

I.6-SÍNTESIS DE CUMARINAS FLUORESCENTES

L. Juárez-Guerra.^{a*}, S. Rojas-Lima^{a*}, H. López-Ruiz^a, K. Aleman-Ayala^b, R.A. Vázquez-García^c

^aÁrea Académica de Ciencias Químicas, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
lizbeth_3194@hotmail.com; lima@uaeh.edu.mx; heraclio@uaeh.edu.mx

^bÁrea Académica de Computación y Electrónica, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
karina_aleman@uaeh.edu.mx;

^cÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
rosavg@uaeh.edu.mx

* Autor de correspondencia: lima@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Una familia de cuatro cumarinas conjugadas con diferentes sustituyentes nombradas como LIC1, LIC2, LIC3 y LIC4, fueron sintetizadas y caracterizadas mediante RMN de ¹H y ¹³C. El estudio de sus propiedades ópticas en solución usando THF como disolvente, muestra que los compuestos presentan bandas anchas de absorción con picos máximos a 350, 365, 330 y 340 nm y bandas anchas de emisión en la región azul-verde del espectro electromagnético, con picos máximos a 412, 416, 414, 408 nm respectivamente. El valor del $E_{g_{opt}}$ calculado a partir de los espectros de absorción, para cada compuesto fue de 2.9, 2.8, 3.0 y 3.16 eV, lo que indica que los compuestos se encuentran en el rango de los materiales semiconductores. Los cálculos del rendimiento cuántico de fluorescencia, tomando como estándar el sulfato de quinina, indican que los compuestos LIC4($\phi=0.49$) y LIC1($\phi=0.42$) son candidatos para ser empleados en la construcción de diodos emisores de luz.

Palabras Clave: cumarinas, benzoxazol, iminas, fluorescencia, rendimiento cuántico, OLEDs.

ABSTRACT

A family of four conjugated coumarins with different substituents (LIC1, LIC2, LIC3 and LIC4), were synthesized and characterized by ¹H and ¹³C NMR. The study of their optical properties in solution using THF as solvent, shows that compounds have broad absorption bands with peaks at 350, 365, 330 and 340 nm and broad emission bands in the blue-green region of the electromagnetic spectrum, with peaks at 412, 416, 414, 408 nm respectively. The $E_{g_{opt}}$ value calculated from the absorption spectra for each compound was 2.9, 2.8, 3.0 and 3.16 eV, indicating that the compounds are in the range of semiconducting materials. Calculations of fluorescence quantum yield, taking as standard quinine sulfate, indicate that the compounds LIC4($\phi=0.49$) and LIC1($\phi=0.42$) are candidates for use in the construction of light-emitting diodes devices.

Keywords: coumarins, benzoxazole, imine derivatives, fluorescence, quantum yield, OLEDs.

1. INTRODUCCIÓN

Las cumarinas y sus derivados son una clase importante de compuestos heterocíclicos que constituyen el núcleo de varios productos naturales [1]. Además, presentan un rango amplio de actividad biológica tal como anticancer [2], anti-influenza [3], anti-VIH [4], y propiedades antioxidantes. Adicional a sus propiedades biológicas, ellas han mostrados propiedades fotoquímicas y fotofísicas únicas que les han proporcionado una gran variedad de aplicaciones como agentes colorantes de láseres [5], sensores de iones metálicos fluorescentes [6] y como estructuras moleculares fluorescentes [7].

Se ha descrito que algunas cumarinas se han utilizado como agentes dopantes altamente eficientes en la construcción de OLEDs y sus propiedades optoelectrónicas pueden ser modificadas mediante la introducción de diferentes sustituyentes al anillo de la cumarina [8]. Adicionalmente, se ha observado que las cumarinas no sustituidas presentan bajos desplazamientos de stock; sin embargo, la introducción de grupos electrodonadores y electroaceptores estratégicamente colocados, modifican la estructura electrónica del sistema π conjugado. Particularmente cuando se colocan grupos aril o heteroaril en la posición 3 y grupos electrodonadores y electroaceptores en las posiciones 3 y 7 del anillo de la cumarina, se observan absorciones desplazadas hacia el rojo, se acentúan las propiedades de transferencia de carga, así como las propiedades en óptica no lineal [9].

