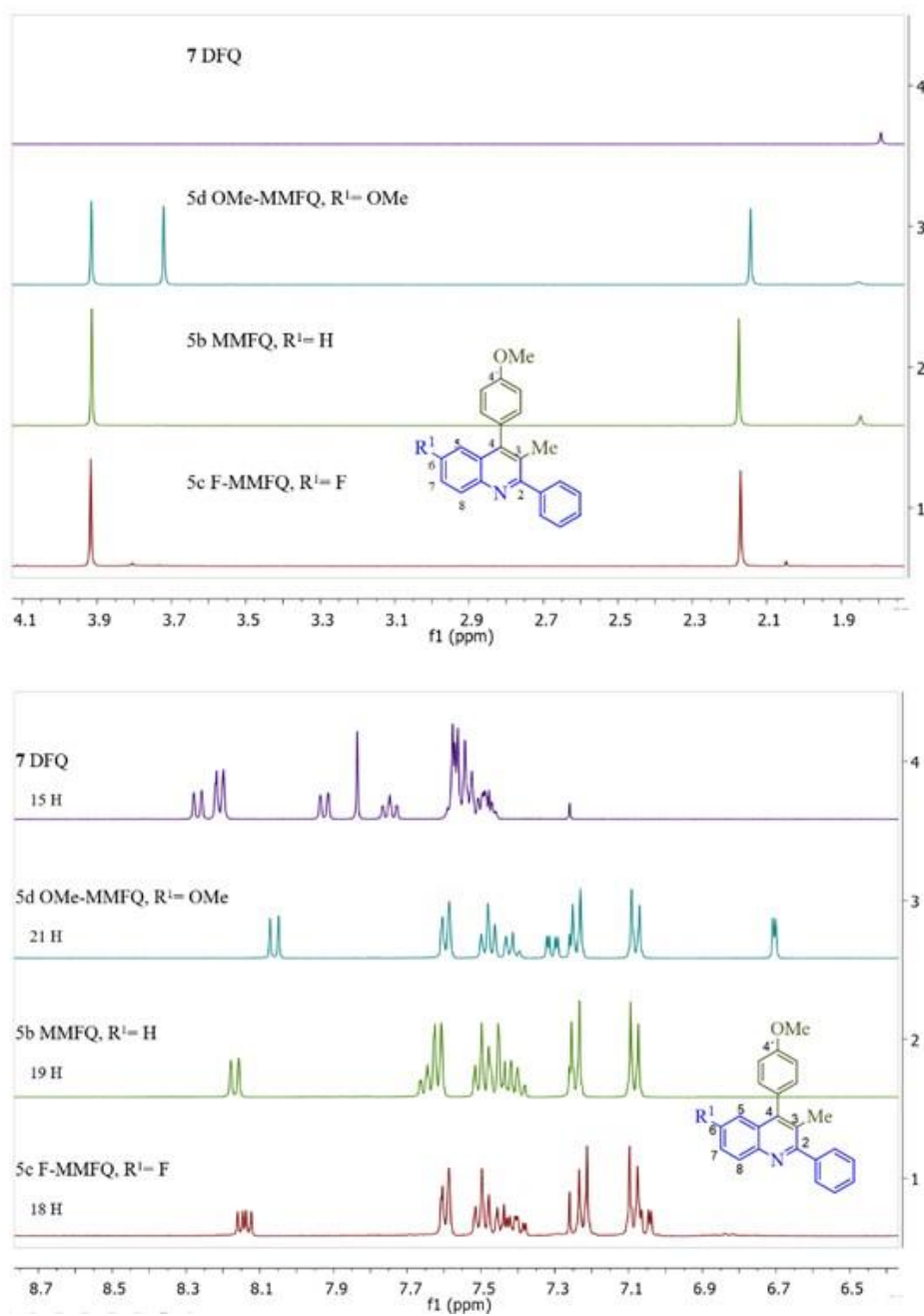
Los espectros IR para los compuestos **5b**, **5c** y **5d** y **7** se incluyen en el apéndice C, Figuras C1, C4, C7 y C10.

En la Figura 24 se presenta una comparación de las señales obtenidas en la caracterización de las quinolinas mediante RMN-¹H. En el bloque superior de señales en la Figura 24 (frecuencias bajas de los espectros), se pueden evidenciar tres posiciones de señales singletes (s) que integran cada una para tres hidrógenos, entre 2.1 y 2.3 ppm, el registro de las señales generadas por los hidrógenos metílicos ubicados en la posición C-3, las correspondientes a los hidrógenos del grupo metoxilo en la posición C-4' entre 3.9 y 4 ppm, y una señal adicional asignada a los hidrógenos del grupo metoxilo en la sustitución R¹=OMe del compuesto 5d, centrada sobre los 3.7 ppm. Estas señales, ausentes en la primera línea correspondiente al espectro del producto de referencia 7, que únicamente presenta hidrógenos aromáticos en su estructura, permiten confirmar en su totalidad, la presencia de los 6 hidrógenos alifáticos provenientes del anetol utilizado como precursor en la

síntesis de las quinolinas 5b, 5c y 5d y los 3 hidrógenos adicionales presentes por la sustitución en la posición C-6 para el producto 5d.

Figura 24.

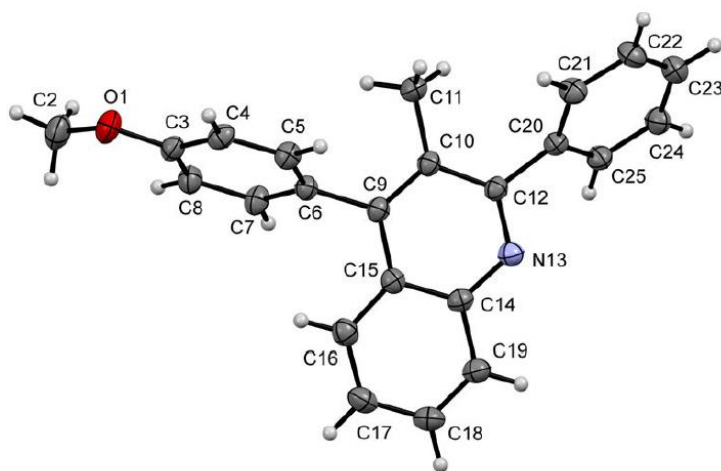
Comparación de las señales obtenidas en los espectros ^1H -RMN.



El bloque inferior de la Figura 24 compara las señales registradas en la región aromática. En todos los espectros fue posible corroborar el número de hidrógenos presentes en la estructura con los valores de las integrales determinadas gráficamente. (Apéndice C, espectros C2, C5, C8 y C11). El efecto de la sustitución del grupo metoxi en 4' de los productos 5b, 5c y 5d, se puede observar en la región entre 7.1 y 7.3 ppm, en donde se registran dos dobletes integrando cada uno para dos hidrógenos correspondientes con los cuatro hidrógenos del fenilo en la posición C-4. La señal en común ubicada alrededor de los 8.1 ppm fue asignada al hidrógeno quinolínico en C-8, en la región entre 7.35 y 7.65 ppm se registran como multipletes las señales asociadas a los hidrógenos presentes en el fenilo en C-2 y a los hidrógenos en C-5, C-6 y C-7 para el producto 5b.

La naturaleza de los carbonos del esqueleto molecular de cada una de las quinolinas 5b, 5c y 5d, pudo ser evidenciada mediante el conteo de carbonos cuaternarios, cuyas señales registradas con fase negativa en los espectros ^{13}C -APT, en la región entre 100 y 170 ppm, corresponden con 8, 10 y 9 carbonos respectivamente. A frecuencias bajas, entre 18 y 60 ppm se comprobó la presencia de los carbonos metílicos (Apéndice C, espectros C3, C6, C9 y C12).

Para concluir la caracterización estructural de los derivados quinolínicos obtenidos, cada producto purificado por cromatografía en columna fue sometido a un proceso de recristalización por tratamiento con etanol absoluto caliente. De esta manera, se obtuvieron cristales para cada compuesto, que fueron sometidos a resolución por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 25 se ilustra el diagrama ORTEP del compuesto 5b. Se observa la disposición de los anillos aromáticos provenientes del núcleo del anetol y del benzaldehído de partida, que ahora hacen parte del esqueleto molecular de la quinolina.

Figura 25.*Diagrama ORTEP para el compuesto 5b.*

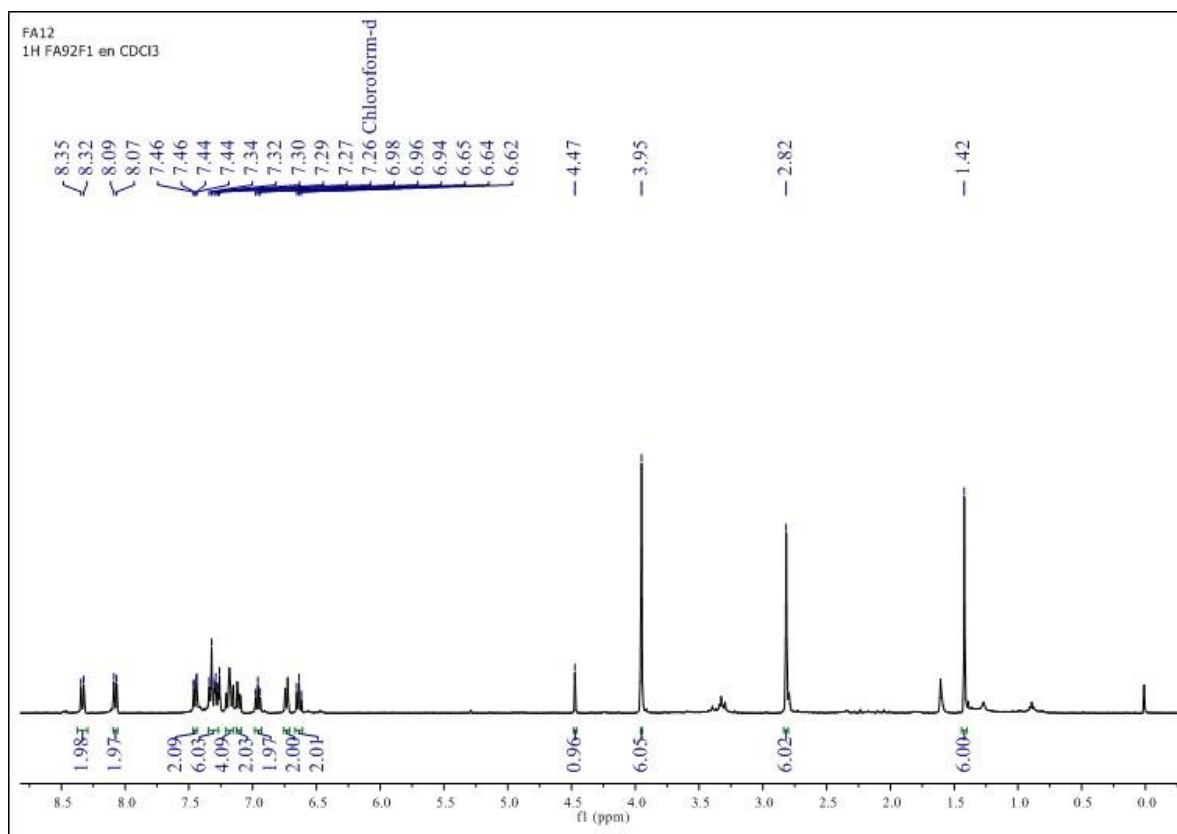
4.4 Síntesis y caracterización estructural de los complejos sintetizados.

Las tres quinolinas obtenidas (5b, 5c y 5d) fueron probadas como ligandos bidentados en la síntesis de sus respectivos complejos ciclotmetalados de iridio(III), incluyendo el acetil acetonato como ligando auxiliar. Los complejos obtenidos fueron nombrados como 8b y 8c de acuerdo con su ligando precursor. El complejo 8 corresponde al producto de referencia, obtenido a partir de la 2,4-difenilquinolina (producto 7). Pesé a varios intentos, tanto por calentamiento convencional como por activación por microondas, no fue posible obtener el complejo 8d. De acuerdo con los resultados reportados por Rodríguez 2022, se atribuye este impedimento como efecto de la sustitución adicional con el grupo metoxi en el centro quinolínico. En la Figura 26 se reportan los valores de rendimiento obtenidos para cada producto vía activación por microondas, siendo estos un poco superiores que para la síntesis mediante calentamiento convencional, 8b (48%), 8c (41%) y 8 (50%).

Figura 26.*Estructura y rendimientos de los complejos sintetizados.*

Fuente: Elaboración propia.

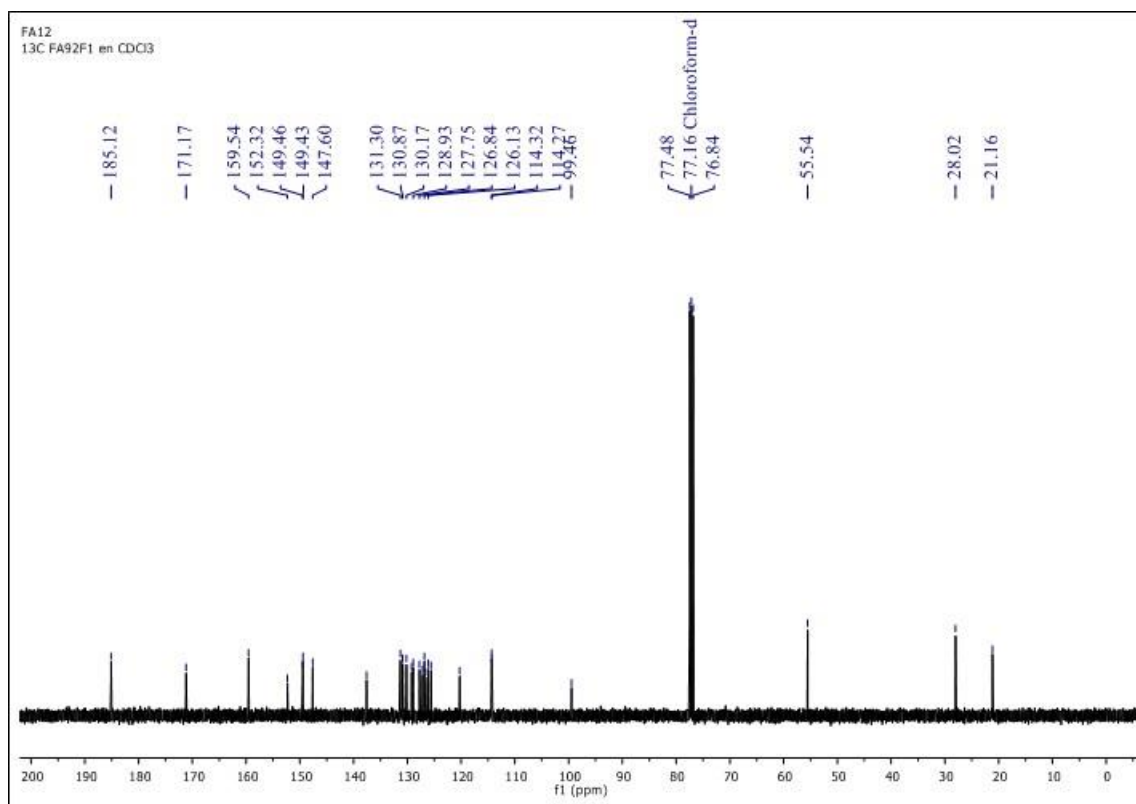
La caracterización estructural de estos compuestos de iridio(III) se realizó mediante experimentos de resonancia magnética nuclear RMN ^1H y ^{13}C . En la Figura 27 se pueden identificar tres señales singletes (s) a frecuencias bajas, entre 1.25 y 4.25 ppm, correspondientes a los hidrógenos de los grupos metilo y metoxilo, cuyas integrales para 6 hidrógenos en cada caso, confirman la presencia de dos ligandos quinolínicos simétricamente dispuestos y los dos grupos metilos provenientes de la incorporación del acetil acetato en la estructura de la molécula. En comparación con el espectro de la respectiva quinolina 5b, la nueva señal en la región alifática en 4.5 ppm está asociada al hidrógeno del enlace $\text{C}=\text{CH}$ presente en el acetil acetato.

Figura 27.*Espectro ^1H -RMN para el complejo 8b.*

A frecuencias altas en la región aromática las señales integran adecuadamente para 24 hidrógenos de este tipo presentes en la estructura. De forma complementaria, en la Figura 28 se observan tres señales para los carbonos alifáticos ubicados entre 20 y 56 ppm, correspondientes a carbonos equivalentes de los metilos del acetil acetonato y los metilos y metoxilos presentes en cada ligando. En 185 ppm se puede confirmar la presencia de la señal respectiva para los dos carbonos carbonílicos equivalentes del acetil acetonato y muy cerca a los 100 ppm la señal para el carbono *alfa* del mismo fragmento. Entre 110 y 172 ppm se pueden identificar las 19 señales correspondientes a los 42 carbonos aromáticos de la estructura, confirmando las características simétricas de la molécula.

Figura 28.

Espectro ^{13}C -RMN para el complejo 8b.



Los espectros de resonancia magnética nuclear para los productos 8c y 8 se encuentran en la sección del apéndice D, Figuras D3, D4 y D5, D6, respectivamente.

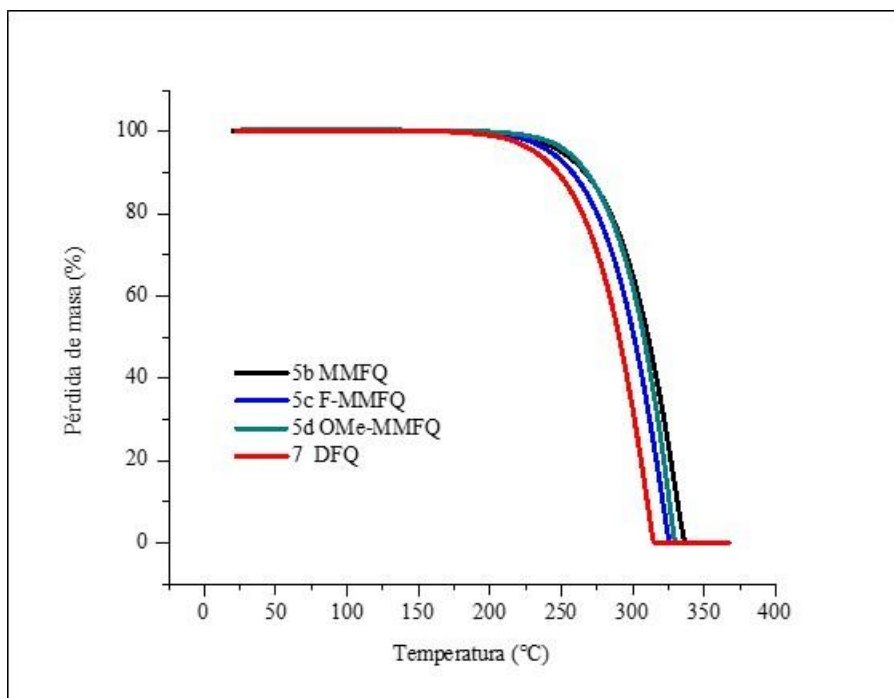
4.5 Evaluación de propiedades térmicas y fotofísicas de las quinolinas

La Figura 29 muestra el resultado del análisis termogravimétrico (TGA) de las quinolinas **5b-d** y su comparación con la 2,4-difenilquinolina (DFQ) **7**, sintetizada como material de referencia. La determinación de la temperatura inicial de descomposición (T_0) y la temperatura de máxima velocidad de descomposición ($T_{\max}$), relacionadas en la **Tabla 6**, se realizó mediante el método de las tangentes. En primer lugar, se graficó la derivada de primer orden (DTG) de la curva TG. El valor de $T_{\max}$, equivale a la temperatura donde aparece el pico de la gráfica de la primera

derivada, que corresponde con el punto de inflexión del segmento descendente de la curva TG (Figura 30).

Figura 29.

