



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“Síntesis y Estudio de Anfitriones tipo Pinza Doble Molecular
conteniendo un Éster Borónico con Trifenilamina como Fragmento
Donador”**

Tesis

Para obtener el título de

Licenciado en Diseño Molecular y Nanoquímica

Presenta:

Itzamali Yalitzí Mares Rivera

Director de tesis

Dr. Hugo Morales Rojas

Cuernavaca, Morelos

2022

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio 221 de Química Supramolecular del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la asesoría del Dr. Hugo Morales Rojas. Durante su realización se contó con el financiamiento del CONACyT a través del proyecto A1-S-21143 que lleva por nombre "Síntesis de Cocrisales Orgánicos Bajo un Enfoque Integral de Interacciones Intermoleculares" y el apoyo de una beca como Asistente de Proyecto Nivel I en el periodo del 1 de septiembre 2021 al 30 de junio 2022 (No. registro 31235).

Dedicada a mis padres, hermana y Neymar.

Agradecimientos

A mis padres por apoyarme en todo momento y por acompañarme en las noches de desvelo, por aguantar mi mal humor y estrés, sobre todo agradezco sus consejos y comprensión. A mi hermana por estar siempre conmigo y escucharme hablar sin parar y a Neymar por ser siempre una distracción.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por ser mi segunda casa, y por brindarme los recursos necesarios para mi formación académica. Agradezco al Dr. Hugo Morales Rojas por permitirme formar parte de equipo de investigación, por su paciencia y tiempo que me permitieron hacer un trabajo de calidad.

A los profesores e investigadores con los que tuve el placer de tomar clases, que dedicaron tiempo y esfuerzo para compartir su conocimiento. En especial a la Dra. Margarita I. Bernal Uruchurtu y a mi tutor de carrera el Dr. José Luis Viveros, miembros del comité tutorial, cuyas preguntas y consejos me permitieron mejorar este trabajo.

A los técnicos y administrativos del Centro de Investigaciones Químicas por su apoyo brindado a lo largo de mi formación académica.

A mis compañeros de laboratorio por brindarme su ayuda y compartir su experiencia durante el desarrollo de este trabajo, y a mis amigos, por ser una presencia constante y una distracción cuando es necesario.

Índice general

Agradecimientos	4
Índice de figuras	7
Índice de tablas	12
Lista de estructuras químicas	13
Resumen.....	15
1. Introducción.....	17
2. Antecedentes.....	19
2.1 Ingeniería de cristales	19
2.2 Cocrisales orgánicos.....	20
2.3 Interacciones no covalentes.....	22
2.4 Cocrisales con aductos B←N tipo doble pinza molecular	33
2.5 Trifenilamina	44
2.5.1 Sistema donador-aceptor.....	48
3. Justificación.....	52
4. Objetivos	55
4.1 Objetivo general.....	55
4.2 Objetivos particulares	55
5. Metodología	56
5.1 Reactivos e instrumentación.....	56
5.2 Síntesis del éster borónico E1	56
5.3 Síntesis de la diamina BiPyTz (D1).....	57
5.4 Síntesis de aductos	57
Síntesis de E1D1	58
Síntesis del aducto E1D2	58
Síntesis del aducto E1D3	59
5.5 Ensayos para la obtención de solvatos y cocrisales.....	60
Cálculos computacionales.....	65
6. Resultados y discusión	66
6.1 Síntesis y caracterización del éster borónico E1	66
6.2 Síntesis y caracterización de aductos B←N	74

6.3 Estudio de la formación de solvatos y cocrisales.....	87
7. Conclusiones.....	101
8. Perspectivas	103
9. Apéndice.....	104
Bibliografía	120

Índice de figuras

Figura 1. Estructura de rayos X del complejo huésped:anfitrión formado con dibenzotiofeno, A1 \supset DBT.....	18
Figura 2. Representación de diferentes formas sólidas cristalinas.	19
Figura 3. Donadores y aceptores comunes en la formación de cocristales.	20
Figura 4. Representación de los principales tipos de empaquetamientos adoptados por estequiometrías 1:1.....	21
Figura 5. Estructura molecular de p-BCB y DIFB, espectro de fotoluminiscencia de p-BCB en solución en cloroformo (línea negra) y sus microcristales (amarillo), la mezcla de p-BCB y DIFB (1:1), línea negra segundo espectro) y p-BCB-DIFB cocristales.	22
Figura 6. Algunos tipos de geometrías en enlaces de hidrógeno y ejemplos de sobre las interacciones secundarias en un grupo de donadores y aceptores.	24
Figura 7. A) Representación de la formación del enlace de halógeno. B) Las geometrías que pueden adaptarse. ²⁴	25
Figura 8. Orientaciones adoptadas por interacciones aromáticas y principales modos de apilamiento π	26
Figura 9. Efecto de los sustituyentes en las interacciones de apilamiento. ³²	27
Figura 10. Orbitales moleculares en un complejo de transferencia de carga. ³⁹	30
Figura 11. Empaquetamiento molecular de a) P ₁ T ₁ , b) P ₂ T ₁ y c) P ₃ T ₁ . ⁴⁴	31
Figura 12. Empacamientos cristalinos de los complejos donador-aceptor con TCNQ y las transferencias electrónicas intermoleculares calculadas más importantes. ³⁵ ...	32
Figura 13. A) Estructuras moleculares del huésped y anfitrión, B) espectros de fluorescencia de los materiales prístinos y mezclas a temperatura ambiental y a diferentes longitudes de onda CBN, 320nm; TPA, 280 nm; DOB, 350 nm; mezcla, 340 nm. C) espectros de fluorescencia retardada de DOB y mezclas a temperatura ambiente con longitud de onda de excitación 360 nm. ⁴⁶	33
Figura 14. Cambio en la geometría del complejo de boro debido a modificación en la fuerza de interacción entre el donador y aceptor. ⁴⁸	34
Figura 15. Estructura molecular de los aductos éster boronato-N-metilimidazol en el estado sólido.....	35
Figura 16. Estructura molecular y de rayos X de la caja formada por tpt y un éster diboronato formado por la condensación in situ de ácido 1,4-bencenodiborónico con 4,5-diclorocatecol. ⁵⁴	35
Figura 17. Estructura de rayos X del aducto formado por el donante de N tetraimidazol con el éster diboronato lineal y la red 3D con estructura tipo diamante que adopta. ⁵⁵	36

Figura 18. Estructura de rayos X de: a) be-pf-sbz \supset benceno con apilamiento con aductos en forma T, b) be-pf-sbz \supset tolueno.....	37
Figura 19. a) Estructura de las pinzas moleculares y clips originalmente ideados por Whitlock y Klärner. b) aductos B \leftarrow N como pinzas dobles producidos por la asociación de los esteres borónicos y diaminas. c) Potenciales conformeros sin/anti en anfitriones doble pinza. ⁵⁸	38
Figura 20. Estructura de A3 y extracción de los complejos con apilamiento de la estructura cristalina de a) A3 \supset Benceno, b) A3 \supset orto-xileno, c) A3 \supset Benzonitrilo, d) A3 \supset 1-naftol, e) A3 \supset 3-Bromofenol and f) A3 \supset tetratiofulvaleno·mesitileno. ²	39
Figura 21. Estructura de rayos X de A1 \supset ANT, b) vista del plano bc indicando orientación relativa de las moléculas ANT y c) átomos de boro formando la bolsa octaedrica que contiene a ANT. ¹	40
Figura 22. Estructura del aducto (4) ₂ BiPy mostrando configuración sin. ⁵⁸	40
Figura 23. Fragmento del cocrystal (4)2DMBiPy \supset TTF. a) complejo huésped-anfitrión entre la pinza doble (4)2DMBiPy y TTF. b) Formación del apilamiento π mixto.	41
Figura 24. a) Estructura de rayos X del aducto (4) ₂ DPE e interacciones presentes. b) estructura del cocrystal (4) ₂ DPE \subset DBT. c) apilamiento π intercalado entre (4) ₂ DPE y DBT.	42
Figura 25. Estructura molecular de los aductos formados a partir de la combinación del éster arilborónico y la diamina BiPyTz. La distancia entre los átomos de boro es 11.072 Å (AD1) y 11.078 Å (AD2).....	42
Figura 26. Aductos formados por el éster borónico con modificaciones en el fragmento aril borónico A1=1-naftilo y A2=2-naftilo y BiPyTz.	43
Figura 27. Estructura de trifetilamina y localización del orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO), calculadas a nivel B3LYP/6-31++G(d,p) y BLYP/cc-pVTZ. ⁶²	44
Figura 28. Estructura molecular de TPAH-Bn.	45
Figura 29. Estructuras moleculares de algunos ligandos tris, tetra y hexacarboxilatos basados en trifetilamina, 4,4',4''-ácido nitrilobenzoico (H₃NTB), tris(4'-carboxibifenil)amina (H₃TCBPA) N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxifenilo)-1,4-fenilendiamina (H₄TCPPDA), tetrakis(1,1'-bifenil-4-ácido carboxílico)-1,4-bencenodiamina (H₄TPBD), 4',4'', 4'''-nitrilotribifenilo-3,5-ácido dicarboxílico hexatópico (H₆NBPD) y 4,4',4''-tris(n,n-bis(4-carboxifenil)amino)trifenilamina (H₆TTA).....	46
Figura 30. Estructura del ligando H ₃ TPA y la estructura sola en FIR-28. ⁶⁶	47
Figura 31. Estructura molecular de los materiales moleculares de transporte de hueos basados en tiofeno.....	47

Figura 32. Estructura molecular de TPATPAN y fotografías fluorescentes de muestras preparadas y molidas.	48
Figura 33. Compuestos push-pull que contienen a TPA unida covalentemente a fragmentos de piridilo.....	49
Figura 34. Estructura química de TPA-TRZ y TPA-E-TRZ y la estructura de rayos X de TPA-E-TRZ.....	50
Figura 35. Estructura molecular de los sistemas donador-aceptor formado entre tetrazina y trifenilamina.	51
Figura 36. Éster borónico E1 y diaminas bis-piridilo BiPy, DPE y BiPyTz. Ejemplos de los posibles aductos B←N entre el éster E1 y las diaminas BiPy, DPE y BiPyTz, respectivamente, calculados a un nivel DFT (B3LYP 6-31G*) en Spartan 18.....	54
Figura 37. Metodologías empleadas para la síntesis de los aductos.....	57
Figura 38. Metodologías empleadas en los ensayos para la obtención de solvatos y cocristales, con huéspedes como tolueno, naftaleno y antraceno.	60
Figura 39. Condensación entre el ácido 4-difenilaminofenilborónico y 2,3-dihidroxinaftaleno dando como producto al éster fenilborónico y 2 moléculas de agua.	66
Figura 40. Éster borónico 1 (E1) conteniendo al fragmento de trifenilamina (TPA) que se estudia en este proyecto, una fotografía del sólido obtenido y fotografía bajo el microscopio a 457x.....	67
Figura 41. Patrón de difracción de rayos X de polvos (DRXP) de E1 con sus precursores (2,3-DHN y A4DFB).	67
Figura 42. Espectro parcial de RMN- ¹ H en CDCl ₃ de E1 , 500 MHz.	68
Figura 43. Espectro parcial de RMN- ¹³ C en CDCl ₃ de E1 , 125 MHz.....	69
Figura 44. Espectro de RMN- ¹¹ B en estado sólido de E1 , 500 MHz.	69
Figura 45. Espectro de masas de E1 , EM-FAB ⁺ : 414.16 m/z [M ⁺].....	69
Figura 46. Espectro de infrarrojo de E1 y sus materias primas 2,3-DHN y A4DFB .70	
Figura 47. Espectro de absorción UV-Vis en estado sólido de E1	71
Figura 48. a) Fotografía de E1 bajo la lampara UV a λ_{ex} 365 nm, b) Espectro de fluorescencia de éster borónico 1 (λ_{max} 406 nm) (λ_{ex} 260 nm).	71
Figura 49. A) y B) Estructura de mínima energía de E1 y el éster 4 . C) y D) Superficies de potencial electrostático de E1 y el éster 4 . E) y F) Escala máximo 200 kJ (azul), mínimo -200 kJ (rojo). Superficies del orbital molecular LUMO de E1 y el éster 4 . G) y H) Superficies del orbital molecular HOMO de E1 y el éster 4 . Los cálculos computacionales se realizaron por DFT (B3LYP/6-31G*) en Spartan 18.....	73
Figura 50. Representación de la metodología de formación del aducto B←N entre el éster 1 y una diamina bis-piridilo (M1) o a través de una metodología multicomponente (M2).....	74