Por otra parte, debido a la importancia que presentan las cumarinas y sus derivados, se hace necesario desarrollar métodos de síntesis más simples y eficientes, que involucren menor tiempo de reacción, mejores rendimientos, así como condiciones libres de disolventes, por lo que el reordenamiento de Claisen, las reacciones de Perkin y de Pechmann, así como la condensación de Knoevengel han sido optimizadas utilizando radiación de microondas [10].

Recientemente, en nuestro grupo de trabajo hemos desarrollado una metodología multicomponente aplicable a una gran variedad de sustratos, que permite la preparación de 3-(4-aril-1,2,3-triazolil)cumarinas en un solo paso con propiedades de semiconductores en estado sólido. Estos compuestos pueden ser empleados como capa activa en dispositivos optoelectrónicos, por lo que son excelentes candidatos para el desarrollo de materiales orgánicos [11]. Continuando con estos estudios, en este trabajo se presenta la síntesis y la caracterización de derivados de cumarinas que incorporan un anillo de benzoxazol a fin de tener nuevos sistemas que presenten un incremento en la conjugación π en la estructura del fluoroforo [8], logrando valores del band gap óptico pequeños que indican la posibilidad de que estos compuestos puedan tener propiedades de semiconductores. Adicionalmente se obtuvieron los rendimientos cuánticos en solución, valorando su posible aplicación en la fabricación de OLEDs.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentación y reactivos

Los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, la 8-formil-7-hidroxicumarina y 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina fueron preparadas siguiendo la metodología descrita por Sen y colaboradores [12] y los de 2-(2'-aminofenil)benzoxazoles se sintetizaron siguiendo la metodología descrita por Pérez-Pérez I [13]. Los disolventes empleados en las reacciones se utilizaron sin tratamiento previo. El avance de reacción se determinó por medio de cromatografía en capa fina con cromatoplasmas comerciales de gel de sílice 60 F254, espesor 0.2 mm, utilizando una lámpara de UV. Los experimentos en microondas se

llevaron a cabo utilizando un equipo CEM-Discover mono modal que opera a una frecuencia de 2.45 GHz.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , experimentos de dos dimensiones COSY, HSQC y HMBC fueron obtenidos en un equipo Bruker de 400 MHz. Los espectros de UV-vis fueron adquiridos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer lambda XLS y los espectros de fluorescencia en un equipo Perkin-Elmer LS55. Los espectros de IR fueron medidos utilizando un equipo Perkin Elmer GX FT-IR. Los análisis elementales se determinaron en un equipo Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

2.2 Metodología general para la preparación de las iminocumarinas LIC1-LIC4

En un tubo para microondas provisto de un agitador magnético se colocó 1 equivalente del 2-(2-aminofenil)benzoxazol correspondiente, 1 equivalente de la 8-formil-7-hidroxicumarina o de 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina disueltos en 2 mL de metanol. La reacción se llevó a cabo bajo irradiación con microondas a 100 °C, por 20 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo se introdujo una aguja a través del tapón del tubo y se colocó el tubo en un baño de hielo. Se procedió a filtrar el sólido formado y se lavó abundantemente con metanol frío.