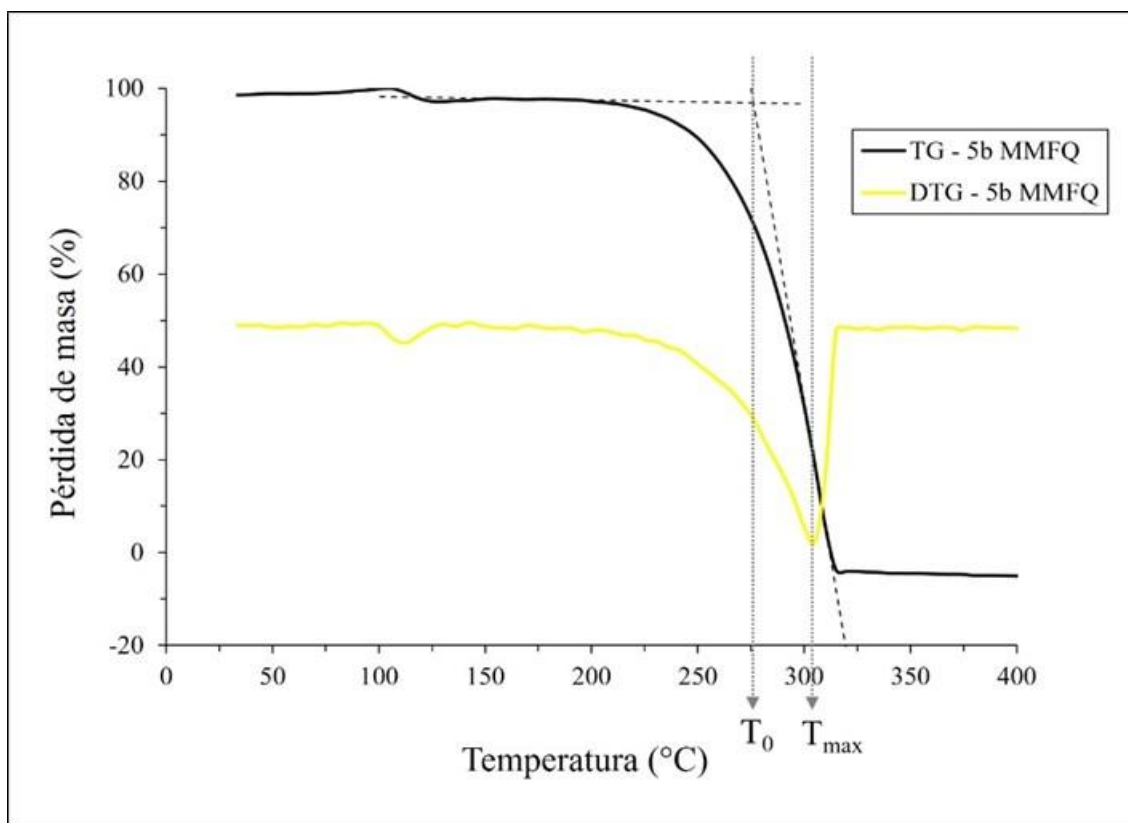
Curvas TGA de las quinolinas 5b-d y 7.



Adicionalmente, se graficó la recta tangente al punto de inflexión de la curva TG, y la T_0 , corresponde al valor de temperatura para el punto de intercepción de esta recta tangente con la recta tangente horizontal del primer segmento de la curva.

Figura 30.

Determinación de T_0 y T_{max} a partir de las gráficas TG Y DTG de la quinolina 5b.



El equipo utilizado permite las mediciones simultáneas TGA-DSC (calorimetría diferencial de barrido), los primeros picos en los termogramas DSC (Figura 31) corresponden a las transiciones endotérmicas de fusión de cada una de las quinolinas obtenidas, en la **Tabla 6** se comparan estos valores frente a los registrados usando el fusiómetro (pf₁). Los siguientes picos corresponden a la transición de descomposición.

Figura 31.

Curvas DSC de las quinolinas 5b-d y 7.

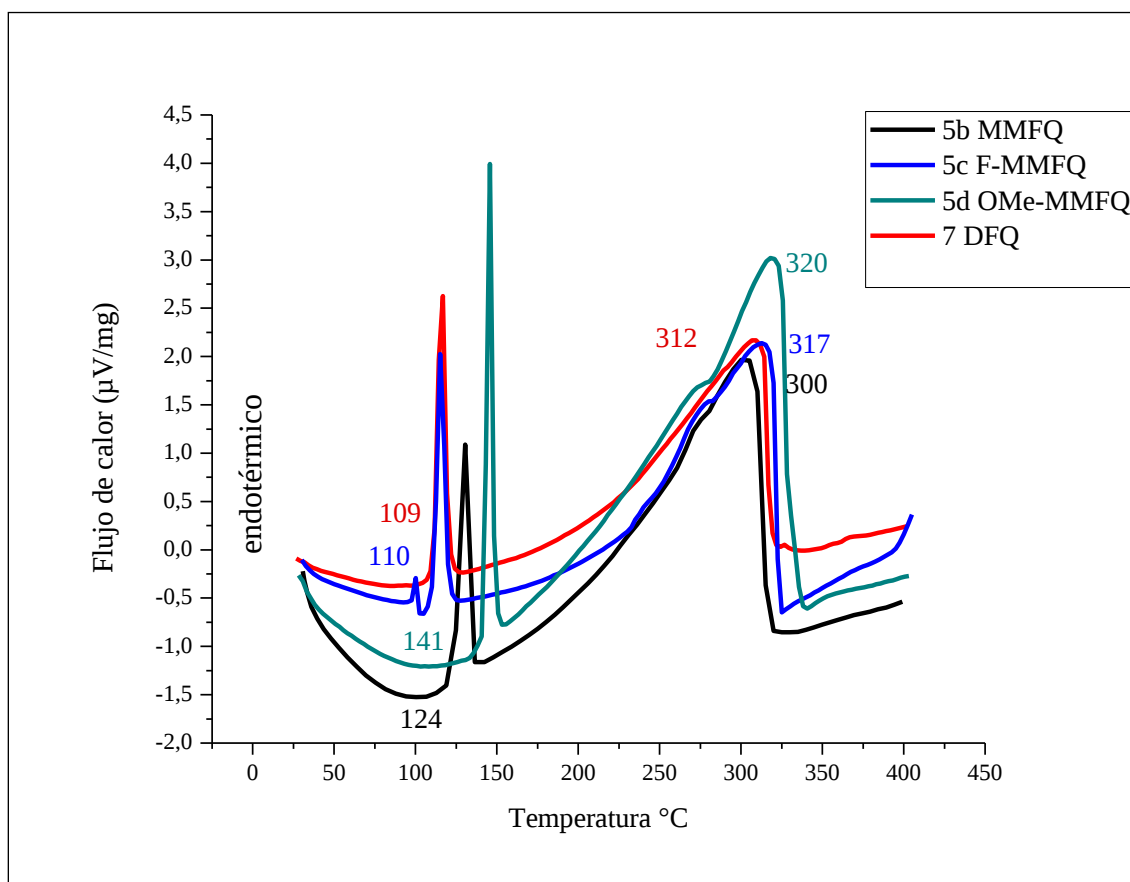


Tabla 6.*Propiedades térmicas y fotofísicas de las quinolinas 5b-d y 7.*

Propiedades térmicas y fotofísicas		Punto de fusión		TGA		Absorción/ (ϵ)		Emisión	Band gap óptico (E_g)	
Código de Compuesto	Abreviatura	pf ₁	pf ₂	T ₀ (°C)	T _{max}	λ_{max} nm (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max} nm (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	E _g gráfico (eV)	E _g reportado (eV)
5b	MMFQ	127-128	124	275.58	305.14	256 (479600)	301 (319000)	419	3.46	NR
5c	F-MMFQ	111-112	110	285.05	317.55	258 (479600)	301 (380000)	464	3.49	NR
5d	OMe-MMFQ	143-144	141	295.68	323.18	258 (479600)	321 (235800)	377	3.33	NR
7	DFQ	112-113	109	218.79	311.79	259 (500000)	311 (479600)	457	3.40	3.38

Nota: pf₁= punto de fusión tomado con el fusiómetro; pf₂ punto de fusión determinado mediante DSC E_g=3.38 reportado por Kumar et al., 2015

Las temperaturas de fusión y de descomposición para cada una de las tres quinolinas sintetizadas fueron valores superiores a los de la 2,4-difenilquinolina de referencia, lo cual indica que son materiales con buena estabilidad térmica (Zade 2011), propiedad indispensable para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos contruidos mediante la evaporación térmica en alto vacío de las moléculas emisoras.

En la Tabla 6 se incluyen las propiedades ópticas lineales evaluadas en solución 10⁻⁵M de diclorometano. Se obtuvieron los espectros de absorción (Figura 32), fotoluminiscencia (Figura 33) y se realizó la determinación del *band gap* óptico (E_g) de las quinolinas.

En la Figura 32 se presentan los espectros obtenidos para las mediciones de absorbancia, realizadas en solución y a temperatura ambiente. En la gráfica se puede evidenciar un primer pico de absorción fuerte y mayor energía para todas las moléculas **7** y **5b-d**, con leves corrimientos entre 256 y 259 nm, y para todas se observa también una señal un poco más débil y ancha entre

los 301 y 321 nm, las primeras señales están atribuidas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ ocurriendo en el núcleo quinolínico, las segundas, están relacionadas a la transferencia de carga intermolecular del sistema donante aceptor por la interacción con los grupos fenilos adyacentes (Adeloye-Mphahlele, 2014).

La evaluación de la fotoluminiscencia se presenta en la Figura 33, todos los materiales presentaron fotoluminiscencia, tanto en sólido como en solución. El compuesto 5c (F-MMFQ) presenta el valor de máxima longitud de onda en 464 nm, reflejando el efecto de la sustitución con el flúor en la posición C-6 del núcleo quinolínico, compensando así el corrimiento hacia valores más bajos de longitud de onda generados por la adición del grupo metoxilo en la posición 4 en el 4-fenil. En efecto, 5d presentó el valor más bajo de longitud de onda de emisión (377nm) con un leve corrimiento hacia la región violeta en comparación con la 2,4-difenilquinolina (7) de referencia. Resultados similares fueron reportados por Adeloye- Mphahlele, 2014, quienes obtuvieron un corrimiento de 38 nm hacia la región del violeta por la sustitución con el metoxilo en la posición 4 del 4 fenil, respecto a la 2,4-difenilquinolina sin sustitución. De acuerdo con esto, la introducción de las sustituciones provenientes del anetol sobre la estructura de la quinolina de referencia, generan un material que emite a 419 nm y tiene un E_g de 3.48. Teniendo en cuenta los reportes de la literatura para la correlación entre el E_g y el rendimiento cuántico, es posible predecir que éste compuesto 5b tendría un mejor rendimiento cuántico que el compuesto 7 de referencia (Ghate et al., 2018), además de ser térmicamente más estable.

Frente al estudio de la longitud de onda de emisión de los compuestos semiconductores para aplicaciones en OLEDs es importante anotar que, al comparar las mediciones en solución, en polvo y en película delgada comúnmente se obtiene un corrimiento a valores más altos a media que el estado de la molécula va adquiriendo mayor grado de rigidez. Por ejemplo, 38 y 40 nm de

corrimiento hacia una mayor longitud de onda comparando mediciones en estado sólido y solución Raut et al., 2012 y Ghate et al., 2018.

Figura 32.

Espectros de absorción para las quinolinas 7 y 5b-d tomados en disoluciones 10^{-5} M en diclorometano.

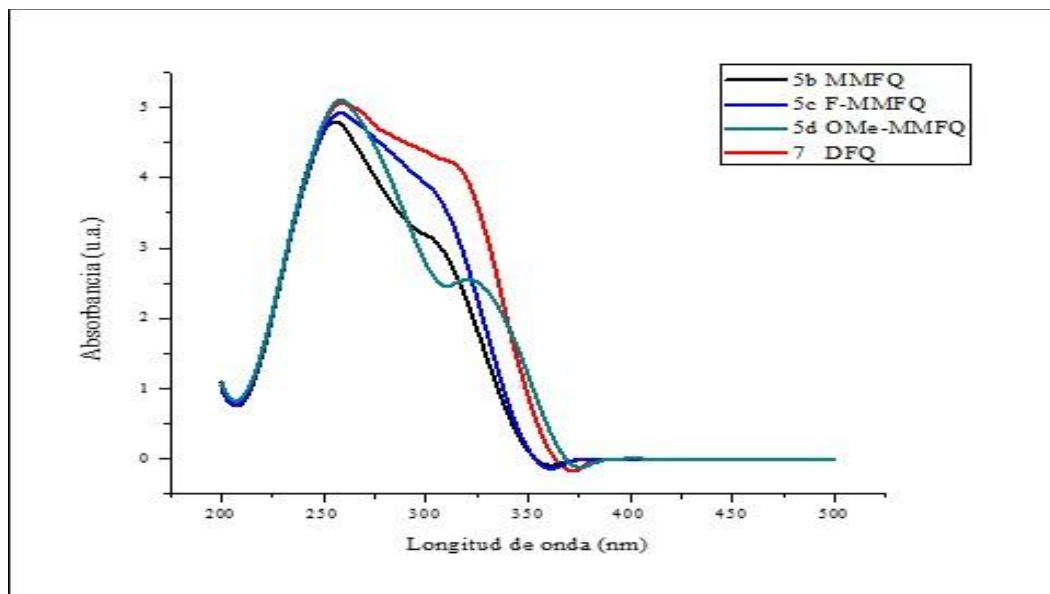
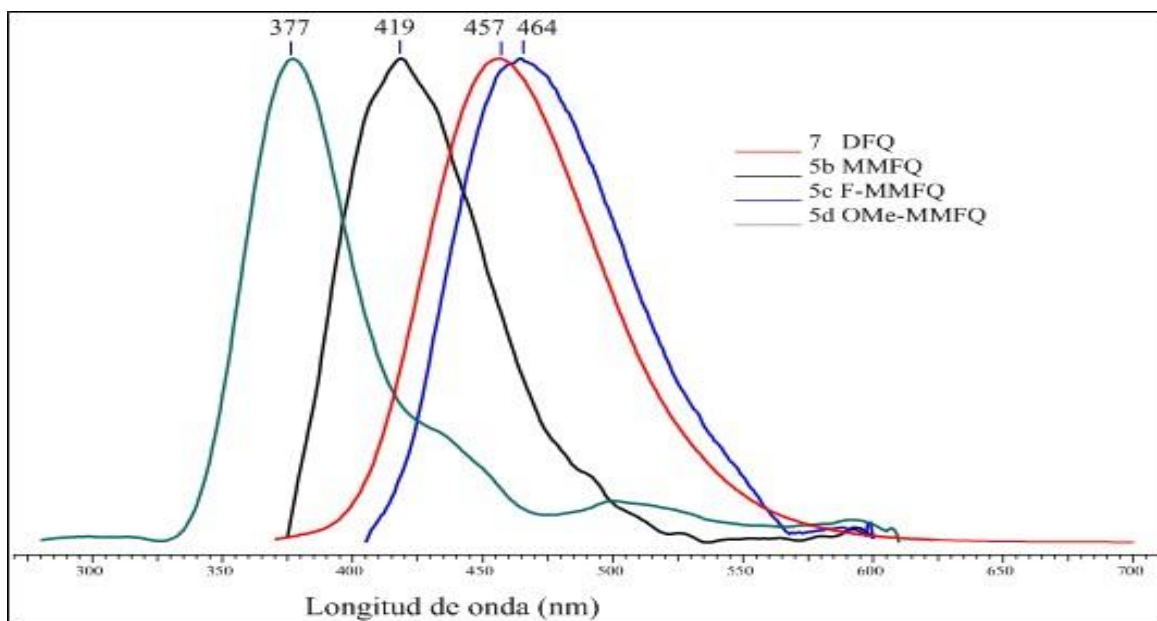


Figura 33.

Espectros normalizados de fotoluminiscencia para las quinolinas 7 y 5b-d, medidos en soluciones 10-5 M en diclorometano, $\lambda_{excitación}$ = 365 nm.



El band gap óptico de las quinolinas se determinó utilizando las mediciones de reflectancia de acuerdo con el método reportado por Kumar et al 2015. Donde el *band gap* es obtenido al extrapolar $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$, utilizando el método gráfico de Tauc (ecuación 1) y la corrección Kubelka-Munk.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

En la ecuación (1), A representa una constante, E_g es el *band gap* de energía óptica, h es la constante de Planck, y α el coeficiente de absorción. Al trazar $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$, generalmente se obtiene una línea recta que se ajusta de manera razonable al borde de absorción y la extrapolación en el eje $h\nu$ en la que $(\alpha)^2=0$ proporciona un punto de referencia experimental conveniente para el *band gap*. Con la corrección Kubelka-Munk se utilizan los datos de reflectancia difusa para reemplazar el valor del coeficiente de absorción α por una función de la reflectancia.

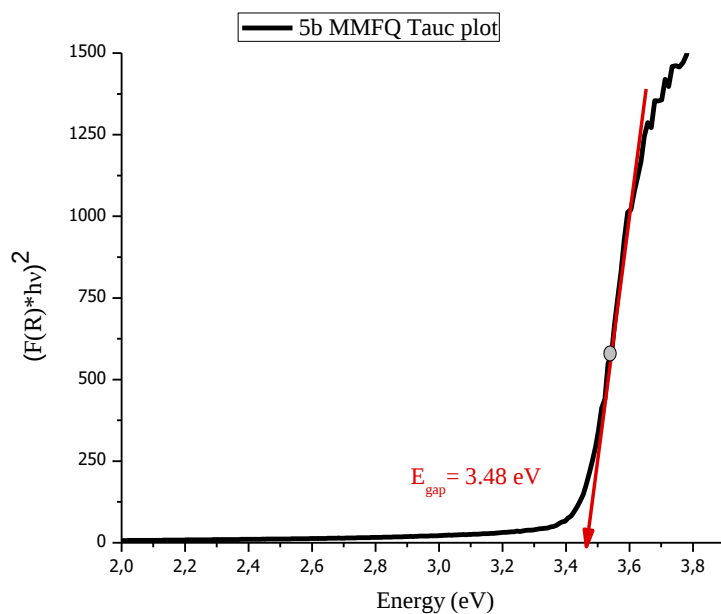
$$\frac{(1 - R)^2}{2R} = F(R) \quad (2)$$

El método Tauc hoy en día sigue siendo ampliamente utilizado (Painuly et al., 2019) para la determinación de E_g . La Figura 34 corresponde al ejemplo de la gráfica obtenida para el compuesto 5b, en el cual se determina la derivada de primer orden de la función para identificar el punto de inflexión de la curva y posteriormente obtener la línea tangente a este punto. El valor asignado al *band gap* (E_g) corresponde al valor en el cual dicha recta corta con los valores de energía graficados en el eje de las X.

En general los valores obtenidos para las moléculas sintetizadas corresponden con los intervalos reportados en la literatura, para compuestos similares. En la Tabla 6, se registra a través de nuestro ensayo un valor de E_g de 3.42 eV, cercano al 3.38 eV, reportado por Kumar et al 2015 siguiendo el mismo método. Cabe anotar que la determinación de esta brecha energética entre los orbitales HOMO y LUMO de los semiconductores orgánicos ha sido ampliamente estudiada mediante métodos experimentales y teóricos, tratando de acercar cada vez más la correlación entre los valores obtenidos. (Aderne et al., 2022). Teniendo en cuenta estos resultados, es posible predecir que el producto 5b podría tener el mayor rendimiento cuántico entre la serie de quinolinas sintetizadas.

Figura 34.

Determinación experimental de E_g a través de mediciones de reflectancia difusa para los compuestos 7 y 5b-d.



En la Figura 35 se puede apreciar la emisión brillante en la región del azul de cada una de las quinolinas obtenidas, en disolución con diclorometano.

Figura 35.

Registro fotográfico de la fluorescencia de las quinolinas 7 y 5b-d, bajo irradiación con lámpara ultravioleta, $\lambda_{excitación} = 325\text{ nm}$ con una potencia de 18 mW.

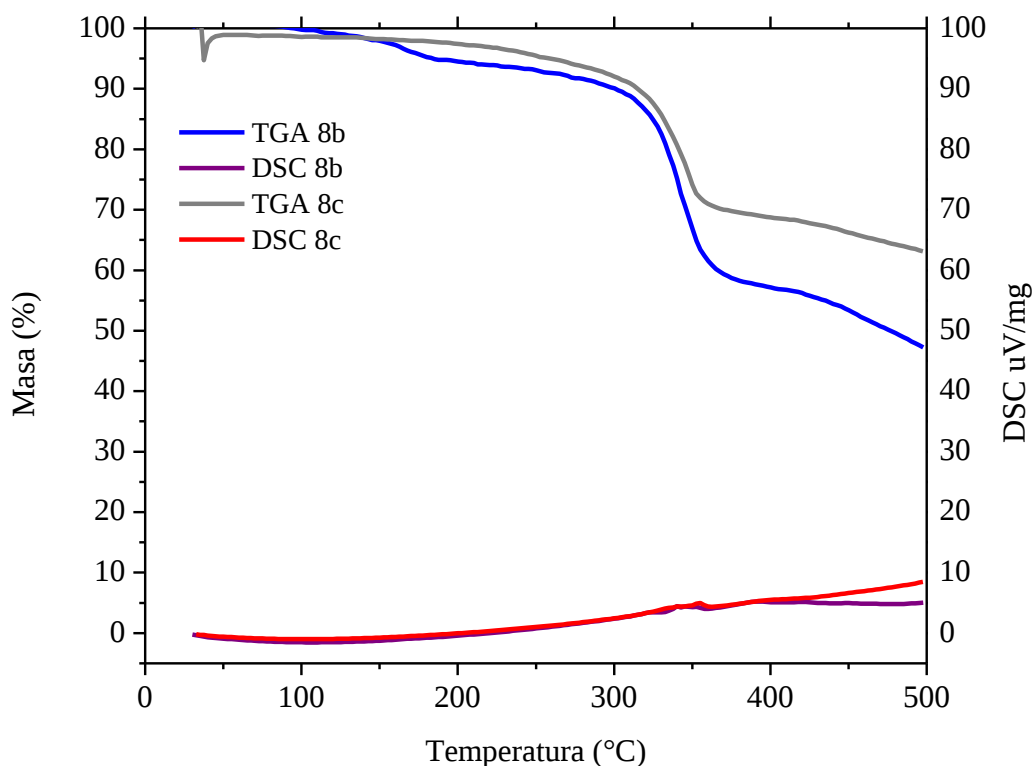


4.6 Evaluación de propiedades térmicas y fotofísicas de los complejos

Al comparar la estabilidad térmica del complejo 8, de referencia, con los complejos modulados por la inclusión de los grupos sustituyentes provenientes de la estructura del anetol y las sustituciones F y H en la posición C-6 del centro quinolínico, no se identificaron cambios drásticos en las temperaturas T_0 y $T_{\max}$ (Tabla 7). La sustitución con el flúor aumenta ligeramente la temperatura inicial de descomposición (T_0). En la Figura 36 se presentan las gráficas de TGA y DSC obtenidas para cada uno de los compuestos, en las curvas DSC no se registran señales que indiquen transición de fase entre los 30° y 300° C.