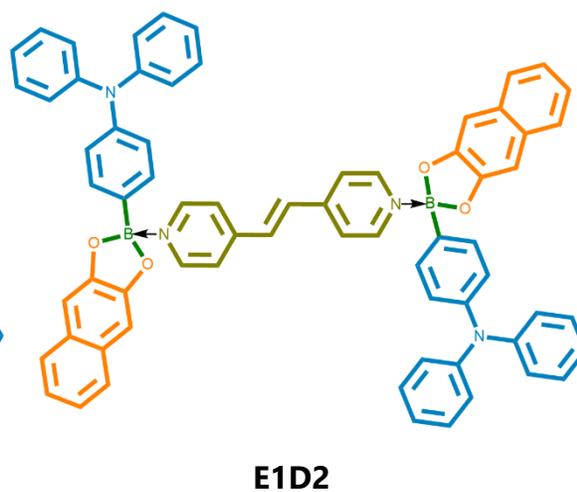
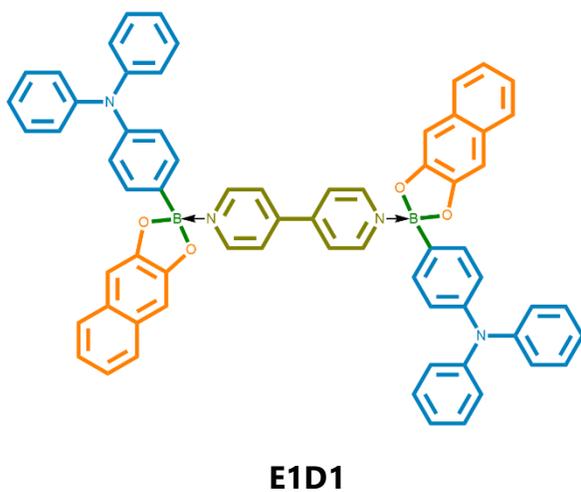
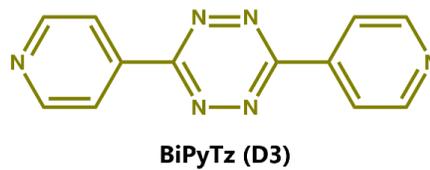
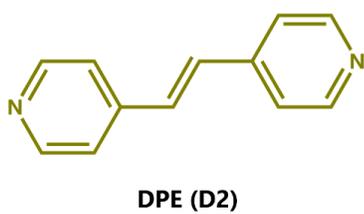
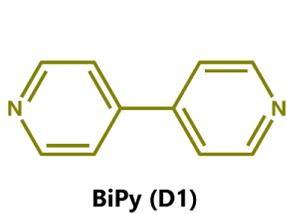
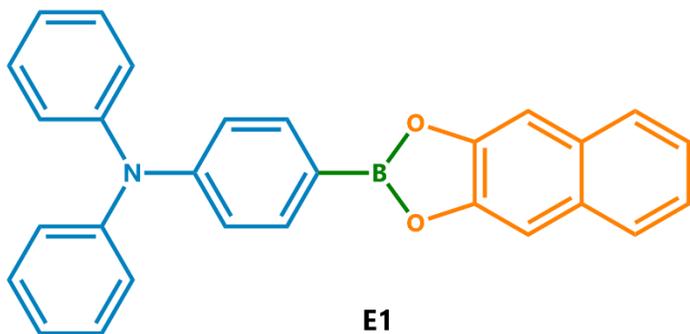
Figura 51. Fotografías de las materias de partida: diaminas D1, D2, D3, E1, 2,3-DHN y A4DFB , así como los sólidos obtenidos de la combinación de éstas para una comparación cualitativa.....	75
Figura 52. Patrón de DRXP de A) E1D1/M2 B) BiPy (D1) C) ácido 4-(difenilamino)fenilborónico (A4DFB) y D) 2,3-dihidroxi-naftaleno (2,3-DHN) y la comparación de E1D1/M2 con E1D1/M1	76
Figura 53. Espectro parcial de RMN- ¹ H de E1D1/M2 en DMSO-d ₆ , 500 MHz.....	78
Figura 54. Espectro de RMN- ¹¹ B en estado sólido de E1D1/M2, 500 MHz.....	78
Figura 55. Espectro de IR de E1D1/M2 y sus materias primas.....	79
Figura 56. Espectros de absorción UV-Vis de E1D1/M2, E1D2/M2, E1D3/M2, E1 y D3.....	80
Figura 57. Análisis termogravimétrico de los sólidos E1D1/M2, E1D2/M2 y E1D3/M2.	81
Figura 58. Superficies de potencial electrostático de las diaminas D1, D2 y D3 calculado por DFT/B3LYP/6-31G* en el programa Spartan 18. Escala máximo 200 kJ (azul), mínimo -200 kJ (rojo). Superficies del orbital molecular HOMO de: D) D1 E) D2 y F) D3 . Superficies del orbital molecular LUMO de: G) D1 H) D2 y I) D3	83
Figura 59. Superficies de potencial electrostático de A) E1 , B) E1D2 , A) E1D1 y C) E1D3 . Escala máximo 200 kJ (azul), mínimo -200 kJ (rojo). Superficies del orbital molecular HOMO de: D) E1D1 E) E1D2 y F) E1D3 . Superficies del orbital molecular LUMO de: G) E1D1 H) E1D2 y I) E1D3	84
Figura 60. (arriba) Espectro de reflectancia difusa en estado estacionario en estado sólido de E1D1/M2, E1D2/M2 y E1D3/M2 . (abajo) Representación gráfica de Kubelka-Munk ($F_{hv})^{1/2}$ vs E de E1D2, E1D2 y E1D3	85
Figura 61. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	87
Figura 62. Metodología de síntesis para la formación de complejos huésped-anfitrión.	88
Figura 63. Patrones de difracción de DRXP (Izquierda) A) E1D1/M1/Tolueno ; B) E1D1/M2; C) BiPy (D1); D) E1 . (Derecha) A) E1D1/M2/Tolueno ; B) E1D1/M2; C) BiPy (D1); D) A4DFB ; E) 2,3-DHN	90
Figura 64. Espectro parcial de RMN- ¹ H de E1D1/M1/Tolueno en DMSO-d ₆ , 500 MHz.....	91
Figura 65. Comparación de los espectros de IR de E1D1/M2 y E1D1/M1/Tolueno	91
Figura 66. Espectro de absorción UV-vis en estado sólido de E1D1/M2 y E1D1/M2/Tolueno	92
Figura 67. Comparación de los patrones de DRXP de A) E1D2/M1/Tolueno ; B) E1D2/M2/Tolueno ; C) E1D2/M2/Acetonitrilo	93

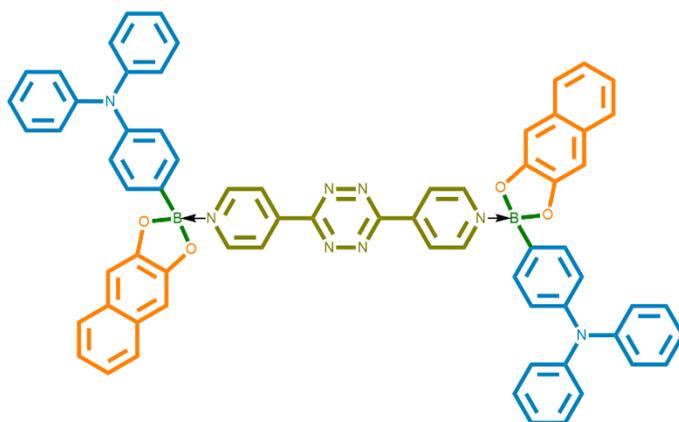
Figura 68. Comparación de los patrones de DRXP de A) E1D1/M2/Acetonitrilo/Naftaleno ; B) E1D1/M1/Acetonitrilo/Naftaleno ; C) E1D1/M2	94
Figura 69. Comparación de los patrones de DRXP de A) E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno y B) E1D2/M1/Cloroformo/Naftaleno	95
Figura 70. Espectro parcial de RMN- ¹ H de E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno en DMSO-d ₆ , 500 MHz.....	95
Figura 71. Comparación de los espectros de IR de E1D2/M2 y E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno	96
Figura 72. Comparación del patrón de DRXP de A) E1D3/M1/Cloroformo/Naftaleno y B) E1D3/M2	96
Figura 73. Comparación de los patrones de DRXP de A) E1D1/M1/Acetonitrilo/Antraceno ; B) E1D1/M2/Acetonitrilo/Antraceno ; C) E1D1/M2 ; D) Antraceno	97
Figura 74. Patrones de difracción de DRXP A) E1D2/M1/Cloroformo/Antraceno ; B) E1D2/M2 C) Antraceno D) DPE (D2) ; E) E1	98
Figura 75. Espectro parcial de RMN- ¹ H de E1D2/M1/Cloroformo/Antraceno en DMSO-d ₆ , 500 MHz.....	98
Figura 76. Patrones de difracción de DRXP A) E1D3/M1/Cloroformo/Antraceno ; B) E1D3/M2 ; C) Antraceno ; D) BiPyTz (D3) ; E) E1	99

Índice de tablas

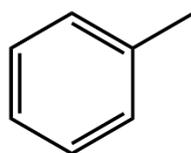
Tabla 1. Energía de interacciones no covalentes de diversa naturaleza. ²¹	23
Tabla 2. Propiedades de las interacciones de enlace de hidrógeno, adaptada de la referencia 20. ²⁰	24
Tabla 3. Descomposición SAPT de la energía de dimerización (kJ mol^{-1}) para C_{10}F_8 /naftaleno y $(\text{C}_{10}\text{F}_8)_2$. Adaptada de la referencia 42.	29
Tabla 4. Comparación de la distancia B...B entre aductos previamente estudiados y los aductos propuestos en este proyecto.....	54
Tabla 5. Comparación de las integrales esperadas y observadas para los fragmentos A4DFB , 2,3-DHN y D1	77
Tabla 6. Bandas de infrarrojo representativas de los compuestos E1D1/M2 y E1D2/M2....	79
Tabla 7. Relación de las pérdidas de peso para cada sólido mediante su análisis termogravimétrico.	81
Tabla 8. Valores E_g teóricos y experimentales obtenidos del método gráfico de Kubelka-Munk.....	87
Tabla 9. Fotografías de los sólidos obtenidos con los huéspedes tolueno, naftaleno y antraceno con la respectiva diamina, en la parte inferior se indica su rendimiento crudo y la 'x' indica que no se obtuvo producto, con fines cualitativos.	89

Lista de estructuras químicas

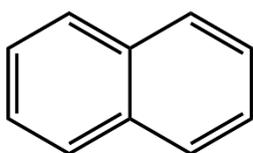




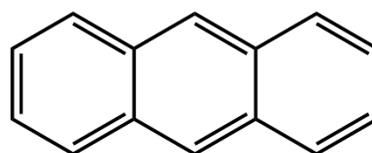
E1D3



Tolueno



Naftaleno



Antraceno

Resumen

La química supramolecular está relacionada al estudio de entidades organizadas de mayor complejidad resultantes de la asociación de dos o más especies químicas unidas mediante interacciones no covalentes. Diversas investigaciones han explorado la formación de cocrisales mediante este tipo de interacciones, resultando de interés ante la posibilidad de modificar las propiedades en el sólido sin cambiar la naturaleza química de los componentes.

En este trabajo se abordó la síntesis de un éster borónico (**E1**) que contiene a trifetilamina (TEA) como fragmento donador, el cual se obtuvo como un sólido cristalino que precipita a partir de la reacción de condensación entre el 2,3-dihidroxinaftaleno (**2,3-DHN**) y el ácido 4-difenilaminofenilborónico (**A4DFB**) en rendimientos moderados. Se realizó la caracterización de **E1** mediante diferentes técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H), de carbono (RMN-¹³C) y de boro (RMN-¹¹B), espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia ultravioleta visible de absorción y de reflectancia difusa en estado estacionario (RDS-UV), fluorescencia en estado sólido y difracción de rayos X de polvos (DRXP).

Se estudiaron dos metodologías para la obtención de aductos B←N empleando a las diaminas 4,4'-bipiridina (**D1**), 1,2-bis(4-piridiletieno) (**D2**) y 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**D3**) en conjunto con el éster borónico **E1** (metodología 1) o partiendo de **2,3-DHN** y **A4DFB** (metodología 2). La combinación del éster borónico **E1** con las diaminas en solución con acetonitrilo (metodología 1) no produce de manera efectiva a los aductos B←N correspondientes en el estado sólido. Por el contrario, al emplear la mezcla multicomponente (metodología 2) se obtuvieron nuevas fases cristalinas en los casos con **D1** y **D3** (**E1D1/M2** y **E1D3/M2**), mientras que con **D2** se generó una nueva fase amorfa (**E1D2/M2**). El aducto **E1D1/M2** es un sólido de composición 2:1 (éster:diamina) sin la presencia de disolvente en la red cristalina, mientras que los sólidos **E1D3/M2** y **E1D2/M2** se obtuvieron como solvatos con acetonitrilo (ACN) en una composición **E1:D2:ACN** (2:1:3) y **E1:D3:ACN** (2:1:1) establecida mediante el análisis por termogravimetría.

Los aductos B←N **E1:D1** (2:1), **E1:D2:ACN** (2:1:3) y **E1:D3:ACN** (2:1:1) son sólidos rojizos que presentaron una banda ancha de transferencia de carga en el intervalo

de 400nm hasta 570 nm en la región visible, con energías de brecha (E_g) entre 1.84 a 1.95 eV. Los cálculos computacionales por DFT de la superficie de potencial electrostático y de los orbitales de frontera en estos aductos en fase gas, establecen que la formación del enlace B←N les dota un carácter ambivalente al contener la diamina espaciadora como fragmento electroaceptor y al TPA como fragmento electrodonador en la misma molécula, de forma semejante a un compuesto *push-pull*. No obstante, estas estimaciones de la estructura electrónica de los aductos en fase gas no aclara la poca variación observada en la energía de brecha de los aductos en el estado sólido, en donde las interacciones intermoleculares parecen ser independientes a la naturaleza de la diamina espaciadora.