Compuesto LIC1

Siguiendo el procedimiento general a partir de 0.10 g (0.48 mmol) de 2-(2-aminofenil)benzoxazol y 0.09 g (0.48 mmol) de 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina. Se obtuvieron 0.05 g (25% de rendimiento) de un sólido naranja-rojizo con un p. f. = 253-254 °C. IR (KBr) $\nu_{\text{máx}}$ 3273 (O-H), 3065 (C-H_{arom}), 2850 (C-H), 1722 (C-O_{lactona}), 1633 (C=N), 1615 (COO), 1565 (O-C=N), 1427 (C=C), 1422 (COO), 1274 (C-O-C), 1156 (C-O) cm^{-1} . RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 14.50 (s, 1H, OH), 9.47 (s, 1H, H-9), 8.34 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, H-6''), 7.85-7.83 (m, 1H, H-7''), 7.64-7.59 (m, 2H, H-4', H-4''), 7.50 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-5), 7.49-7.45 (m, 2H, H-3'', H-5''), 7.38-7.36 (m, 2H, H-6' - H-5'), 6.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-6), 6.15 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H, H-3), 2.42 (s, 3H, H-10) ppm. RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 167.5 (C-7), 161.7 (C-2), 160.8 (C-2'), 156.7 (C-9), 155.8 (C-4), 155.5 (C-2''), 148.6 (C-7a'), 146.8 (C-8a), 141.3 (C-3a'), 132.8 (C-5), 132.5 (C-4''), 131.9 (C-6''), 128.1 (C-5''), 124.2 (C-5'), 123.9 (C-6'), 122.7 (C-8), 120.4 (C-4'), 118.8 (C-3''), 115.8 (C-6), 113.9 (C-3), 111.5 (C-4a), 109.8 (C-7'), 107.6 (C-1'), 18.50 (C-10) ppm. Anal. calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ C, 72.72; H, 4.07; N, 7.07 %. Encontrado C, 72.68; H, 4.09; N, 7.13%.

Compuesto LIC2

Siguiendo el procedimiento general a partir de 0.10 g (0.45 mmol) de 2-(2-aminofenil)-5-metilbenzoxazol y 0.09 g (0.45 mmol) de 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina se obtuvieron 0.04 g (22% de rendimiento) de un sólido naranja-rojizo con un p. f. = 253-254 °C. IR (KBr) $\nu_{\text{máx}}$ 3313 (O-H), 3035 (C-H_{arom}), 2785 (C-H), 1740 (C-O_{lactona}), 1624 (C=N), 1627 (COO), 1595 (O-C=N), 1468 (C=C), 1405 (COO), 1312 (C-O-C), 1142 (C-O) cm^{-1} . RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 14.48 (s, 1H, OH), 9.43 (s, 1H, H-9), 8.05 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, H-6''), 7.59 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-5), 7.55 (dd, $J = 6.0$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 1H, H-7''), 7.48 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-4''), 7.32 (dd, $J = 6.0$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 1H, H-6'), 6.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-6), 6.80-6.76 (m, 2H, H-5'' - H-3''), 6.14 (s, 1H, H-3), 2.59 (s, 3H, H-8'), 2.41 (s, 3H, H-10) ppm. RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 165.8 (C-7), 163.2 (C-2'), 160.6 (C-2), 157.1 (C-9), 150.6 (C-7a'), 149.3 (C-2''), 148.0 (C-8a), 146.9 (C-4), 142.0 (C-3a'), 133.0 (C-5'), 132.6 (C-5), 132.5 (C-5), 128.8 (C-6''), 124.8 (C-6'), 121.4 (C-8), 119.4 (C-4'), 116.9 (C-5''), 116.4

(C-3''), 115.2 (C-6), 112.2 (C-3), 110.4 (C-4a), 108.7 (C-1''), 107.7 (C-7'), 19.1 (C-10), 16.6 (C-8') ppm. Anal. calc. para $C_{25}H_{18}N_2O_4$ C, 73.16; H, 4.42; N, 6.83. Encontrado C, 73.13; H, 4.44; N, 6.87 %.