Figura 36.

Curvas TGA y DSC de los complejos 8b y 8c.



La Tabla 7 resume además las propiedades fotofísicas determinadas para los complejos sintetizados: rendimiento cuántico (Φ), coeficiente de extinción molar (ϵ) y tiempo de vida media de fluorescencia (τ), longitudes de onda de absorción y emisión. La evaluación del rendimiento cuántico se realizó de forma relativa o indirecta, seleccionando como estándar el complejo (2-PPy)₂Ir(acac) con estructura muy similar a los productos en análisis, y para el cual se cuenta con reportes previos en diclorometano (Xiaowei et al., 2006), por lo que, las mediciones de absorción y fluorescencia fueron tomadas, así mismo, en disoluciones (1×10^{-5} M) en diclorometano.

Tabla 7.

Propiedades térmicas y fotofísicas de los complejos 8b, 8c y 8.

Propiedades térmicas y fotofísicas	TGA		$\lambda_{abs}/(\epsilon,)$	λ_{em}	Desplazamiento de Stokes /	τ	ϕ_{PL}^a
Código de Compuesto	T_0 (°C)	T_{max} (°C)	nm ($M^{-1}cm^{-1}$)	(nm)	cm^{-1}	ns	adimensional
8b	325.25	340.25	281(19400); 352(8700); 448(3100)	609	5901	62.1	0.41
8c	329.24	347.56	280(66300); 358(26500); 444(9300)	614	6236	22.2	0.21
8	322.56	347.46	267(54300); 345(22000)	607	12511	56.6	0.20

Nota: ^a Rendimiento cuántico relativo a (2-PPy)₂Ir(acac) ($\phi_{PL} = 0.34$ en diclorometano). $\lambda_{excitación} = 410$ nm

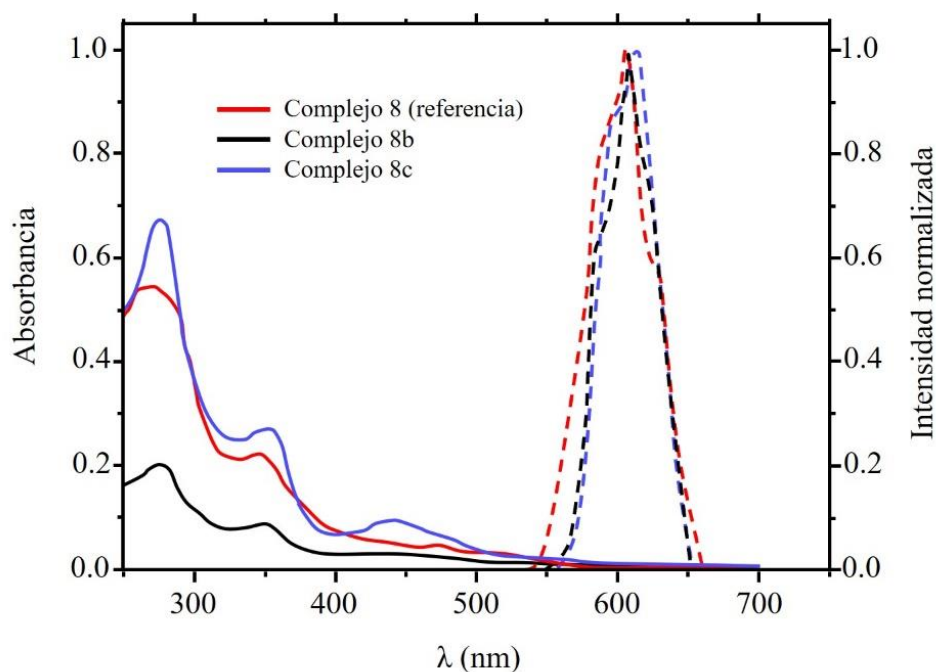
Los espectros de absorción y emisión obtenidos para cada complejo se presentan en la Figura 37. Las señales de absorción más fuerte con ϵ de hasta $66300 M^{-1}cm^{-1}$ se observan entre 267 y 281 nm, evidenciando el potente efecto de la sustitución con el flúor en la posición C-6 en los ligandos quinolínicos del complejo 8c, en comparación con el complejo 8b. De acuerdo con caracterizaciones fotofísicas previas para este tipo de compuestos, estas primeras señales más

intensas, están atribuidas a transiciones $^1\Pi \rightarrow \Pi^*$ en el ligando (LC) y las de menor energía registradas a partir de 345 nm debido a transiciones tipo TCML (transferencia de carga metal-ligando) y TLL (transferencia de carga ligando-ligando). (Nasiri et al 2021, Janeo et al 2023)

El desplazamiento de las longitudes de onda de las señales más fuertes a valores más altos, en comparación con la Figura 32, que corresponde al espectro de absorción de las quinolinas, permite corroborar la formación de los complejos.

Figura 37.

Espectros de absorbancia y fotoluminiscencia de los complejos 8,8b y 8c.



En cuanto a la emisión, se obtuvieron valores de longitud de onda acordes con el complejo 8 de referencia, registrando un ligero desplazamiento batocrómico de 7 nm para $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ en el complejo 8c, comparado con el complejo 8b. Este efecto por la inclusión de un grupo electro-atractor como el flúor en la posición C-6 de la quinolina, fue también reportado por Echeverry et al., 2019. Ambos productos 8b y 8c, registraron valores más bajos de desplazamiento de Stokes en

comparación con el complejo 8 de referencia y por tanto una menor pérdida de energía durante el proceso de emisión. Al comparar los rendimientos cuánticos el complejo 8b presenta mejor eficiencia para convertir la energía absorbida en emisión de luz ($\phi_{PL} = 0.41$) que el complejo 8 de referencia ($\phi_{PL} = 0.20$). A pesar de que el mejor valor obtenido no es muy alto, se ha reportado el estudio de complejos con rendimientos cuánticos de valores similares como dopantes de las capas emisoras en los OLEDs. Kim et al., 2016. La determinación de los rendimientos cuánticos se realizó usando la Ecuación 3

$$\phi_{PL} = \phi_{PL}^{Std} \left(\frac{IA^{Std}\eta^2}{I^{Std}A\eta_{Std}^2} \right) \quad (3)$$

Donde ϕ_{PL} y ϕ_{PL}^{Std} corresponden con los rendimientos cuánticos de la muestra y el estándar respectivamente, I y I^{Std} son las áreas bajo la curva del espectro de fluorescencia, A^{Std} y A son las absorbancias y η es el índice de refracción del disolvente.

Finalmente, En la Figura 35 es posible observar la fosforescencia de los complejos obtenidos en disolución con diclorometano.

Figura 38.

Registro fotográfico de la fluorescencia de los complejos 8, 8b y 8c, bajo irradiación con lámpara ultravioleta, $\lambda_{excitación} = 325 \text{ nm}$ con una potencia de 18 mW.



5. Conclusiones

El aceite esencial de frutos secos del anís puede ser utilizado directamente como reactivo de origen natural, en la síntesis de nuevos ligandos derivados de la 2,4-difenilquinolina, materiales con emisión en la región del azul, de alto valor agregado por su posible aplicación en el área de los dispositivos optoelectrónicos.

Se logró acceder a las quinolinas con rendimientos superiores al 80% incluyendo el uso de energía de microondas como fuente de activación, y yodo molecular como agente oxidante, disminuyendo el tiempo total de reacción a algo menos de dos horas para cada producto.

Las quinolinas obtenidas se incorporaron como ligandos en la formación exitosa de dos nuevos complejos de iridio(III), materiales emisores fosforescentes en rojo, para los cuáles el tiempo total de reacción por activación con microondas, fue de una hora.

Los cinco productos finales han sido diseñados y caracterizados estructuralmente por primera vez. No se encuentran reportes previos para estos compuestos.

La inclusión del anetol como bloque estructural en el diseño de los materiales emisores, permitió obtener valores de estabilidad térmica un poco más altos que la de los compuestos de referencia, tanto para las quinolinas, como para los complejos, una propiedad determinante en la aplicación de semiconductores orgánicos de molécula pequeña, puesto que la evaporación térmica en alto vacío es el método más usado para la obtención de las películas delgadas de este tipo de compuestos.

En comparación con los compuestos sintetizados como referencia, las propiedades fotofísicas de los semiconductores preparados con rangos de emisión en el azul y rojo del espectro visible, presentaron valores muy cercanos e incluso superiores que permiten posicionarlos como

candidatos válidos para ser incluidos en la estructuración de las capas emisoras de luz en un OLED. Los compuestos con mejores propiedades fueron la quinolina 5b y el complejo 8b.

6. Recomendaciones

En cuanto a la síntesis, es posible continuar estudios que permitan incluir principios de la química verde, evaluando medios de reacción alternativos como los disolventes eutécticos o los líquidos iónicos.

El análisis estructural de los compuestos puede complementarse con caracterización por espectrometría de masas.

Este tipo de moléculas quinolónicas es reconocido y ampliamente estudiado por su actividad biológica, la evaluación de los nuevos derivados obtenidos a este respecto podría dar mayor valor agregado al desarrollo de esta caracterización preliminar.

De acuerdo con los resultados obtenidos para las propiedades térmicas y fotofísicas de los compuestos y los reportes previos estudiados, se recomienda evaluar la síntesis de un derivado de la quinolina 5b en la cual se incluya la sustitución con un grupo metoxilo en la posición 4 de 2 fenilo. De manera predictiva este material podría tener mejores desempeños tanto en su estabilidad térmica como en el rendimiento cuántico.

Se recomienda incluir técnicas de análisis computacional y/o voltamperometría cíclica para realizar la determinación de los niveles de energía para el HOMO y LUMO de las moléculas. Así mismo la evaluación de las propiedades fotofísicas en el estado de película delgada.

Referencias bibliográficas

- Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (2001). Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics*, 90(10), 5048-5051.
- Adeloye, A. O., & Mphahlele, M. J. (2014). 2, 4-Diarylquinolines: Synthesis, absorption, and emission properties. *Journal of Chemical Research*, 38(4), 254-259.
- Aderne, R. E., Borges, B. G. A., Ávila, H. C., von Kieseritzky, F., Hellberg, J., Koehler, M., ... & Marchiori, C. F. (2022). On the energy gap determination of organic optoelectronic materials: the case of porphyrin derivatives. *Materials Advances*, 3(3), 1791-1803.
- Ardila-Vargas, Á. M., Méndez-Merchán, G. A., & Burgos-Castro, V. (2022). Light-Emitting Devices Based on Organic Semiconductor Compounds: A Review Applied to Red Emitters. *Revista científica*, (44), 158-171
- Bahirwar, B. M., Atram, R. G., Pode, R. B., & Moharil, S. V. (2007). Tunable blue photoluminescence from methoxy substituted diphenyl quinoline. *Materials Chemistry and Physics*, 106(2-3), 364-368.
- Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (1998). Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 395(6698), 151-154.
- Bedre, L. K., & Bahirwar, B. M. (2019, May). Synthesis and optical study of ortho, meta and para methoxy substituted 2, 4-diphenyl quinoline. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2104, No. 1). AIP Publishing.

- Bonilla, C. A. M., Galvis, C. E. P., Méndez, L. Y. V., & Kouznetsov, V. V. (2016). Ce (SO 4) 2- catalysed the highly diastereoselective synthesis of tetrahydroquinolines via an imino Diels Alder ABB' type reaction and their in vivo toxicity and imaging in zebrafish embryos. *RSC advances*, 6(44), 37478-37486
- Burroughes, J. H., Bradley, D. D., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., ... & Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293), 539-541.
- Coropceanu, V., Li, H., Winget, P., Zhu, L., & Brédas, J. L. (2013). Electronic-structure theory of organic semiconductors: charge-transport parameters and metal/organic interfaces. *Annual Review of Materials Research*, 43, 63-87.
- Crousse, B.; Bèguè, J.-P.; Bonnet-Delpon, D. (2000). Synthesis of 2-CF₃-tetrahydroquinoline and quinoline derivatives from CF₃-N-Aryl-alimine. *Journal Org. Chem.*, 65, 5009-5013.
- Dahule, H. K., Thejokalyani, N., & Dhoble, S. J. (2014). Novel Br-DPQ blue light-emitting phosphors for OLED. *Luminescence*, 30(4), 405-410.
- Dumur, F., Lepeltier, M., Siboni, H. Z., Xiao, P., Graff, B., Lalevée, J., ... & Aziz, H. (2014). Pure red phosphorescent OLED (PhOLED) based on a cyclometalated iridium complex with a dibenzoylmethane (dbm) moiety as the ancillary ligand. *Thin Solid Films*, 562, 530-537.
- Echeverry-Gonzalez, C. A., Puerto-Galvis, C. E., Borca, C. H., Mosquera, M. A., Luis-Robles, A. F., & Kouznetsov, V. V. (2019). Optimization of the synthesis of quinoline-based neutral cyclometalated iridium complexes via microwave irradiation: design of light harvesting and emitting complexes using bulky quinolines. *Organic Chemistry Frontiers*, 6(19), 3374-3382.

- Feng, S., Ma, D., Qiu, Y., & Duan, L. (2018). Deep insights into the viscosity of small molecular solutions for organic light-emitting diodes. *RSC advances*, 8(8), 4153-4161.
- Forrest, S. R. (2015). Excitons and the lifetime of organic semiconductor devices. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 373(2044), 20140320.
- Fukagawa, H., Shimizu, T., Kamada, T., Yui, S., Hasegawa, M., Morii, K., & Yamamoto, T. (2015). Highly efficient and stable organic light-emitting diodes with a greatly reduced amount of phosphorescent emitter. *Scientific reports*, 5(1), 9855.
- Gao, Q., Liu, S., Wu, X., & Wu, A. (2014). Povarov-type reaction using methyl as new input: direct synthesis of substituted quinolines by I₂-mediated formal [3+ 2+ 1] cycloaddition. *Organic letters*, 16(17), 4582-4585.
- Gedam, R. S., Kalyani, N. T., & Dhoble, S. J. (2021). *Energy materials: Fundamental physics and latest advances in relevant technology*. In *Energy Materials* (pp. 3-26).
- Ghate, M., Dahule, H. K., Kalyani, N. T., & Dhoble, S. J. (2017). Deep blue light emitting Cyno-DPQ phosphor with large stokes shift and high thermal stability for OLEDs and display applications. *Optik*, 149, 198-205.
- Ghate, M., Kalyani, N. T., & Dhoble, S. J. (2018). 2-(4-Ethoxy phenyl)-4-phenyl quinoline organic phosphor for solution processed blue organic light-emitting diodes. *Luminescence*, 33(6), 999-1009.
- Jacob, M. V. (2014). Organic semiconductors: past, present, and future. *Electronics*, 3(4), 594-597.

- Janeoo, S., Samal, S. K., Naidu, B. S., Kumar, R., & Kaur, H. (2023). 2, 3-Diarylquinoline-Based Iridium (III) Complexes: Synthesis, Photophysical Properties and DFT studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 445, 115034.
- Kalyani, N. T., & Dhoble, S. J. (2015). Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 319-347.
- Kawamura, Y., Goushi, K., Brooks, J., Brown, J. J., Sasabe, H., & Adachi, C. (2005). 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir (III) complexes in organic semiconductor films. *Applied Physics Letters*, 86(7).
- Kim, J., Lee, K. H., Lee, S. J., Lee, H. W., Kim, Y. K., Kim, Y. S., & Yoon, S. S. (2016). Red Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes with Fluorine-, Phenyl-, and Fluorophenyl-Substituted 2-Arylquinoline Ligands. *Chemistry—A European Journal*, 22(12), 4036-4045.
- Kouznetsov, V. V. (2009). Recent synthetic developments in a powerful imino Diels-Alder reaction (Povarov reaction): application to the synthesis of N-polyheterocycles and related alkaloids. *Tetrahedron* (Oxford. Print), 65(14), 2721-2750.
- Kouznetsov, V. V., Bohorquez, A. R. R., & Stashenko, E. E. (2007). Three-component imino Diels–Alder reaction with essential oil and seeds of anise: generation of new tetrahydroquinolines. *Tetrahedron Letters*, 48(50), 8855-8860.
- Kouznetsov, V. V., Merchán, D. R., & Bohorquez, A. R. R. (2008). PEG-400 as green reaction medium for Lewis acid-promoted cycloaddition reactions with isoeugenol and anethole. *Tetrahedron Letters*, 49(19), 3097-3100.
- Kouznetsov, V. V., Puentes, C. O., Bohorquez, A. R., Zacchino, S. A., Sortino, M., Gupta, M., ... & Amaro-Luis, J. (2006). A straightforward synthetic approach to antitumoral pyridinyl

- substituted 7H-indeno [2, 1-c] quinoline derivatives via three-component imino Diels-Alder reaction. *Letters in Organic Chemistry*, 3(4), 300-304.
- Kouznetsov VV. Essential Oils as Chemical Reagents in Heterocyclic Synthesis. *Natural Product Communications*. 2019;14(1). doi:10.1177/1934578X1901400124
- Kumar, K. H., & Perumal, P. T. (2007). A novel one-pot oxidative cyclization of 2'-amino and 2'-hydroxychalcones employing $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -methanol. Synthesis of 4-alkoxy-2-aryl-quinolines and flavones. *Tetrahedron*, 63(38), 9531-9535.
- Kumar, V., Gohain, M., Van Tonder, J. H., Ponra, S., Bezuindenhoudt, B. C. B., Ntwaeaborwa, O. M., & Swart, H. C. (2015). Synthesis of quinoline based heterocyclic compounds for blue lighting application. *Optical Materials*, 50, 275-281.
- Lee, J., Chen, H. F., Batagoda, T., Coburn, C., Djurovich, P. I., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (2016). Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes with very high brightness and efficiency. *Nature materials*, 15(1), 92-98.
- Lee, S. C., & Kim, Y. S. (2009). Synthesis and Characterization of Red-emitting Iridium Complexes of 5'-Substituted 2, 4-diphenylquinolines. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 509(1), 292-1034
- Li, G., Li, N., Cao, Y., Shi, C., Liu, X., Zeng, R., ... & Yuan, A. (2022). Deep-Red/Near-Infrared to Blue-Green Phosphorescent Iridium (III) Complexes Featuring Three Differently Charged (0, -1, and -2) Ligands: Structures, Photophysics, and Organic Light-Emitting Diode Application. *Inorganic Chemistry*, 61(27), 10548-10556.
- Liu, H. M., Liu, F. W., Zou, D. P., & Dai, G. F. (2005). Asymmetric synthesis of novel tetrahydroquinoline derivatives with a sugar building block and their bioactivities. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 15(7), 1821-1824.