Finalmente se exploró la formación de solvatos y cocrisales a través de dos metodologías empleando moléculas aromáticas con diferente talla como tolueno, naftaleno y antraceno. El cambio de acetonitrilo por tolueno como disolvente en las mezclas de reacción con las diaminas **D2** y **D3**, respectivamente, permitió la generación de los aductos **E1D2** y **E1D3** como sólidos cristalinos sin la presencia de disolvente en la red, indicando que el tolueno no es un huésped para estos aductos B←N. La adición de naftaleno y antraceno en las mezclas de reacción multicomponente con las diaminas **D1** y **D2** no afecta la formación de los aductos **E1D1** y **E1D2**; por su parte con **D3** se genera el aducto **E1D3** con apariencia amorfa. Los resultados anteriores indican que naftaleno y antraceno no son huéspedes para estos aductos B←N.

Los resultados obtenidos confirman la potencialidad del autoensamblaje de aductos dinucleares B←N mediante la metodología multicomponente partiendo del ácido 4-(difenilamino) fenilborónico (**A4DFB**), el 2,3-dihidroxinaftaleno (**2,3-DHN**) y las diaminas **D1**, **D2** y **D3**. Estos sólidos presentan un espectro de absorción con una banda característica de la transferencia de carga entre fragmentos aromáticos y una energía de brecha idónea para un potencial transporte de carga como semiconductor orgánico.

1. Introducción

Durante años se han desarrollado investigaciones en la química supramolecular relacionadas al estudio de sistemas que involucran agregados moleculares unidos mediante interacciones no covalentes. Un ejemplo de un agregado supramolecular son los cristales moleculares los cuales suelen contener un solo tipo de molécula en su red y se presentan en formas polimórficas con variaciones en su conformación y en su simetría cristalina. Recientemente, la generación de sólidos que pueden tener más de un tipo de molécula en la red cristalina (denominados cocristales) ha atraído la atención de diversos grupos de investigación a nivel mundial, ya que las propiedades se pueden modificar a través de la formación de interacciones intermoleculares que no están presentes en los componentes individuales. Las interacciones no covalentes del tipo enlace de hidrógeno, enlace de halógeno, interacciones π - π y de transferencia de carga son de gran relevancia en la síntesis de sólidos cocrystalinos debido a que éstas controlan la estructura y las propiedades.

En los grupos de investigación de Höpfl, MacGillivray y Morales-Rojas se ha estudiado la formación de aductos de Lewis $B \leftarrow N$ a partir de la asociación de ésteres borónicos y diaminas.¹⁻⁴ La estructura de estos aductos se asemeja a una pinza molecular, que es el término utilizado para describir a los anfitriones acíclicos diseñados para confinar huéspedes de naturaleza aromática. En estas pinzas moleculares, los huéspedes se pueden incluir en ambas cavidades posibilitando la encapsulación de hasta dos moléculas huésped en diferentes conformaciones.

En investigaciones previas se ha encontrado que las características electrónicas y estéricas del anfitrión molecular tipo pinza doble pueden ser modulables a partir de la selección de sus precursores; las modificaciones en el éster borónico influyen el empaquetamiento cristalino y del mismo modo la asociación de un huésped es promovida por las interacciones donador-aceptor complementarias con el grupo espaciador. Por ejemplo, el aducto A1 formado a partir de 1,2-bis(4- piridiletieno) (DPE) y el éster B-naftolato. En el estado sólido estos anfitriones pueden confinar a otras moléculas conduciendo a la formación de cocristales, como el complejo con dibenzotiofeno (DBT) que se muestra en la Figura 1.⁴

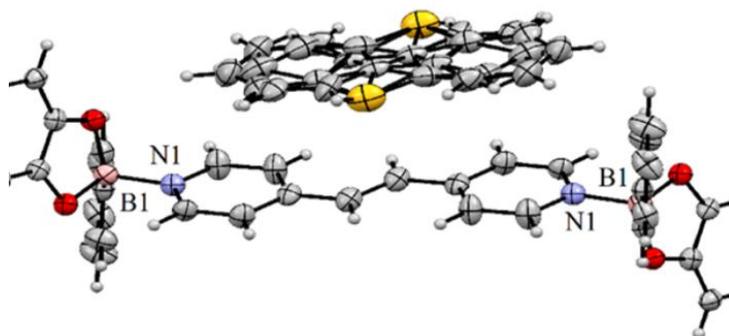


Figura 1. Estructura de rayos X del complejo huésped:anfitrión formado con dibenzotiofeno, A1⇌DBT.

Diversas investigaciones se han realizado para estudiar la formación de compuestos empleando a trifetilamina (TEA) y sus derivados como fragmento donador, tal es el caso en las estructuras *push-pull* que emplean el fragmento piridilo como electroattractor enlazado covalentemente a TEA sustituida con grupos metoxilo, 9H-carbazol-9-ilo y 5- metoxitiofen-2-ilo.⁵

En otro ejemplo, Zysman-Colman *et al.*; ⁶ reportaron el estudio de las propiedades optoelectrónicas de moléculas emisoras conteniendo triazina (TRZ) y TEA unidos covalentemente como fragmentos electroceptor y electrodonador, respectivamente. Mediante el análisis de la estructura de rayos X de uno de los derivados (TEA-E-TRZ) se determinó que el fragmento TRZ es plano y favorece la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares C–H⋯N entre los átomos de nitrógeno de TRZ y los átomos de hidrógeno C–H próximos de los fenilos.

En este proyecto se estudiarán anfitriones moleculares tipo pinza doble derivados de la combinación de un éster borónico con la trifetilamina como fragmento electrodonador y diaminas *bis*-piridilo como fragmentos electroceptores, con el fin de explorar la formación de cocristales con propiedades espectroscópicas de absorción/emisión modificadas. Se espera que los cocristales presenten propiedades distintas a sus componentes individuales.

2. Antecedentes

2.1 Ingeniería de cristales

Un cristal puede definirse como un material sólido cuyos átomos y moléculas están ordenados de manera regular y repetida en el espacio tridimensional, su unidad mínima es la celda unitaria y contiene toda la información estructural y elementos de simetría para el cristal. Acorde a la naturaleza de sus componentes, los cristales pueden ser sistemas monocomponentes (sales y polimorfos) o multicomponentes (hidratos, solvatos y cocristales) como se ilustra en la Figura 2.⁷

La ingeniería de cristales o síntesis de cristales acorde a Desiraju, se orienta al diseño de nuevos sólidos con propiedades químicas y físicas deseadas empleando a la molécula como bloque de construcción y haciendo uso de las interacciones intermoleculares en los empaquetamientos cristalinos.⁸

Actualmente la ingeniería de cristales involucra las siguientes actividades: a) el estudio de las interacciones intermoleculares, b) el estudio de los modos de empaquetamiento con el propósito de diseñarlos y c) el estudio de las propiedades cristalinas y sus modificaciones al variar el empaquetamiento.^{9,10}

Durante décadas los datos reportados (Cambridge Structural Database, CSD) y datos empíricos han servido para la interpretación de estructuras, pero esto no permite la preparación de sólidos con estructuras cristalinas específicas especialmente cuando se involucran diversos grupos funcionales. Para modificar e incluso mejorar las propiedades de diversos compuestos químicos se emplean los cambios controlados en las estructuras cristalinas por ejemplo en fármacos,¹¹ semiconductores,¹² compuestos explosivos,¹³ entre otros.¹⁴⁻¹⁶

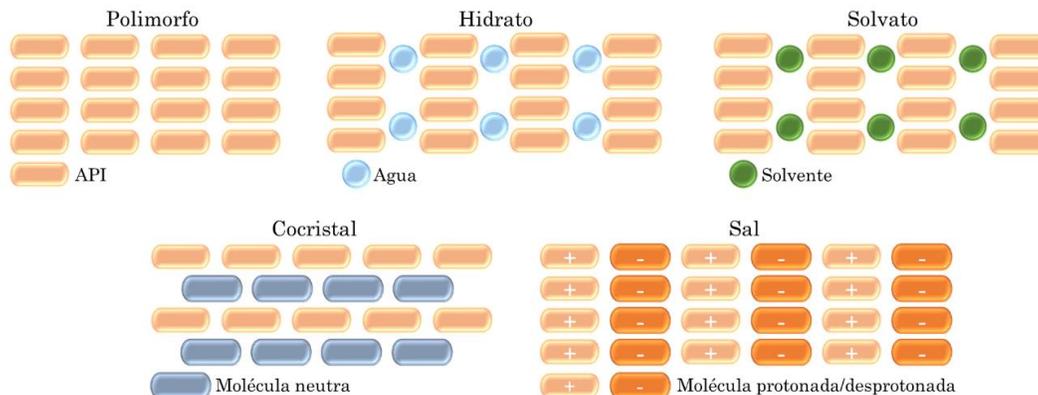


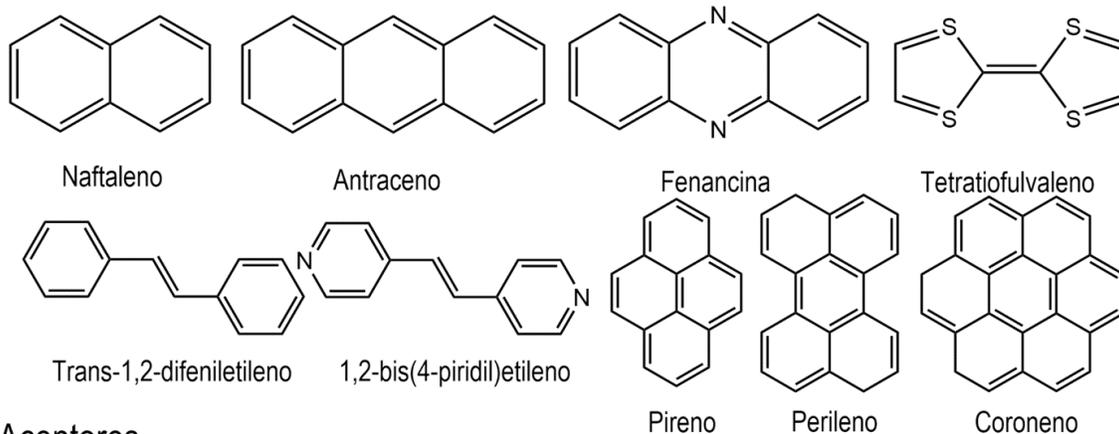
Figura 2. Representación de diferentes formas sólidas cristalinas.

2.2 Cocristales orgánicos

Dentro de la síntesis de cristales se ha desatado la síntesis de cocristales orgánicos para el diseño de materiales con propiedades fisicoquímicas novedosas, especialmente en la industria farmacéutica ya que mejoran las propiedades físicas de los medicamentos y por ende el tratamiento de enfermedades.¹⁴⁻¹⁶

Un cocrystal es definido como un material sólido cristalino compuesto de dos o más moléculas o iones en la misma red cristalina en una proporción estequiométrica, conocidos como donador y aceptor, algunos ejemplos se muestran en la Figura 3.¹⁷

Donadores



Aceptores

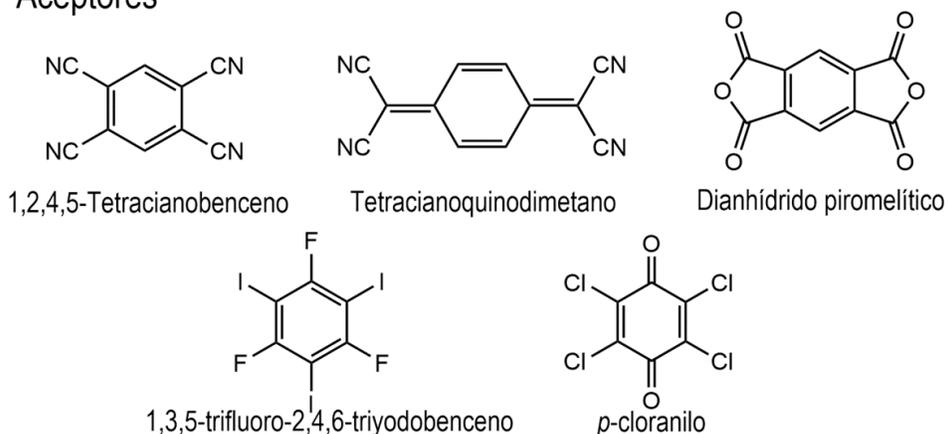


Figura 3. Donadores y aceptores comunes en la formación de cocristales.

El diseño y ensamble de los cocrisales influye en las propiedades que presentan, debido a que no son una combinación de las propiedades de sus componentes.¹⁸ Algunas propiedades de los cocrisales como la estructura cristalina, el grado de transferencia de carga y propiedades optoelectrónicas son influenciadas por el tipo de donador y aceptor involucrados en conjunto con su arreglo en el cocrystal (Figura 4).