Compuesto LIC3

Siguiendo con el procedimiento general a partir de 0.10 g (0.45 mmol) de 2-(2-aminofenil)-4-metilbenzoxazol y 0.09 g (0.45 mmol) de 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina se obtuvieron 0.02 g (12% de rendimiento) de un sólido naranja-rojizo con un p. f. = 258-259 °C. IR (KBr) ν_{max} 3295 (O-H), 3050 (C-H_{arom}), 2810 (C-H), 1736 (C-O_{lactona}), 1625 (C=N), 1608 (COO), 1586 (O-C=N), 1458 (C=C), 1415 (COO), 1255 (C-O-C), 1123 (C-O) cm^{-1} . RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 14.51 (s, 1H, OH), 9.40 (s, 1H, H-9), 8.03 (dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, H-6''), 7.55 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-5), 7.41 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-7'), 7.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-4''), 7.19 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-6'), 7.10 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-5'), 6.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-6), 6.79-6.74 (m, 2H, H-3'', H-5''), 6.11 (s, 1H, H-3), 2.61 (s, 3H, H-8'), 2.38 (s, 3H, H-10). RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ 165.8 (C-7), 162.4 (C-2'), 160.5 (C-2), 156.9 (C-9), 150.2 (C-7a'), 149.0 (C-2''), 147.8 (C-8a), 146.7 (C-4), 141.5 (C-3a'), 132.3 (C-5), 132.2 (C-4''), 129.9 (C-4'), 128.7 (C-6''), 125.2 (C-5'), 124.9 (C-6'), 121.6 (C-8), 116.8 (C-5''), 116.3 (C-3''), 115.2 (C-6), 112.1 (C-3), 110.9 (C-4a), 108.9 (C-1''), 107.6 (C-7'), 19.0 (C-10), 16.6 (C-8'). Anal. calc. para $C_{25}H_{18}N_2O_4$: C, 73.16; H, 4.42; N, 6.83. Encontrado C, 73.18; H, 4.43; N, 6.78 %.