- Mattoussi, H., Murata, H., Merritt, C. D., Iizumi, Y., Kido, J., & Kafafi, Z. H. (1999). Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films. *Journal of Applied Physics*, 86(5), 2642-2650.
- Merchán, D. R., Ruíz, F. A. R., & Kouznetsov, V. V. (2011). Highly diastereoselective synthesis of new heterolignan-like 6, 7-methylenedioxy-tetrahydroquinolines using the clove bud essential oil as raw material. *Tetrahedron letters*, 52(12), 1388-1391.
- Monga, A., Bagchi, S., & Sharma, A. (2018). Iodine/DMSO oxidations: a contemporary paradigm in C–N bond chemistry. *New Journal of Chemistry*, 42(3), 1551-1576.
- Mullemwar, S. Y., Zade, G. D., Kalyani, N. T., & Dhoble, S. J. (2016). Blue light emitting P-Hydroxy DPQ phosphor for OLEDs. *Optik*, 127(22), 10546-10553.
- Mullemwar, S. Y., Kalyani, N. T., & Dhoble, S. J. (2023). *OLEDs: Emerging technology trends and designs*. In *Phosphor Handbook* (pp. 307-328). Woodhead Publishing.
- Muñoz, A., Sojo, F., Merchán, D. R., Kouznetsov, V. V., & Arvelo, F. (2011). Cytotoxic effects of new trans-2, 4-diaryl-r-3-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydroquinolines and their interaction with antitumoral drugs gemcitabine and paclitaxel on cellular lines of human breast cancer. *Chemico-biological interactions*, 189(3), 215-221.
- Nagpure, I. M., & Painuly, D. (2023). Temperature dependence of methoxy substituted 2, 4-diphenyl quinoline phosphor toward OLED application. In *Phosphor Handbook* (pp. 279-306). Woodhead Publishing.
- Nasiri, S., Thiagarajan, M. D., Balijapalli, U., Mahmoudi, M., Volyniuk, D., Simokaitiene, J., ... & Grazulevicius, J. V. (2021). Electroluminescence of iridium (III) complexes containing F or CF₃ substituents. *Synthetic Metals*, 273, 116673.

- Orozco, D., Kouznetsov, V. V., Bermúdez, A., Méndez, L. Y. V., Salgado, A. R. M., & Gómez, C. M. M. (2020). Recent synthetic efforts in the preparation of 2-(3, 4)-alkenyl (aryl) quinoline molecules towards anti-kinetoplastid agents. *Rsc Advances*, 10(9), 4876-4898
- Painuly, D., Mullemwar, S. Y., Rabanal, M. E., Singhal, R., & Nagpure, I. M. (2019). Influence of thermal treatment on the structural and optical properties of methoxy-substituted 2, 4-diphenyl quinoline. *Applied Physics A*, 125, 1-10.
- Park, J., Park, J. S., Park, Y. G., Lee, J. Y., Kang, J. W., Liu, J., ... & Jin, S. H. (2013). Synthesis, characterization of the phenylquinoline-based on iridium (III) complexes for solution processable phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 14(9), 2114-2123.
- Peñaranda-Gómez, A., Rodríguez-Bejarano, O., Kouznetsov, V. V., & Ochoa-Puentes, C. (2019). One-pot diastereoselective synthesis of tetrahydroquinolines from star anise oil in a choline chloride/zinc chloride eutectic mixture. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(22), 18630-18639.
- Peñaranda-Gómez, A., Puerto Galvis, C. E., Macias, M. A., Ochoa-Puentes, C. & Kouznetsov, V. V. (2021). I₂/DMSO-Promoted synthesis of chromeno [4, 3-b] quinolines through an imine formation/aza-Diels–Alder/aromatization tandem reaction under metal-catalyst-and photosensitizer-free conditions. *Synthesis*, 54(07), 1857-1869.
- Posada, P.; Gil, J. M., Ramos, M. P.; Navas, L. M. Eds., *Fundamentos de la tecnología OLED*, Valladolid: Mata Digital, 2008, cap.2., 21-93
- Prajapati, M. J., Yadav, R. A. K., Swayamprabha, S. S., Dubey, D. K., Solanki, J. D., Jou, J. H., & Surati, K. R. (2020). Highly-efficient solution-processed deep-red organic light-emitting

- diodes based on heteroleptic Ir (III) complexes with effective heterocyclic Schiff base as ancillary ligand. *Organic Electronics*, 86, 105885
- Ramann, G. A., & Cowen, B. J. (2016). Recent advances in metal-free quinoline synthesis. *Molecules*, 21(8), 986.
- Raut, S. B., Dhoble, S. J., & Atram, R. G. (2011). Photoluminescence studies of trichloro-DPQ organic phosphor. *Advanced Materials Letters*, 2(5), 373-376.
- Raut, S. B., Dhoble, S. J., & Park, K. (2012). Amino diphenyl quinoline: a promising blue emitting organic luminescent material. *Indian Journal of Physics*, 87, 19-23.
- Raut, S. B., Dhoble, S. J., Gawande, A.C., & Khade, C.S (2015). Blue Light Emitting Organic Luminescent Material, Nitro-DPQ. *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*, Special Issue-1, 201-203.
- Rodríguez Enciso, D. A., Puerto Galvis, C. E., & Kouznetsov, V. V. (2023). Microwave-assisted Synthesis of Pharmacologically Active 4-Phenoxyquinolines and their Benzazole-quinoline Hybrids Through SNAr Reaction of 4, 7-dichloroquinoline and Phenols Using [bmim][PF6] as a Green Solvent. *Current Organic Synthesis*, 20(5), 546-559.
- Sasabe, H., & Kido, J. (2011). Multifunctional materials in high-performance OLEDs: challenges for solid-state lighting. *Chemistry of Materials*, 23(3), 621-630.
- Seo, J. H., Lee, S. C., Kim, Y. K., & Kim, Y. S. (2008). Substituent effects of iridium (III) complexes with 2, 4-diphenylquinoline for efficient red organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films*, 517(4), 1346-1348.
- Shaheen, S. E., Kippelen, B., Peyghambarian, N., Wang, J. F., Anderson, J. D., Mash, E. A., ... & Kawabe, Y. (1999). Energy and charge transfer in organic light-emitting diodes: A soluble quinacridone study. *Journal of applied physics*, 85(11), 7939-7945.

- Shao, X., Liu, W., Guo, R., Chen, J., & Zhou, N. (2021). A novel quinoline derivative containing a phenanthroimidazole moiety: Synthesis, physical properties and light-emitting diodes application. *Dyes and Pigments*, 188, 109198.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580.
- Smalley, R. E. (2005). Future global energy prosperity: the terawatt challenge. *Mrs Bulletin*, 30(6), 412-417.
- Sridharan, V., & Menéndez, J. C. (2010). Cerium (IV) ammonium nitrate as a catalyst in organic synthesis. *Chemical reviews*, 110(6), 3805-3849.
- Sridharan, V., Suryavanshi, P. A., & Menendez, J. C. (2011). Advances in the chemistry of tetrahydroquinolines. *Chemical reviews*, 111(11), 7157-7259.
- Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913-915.
- Tang, M. C., Chan, A. K. W., Chan, M. Y., & Yam, V. W. W. (2017). Platinum and gold complexes for OLEDs. *Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices*, 67-109.
- Tsuboyama, A., Iwawaki, H., Furugori, M., Mukaide, T., Kamatani, J., Igawa, S., ... & Ueno, K. (2003). Homoleptic cyclometalated iridium complexes with highly efficient red phosphorescence and application to organic light-emitting diode. *Journal of the American Chemical Society*, 125(42), 12971-12979.

Umamahesh, B., Karthikeyan, N. S., Sathiyarayanan, K. I., Malicka, J. M., & Cocchi, M. (2016).

Tetrazole iridium (III) complexes as a class of phosphorescent emitters for high-efficiency OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(42), 10053-10060.

Urbina, J., Castro, J (2011). *Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) and their technological bases*. Scientia et Technica Año XVI, 49, 199-206

Wu, F. I., Su, H. J., Shu, C. F., Luo, L., Diau, W. G., Cheng, C. H., ... & Lee, G. H. (2005). Tuning the emission and morphology of cyclometalated iridium complexes and their applications to organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 15(10), 1035-1042.

Wu, F. I., Su, H. J., Shu, C. F., Luo, L., Diau, W. G., Cheng, C. H., ... & Lee, G. H. (2005). Tuning the emission and morphology of cyclometalated iridium complexes and their applications to organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 15(10), 1035-1042.

Xiaowei, Z.; Jia, G.; Chuluo, Y.; Linna, Z.; Zhongan L.; Kai, Z.; Jingui Q.; Han Y.; Dongge, M. (2006). Highly efficient iridium(III) complexes with diphenylquinoline ligands for organic light-emitting diodes: Synthesis and effect of fluorinated substitutes on electrochemistry, photophysics and electroluminescence. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 4312–4319.

Yusoff, A. R. B. M., Huckaba, A. J., & Nazeeruddin, M. K. (2017). Phosphorescent neutral iridium (III) complexes for organic light-emitting diodes. *Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices*, 111-140.

Zade, G. D., Dhoble, S. J., Raut, S. B., & Pode, R. B. (2011). Synthesis and characterization of chlorine-methoxy-diphenylquinoline (Cl-MO-DPQ) and chlorine-methyl-diphenylquinoline (Cl-M-DPQ) blue emitting organic phosphors. *Journal of Modern Physics*, 2, 1523-1529.

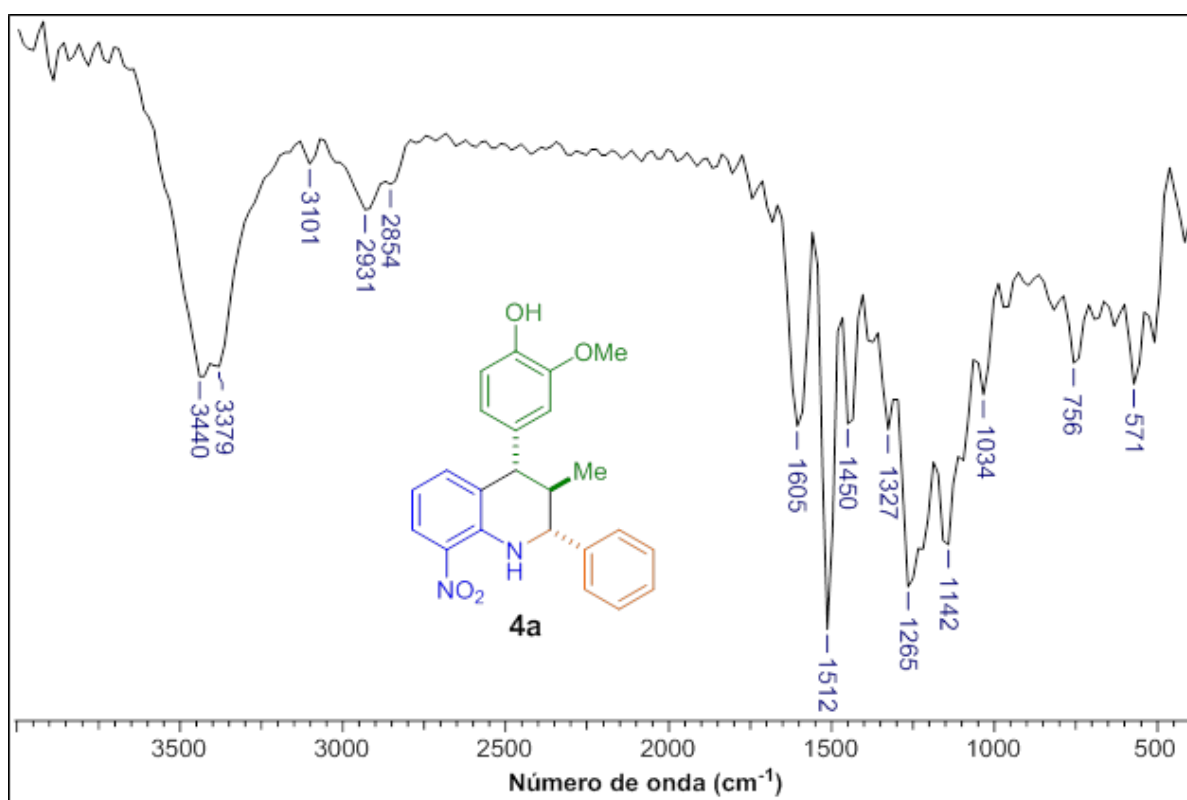
- Zhou, Y., Jia, X., Li, R., Liu, Z., Liu, Z., & Wu, L. (2005). Nitrosonium (NO⁺) initiated and cation radical-mediated imino Diels–Alder reaction. *Tetrahedron Letters*, 46(51), 8937-8939.
- Zou, Y., Hu, J., Yu, M., Miao, J., Xie, Z., Qiu, Y., ... & Yang, C. (2022). High-performance narrowband pure-red OLEDs with external quantum efficiencies up to 36.1% and ultralow efficiency roll-off. *Advanced Materials*, 34(29), 2201442.

Apéndices

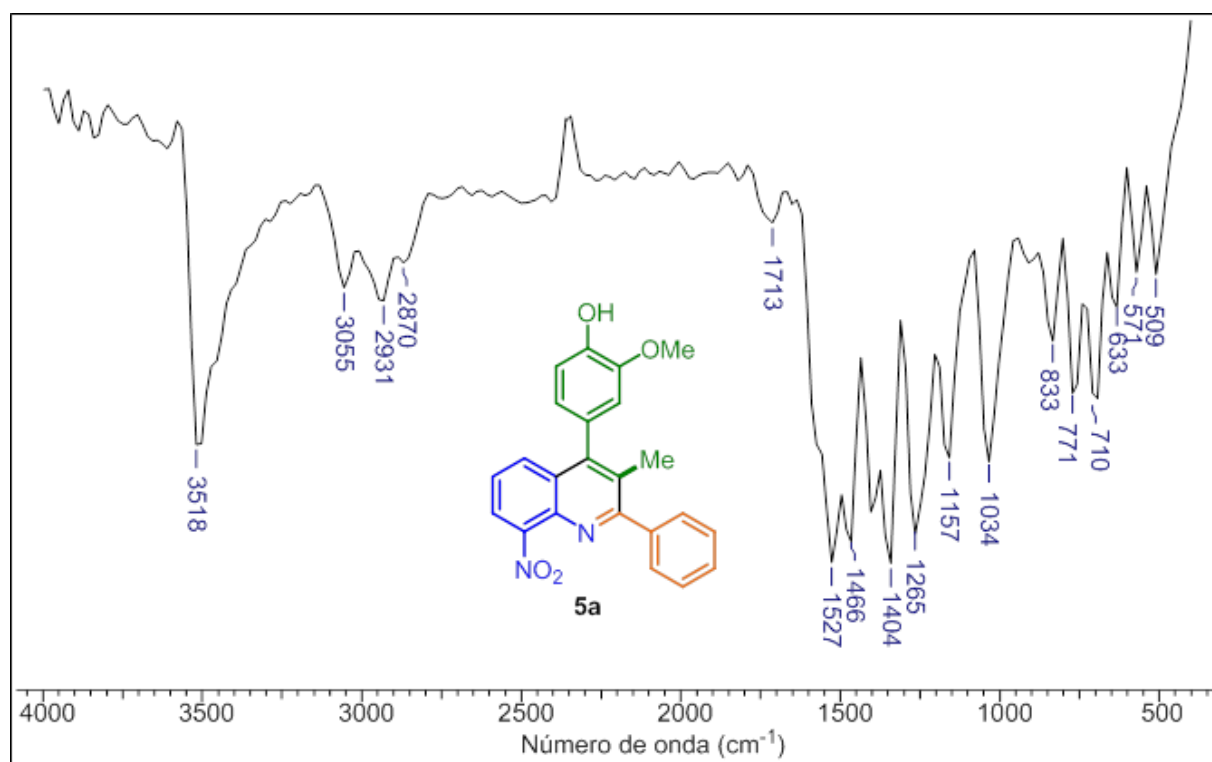
Apéndice A. Espectros IR, RMN de la 2,4-difenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina y la respectiva quinolina, sintetizadas usando el isoeugenol comercial.

A1. Espectro IR de la tetrahidroquinolina 4a

4-(4-fenil-3-metoxi)-3-metil-2-fenil-8-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinolina

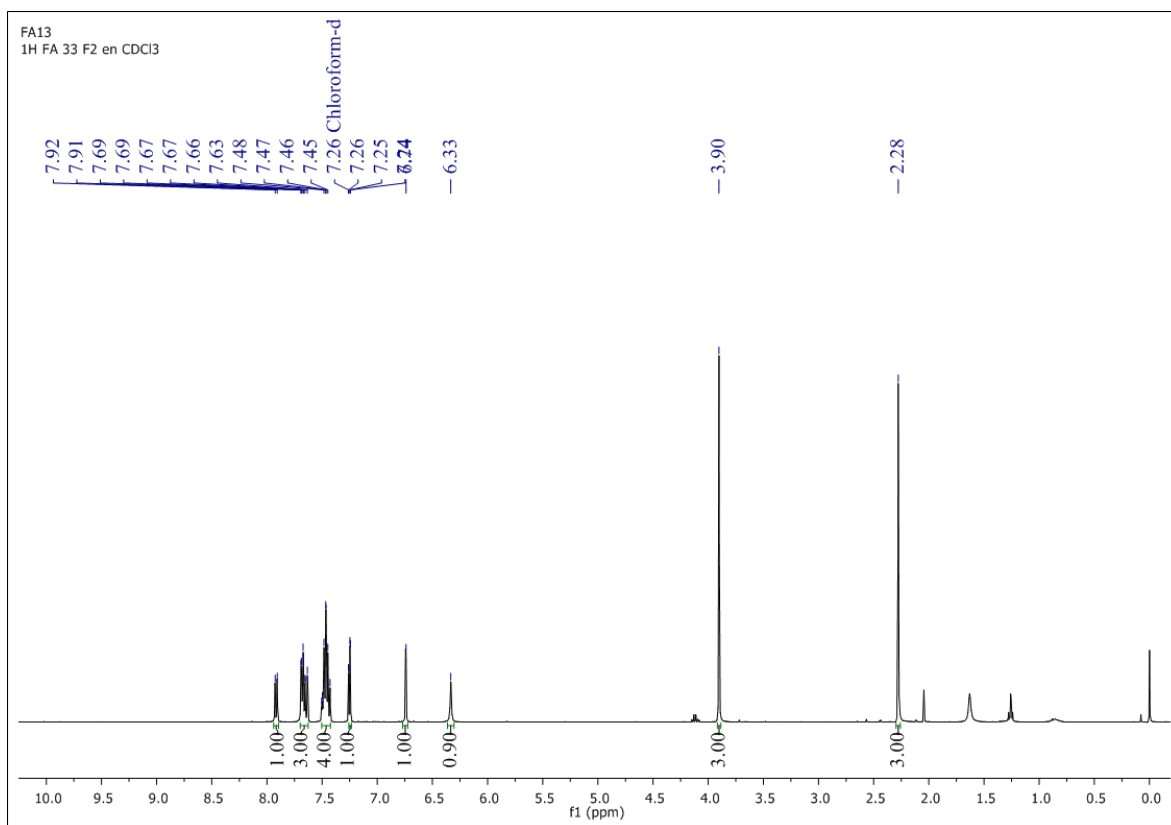


A3. Espectro IR de la quinolina 5a

4-(4-fenil-3-metoxi)-3-metil-8-nitro-2-fenilquinolina 5a

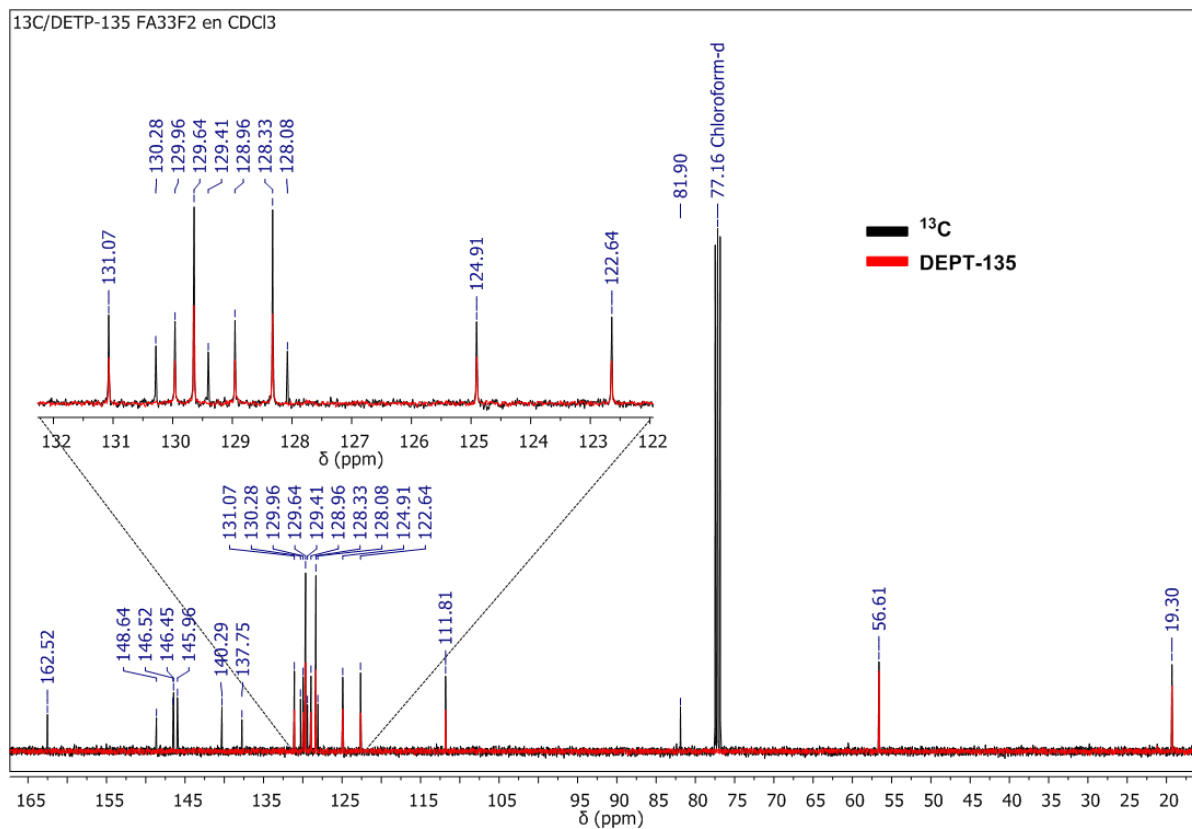
A4. Espectro RMN ^1H de la quinolina 5a

4-(4-fenil-3-metoxi)-3-metil-8-nitro-2-fenilquinolina 5a



A5. Espectro RMN ^{13}C /DEPT-135 de la quinolina 5a

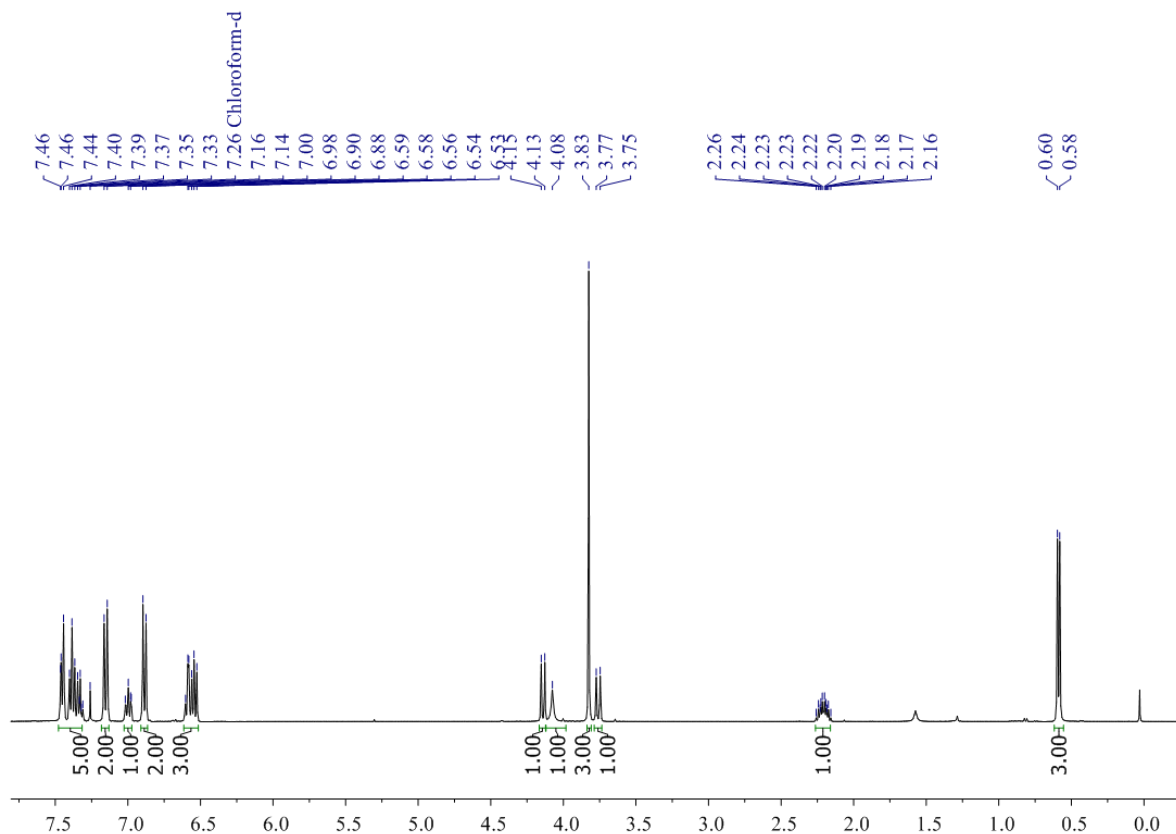
4-(4-fenil-3-metoxi)-3-metil-8-nitro-2-fenilquinolina 5a



Apéndice B. Espectros IR, RMN de las 2,4-difenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas sintetizadas con el anetol de origen natural.

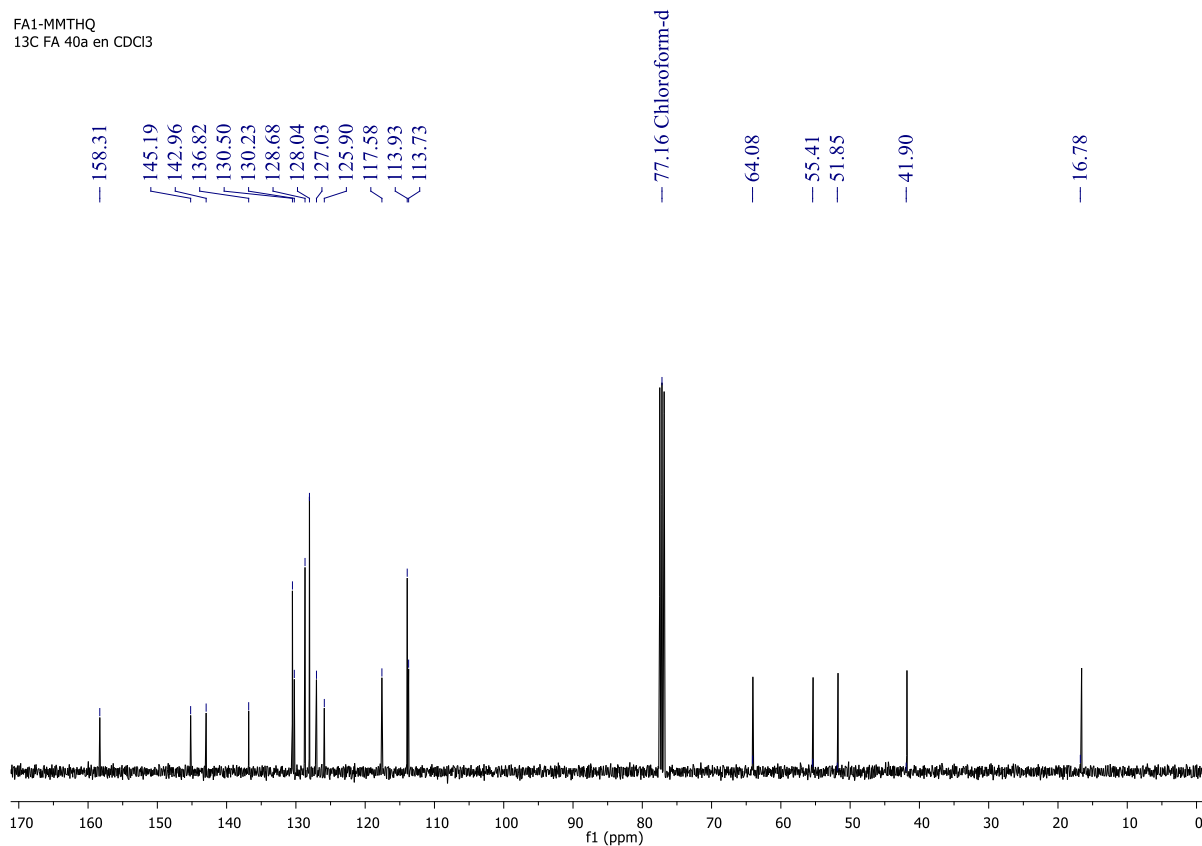
B1. Espectro ^1H -RMN de la Tetrahidroquinolina **4b**

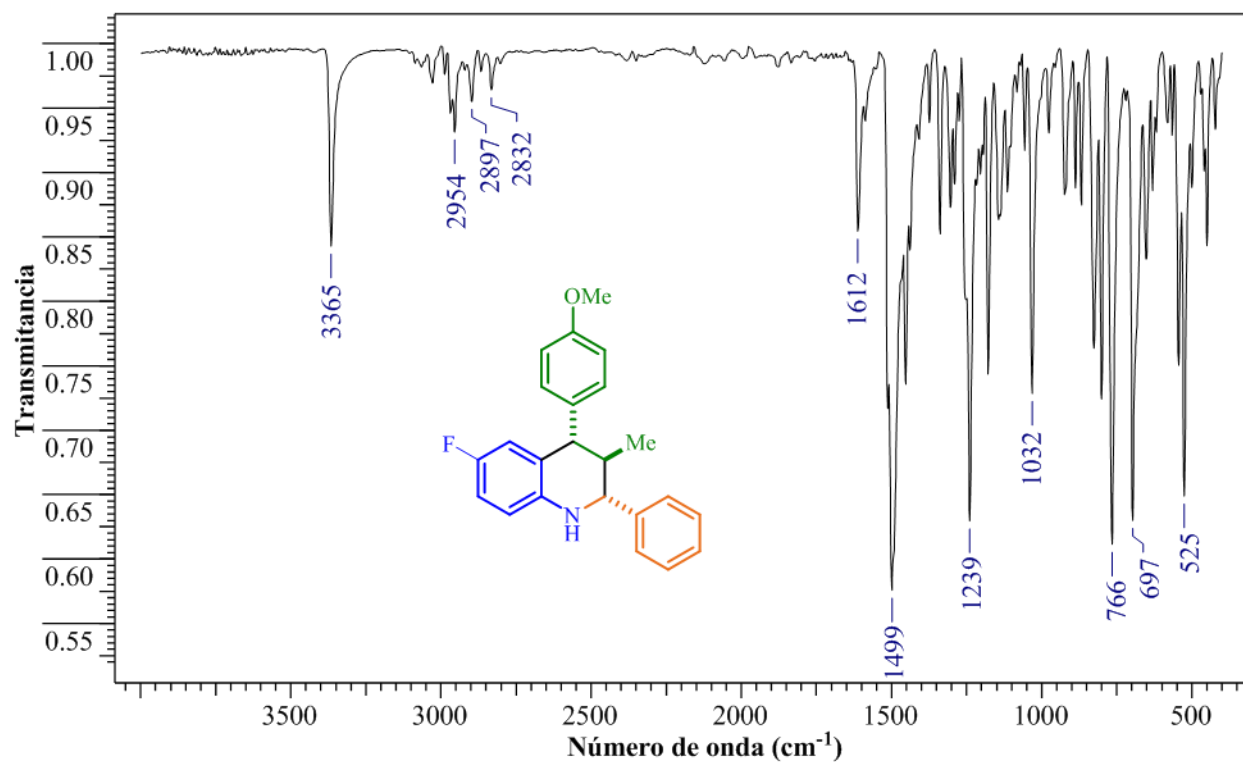
2-fenil-3-metil- 4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina 4b

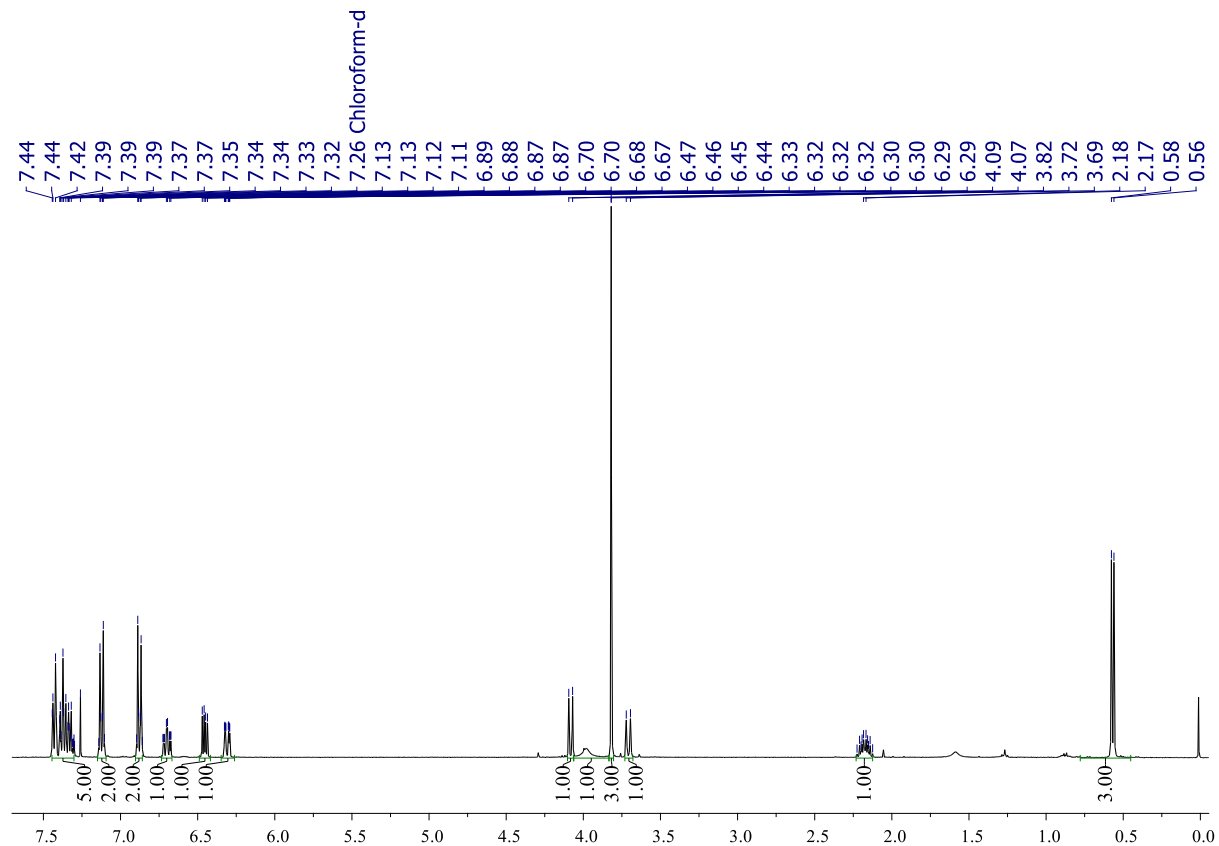


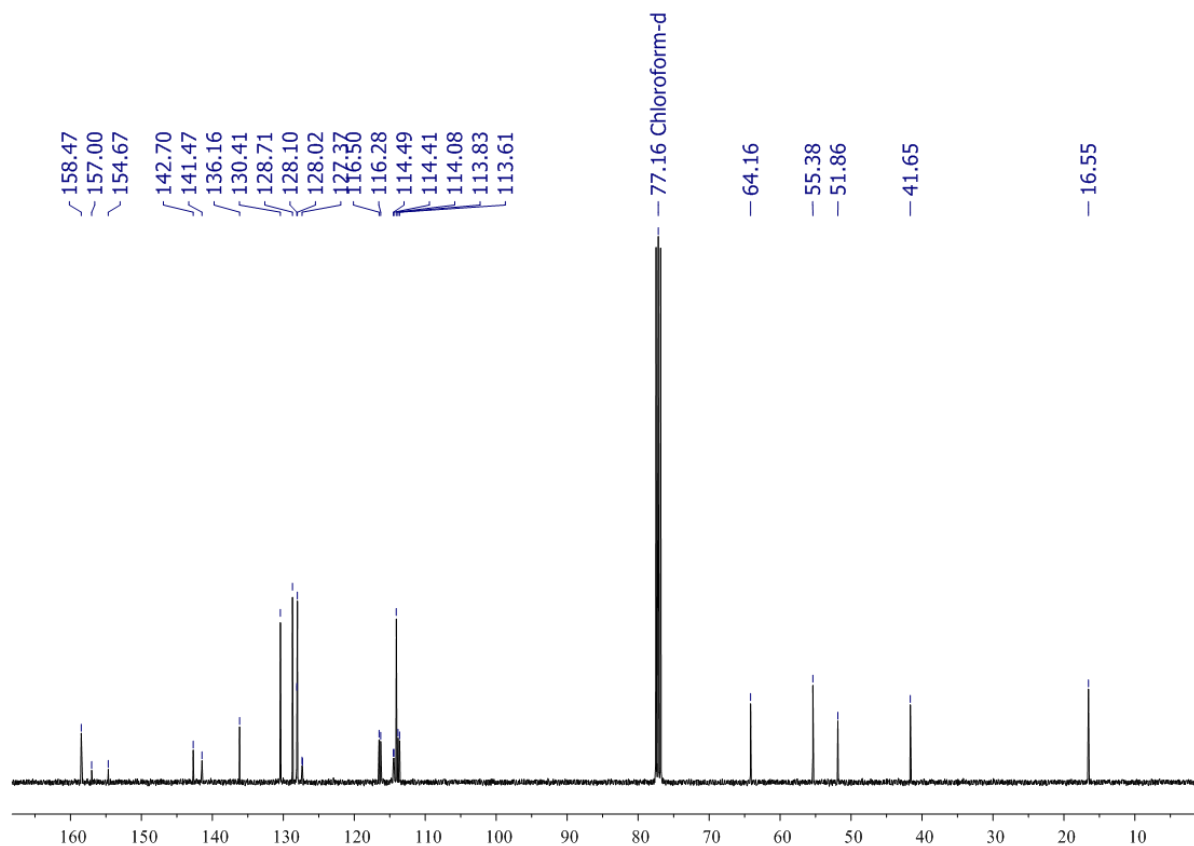
B2. Espectro ^{13}C -RMN de la Tetrahydroquinolina **4b**

FA1-MMTHQ
 ^{13}C FA 40a en CDCl_3



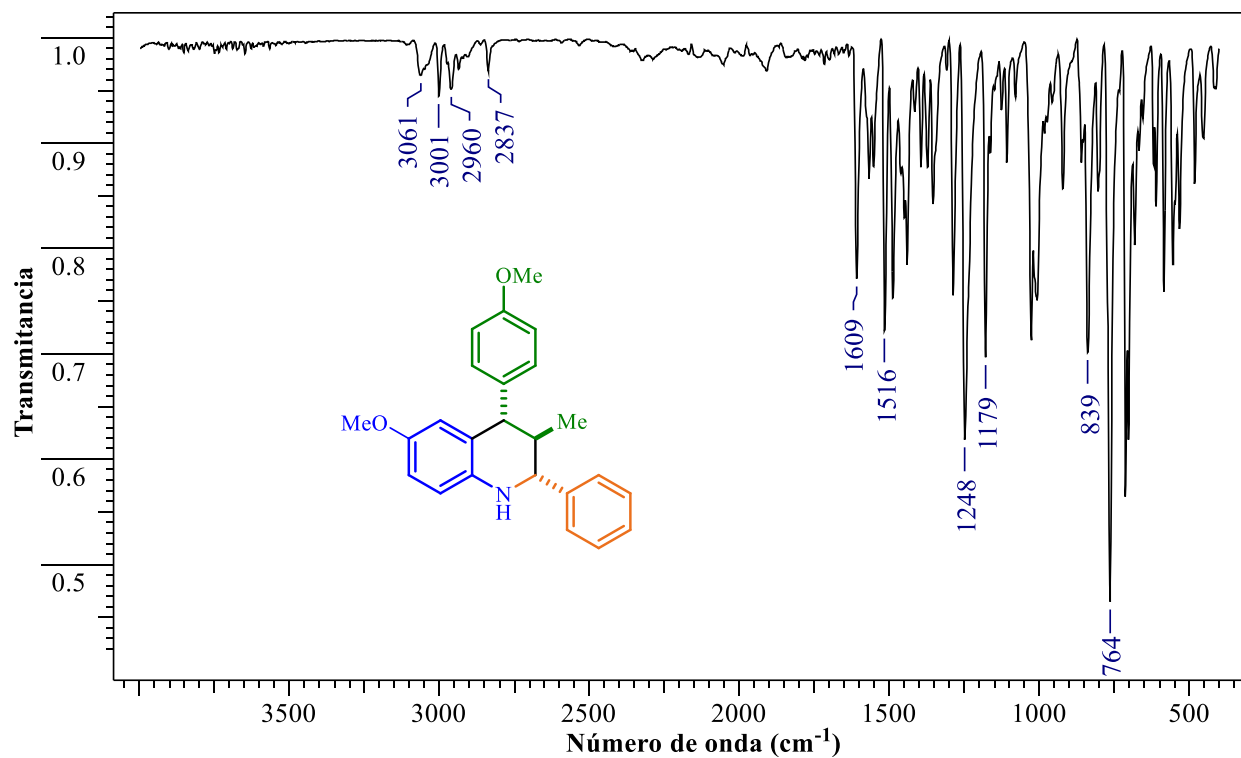
B3. Espectro infrarrojo, FT-IR, de la Tetrahydroquinolina **4c****2-fenil-6-fluoro-3-metil- 4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina 4c**