Por ejemplo, el cocrystal formado entre 1,4-bis(4 ciano-estiril)benceno (*p*-BCB) y 1,2-diiodo tetrafluorobenceno (DIFB) en proporción 1:1 a través de enlaces de halógeno, inicialmente *p*-BCB muestra una emisión amarilla y al ser colocado sobre un sustrato de cuarzo muestra luminiscencia azul (Figura 5). Mediante la imagen de microscopía de fluorescencia se observa un cambio en la morfología del cocrystal a varillas azules que difiere de los microcristales romboédricos amarillos de *p*-BCB; cuyo espectro de fotoluminiscencia (línea negra en la Figura 5) presenta un máximo en 440 nm, que vuelve a presentarse en la mezcla en solución de DIFB y *p*-BCB, por lo que DIFB no cambia el color de emisión, sino que la formación del cocrystal *p*-BCB:DIFB es lo que conlleva al cambio de emisión de naranja a azul.¹⁹

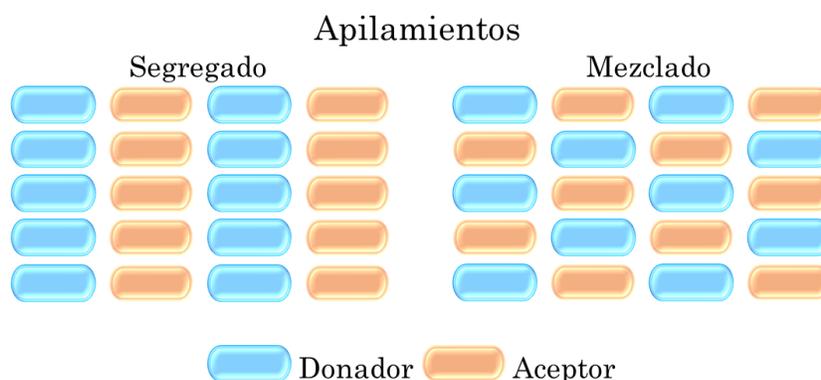


Figura 4. Representación de los principales tipos de empaquetamientos adoptados por estequiometrias 1:1.

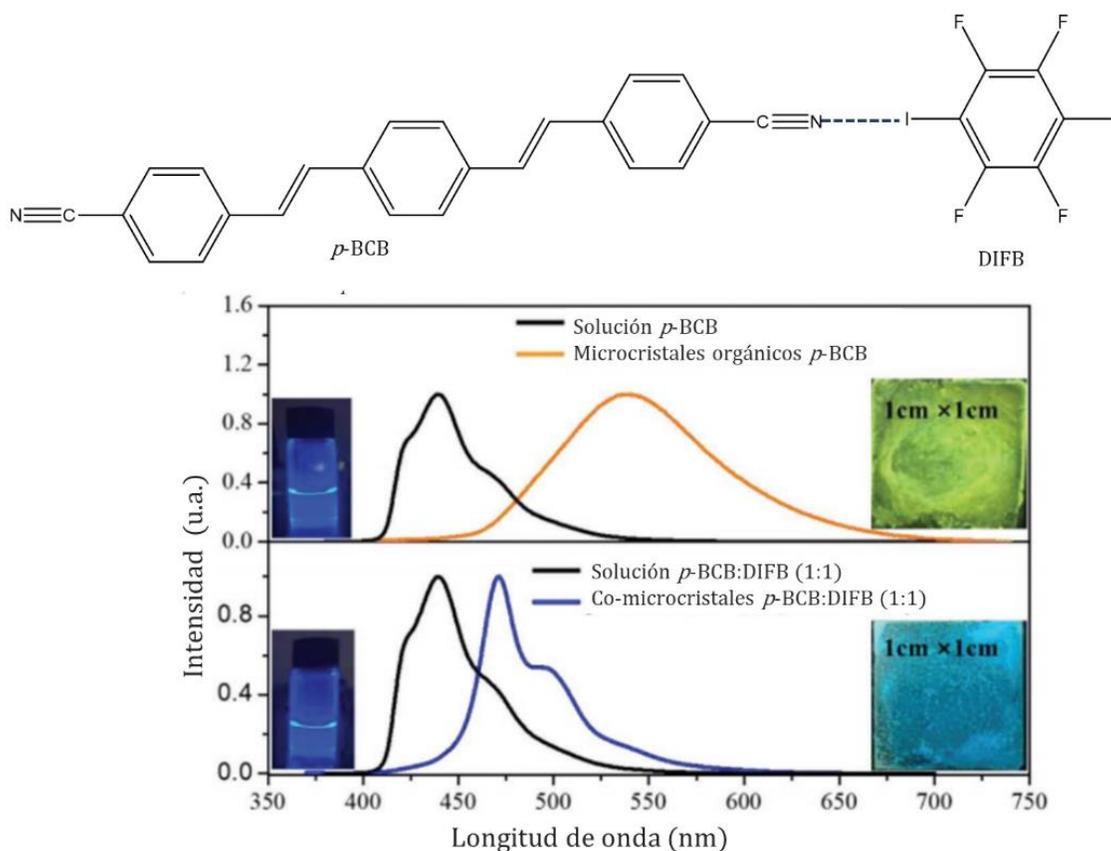


Figura 5. Estructura molecular de *p*-BCB y DIFB, espectro de fotoluminiscencia de *p*-BCB en solución en cloroformo (línea negra) y sus microcristales (amarillo), la mezcla de *p*-BCB y DIFB (1:1, línea negra segundo espectro) y *p*-BCB-DIFB cocristales.

La estabilidad, estructura y propiedades están definidas también por las interacciones no covalentes involucradas en la cocristalización, incluidas interacciones de transferencia de carga, interacciones π - π , enlaces de hidrógeno y enlaces de halógeno, que también dominan en el proceso de auto ensamblaje y los procesos dinámicos involucrados.

2.3 Interacciones no covalentes

Dentro de las interacciones no covalentes se encuentran aquellas que contribuyen a la estabilización de las moléculas cuando están rodeadas por otras para formar una fase condensada, y pueden categorizarse como de corto o largo alcance.²⁰ La cristalización y el ensamble supramolecular son fenómenos controlados por una mezcla de éstas interacciones. Estas interacciones son débiles comparadas con los enlaces covalentes cuyas energías se encuentran entre 150 a 450 kJ/mol para enlaces

simples. Acorde con la información contenida en libros de texto de Química Supramolecular,²¹ en la Tabla 1 se indican las energías típicas de algunas interacciones no covalentes de origen electrostático como ión-dipolo y dipolo-dipolo, así como de interacciones no covalentes de naturaleza más compleja que se categorizan de acuerdo a los átomos y/o fragmentos que participan en la unión como el enlace de hidrógeno y las interacciones aromáticas π - π .

Tabla 1. Energía de interacciones no covalentes de diversa naturaleza.²¹

Interacción	Energía (kJ mol⁻¹)
Ion-ion	200-300
Ion-dipolo	50-200
Dipolo-dipolo	5-50
Enlace de hidrógeno	4-120
Catión- π	5-80
π - π	0-50
van der Waals	<5 varía según el área superficial

2.3.1 Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno es considerado la interacción no covalente más importante, representa un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre un donador de protón y un aceptor del mismo, acorde a la IUPAC en 2011 "el enlace de hidrógeno es la interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o un fragmento molecular X-H en el cual X es más electronegativo que H, y el átomo o grupo de átomos en la misma o diferente molécula, en el cual hay evidencia de la formación de un enlace",²² las propiedades como punto de ebullición y viscosidad son reflejo de este tipo de enlace.

Los enlaces de hidrógeno son direccionalmente específicos y fuertes, su geometría en una estructura será dependiente del átomo electronegativo al cual esta enlazado el átomo de hidrógeno, donde las distancias y ángulos son dependientes de la fuerza y polaridad del donador de enlace de hidrógeno.²³ Las geometrías adoptadas por estos enlaces pueden ser interacciones primarias, que implica una interacción directa entre los grupos donador y aceptor, pero también deben ser consideradas las interacciones secundarias que se dan entre grupos cercanos (Figura 6).²¹

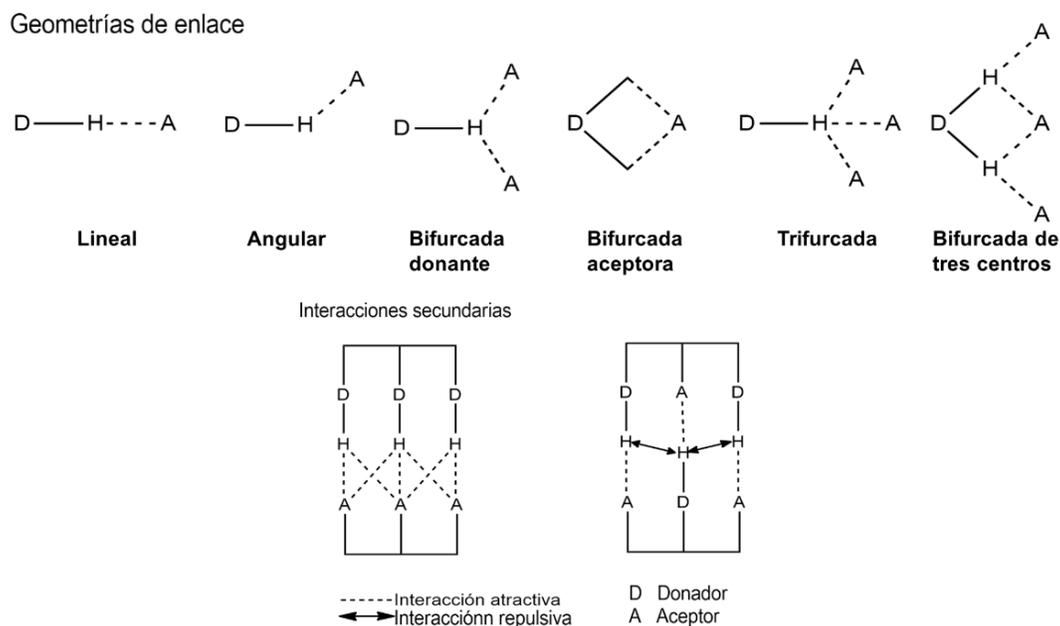


Figura 6. Algunos tipos de geometrías en enlaces de hidrógeno y ejemplos de sobre las interacciones secundarias en un grupo de donadores y aceptores.

La energía de este tipo de enlace se encuentra aproximadamente desde 4 hasta 60 kJ mol^{-1} , con algunas excepciones como los compuestos altamente ácidos como HF^{2-} , que pueden alcanzar valores de hasta 120 kJ mol^{-1} .¹⁸ Acorde con Steed y Atwood, si se considera la magnitud de su energía, su longitud y geometría se pueden clasificar como débiles, moderados y fuertes. En la Tabla 2 se enlistan algunas propiedades relacionadas a cada uno de los tipos de enlace de hidrógeno.²³

Tabla 2. Propiedades de las interacciones de enlace de hidrógeno, adaptada de la referencia 20.²⁰

Propiedad	Fuerte	Moderado	Débil
Interacción D-H...A	Principalmente covalente	Principalmente electrostática	Electrostática y dispersiva
Energía de enlace kJ mol^{-1}	60-120	16-60	<12
Longitud del enlace (Å)			
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Angulo de enlace (°)	175-180	130-180	20-150

2.3.2 Enlace de halógeno

Es una interacción principalmente electrostática y altamente direccional en la cual los átomos de halógeno funcionan como especies electrofílicas (donadores de enlace de halógeno); es definido como una interacción neta atractiva entre la región electrofílica de una entidad molecular y una región nucleofílica de otra, $D \cdots X-Y$, donde X es el átomo de halógeno electrofílico, D es el donador de la densidad electrónica y un átomo de carbono, halógeno o nitrógeno se representa con Y, en la Figura 7 se representa su formación.²⁴

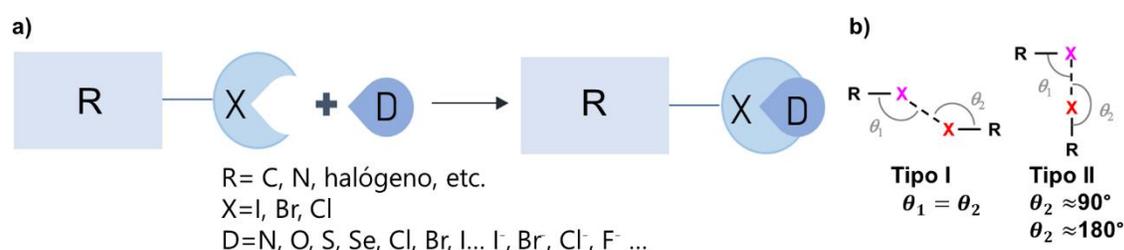


Figura 7. A) Representación de la formación del enlace de halógeno. B) Las geometrías que pueden adaptarse.²⁴

La densidad electrónica está distribuida anisotrópicamente alrededor del átomo de halógeno y el fragmento al cual está unido influye en la energía del enlace. Para el caso de interacciones halógeno-halógeno se pueden adoptar dos geometrías (Figura b), el tipo I cuando los halógenos interactúan debido a los empaquetamientos compactos y el tipo II dependiendo del emparejamiento de la región electrofílica (agujero σ) de un halógeno y la región nucleofílica de otro, el tamaño y profundidad del agujero σ influyen la energía del enlace, disminuyendo acorde a $I > Br > Cl >> F$.²⁴

Los enlaces de halógeno se caracterizan por presentar una distancia internuclear menor a la suma de los radios de van der Waals y por ser colinear con el enlace covalente R-X, su energía puede ser hasta 200 kJ mol^{-1} por lo que puede ser comparable a enlaces de hidrogeno fuertes,²⁵ de modo que son energéticamente competitivos. Debido al tamaño de los átomos de halógeno respecto al protón, estos enlaces son susceptibles a impedimento estérico o interacciones secundarias.²³

Algunos enlaces de halógeno han sido empleados en la síntesis de cocrystal para dirigir el auto-ensamble y controlar las propiedades fotofísicas en cristales líquidos supramoleculares,²⁶ también permiten controlar la estructura y propiedades físicas de materiales magnéticos,²⁷ ópticamente activos y sensibles a la luz,²⁸ y en muchas otras aplicaciones.