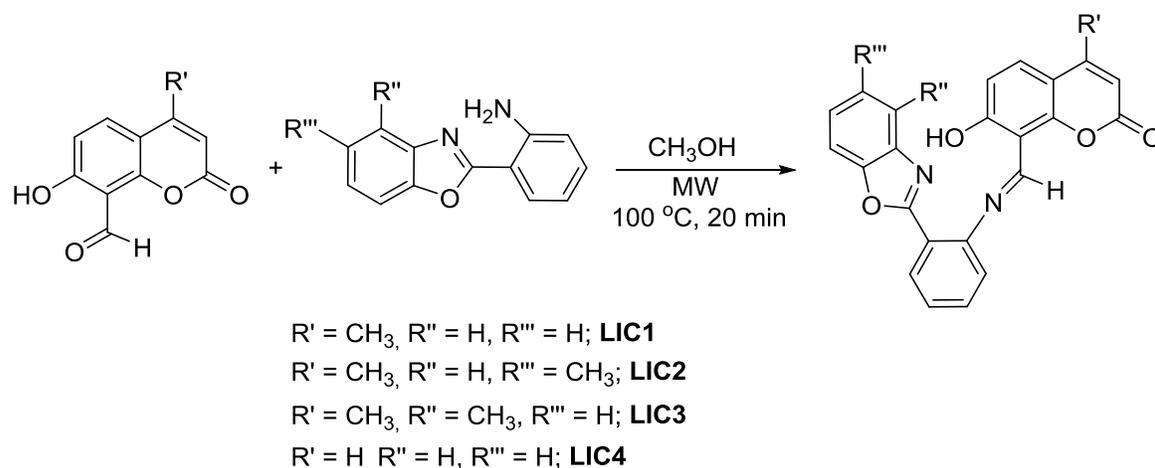
Compuesto LIC4

Siguiendo el procedimiento general, a partir de 0.080 g (0.39 mmol) de 2-(2-aminofenil)benzoxazol y 0.04 g (0.39 mmol) de 8-formil-7-hidroxycumarina se obtuvieron 0.04 g (28% de rendimiento) de un sólido naranja-rojizo con un p. f. = 226-227 °C. IR (KBr) ν_{max} 3255 (O-H), 3050 (C-H_{arom}), 2836 (C-H), 1743 (C-O_{lactona}), 1625 (C=N), 1605 (COO), 1554 (O-C=N), 1432 (C=C), 1408 (COO), 1260 (C-O-C), 1172 (C-O) cm^{-1} . RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 14.51 (s, 1H, OH), 9.41 (s, 1H, H-9), 8.32 (dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1H, H-6''), 7.85-7.82 (m, 1H, H-7'), 7.65 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, H-4), 7.65-7.60 (m, 2H, H-4', H-4''), 7.46 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-5), 7.50-7.46 (m, 2H, H-3'', H-5''), 7.38-7.36 (m, 2H, H-6'-H-5'), 6.96 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-6), 6.26 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, H-3) ppm. RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ 166.1 (C-7), 161.4 (C-2), 160.5 (C-2'), 156.5 (C-9), 155.5 (C-2''), 150.5 (C-7a'), 146.8 (C-8a), 144.2 (C-4), 142.0 (C-3a'), 132.7 (C-5), 132.6 (C-4''), 130.6 (C-6''), 127.7 (C-5''), 125.6 (C-5'), 124.8 (C-6'), 121.4 (C-8), 120.5 (C-4'), 119.5 (C-3''), 115.7 (C-6), 112.1 (C-3), 110.8 (C-4a), 110.3 (C-7'), 107.7 (C-1'') ppm. Anal. calc. para $C_{23}H_{14}N_2O_4$ C, 72.25; H, 3.69; N, 7.33. Encontrado C, 72.29; H, 3.66; N, 7.28 %.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de iminocumarinas

La preparación de las iminocumarinas **LIC1-LIC4** se llevó a cabo a partir de la reacción de condensación de los derivados de 8-formil-7-hidroxycumarina o 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina y derivados de 2'-aminofenilbenzoxazol mediante la irradiación de los compuestos en un reactor de microondas monomodal en un tubo sellado a 100 °C por 20 minutos; después de enfriar la mezcla de reacción los compuestos fueron lavados con metanol frío para obtener **LIC1-LIC4** como polvos de color naranja-rojo.



Esquema 1. Esquema general de síntesis de los compuestos **LIC1-LIC4**.

La caracterización estructural de los compuestos se llevó a cabo a partir de sus propiedades físicas, así como mediante Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , a través de la cual se hace evidente la presencia de grupo imino, cuyas señales en el espectro de RMN de ^1H se observaron entre 9.40 y 9.47 ppm para los compuestos **LIC1-LIC4**. Así mismo, entre 14.48-14.51 ppm se observó una señal asignada al grupo OH, cuyo desplazamiento químico es característico de la formación de un enlace por puente de hidrógeno con el grupo imino del benzoxazol y que fue corroborado mediante el espectro de IR al observar una banda ancha entre $3313\text{-}3255\text{ cm}^{-1}$ [14].

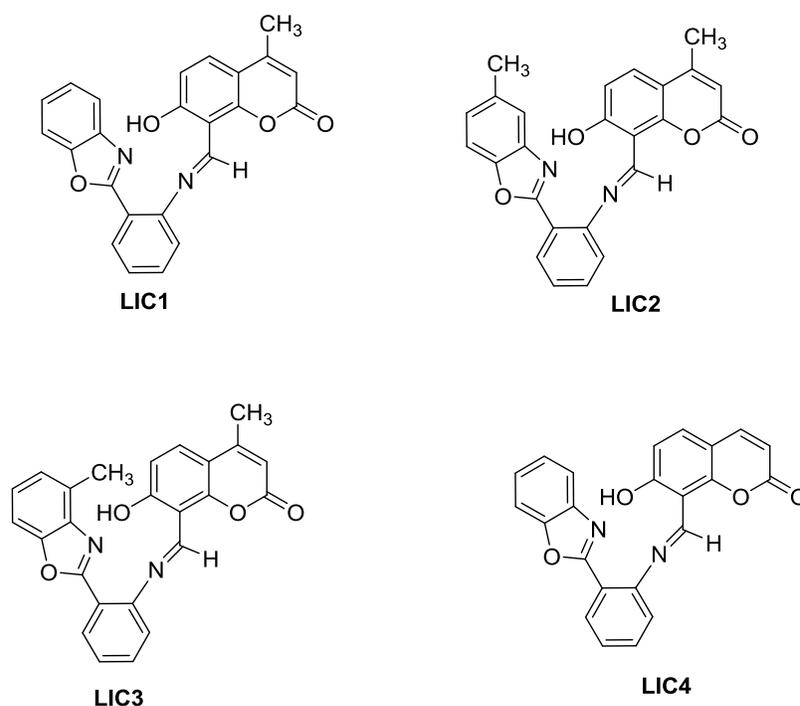


Figura 1. Iminocumarinas sintetizadas.