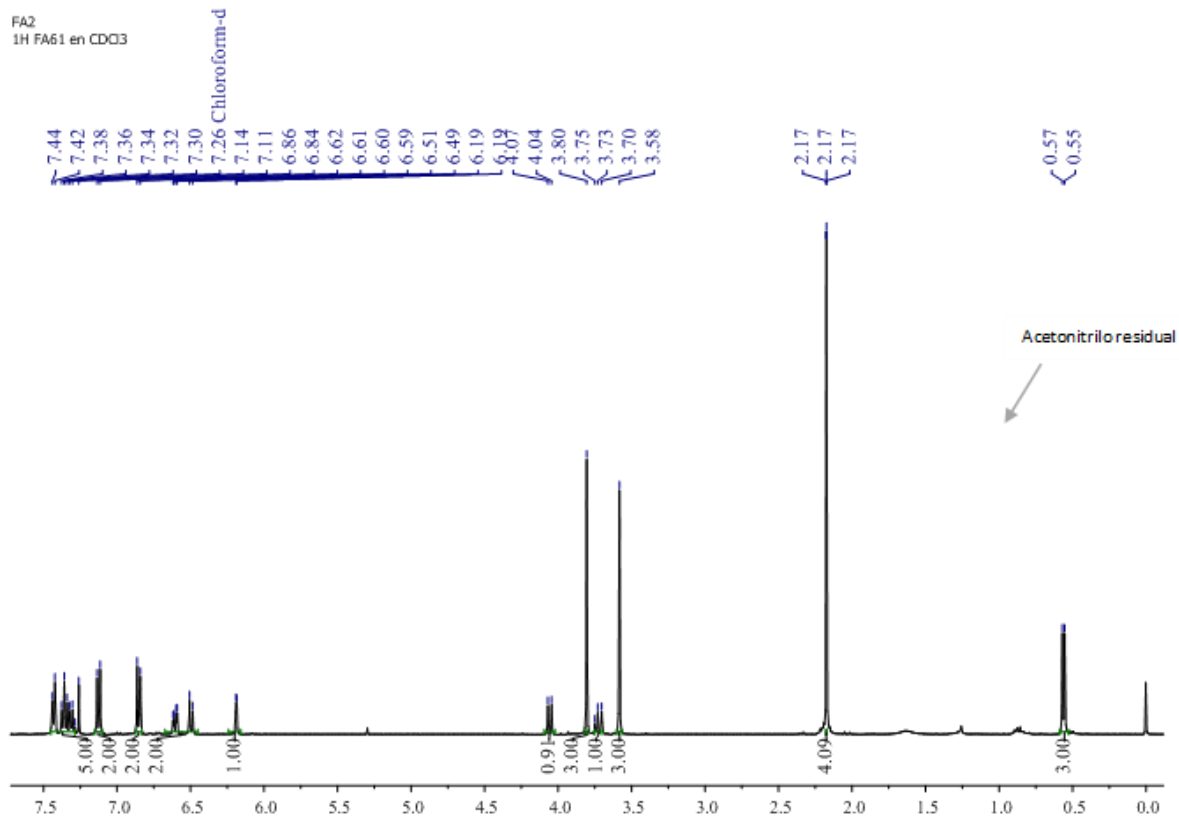
B4. Espectro ^1H -RMN de la Tetrahydroquinolina **4c**

B5. Espectro ^{13}C -RMN de la Tetrahydroquinolina **4c**

B6. Espectro infrarrojo, FT-IR

2-fenil-3-metil-6-metoxi-4-(4-metoxi)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina 4d R¹=OMe

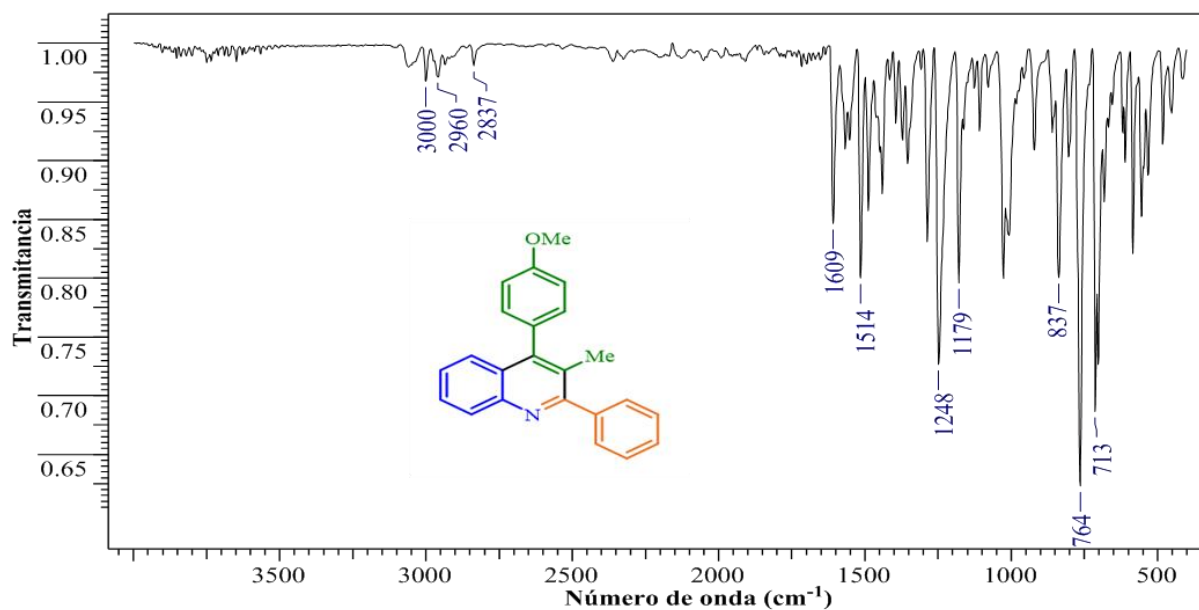


B7. Espectro ^1H -RMN de la Tetrahydroquinolina **4d**

Apéndice C. Espectros IR, RMN de las 2,4-difenilquinolinas.

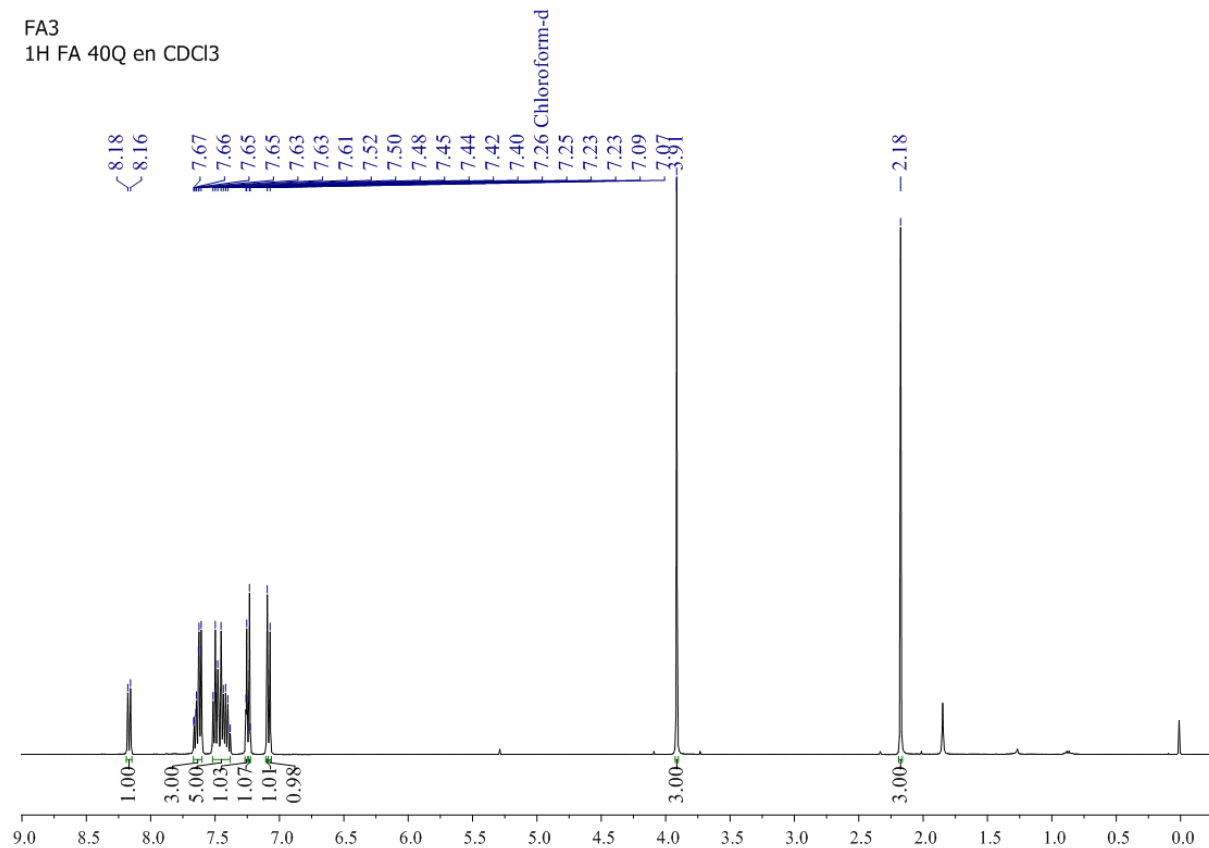
C1. Espectro IR de la quinolina 5b:

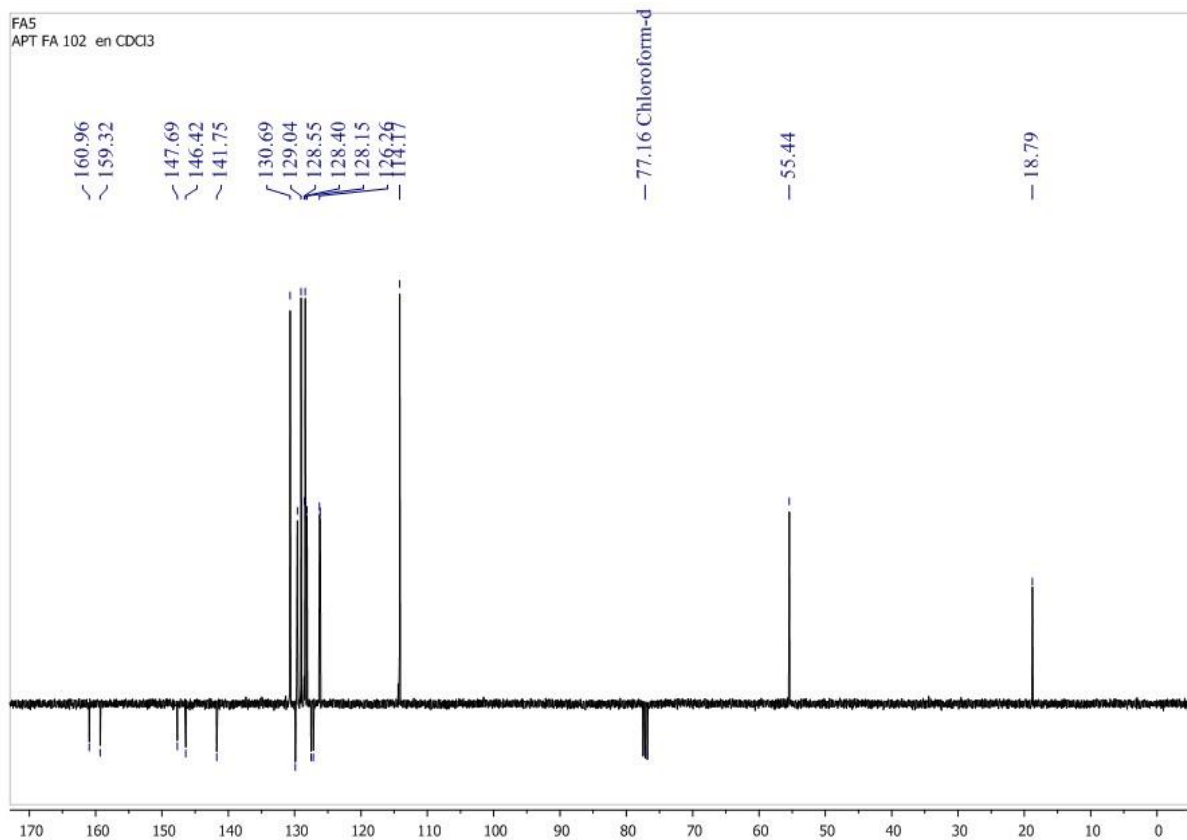
3-metil-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina 5b $R^1=H$



C2. Espectro ^1H -RMN de la quinolina 5b:

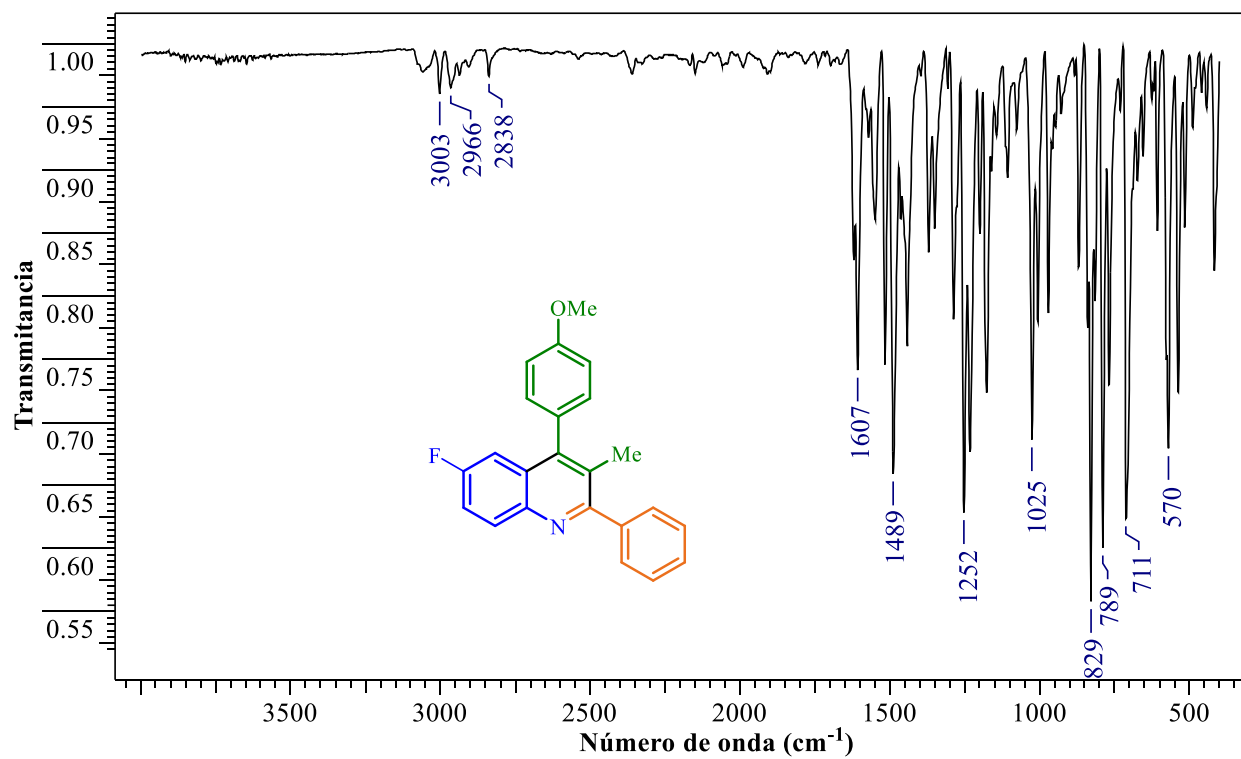
FA3
1H FA 40Q en CDCl_3



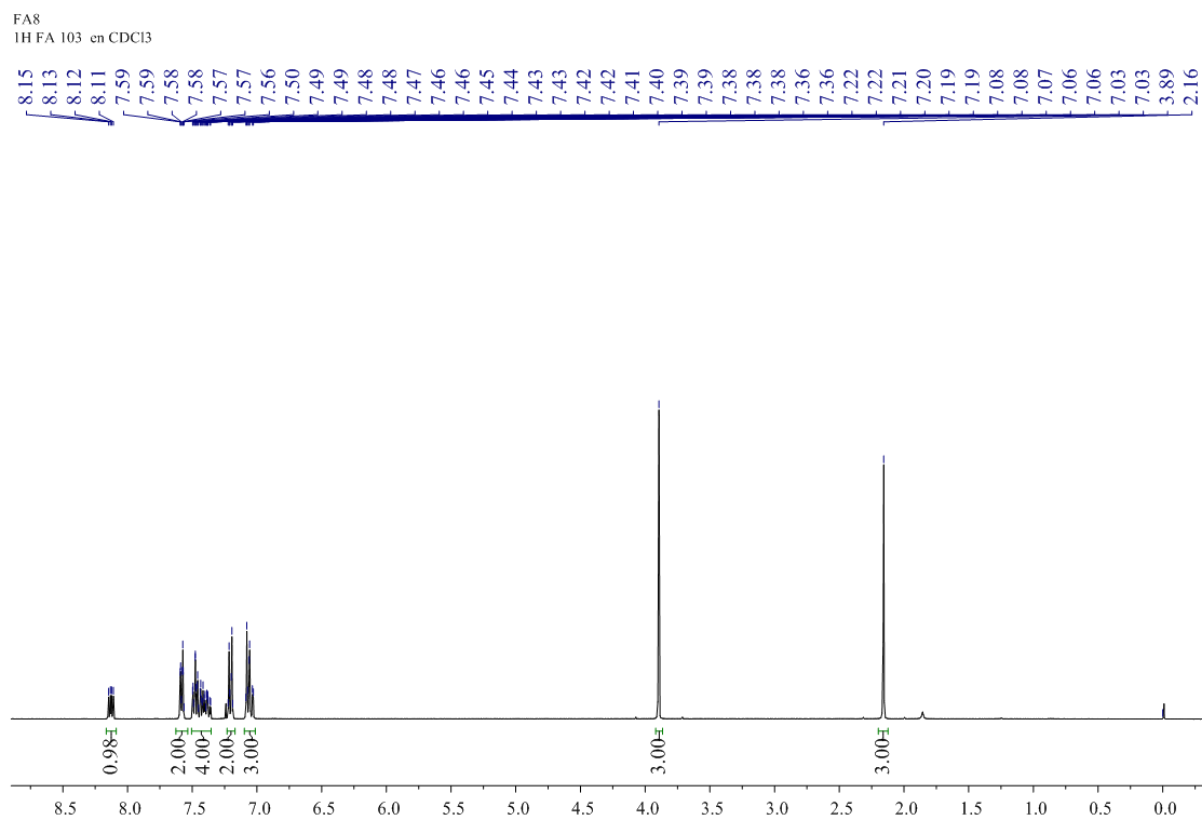
C3. Espectro ^{13}C -RMN de la quinolina **5b**

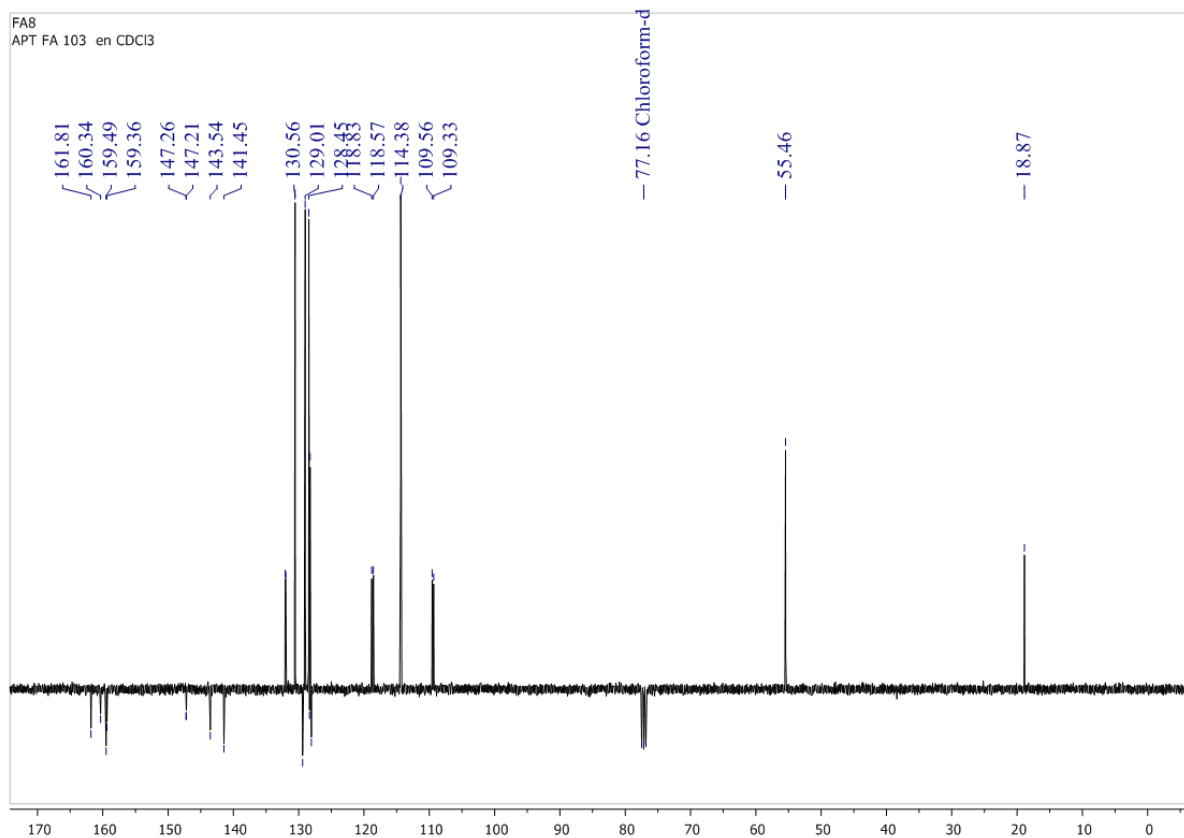
C4. Espectro IR de la quinolina 5c

6-fluoro-3-metil-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina 5c $R^1=F$