2.3.3 Interacciones aromáticas

En la Figura 8 se ilustran los principales modos de interacción observados en el estado sólido para moléculas como el benceno y sus derivados. Estos modos de interacción también se observan en los residuos aromáticos de fenilalanina, tirosina y triptófano en las proteínas. El modelo cualitativo propuesto por Hunter y Sanders es uno de los primeros en utilizarse para la descripción de este tipo de interacciones (también llamadas π - π), e indica que las interacciones electrostáticas entre momentos cuadrupolares son dominantes para la geometría de interacción en un sistema π tipo sándwich donde una carga sigma esta entre dos nubes electrónicas π cargadas negativamente, aunque también reconoce que hay contribución energética por interacciones de van der Waals.²⁹

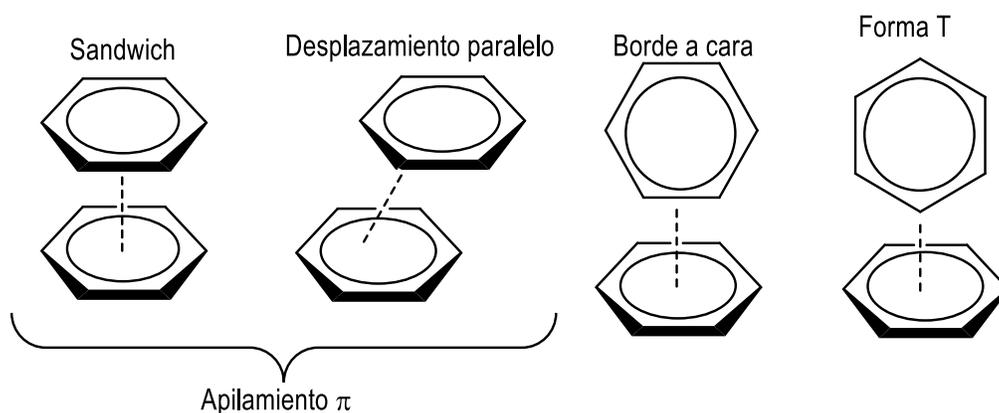


Figura 8. Orientaciones adoptadas por interacciones aromáticas y principales modos de apilamiento π .

Este tipo de interacción puede ser clasificada principalmente acorde a la orientación en interacciones borde a cara (o forma T), donde un átomo deficiente en electrones de un anillo aromático interactúa perpendicularmente respecto al centro de la nube electrónica rica en electrones π de otro anillo es una atracción π - σ , cara a cara apilada

que es una interacción π - π del tipo repulsiva, mientras que en un apilamiento π desfasado domina una atracción π - σ , tal como se muestra en la Figura 8.

El trabajo de Grimme reportó que las energías de interacción para dímeros de benceno y de ciclohexano, ya sea apilados y en forma T, fueron semejantes por lo que no se puede establecer una contribución especial debido a la naturaleza aromática en el benceno. No obstante, el efecto de apilamiento π se vuelve significativo al evaluar sistemas de mayor talla con dos, tres y cuatro anillos, en donde la energía de interacción fue más grande para los dímeros insaturados apilados y en forma T. En sistemas de tres y cuatro anillos aromáticos hay una disminución en la distancia intermolecular conforme se aumenta el número de anillos y este arreglo presenta efectos electrostáticos desfavorables que pueden minimizarse por el desplazamiento paralelo. El efecto de apilamiento π surge de correlaciones especiales entre los electrones π de los fragmentos a corta distancia interplanar que no puede darse en complejos con forma T debido a las distancias promedio mayores.³⁰

La energía y geometría de las interacciones de apilamiento pueden ser alteradas mediante efectos de los sustituyentes (Figura 9).³¹ En 2011 Wheeler empleó modelos computacionales DFT (density functional theory, por sus siglas en inglés) y CCSD (T) (coupled cluster calculation with single and double substitutions with noniterative triple excitations, por sus siglas en inglés) para estudiar el efecto de los sustituyentes en las interacciones de apilamiento con base en su naturaleza local y directa, concluyendo que los efectos de los sustituyentes son aditivos en las interacciones de apilamiento siempre que se conserven las interacciones directas y los dipolos locales.³²

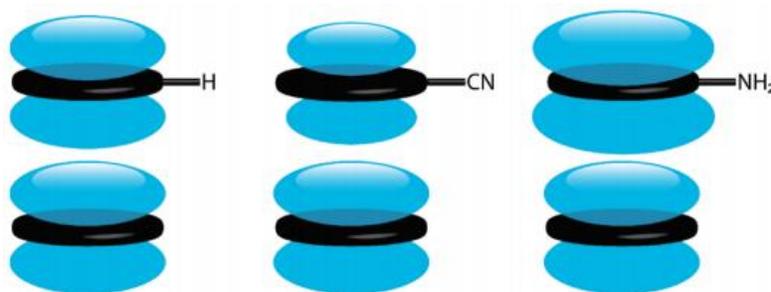


Figura 9. Efecto de los sustituyentes en las interacciones de apilamiento.³²

En años recientes, varios grupos de investigación³³⁻³⁶ han estudiado la naturaleza de estas interacciones π - π , mediante métodos de cálculo computacional de la estructura electrónica, encontrando que el componente dominante en la energía total de interacción es debido a energía de dispersión.

Dentro de las interacciones entre grupos aromáticos se pueden presentar dos casos que son cada vez más comunes en la literatura del área de ingeniería de cristales, (i) cuando interactúan anillos perfluorados con anillos de benceno o naftaleno (interacciones denominadas como perfluoroareno-areno) y (ii) cuando interactúan moléculas aromáticas con heteroátomos o sustituyentes que los dotan de características como donadores y aceptores de electrones; en este último caso la formación del complejo donador-aceptor produce cambios importantes en el espectro de absorción con una banda en la región visible que en la literatura se denomina "banda de transferencia de carga". De forma similar, el término de "interacciones por transferencia de carga" (CT, por sus siglas en inglés) está ampliamente descrito para explicar la naturaleza de estos complejos.³⁷⁻⁴¹

El trabajo de Melikova analizó los componentes físicos fundamentales de la atracción entre monómeros de las familias hexafluorobenceno/areno y perfluoronaftaleno/areno. En estos sistemas el apilamiento π y las interacciones de inter-apilamiento determinan la estructura tridimensional de cristales de dos componentes. También se utilizó la teoría de perturbaciones adaptada a la simetría (SAPT, por sus siglas en inglés) para analizar los componentes de energía del apilamiento π para los dímeros $C_{10}F_8$ /naftaleno, $C_{10}F_8$ /antraceno y $(C_{10}F_8)_2$. En la Tabla 3 se muestran los datos derivados de los principales términos de este análisis; la energía electrostática (E_{el}) representa a la interacción cuadrupolo-cuadrupolo, siendo el homodímero $(C_{10}F_8)_2$ el que presenta menor beneficio de la atracción electrostática, $C_{10}F_8$ /antraceno presenta mejor estabilización por E_{disp} (energía de dispersión) seguido de $(C_{10}F_8)_2$ que a pesar de presentar un valor semejante a $C_{10}F_8$ /naftaleno lo diferencian las regiones ricas en electrones por los pares solitarios de flúor. La comparación de E_{el} con E_{dis} permite concluir que en el homodímero $(C_{10}F_8)_2$ la contribución de la interacción cuadrupolo-cuadrupolo es menor haciendo que el apilamiento π sea menos eficiente. Finalmente, al comparar $C_{10}F_8$ /naftaleno y $(C_{10}F_8)_2$ se encuentra que la naturaleza de su interacción es diferente a pesar de presentar energías de dispersión cercanas.⁴²

Tabla 3. Descomposición SAPT de la energía de dimerización (kJ mol^{-1}) para C_{10}F_8 /naftaleno y $(\text{C}_{10}\text{F}_8)_2$. Adaptada de la referencia 42.

Heterodímero	E_{el}	E_{dis}	E_{dim}
C_{10}F_8 /naftaleno	-28.5	-69.3	-50.5
C_{10}F_8 /antraceno	-35.9	-91.8	-67.7
$(\text{C}_{10}\text{F}_8)_2$	-8.30	-72.9	-41.4

Por otro lado, los complejos con transferencia de carga se describen acorde a Bender como la asociación de una molécula donadora de electrones (con potencial de ionización bajo) y una aceptora de electrones (con afinidad electrónica alta), se considera como un sistema donador-aceptor en el cual se observa una transición intermolecular de transferencia de carga.³⁷ Esta transferencia de carga puede distinguirse espectroscópicamente por la aparición de una banda a menores energías en el espectro de absorción, que no es una característica de los componentes individuales. Acorde a Sun también puede ser estimada en algunos casos a partir de la variación de la longitud de enlace en las moléculas participantes, empleando espectroscopia Raman o infrarrojo.¹⁷

Goetz *et al.* reportó que el acoplamiento electrónico entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) del donante al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, por sus siglas en inglés) del aceptor decide el grado de CT (ρ). La magnitud de ρ está determinada por el potencial de ionización del donador y la afinidad electrónica del aceptor.⁴³ Las variaciones en donadores y aceptores, así como la estequiometría del compuesto influye ρ , siendo común la relación 1:1 que puede darse de manera segregada o mixta (Figura 4), en el primer caso las moléculas donadoras yceptoras están empacadas en su respectiva columna contrario al apilamiento mezclado donde se intercalan ambas moléculas.¹⁷

La estequiometría y las propiedades físicas de este tipo de complejos están relacionadas a la estructura de empaquetamiento que es el resultado de diversas interacciones que la estabilizan, por ejemplo, interacciones π - π cara a cara, interacciones C-H- π , entre otras interacciones de corto alcance.

Un ejemplo de un complejo CT es un cocrystal, que al formarse se modifican las energías relativas del donador y aceptor y conducen a bandas más estrechas (Figura 10).¹⁷

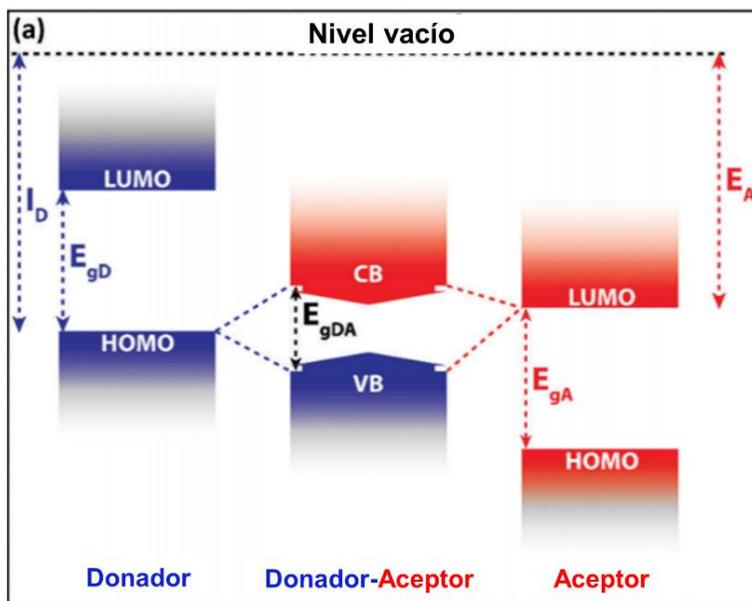


Figura 10. Orbitales moleculares en un complejo de transferencia de carga.³⁹

McNeil y colaboradores reportaron la cristalización de Perileno-TCNQ (P_nT_1) con estequiometría 2:1,⁴⁴ adicional a las ya reportadas 1:1 y 3:1, el empaquetamiento molecular de estos cristales se muestra en la Figura 12. Los cristales P_1T_1 tienen forma similar a agujas verdes y presentan un apilamiento mixto a lo largo del eje a (Figura 11a), mientras que los cristales P_2T_1 tienen forma de plaqueta larga verde y estrecha con un apilamiento mixto sobre el eje a con una molécula de perileno insertada entre ambos apilamientos (Figura 12b), similar a los cristales P_3T_1 cuyo apilamiento es de la forma ...-A-D-D-A-D-D-A-... a lo largo del eje c y son color verde oscuro.