3.2 Caracterización óptica en solución

El estudio de las propiedades ópticas en solución (THF grado espectroscópico) de las cumarinas, se realizó mediante técnicas espectroscópicas de absorción (UV-vis) y emisión (Flourescencia), los resultados se encuentran compilados en la tabla 1. Los espectros de absorción fueron realizados a 0.5 de absorbancia a partir de disoluciones de 1mg/25 mL.

Tabla 1. Propiedades ópticas en solución (THF grado espectroscópico) de **LIC1-LIC4**.^a

Compuesto	UV λ_{\max} (nm)	Em λ_{\max} (nm)	Desplazamientos de Stokes (nm)	Φ_F (%)	E_g (eV) ^b
LIC1	347	411	64	42	2.9
LIC2	367	413	46	20	2.9
LIC3	330	412	82	22	3.0
LIC4	341	408	67	49	3.1

^a El disolvente utilizado fue THF grado espectroscópico. ^b $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$

En la figura 2a se muestran los espectros de absorción para las cumarinas **LIC1-LIC4**. Los espectros de absorción muestran un pico máximo a 347, 367, 330 y 341 nm para **LIC1**, **LIC2**, **LIC3** y **LIC4** respectivamente, que es atribuido a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de todo el sistema conjugado, en todos los casos se observan bandas anchas situadas en la región violeta-azul del espectro electromagnético. En los espectros se puede observar un efecto significativo de los sustituyentes metilo presentes en la estructura de las cumarinas, que influyen en el desplazamiento de los picos máximos hacia el rojo. Es notable este efecto para **LIC2** que tiene grupos metilo en la posición 4 del anillo de la cumarina, así como en la posición 5 del anillo del benzoxazol, este compuesto presenta el mayor desplazamiento (367 nm), seguido de **LIC1** (347 nm) con solo un metilo en la posición 4 del anillo de la cumarina, **LIC4** sin sustituyentes metilo muestra un máximo en 341 nm, mientras que **LIC3** con 2 grupos metilo, muestra el menor desplazamiento del pico máximo. Se observa que la posición del grupo metilo en la posición 4 del segmento benzoxazol, afecta la transferencia de carga interna del esqueleto conjugado. Sin embargo, a pesar de que la presencia de los grupos metilo afecta el desplazamiento de los picos excitónicos, estos sustituyentes mejoran el ancho de las bandas, que se extienden de los 300 nm a los 425 nm para **LIC1**, **LIC2** y **LIC3**. El band gap óptico ($E_{g_{\text{opt}}}$) obtenido a partir de los espectros de absorción, muestran valores de 2.9 eV para aquellos compuestos con dos sustituyentes metilo en la estructura **LIC2** y **LIC3**, mientras que para **LIC1** que tiene solo un sustituyente metilo, el valor se incrementa a 3.0 y finalmente para **LIC4** en donde no hay sustituyentes metilo, el valor es de 3.1 eV [15]. En todos los casos el valor encontrado se encuentra dentro del rango que corresponde a los compuestos semiconductores orgánicos [16].

A partir de los máximos de los espectros de absorción se obtuvieron los espectros de emisión (fig.2b) de los compuestos **LIC1-LIC4**. Estos espectros muestran bandas anchas en la región del violeta-amarillo del espectro electromagnético, con picos máximos de emisión en 411, 413, 412, y 408 nm respectivamente. El efecto de los sustituyentes metilo en la estructura de las cumarinas es congruente

con el observado en los espectros de absorción, siendo el compuesto **LIC4** que no tiene sustituyentes metilo, quién muestra el menor desplazamiento. Sin embargo el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia, tomando como referencia el sulfato de quinina[17], indica que este compuesto es quién presenta la eficiencia de fluorescencia más alta $\Phi F(49\%)$, seguido de **LIC1** $\Phi F(42\%)$ que tiene un solo sustituyente metilo.