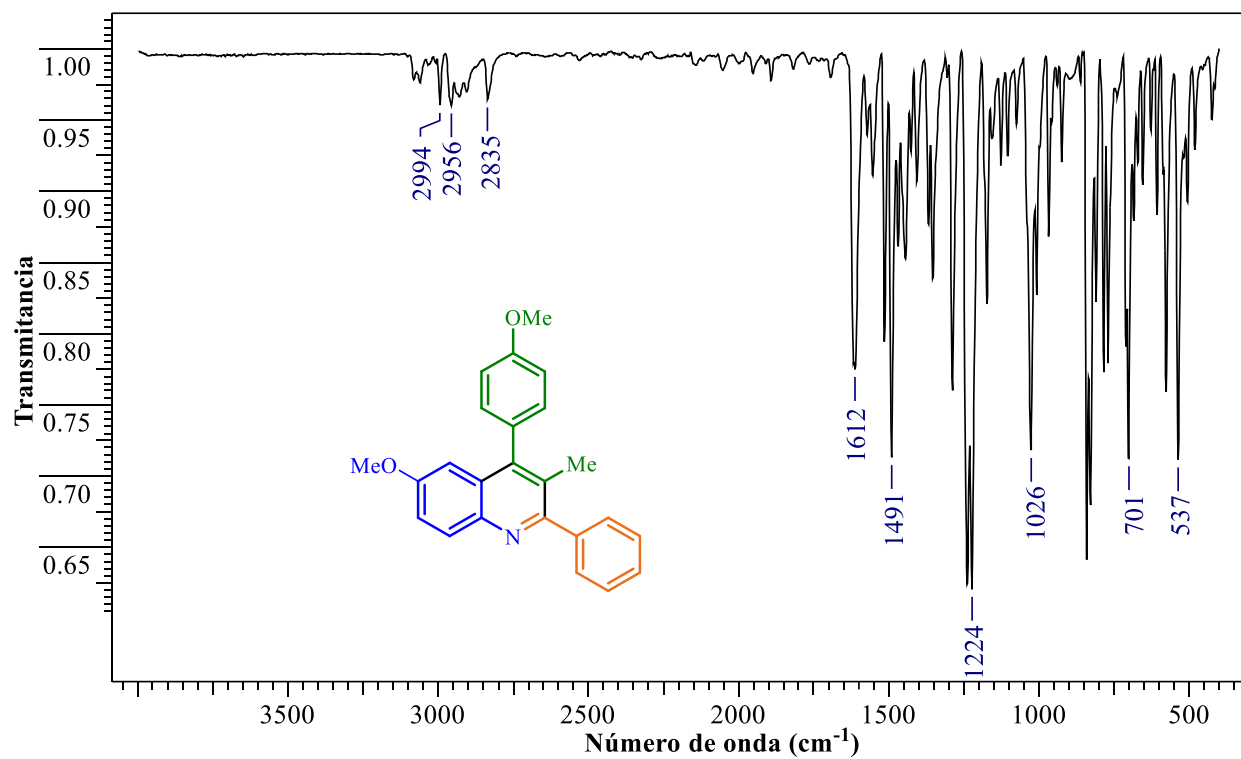
C5. Espectro ^1H -RMN de la quinolina 5c:



C6. Espectro ^{13}C -RMN de la quinolina **5c**

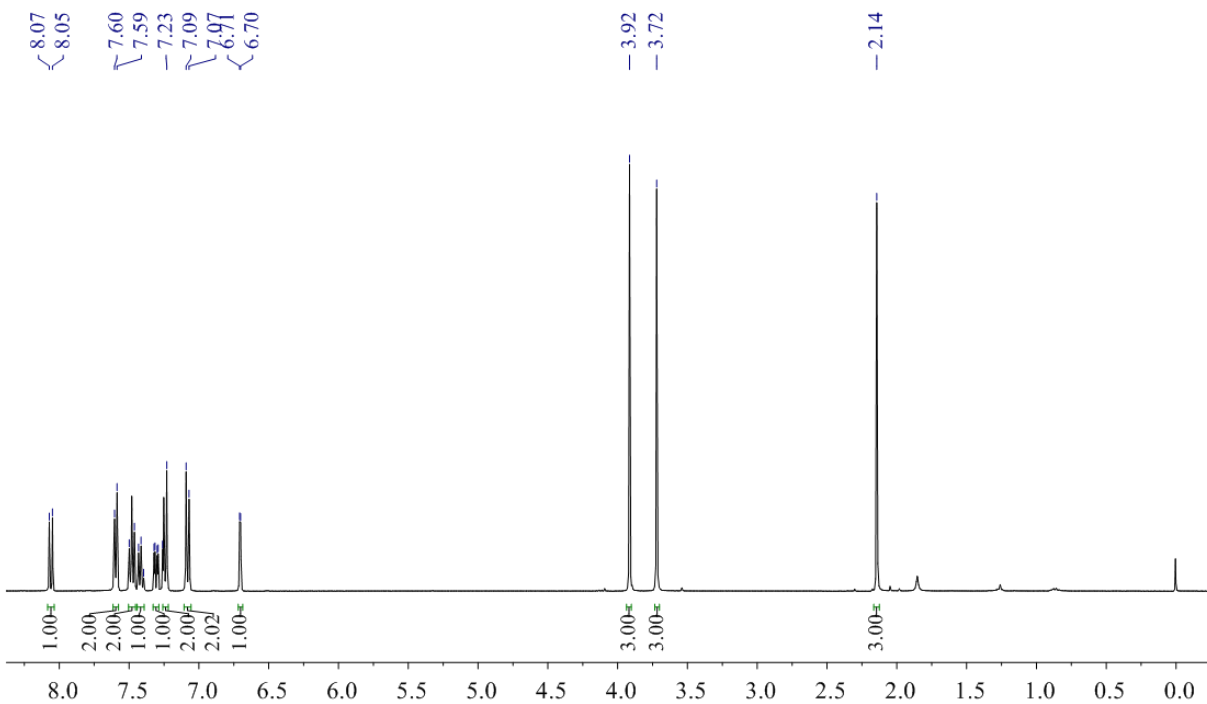
C7. Espectro IR de la quinolina 5d

3-metil-6-metoxi-4-(4-metoxi)-2-fenilquinolina 5d R1=OMe



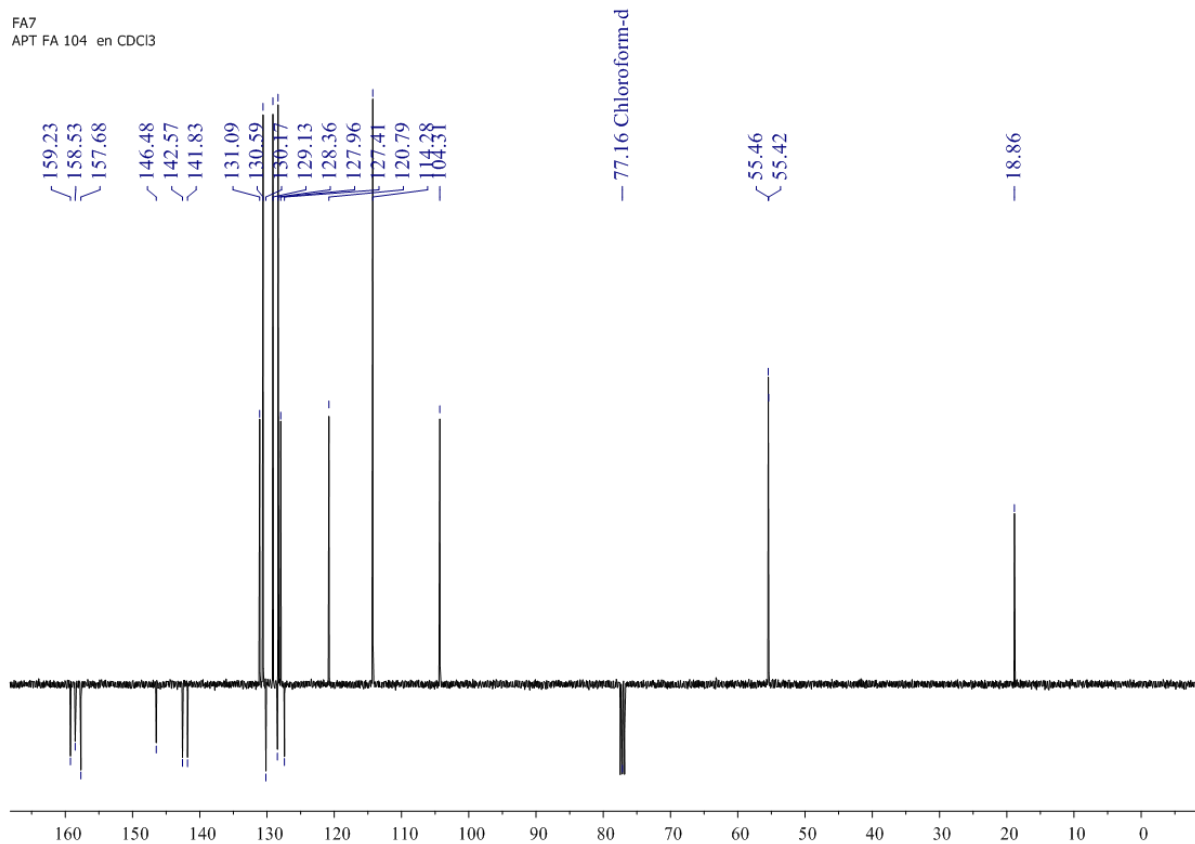
C8. Espectro ^1H -RMN de la quinolina 5d:

FA10
 ^1H FAGZ en CDCl_3



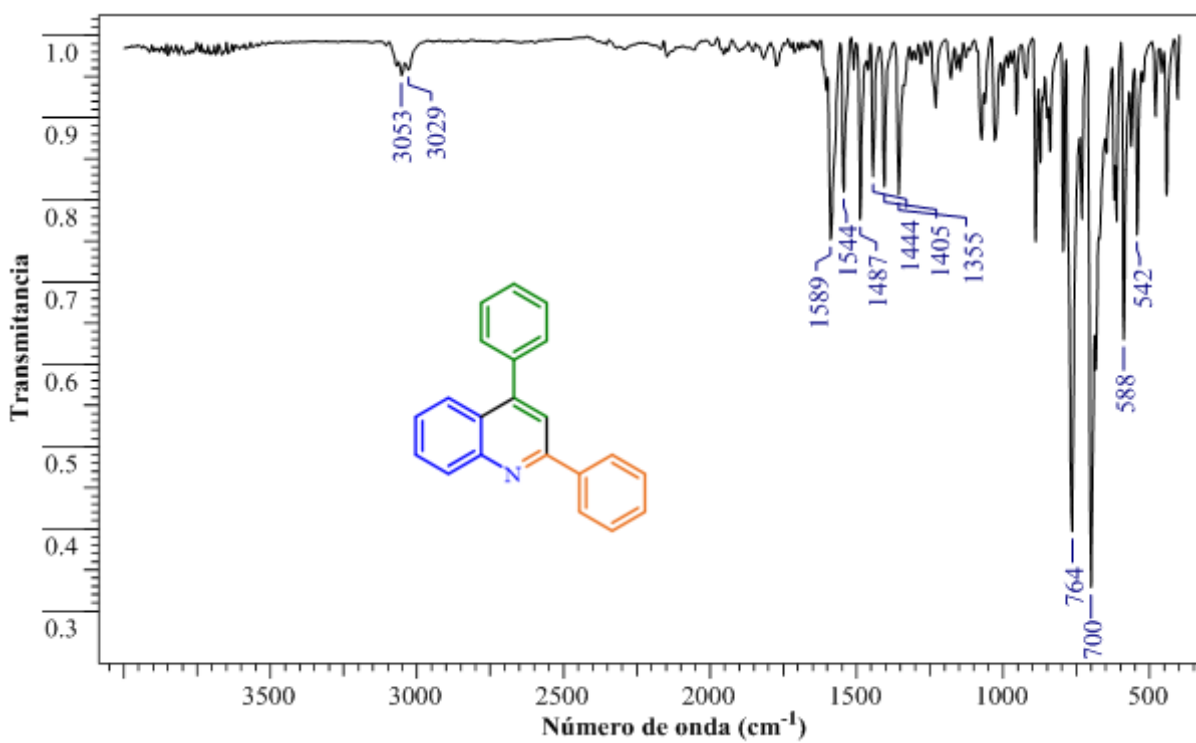
C9. Espectro ^{13}C -RMN de la quinolina **5d**

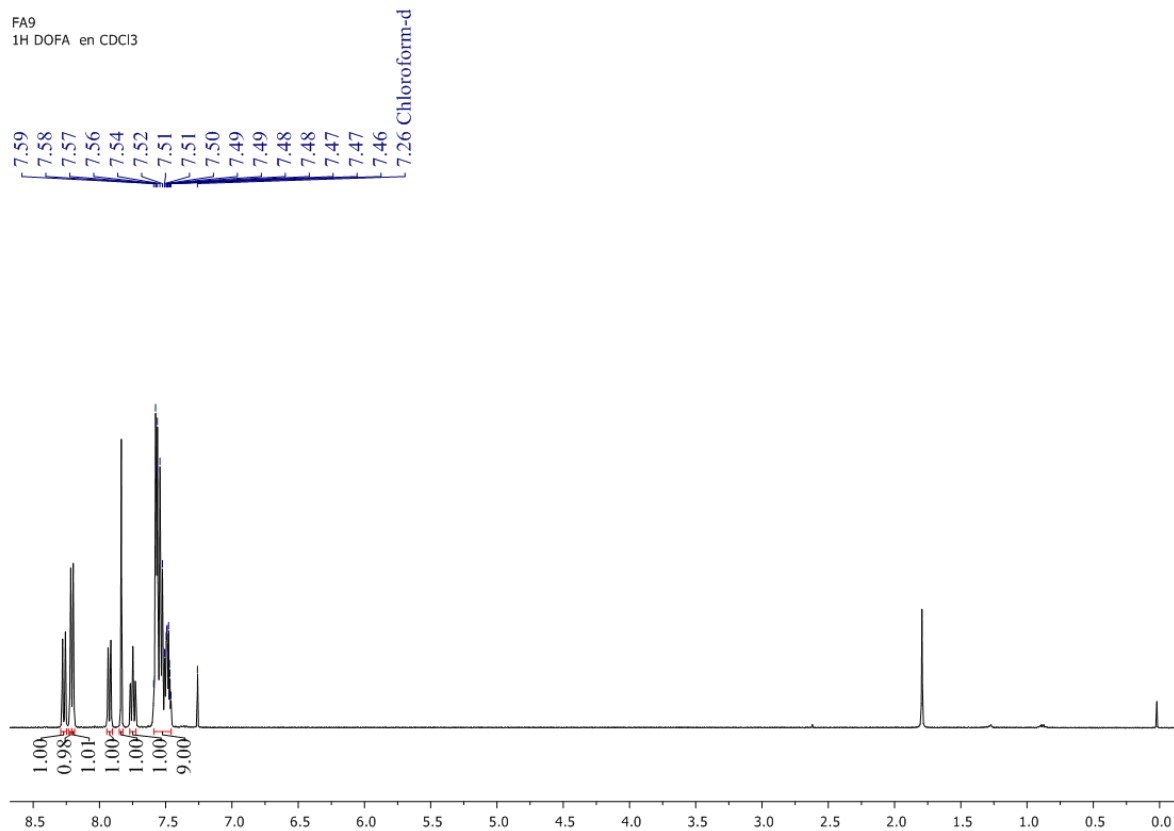
FA7
APT FA 104 en CDCl_3



C10. Espectro IR de la quinolina 7

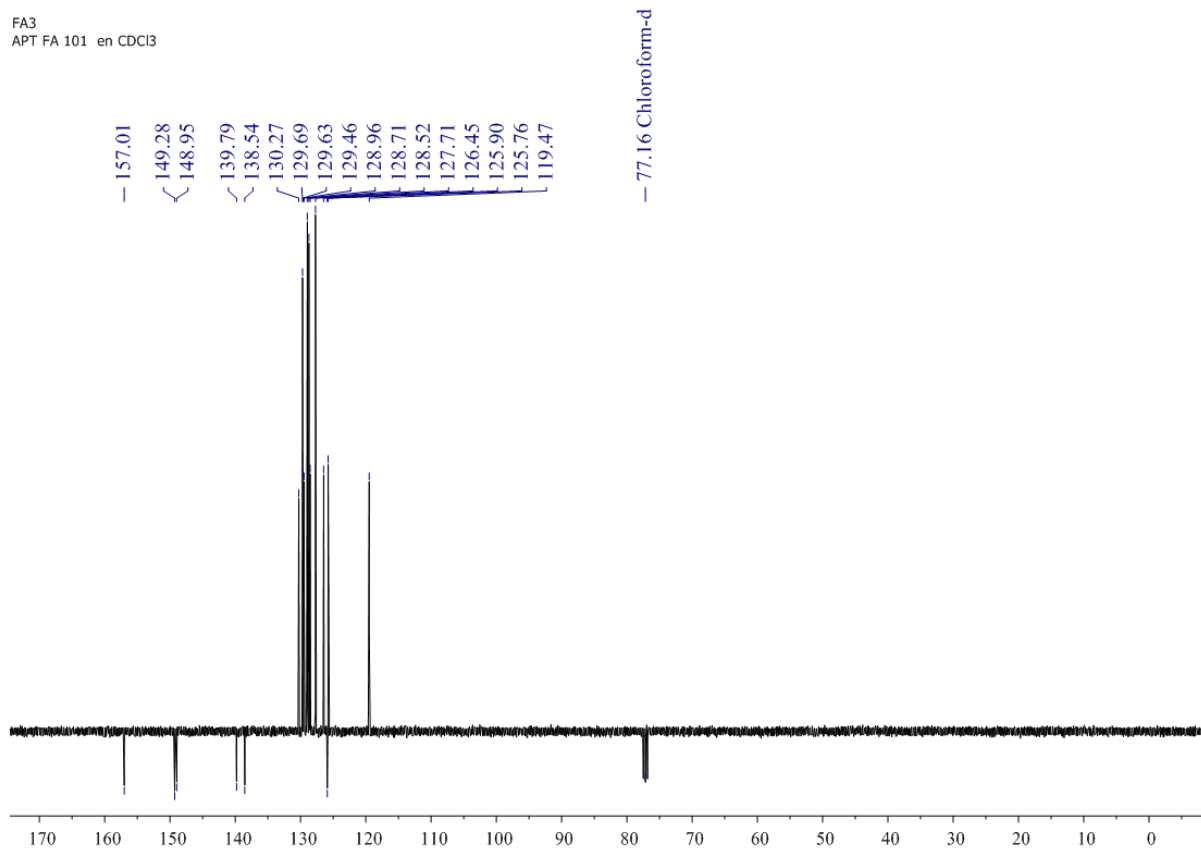
2,4-difenilquinolina Z:



C11. Espectro ^1H -RMN de la quinolina 7

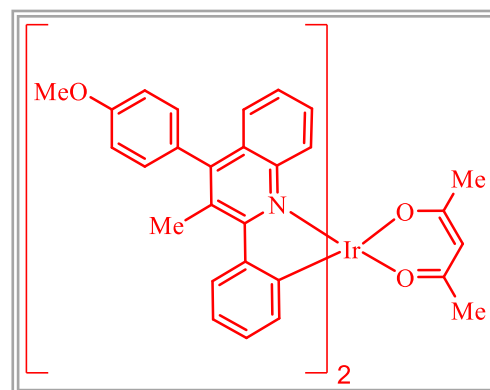
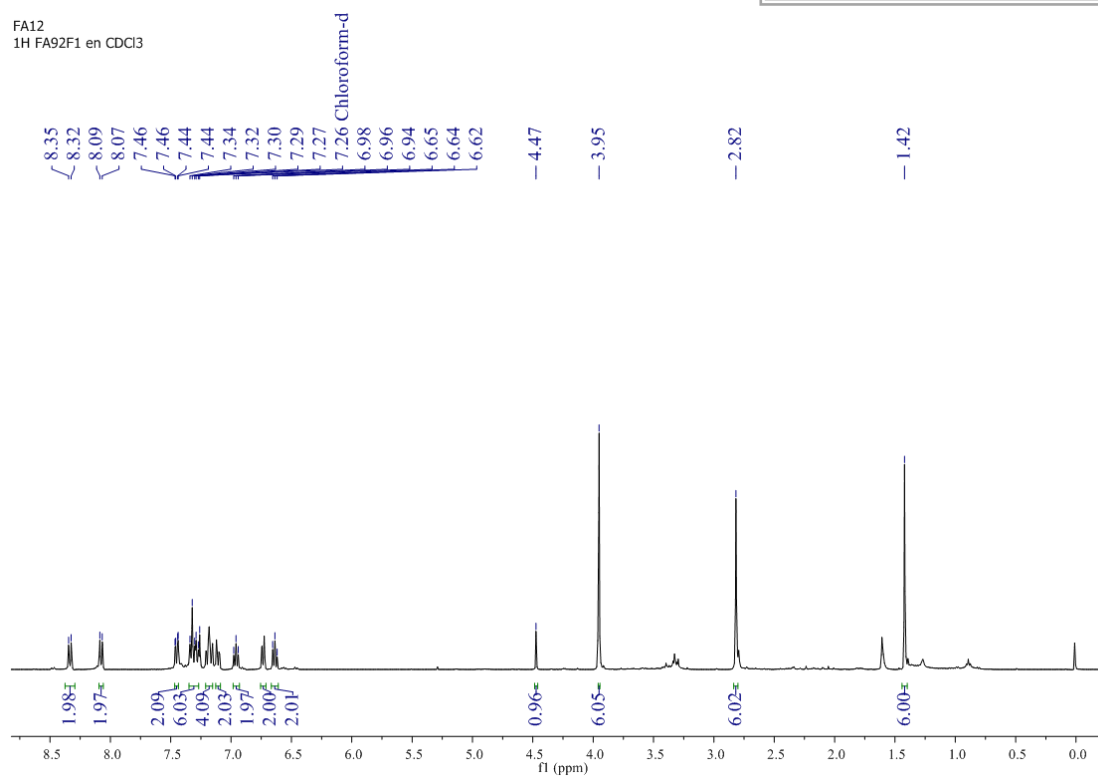
C12. Espectro ^{13}C -RMN de la quinolina 7

FA3
APT FA 101 en CDCl_3



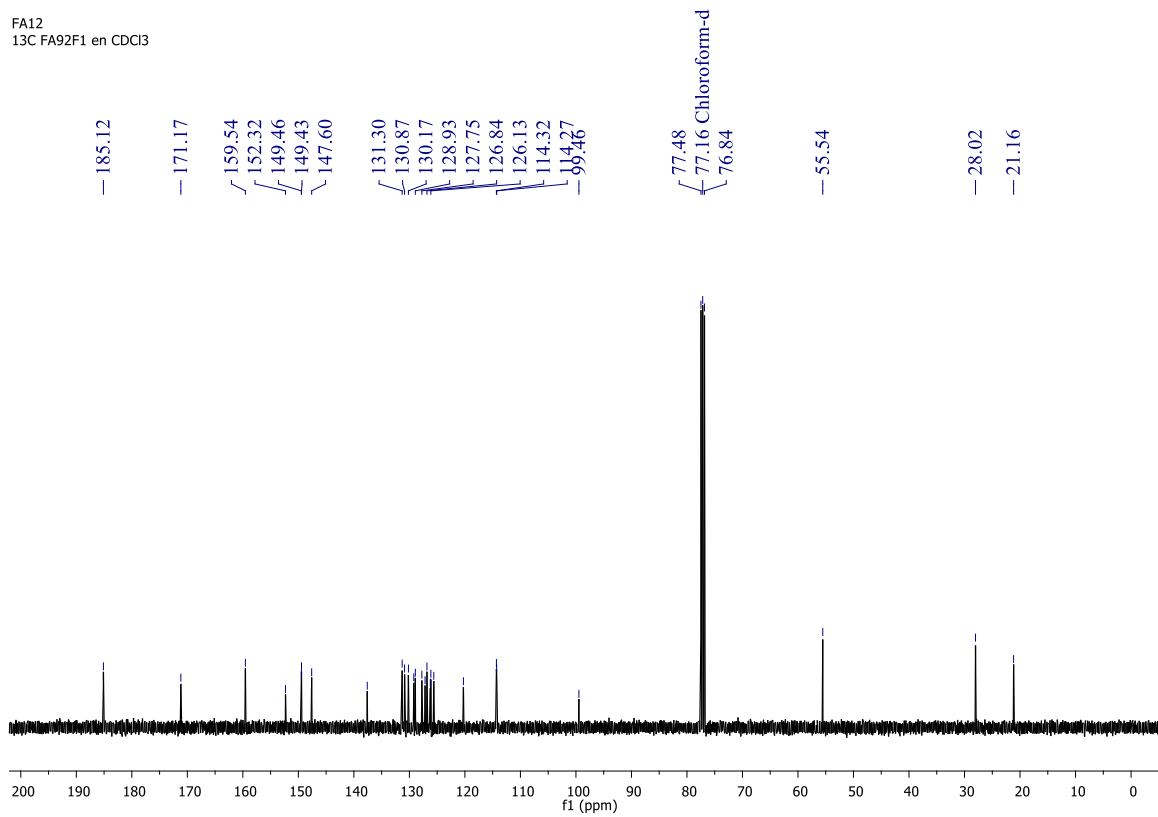
Apéndice D. Espectros RMN de los complejos.

D1. Espectro ^1H -RMN del *Complejo 8b*

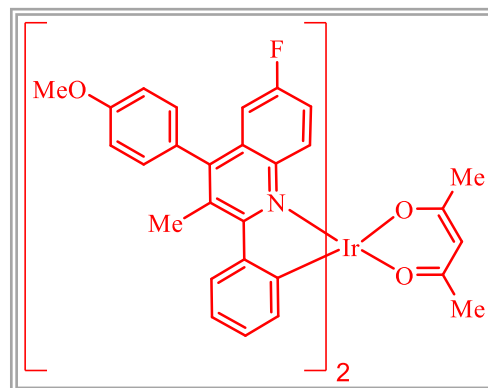


D2. Espectro ^{13}C -RMN del complejo 8b

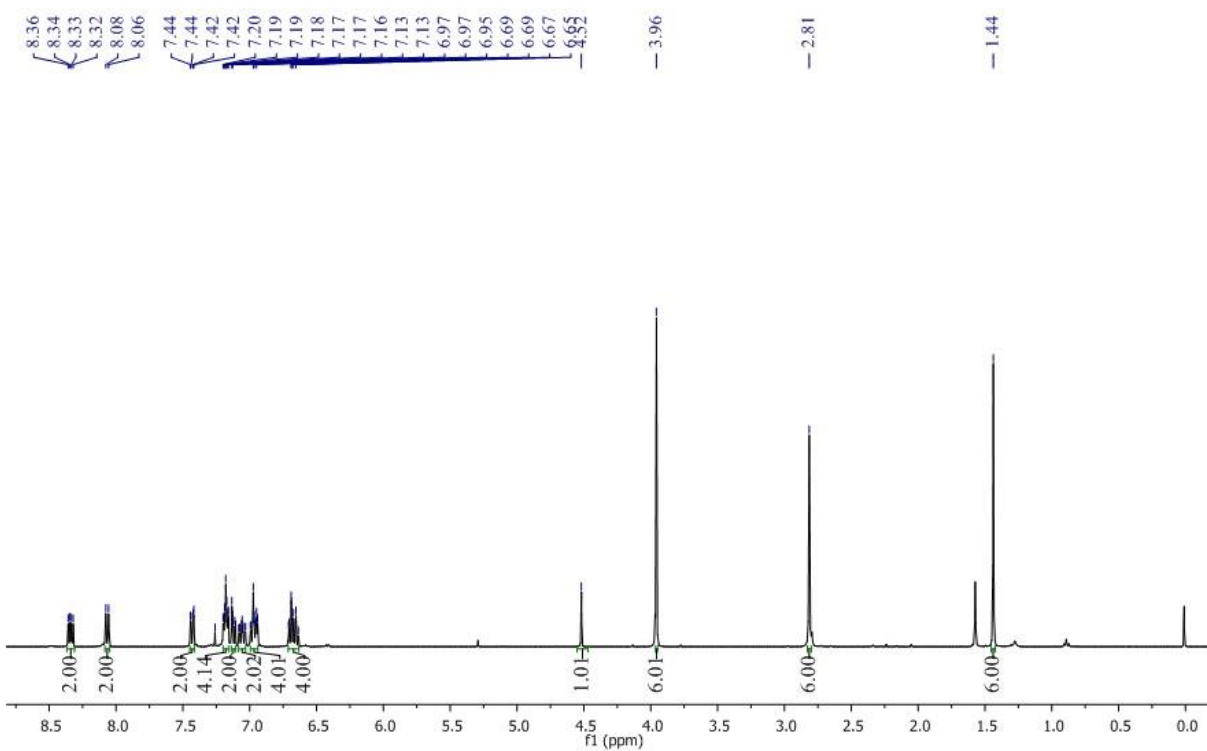
FA12
13C FA92F1 en CDCl₃



D3. Espectro ^1H -RMN **Complejo 8c**

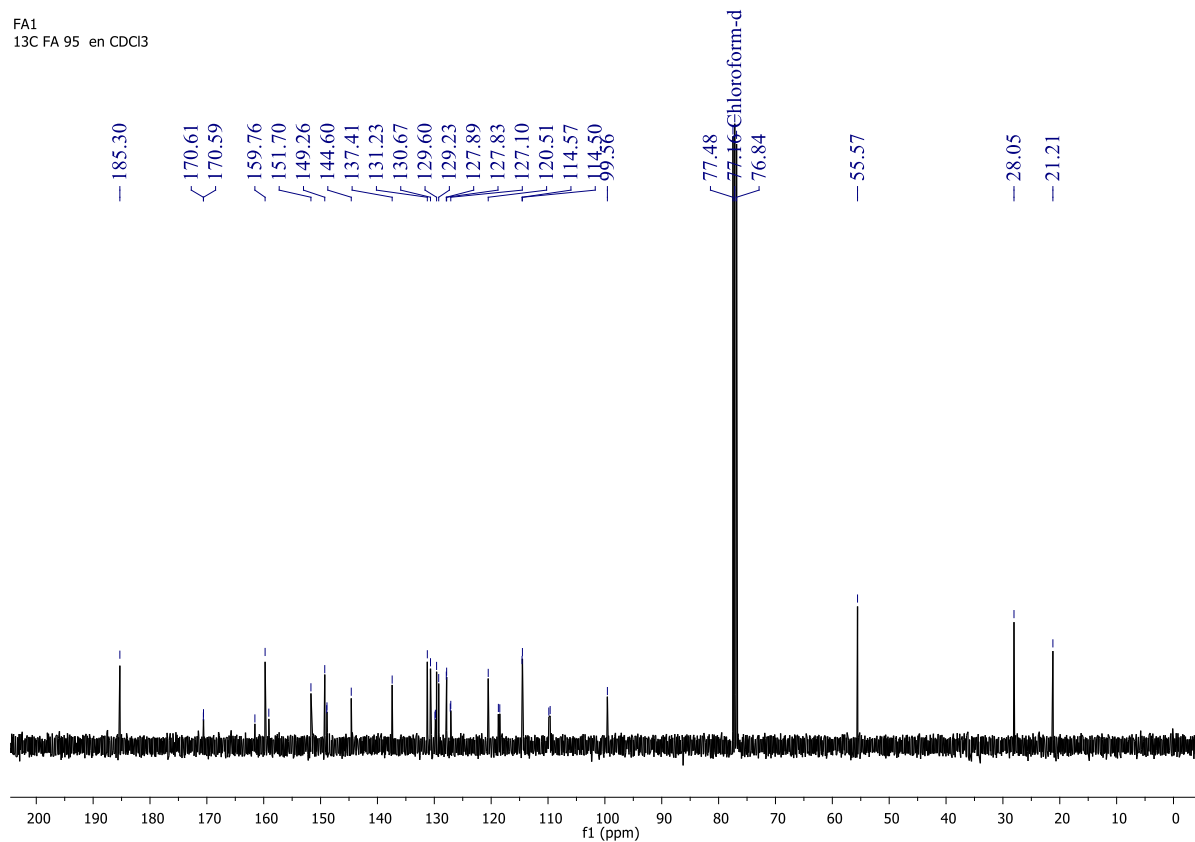


FA1
1H FA 95 en CDCl₃

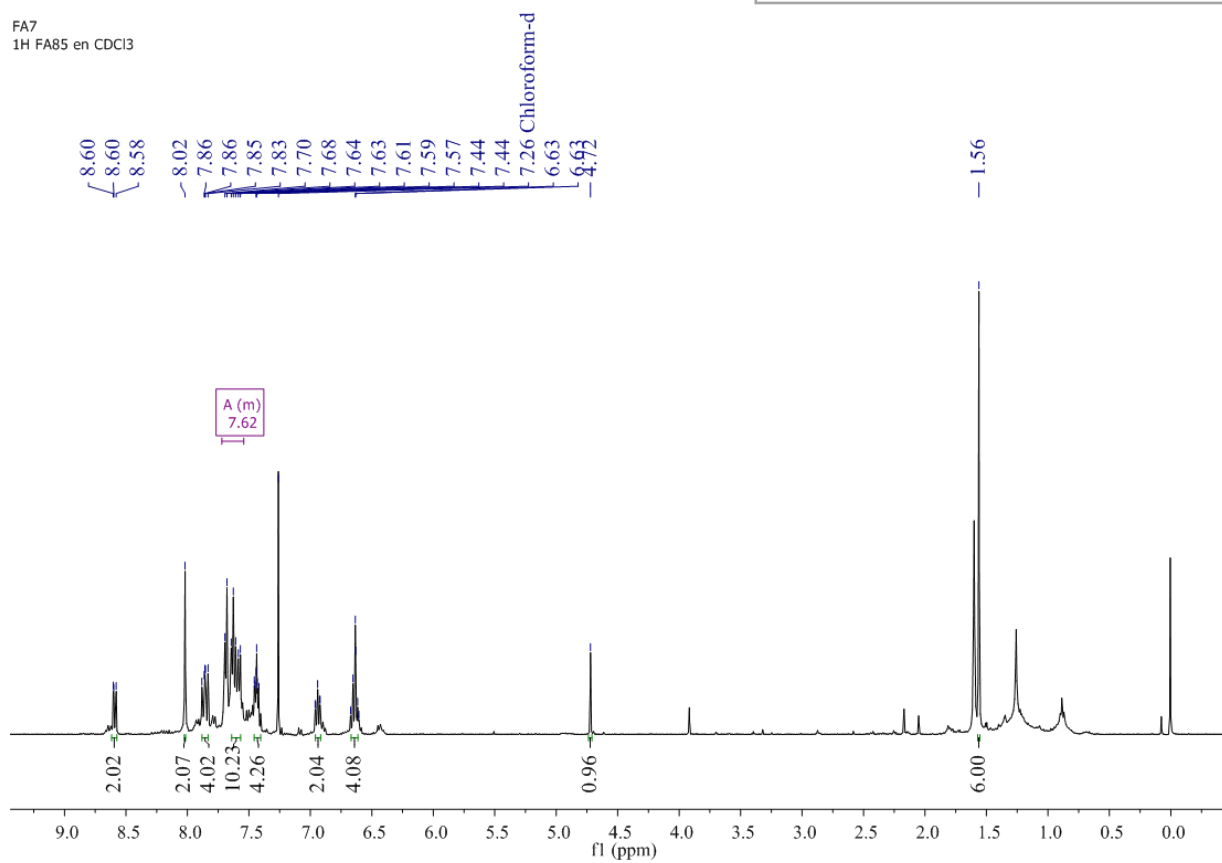
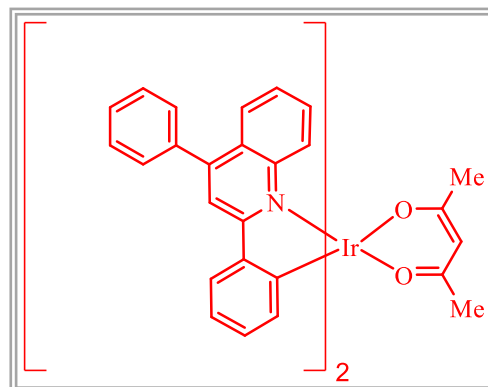


D4. Espectro ^{13}C -RMN del complejo 8c

FA1
 ^{13}C FA 95 en CDCl_3

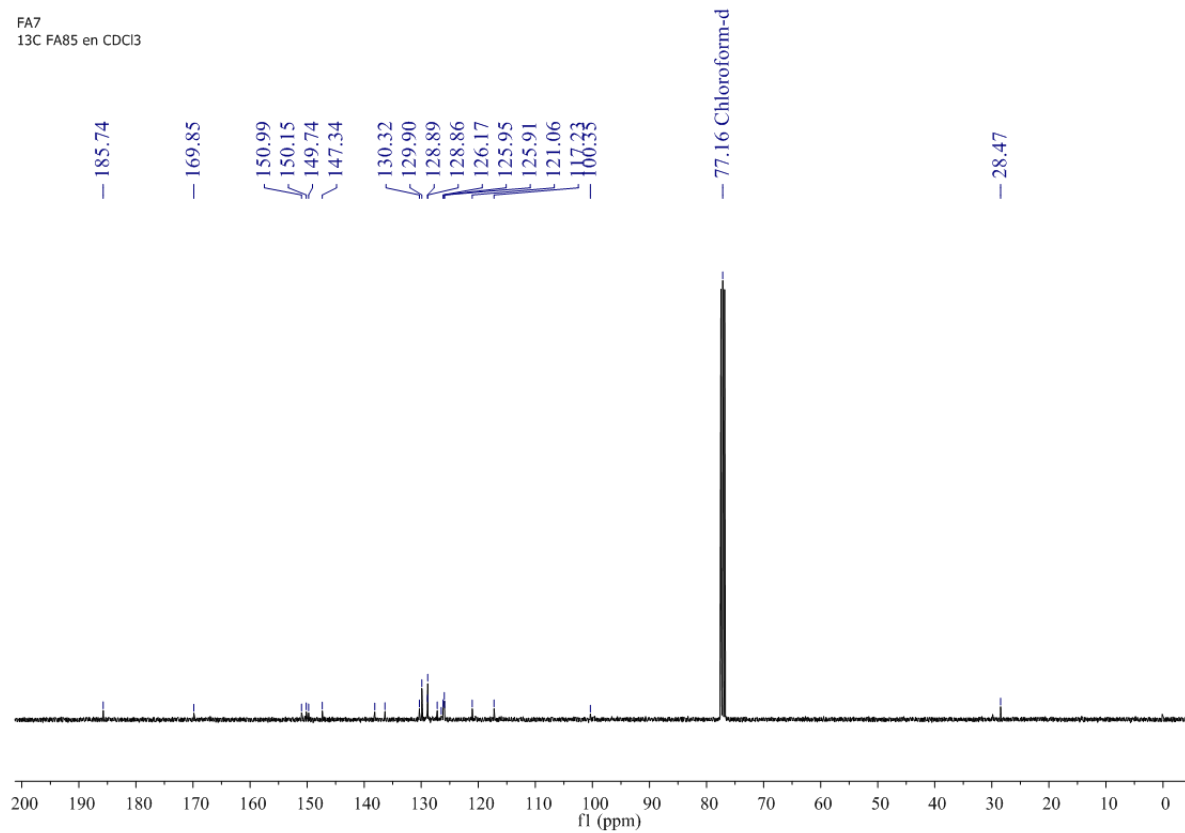


D5. Espectro ^1H -RMN del **Complejo 8**



D6. Espectro ^{13}C -RMN del complejo 8

FA7
 ^{13}C FA85 en CDCl_3



Apéndice E. Espectro de masas aceite esencial del anís.**MS Data Review All Plots - 11-Feb-19 4:26 PM**

File: d:\data\lqbio\angelica p\anethol\aeanis(2)_11-feb-19_%anethol_angelica p_ei fullscan-anetol3_gc436001.xmls

Sample: AEanis(2)

Operator: Angelica P

Scan Range: 1 - 6298 Time Range: 3.30 - 30.54 min.

Date: 11-Feb-19 3:33 PM