Mediante la espectroscopía Raman en frecuencias bajas se identificó la estequiometría de los cristales, que en conjunto con estimaciones de longitud del enlace C=C y C-C de la molécula TCNQ neutra y anión se identifica que hay transferencia de carga a TCNQ pequeña (0.2 e o menos). Esta cantidad de carga transferida a TCNQ es similar en P_1T_1 y P_2T_1 pero en P_3T_1 es mayor, lo que se atribuye a la presencia de 2 moléculas de perileno por cada una de TCNQ además de un

menor espaciado entre las moléculas donantes yceptoras en el apilamiento respecto a los otros compuestos lo que promueve la interacción intermolecular.⁴⁴

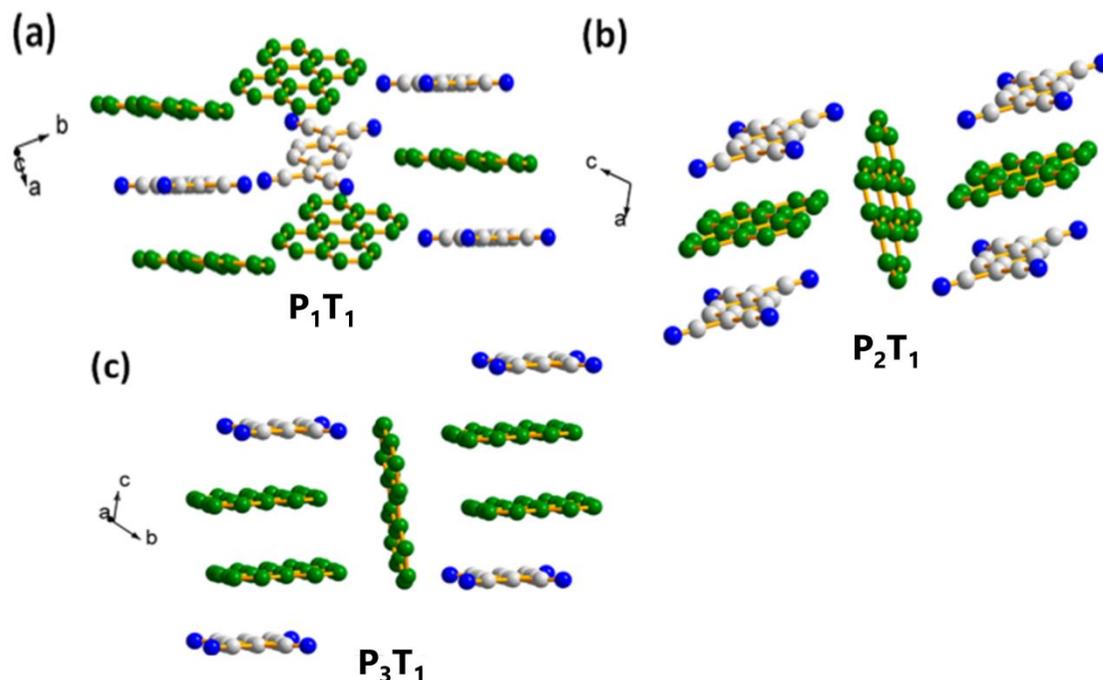


Figura 11. Empaquetamiento molecular de a) P_1T_1 , b) P_2T_1 y c) P_3T_1 .⁴⁴

Los compuestos aromáticos conteniendo nitrógeno sp^3 poseen una fuerte habilidad donadora y es fácil que formen enlaces de hidrógeno o interacciones C-N que mejoran las interacciones intermoleculares y las propiedades eléctricas. Por ejemplo, Jin *et al.*, menciona que el 1,4-di(9H-carbazol-9-yl)-benceno (DCBz) y TCNQ pueden formar un complejo donador-aceptor y cocrystalizar en una estructura mixta 1:2, mientras que al reemplazar los átomos de carbono por nitrógeno como en el caso de 2,5-di-(9H-carbazol-9-il)pirazina (DCPa) se forma un complejo 1:2 con TCNQ, con interacciones $C \cdots N$ entre D y A, además de interacciones $C-H \cdots N$ de TCNQ, este cambio aumenta la transferencia de carga; la Figura 12 muestra los empaquetamientos cristalinos y las transferencias electrónicas intermoleculares importantes.⁴⁵

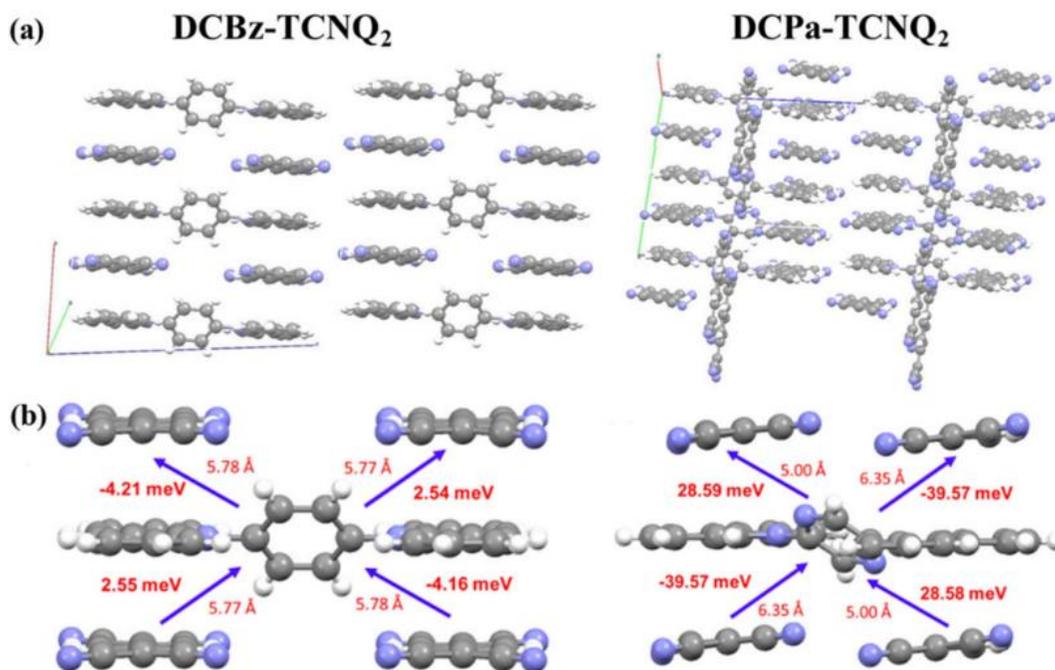


Figura 12. Empacamientos cristalinos de los complejos donador-aceptor con TCNQ y las transferencias electrónicas intermoleculares calculadas más importantes.³⁵

La formación de un complejo de transferencia de carga puede darse en un cocrystal huésped-anfitrión conteniendo moléculas electrodonadoras y electroceptoras, Lei y colaboradores reportaron el uso de TPA como donador en un sistema anfitrión-huésped con fosforescencia a temperatura ambiente. Los precursores del huésped 4-(2(4-(difenilamino)fenil)-2-oxoetil)benzonitrilo (DOB, Figura 13) son TPA y 4-(cianometil) benzonitrilo, como unidades anfitrión donadora y aceptora respectivamente, ambos inicialmente no presentan fosforescencia y muestran una débil fluorescencia a temperatura ambiente, una vez que se dopan con DOB se mejora la fluorescencia y la luminiscencia persistente debido a las interacciones intermoleculares D-A. Los polvos cristalinos DOB muestran fluorescencia azul (450 nm) y fosforescencia en condiciones ambientales, la estructura de monocristal indica ángulos torcidos (94.5°) entre TPA y el residuo aceptor cianofenilo.

Los polvos cristalinos TPA y CBN muestran fluorescencia a 408 y 380 nm respectivamente (Figura 13c), mientras que las mezclas CBN/DOB y TPA/DOB exhiben una emisión de onda larga en 467 y 442 nm, que comparada con las moléculas iniciales esta desplazada al rojo. El complejo de CT se da entre el residuo donador de DOB y el anfitrión y el residuo aceptor de DOB con el anfitrión donador, muestra una emisión a 527 nm correspondiente a la fosforescencia a temperatura

ambiente. Se espera que estos sistemas puedan emplearse en dispositivos orgánicos, imágenes moleculares, entre otras aplicaciones debido a las posibles modificaciones de los componentes.⁴⁶

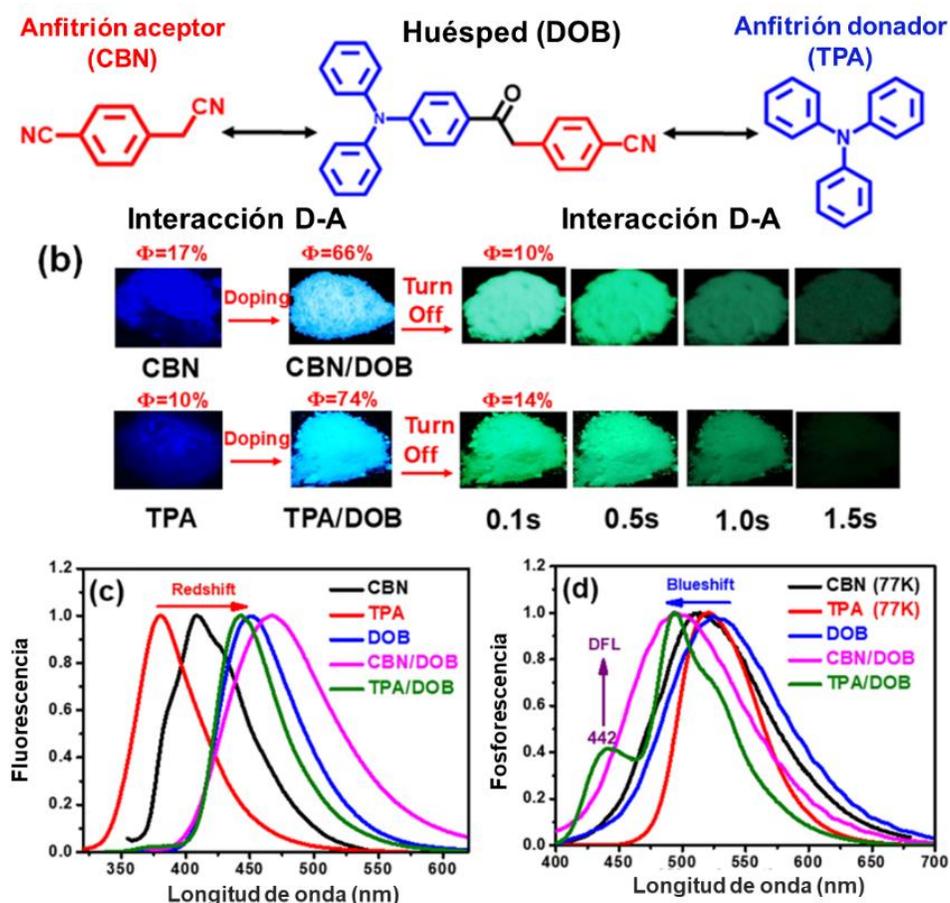


Figura 13. A) Estructuras moleculares del huésped y anfitrión, B) espectros de fluorescencia de los materiales prístinos y mezclas a temperatura ambiental y a diferentes longitudes de onda CBN, 320nm; TPA, 280 nm; DOB, 350 nm; mezcla, 340 nm. C) espectros de fluorescencia retardada de DOB y mezclas a temperatura ambiente con longitud de onda de excitación 360 nm.⁴⁶

2.4 Cocristales con aductos B←N tipo doble pinza molecular

Los aductos de Lewis son complejos entre una especie aceptor de un par de electrones (ácido de Lewis) capaz de reaccionar con una especie donadora de un par de electrones (base de Lewis). El átomo de boro tri-coordinado cuenta con un orbital p vacío que es fácilmente atacable por nucleófilos, además de ser deficiente en electrones y un aceptor de electrones π fuerte, lo que indica que puede conducir a

una deslocalización significativa al conjugarse con un sistema π orgánico adyacente.⁴⁷

En los aductos que presentan un enlace $B \leftarrow N$ la geometría del complejo puede modificarse de tetraédrica a trigonal según la longitud del enlace $B \leftarrow N$, que también es indicativo de la fuerza de este, una fuerte interacción con el donador favorece la geometría tetraédrica mientras que una interacción débil favorece a una geometría trigonal (Figura 14).⁴⁸

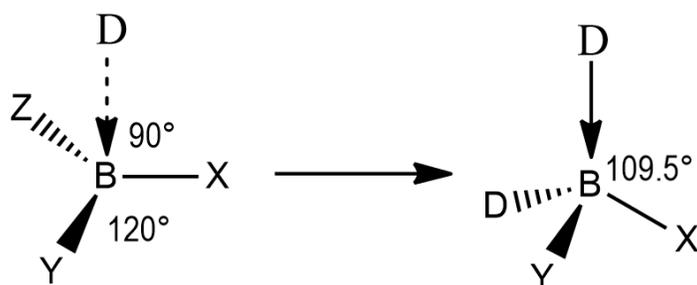


Figura 14. Cambio en la geometría del complejo de boro debido a modificación en la fuerza de interacción entre el donador y aceptor.⁴⁸

Esta fuerza de enlace $B \leftarrow N$ coordinativo o dativo es dependiente de los sustituyentes de ambos átomos, el átomo de boro presenta mayor acidez de Lewis en presencia de sustituyentes aceptores de electrones mientras que la basicidad Lewis del átomo de nitrógeno aumenta por grupos alquilo, en ambos casos el efecto estérico de los sustituyentes puede afectar las contribuciones electrónicas estabilizadoras.

Se ha estudiado el ensamblaje molecular que emplea la interacción $B \leftarrow N$ dado que tiene una estabilidad ($\Delta G^\circ = -11$ a -25 kJmol^{-1}) comparable con una interacción no covalente y los disolventes polares promueven la disociación del enlace. Debido a esto diferentes estructuras supramoleculares han sido obtenidas empleando esta interacción, tales como macrociclos,⁴⁹ cajas,⁵⁰ rotaxanos⁵¹ y polímeros, entre otras.