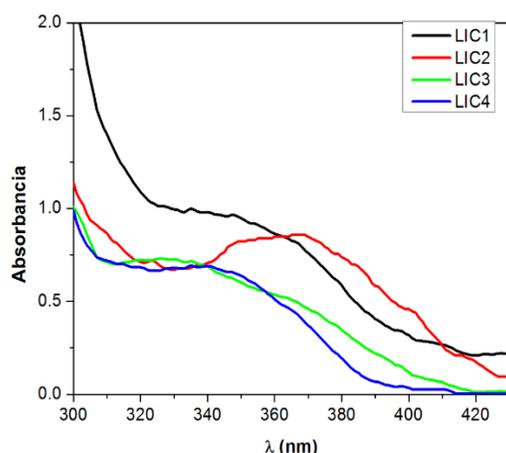


Figura 2a. Espectros de Absorción de las Cumarinas **LIC1-LIC4** en THF.

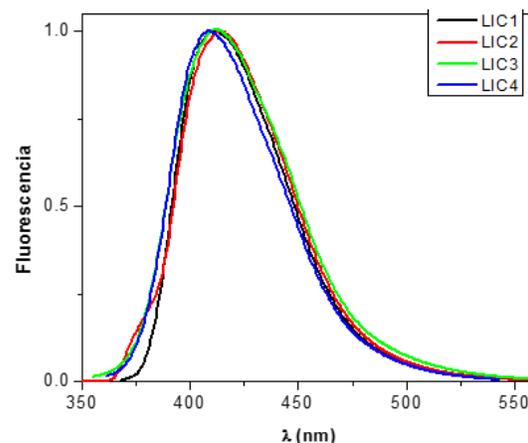


Figura 2b. Espectros de Emisión de las Cumarinas **LIC1-LIC4** en THF.

Los valores calculados de rendimiento cuántico ΦF para **LIC2** y **LIC3** son de 20 y 22% respectivamente, observando que la presencia de un grupo metilo en el segmento benzoxazol abate la fluorescencia, ya que perturba la simetría del sistema provocando otros procesos de relajación cuando el sistema se excita. No obstante, de acuerdo con los valores encontrados de rendimiento cuántico de fluorescencia los compuestos **LIC1** y **LIC4** son candidatos para ser aplicados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de tipo OLEDs.

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología para la síntesis de una familia de cuatro nuevas cumarinas conjugadas con un anillo de benzoxazol en la posición 8 mediante irradiación con microondas. El estudio de sus propiedades ópticas muestra que los compuestos presentan bandas anchas de absorción con picos máximos a 350, 365, 330 y 340 nm atribuidos a transiciones de tipo $\pi-\pi^*$ y bandas anchas de emisión en la región azul-verde del espectro electromagnético, con picos máximos a 412, 416, 414, 408 nm respectivamente. Los valores del $E_{g,opt}$ indican que los compuestos se encuentran en el rango de los materiales semiconductores. Los valores del rendimiento cuántico de fluorescencia de los compuestos **LIC4** ($\phi=0.49$) y **LIC1** ($\phi=0.42$) los hace candidatos para ser empleados en la construcción de OLEDs.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT por el proyecto CB-2012-01-182415 y al PRODEP