Se ha investigado la síntesis de polímeros supramoleculares que la empleen, por ejemplo, los monómeros conteniendo éster boronato y grupos dialquilaminopiridilo terminales, esta interacción se aumenta al emplear efectos electrónicos.⁵² Por su parte, el grupo de investigación de Luisier *et al.*, reportó la obtención de geles supramoleculares formados de la combinación de éster diboronato con un ligando bisimidazol (Figura15), sugiriendo la obtención de materiales suaves basados en enlaces dativos $B \leftarrow N$.⁵³

Los grupos de investigación de Scopelliti, Severin y Christinat se han dedicado ampliamente a la obtención de estructuras supramoleculares empleando esta interacción, por ejemplo, la obtención de nanoestructuras dendríticas mediante reacciones de condensación de ácidos borónicos con dioles aromáticos que produce macrociclos pentaméricos.⁵⁰

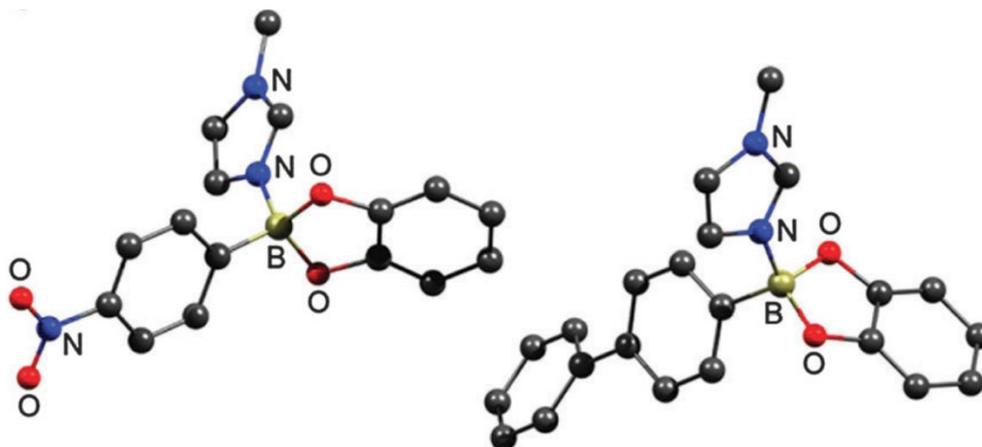


Figura 15. Estructura molecular de los aductos éster boronato-N-metilimidazol en el estado sólido.

En 2011 Icli *et al.*, reportaron el uso de enlaces B←N en conjunto con ésteres boronato para la obtención de cajas mediante reacciones de condensación multicomponentes, empleando 2,4,6-tri(4-piridil)-1,3,5-triazina (tpt) como bloque de construcción tritópico y un éster boronato derivado de catecol clorado para aumentar la fuerza del enlace dativo (Figura 16).⁵⁴

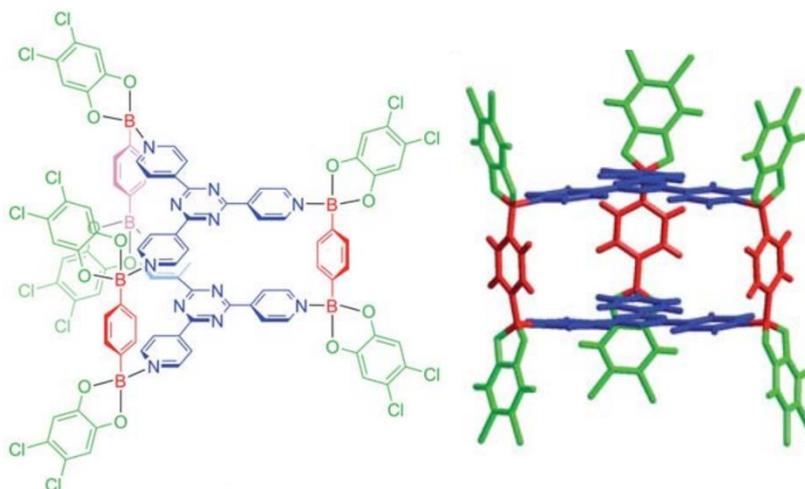


Figura 16. Estructura molecular y de rayos X de la caja formada por tpt y un éster diboronato formado por la condensación in situ de ácido 1,4-benzenodiborónico con 4,5-diclorocatecol.⁵⁴

Stephens *et al.*, reportaron la formación de redes cristalinas empleando enlaces dativos B←N, al emplear bloques de construcción no planos como un éster tetraboronato, se favorecen estructuras 3D (Figura 17). Del mismo modo estas redes pueden repararse del daño estructural, por ejemplo, la hidrólisis del éster borónico causado por su almacenamiento en un ambiente húmedo y cálido, su reparación se da debido a la labilidad térmica del enlace B←N que permite que la red se disuelva completamente y reforme a partir de la solución mediante ciclos de calentamiento-enfriamiento.⁵⁵

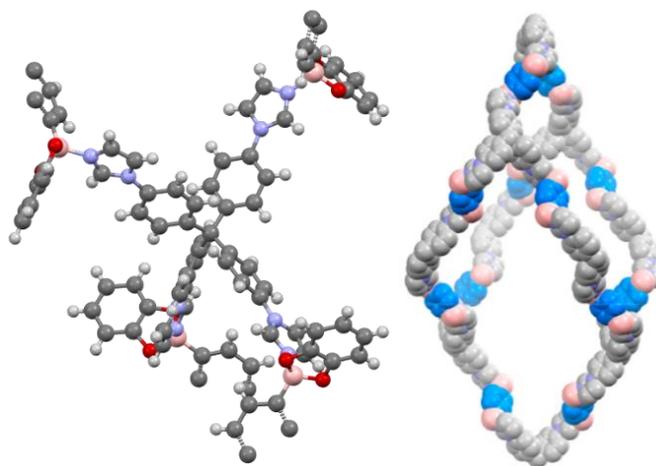


Figura 17. Estructura de rayos X del aducto formado por el donante de N tetraimidazol con el éster diboronato lineal y la red 3D con estructura tipo diamante que adopta.⁵⁵

También se reportó la formación de macrociclos y ensamblajes poliméricos derivados de piridinas conteniendo N y derivados de ácido quinolinborónico, estas estructuras emplean la interacción B←N para el autoensamblaje.⁵⁶

Otro anfitrión basado en interacciones B←N es el reportado por Campillo-Alvarado *et al.*, conformado por el éster de catecol del ácido fenilborónico (be) y el trans-pentafluoroestilbazol (pf-sbz) (Figura 18) para el confinamiento de moléculas ricas en electrones π comunes en la industria petroquímica como benceno, tolueno y *o*-xileno.

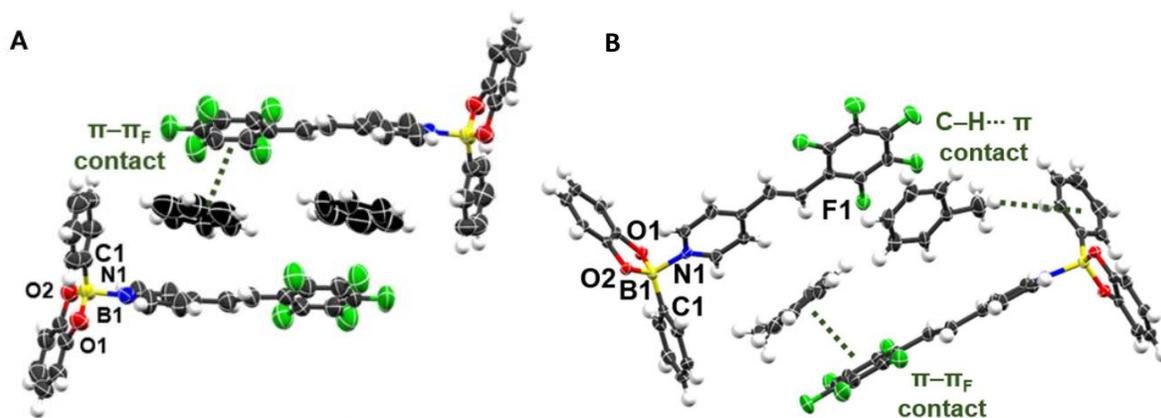


Figura 18. Estructura de rayos X de: a) be-pf-sbz con apilamiento con aductos en forma T, b) be-pf-sbz con tolueno.

La Figura 18a muestra la estructura de rayos X del complejo formado por el aducto con forma T y benceno, en este se presentan interacciones cara a cara $\pi \cdots \pi_F$ y la formación de canales se da mediante interacciones C-H \cdots π y contactos van der Waals entre el benceno y el arilo adyacente a la molécula be-pf-sbz. Mientras que al confinar tolueno se presentan interacciones cara a cara $\pi \cdots \pi_F$ con distancias centroide-centroide más grandes (3.790 Å) comparadas con benceno (3.745 Å) (Figura 18b).⁵⁷

En los grupos de investigación de Höpfl, MacGillivray y Morales-Rojas se ha estudiado la formación de aductos de Lewis Boro-Nitrógeno (B←N) producidos a partir de la asociación de ésteres borónicos y diaminas en una proporción molar 2:1 (éster:diamina), (Figura 19b).⁵⁸ La estructura de estos aductos se asemeja a una pinza molecular, un término introducido por Whitlock en 1978 y hace referencia a anfitriones moleculares acíclicos diseñados para confinar compuestos aromáticos (Figura 19a). Estas pinzas moleculares son de alta afinidad hacia sustratos como teofilina, pero cinéticamente lábiles debido a que no son compuestos macrocíclicos.

En estos aductos los huéspedes se pueden incluir en forma sólida cristalina o cocristales, y su reconocimiento puede ocurrir en ambas cavidades asemejando a un huésped de pinzas dobles y posibilitando la encapsulación de hasta dos moléculas huésped diferentes como se muestra en (Figura 19c).⁵⁸

En investigaciones previas se ha encontrado que las características electrónicas y estéricas del anfitrión molecular tipo doble pinza pueden ser modulables a partir de una elección selectiva de sus precursores y también se ha observado que la inclusión

de un huésped es promovida por las interacciones donador-aceptor complementarias con el grupo espaciador, del mismo modo se ha visto la influencia del fragmento del éster borónico en el empaquetamiento cristalino y la selectividad.

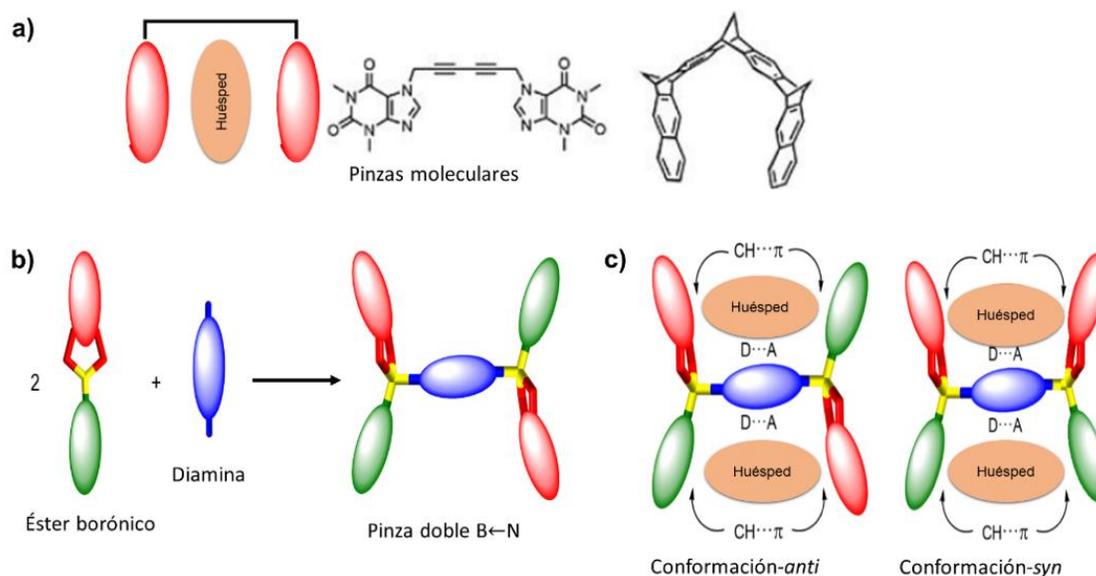


Figura 19. a) Estructura de las pinzas moleculares y clips originalmente ideados por Whitlock y Klärner. b) aductos B←N como pinzas dobles producidos por la asociación de los ésteres borónicos y diaminas. c) Potenciales conformeros sin/anti en anfitriones doble pinza.⁵⁸

Por ejemplo, el aducto formado por un éster aril borónico fluorado y 4,4.-bipiridina (BiPy) **A3** fue estudiado por Campillo-Alvarado *et al.*, para el reconocimiento molecular selectivo de huéspedes con los que pueden presentar interacciones intermoleculares del tipo $\pi \cdots \pi$, C-H \cdots O y C-H \cdots π , (**A3**) cuenta con átomos de flúor que disminuyen la densidad electrónica del grupo Boro-arilo y su posición orto contribuye a la generación de interacciones C-H \cdots F con moléculas aromáticas. Reportaron diversos solvatos, cocrisales y solvatos cocrisales. El aducto se adapta al requerimiento estérico de los diferentes huéspedes, con 1-naftol (NAPOH), 3-Bromofenol (BrPOH) y tetratiofulvaleno (TTF) hay interacciones $C - H_{huésped} \cdots \pi_{anfitrión}$ o $Br_{huésped} \cdots \pi_{anfitrión}$ con ambos extremos del aducto (Figura 20), mientras que con orto-xileno (oXYL) y Benzonitrilo (BENCN) hay interacciones C-H \cdots π con el grupo catecolato.²