BIBLIOGRAFÍA

- [1](a) R. D. H. Murray, *Nat. Prod. Rep.* 1995, 12, 477; (b) A. Estévez-Braun and A. G. González, *Nat. Prod. Rep.* 1997, 14, 465; (c) A. Lacy, R. O'Kennedy, *Curr. Pharm. Des.* 2004, 10, 3797. (d) K. R. Romines, J. K. Morris, W. J. Howe, P. K. Tomih, M. M. Horng, K. T. Chong, R. R. Hinshaw, D. J. Anderson, J. W. Strohbach, S. R. Turne and S. A. Mizak, *J. Med. Chem.*, 1996, 39, 4125; (e) I. Raad, R. Terreux, P. Richomme, E. L. Matera, C. Dumontet, J. Raynaud and D. Guilet, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, 14, 6979.
- [2] (a) T. Devji, C. Reddy, C. Woo, S. Awale, S. Kadota and D. Corrio-Moniz, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2011, 21, 5770; (b) N. S. Reddy, M. R. Mallireddigari, S. Cosenza, K. Gumireddy, S. C. Bell, E. P. Reddy and M. V. R. Reddy, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, 14, 4093.
- [3] J. Y. Yeh, M. S. Coumar, J. T. Horng, H. Y. Shiao and H. L. Lee: *J. Med. Chem.*, 2010, 53, 1519.
- [4] H. Xue, X. Lu, P. Zheng, L. Liu, C. Han, J. Hu, Z. Liu, T. Ma, Y. Li, L. Wang, Z. Chen and G. Liu: *J. Med. Chem.*, 2010, 53, 1397.
- [5] R. S. Koeford and K. R. Mann: *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 2285
- [6] Z. Xu, X. Liu, J. Pan and D.R. Spring: *Chem. Commun.*, 2012, 48, 4764
- [7] (a) T. Shiraiishi, T. Saito and H. Kagechika, *Tetrahedron Lett.*, 2014, 55, 6784; (b) H. Komatsu, T. Miki, D. Citterio, T. Kubota, Y. Chindo, Y. Kitamura, K. Oka and K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 10798; (c) K. Setsukinai, Y. Urano, T. Kikuchi and T. Nagano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, 2453.
- [8] (a) X. Liu, Z. Xu and J.M. Cole, *J Phys. Chem. C.*, 2013, 117, 16584; (b) X. Liu, J.M. Cole, P.G. Waddell, T.C. Lin and S. McKechnie, *J Phys. Chem. C.*, 2013, 117, 14130; (c) Y. F. Sun, S. H. Xu, R. T. Wu, Z. Y. Wang, Z. B. Zheng, J. K. Li and Y. P. Cui, *Dyes and Pigments*, 2010, 87, 109 (d) M. Maldonado-Dominguez, R. Arcos-Ramos, M. Romero, B. Flores-Pérez, N. Farfán, R. Santillán, P.G. Lacroix and I. Malfant; *New J. Chem.* 2014, 38, 260
- [9] J. Gordo, J. Avo, A. J. Parola, J. C. Lima, A. Pereira and P. S. Branco: *Org. Lett.*, 2011, 13, 5112.
- [10] D. Bogdal: *J. Chem. Research (S)*, 1998, 468.
- [11] J.E. de la Cerda-Pedro, R. Arcos-Ramos, M. Maldonado-Domínguez, S. Rojas-Lima, M. Romero Ávila, M.P. Carreón-Castro, R. Santillán, N. Farfán and H. López-Ruíz: *CrystEngComm* 2016, 18, 5562
- [12] I. Sen, S. Sasmal, S. K. Ghorai and S. Pal: *Tetrahedron Lett.* 2015, 56, 4590
- [13] I. Pérez-Pérez, D. Martínez-Otero, S. Rojas-Lima and H. López-Ruiz: *Acta Cryst.*, 2015, E71, 188.
- [14] H. López Ruiz, H. Briseño Ortega, S. Rojas-Lima, R. Santillán and N. Farfán: *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 2633
- [15] (a) K. Colladet, M. Nicolas, L. Goris, L. Lutsen and D. Vanderzande: *Thin Solid Films*, 2004, 451, 7.; (b) I. Kaya; M.Yildirim, A. Aydin and D. Senol: *Reactive and Funtional Polymers*, 2010, 70, 815.
- [16] J. Shinar: *Organic light-emitting devices: a survey*; Springer-Verlag. Nueva York, 2004.
- [17] A. T. R. Willians, S. A. Winfield and J. N. Miller:, *Analyst*, 1983, 108, 1067.