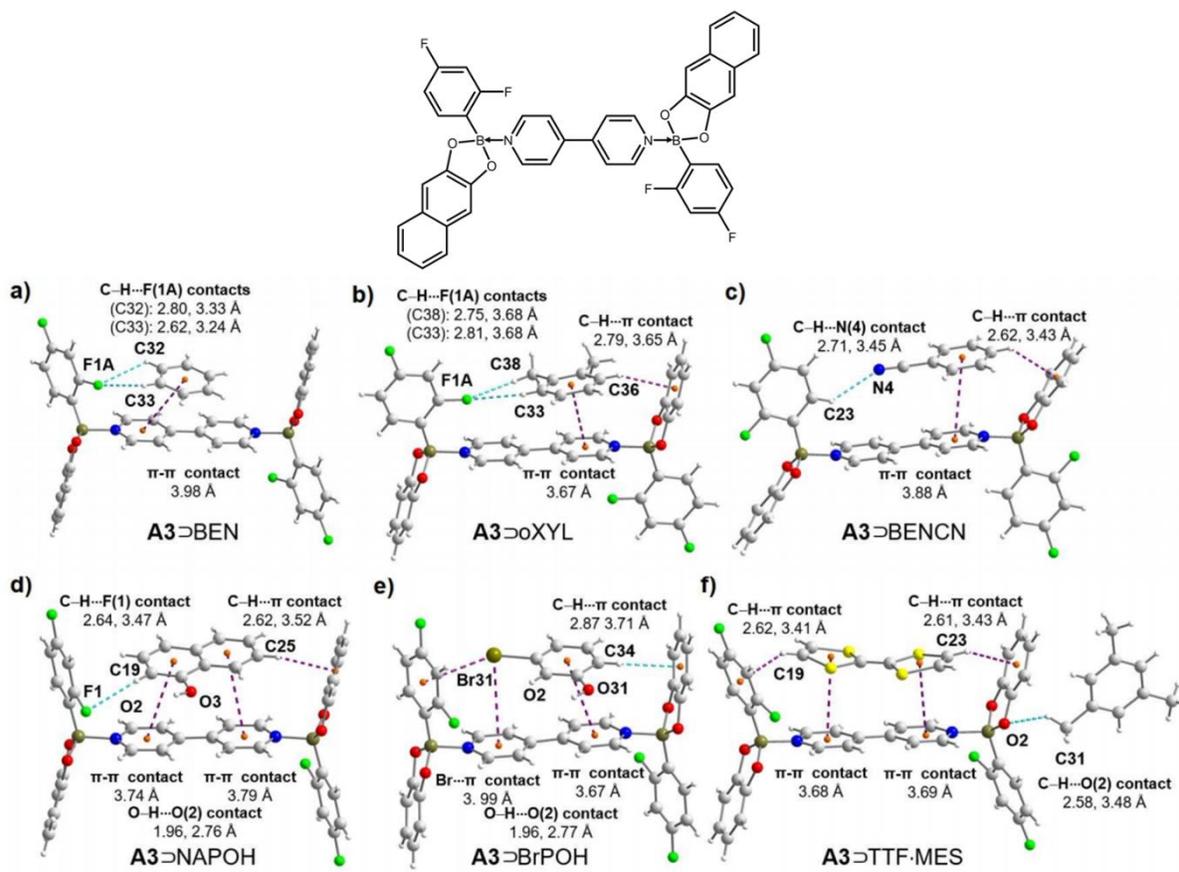


Figura 20. Estructura de A3 y extracción de los complejos con apilamiento de la estructura cristalina de a) A3>Benceno, b) A3>orto-xileno, c) A3>Benzonitrilo, d) A3>1-naftol, e) A3>3-Bromofenol and f) A3>tetratiofulvaleno·mesitileno.²

Herrera-España *et al.*, reportaron el uso de aductos para el ensamblaje de clatratos en el estado sólido con huéspedes aromáticos policíclicos (PAH), el aducto (**A1**) se forma a partir de la condensación del ácido fenilborónico (PBA) con 2,3-dihroxinaftaleno (2,3-DHN) y DPE. Este puede incluir dos moléculas de acetona con interacciones $C - H_{acetona} \cdots \pi$ y $C - H_{piridil} \cdots O_{acetona}$, se evaluó la inclusión de diversos huéspedes PAH, por ejemplo, antraceno (ANT) con el cual exhibe un apilamiento $\pi \cdots \pi$ en pilares infinitos a lo largo del eje a (Figura 21), los fragmentos de éster boronato de aductos A1 vecinos interactúan uniendo fragmentos DPE por interacciones $C-H \cdots \pi$ y los átomos de boro forman una bolsa octaédrica conteniendo al huésped ANT (Figura 21).¹

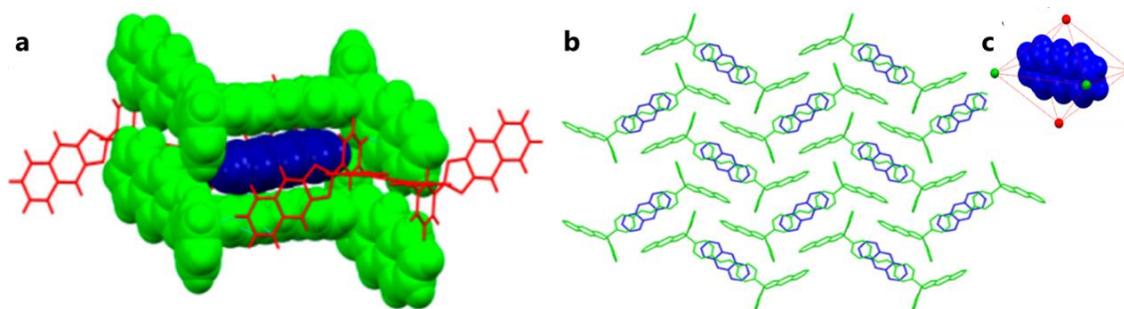


Figura 21. Estructura de rayos X de A1⊃ANT, b) vista del plano *bc* indicando orientación relativa de las moléculas ANT y c) átomos de boro formando la bolsa octaédrica que contiene a ANT. ¹

Por ejemplo, el aducto (**4**)₂BiPy se forma a partir de la biperidina (BiPy) y el éster B-naftolato (**4**), cristalizando en una conformación *sin* y con interacciones cara a cara entre la diamina electrodeficiente y el fragmento B4-naftolato formando un apilamiento π mixto aceptor:donador, tal como se muestra en la Figura 22. ⁵⁸

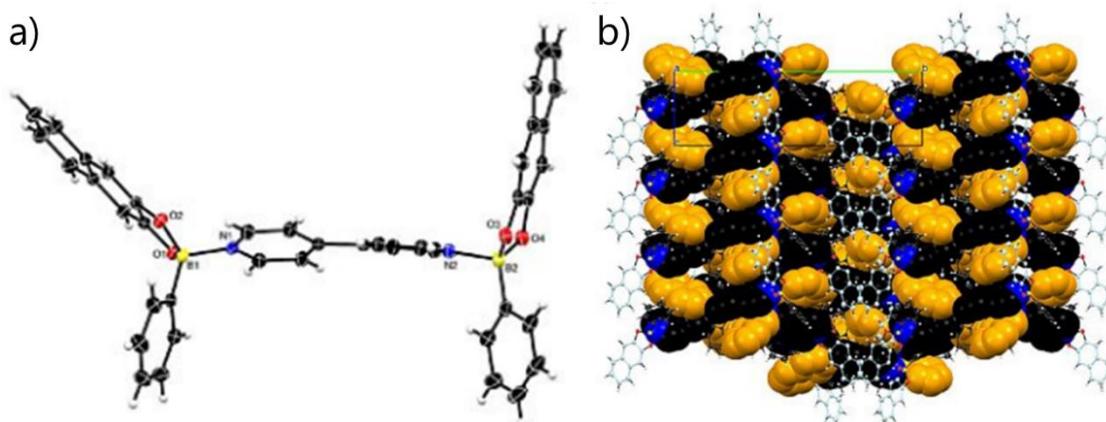


Figura 22. Estructura del aducto (**4**)₂BiPy mostrando configuración *sin*. ⁵⁸

De manera similar el aducto formado por la diamina 1,2-bis(4-piridiletano) (DMBiPy) y el éster **4** como un solvato con dicloroetano muestra una conformación anti, mientras que su conformación está eclipsada en el cocrystal (**4**)₂DMBiPy⊃TTF (Figura 23) con la molécula de tetratiofulvaleno (TTF) rica en electrones π . En el cocrystal, TTF está incluido en forma neutra e interactúa cara a cara con el enlazador DMBiPy formando apilamientos π mixtos infinitos. ⁵⁸

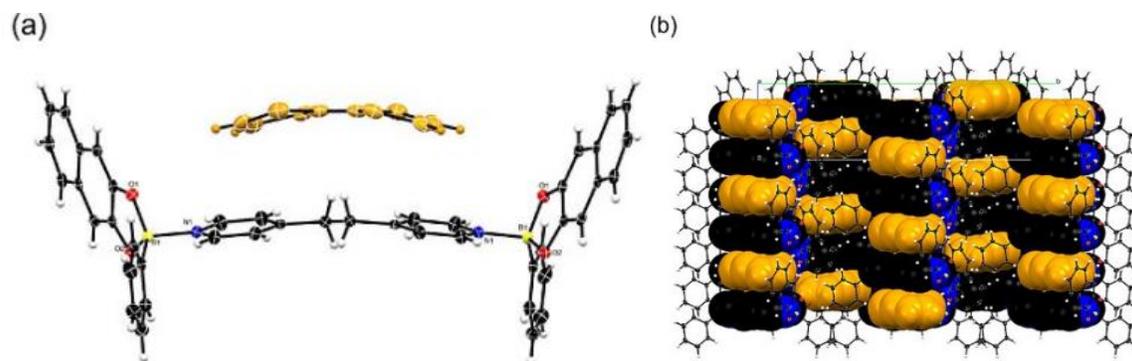


Figura 23. Fragmento del cocrystal $(4)_2\text{DMBiPy} \supset \text{TTF}$. a) complejo huésped-anfitrión entre la pinza doble $(4)_2\text{DMBiPy}$ y TTF. b) Formación del apilamiento π mixto.

La posibilidad de formar complejos huésped-anfitrión con estos aductos conllevó a la exploración del ensamblaje de solvatos y cocrystalos con diferentes huéspedes aromáticos policíclicos. Por ejemplo, se empleó el aducto $(4)_2\text{DPE}$ pinza doble para la separación de tiofeno en una mezcla con benceno.

Este aducto presenta una conformación *anti* y en su empaquetamiento cristalino presenta interacciones entre los grupos piridilo y B-fenilo, contactos π borde a cara entre piridil-H y anillos B-naftolato, además de enlaces de hidrogeno entre C-H del naftolato con O. Al combinar los aductos con dibenzotiofeno (DBT) se produjeron sólidos microcristalinos, después de su análisis se determinó la formación de los cocrystalos, donde DBT se confinó dentro de las cavidades del aducto con desorden y proporcionando dos orientaciones diferentes de los átomos de azufre (Figura 24b), el ensamblaje se completa mediante las interacciones C-H... π con DBT y el anillo de fenilo de los ésteres borónicos formando una red 2D.⁴

Con algunas moléculas más grandes no se pudo lograr la cocrystalización presumiblemente debido a la falta de complementariedad en tamaño molecular y la disminución de los contactos intermoleculares anfitrión-huésped, por lo que modificaciones en los ésteres borónicos puede modificar la selectividad y capacidad de confinamiento de huéspedes.⁴

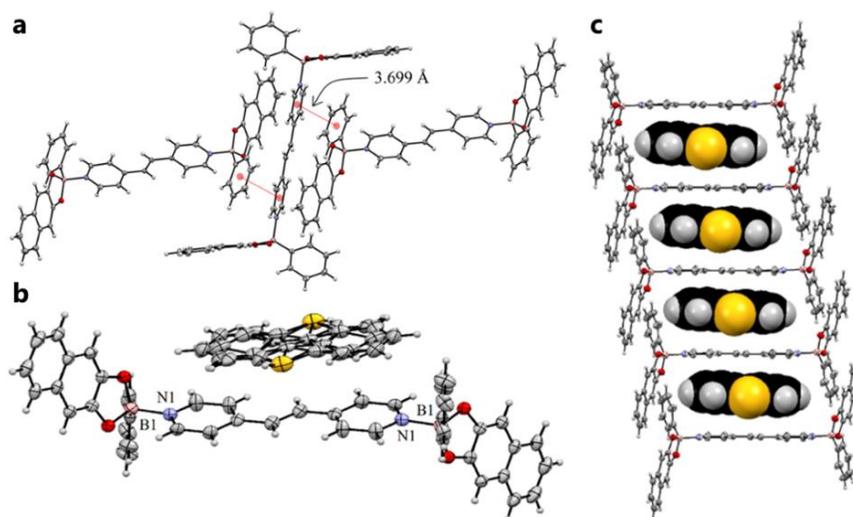


Figura 24. a) Estructura de rayos X del aducto $(4)_2\text{DPE}$ e interacciones presentes. b) estructura del cocrystal $(4)_2\text{DPE}\cdot\text{DBT}$. c) apilamiento π intercalado entre $(4)_2\text{DPE}$ y DBT.

En investigaciones previas se estudió la formación de aductos $\text{B}\leftarrow\text{N}$ entre ésteres arilborónicos con biperidina en una relación 2:1 (Figura 25), los resultados indican la formación de cristales con interacciones del tipo $\text{CH}\cdots\pi$, entre los fragmentos del éster arilborónico de aductos independientes que encapsulan a la diamina espaciadora de otro aducto, también se presentan interacciones aromáticas del tipo $\pi-\pi$ entre los grupos fenilo del éster y los fragmentos piridilo de la diamina (Figura 25a).

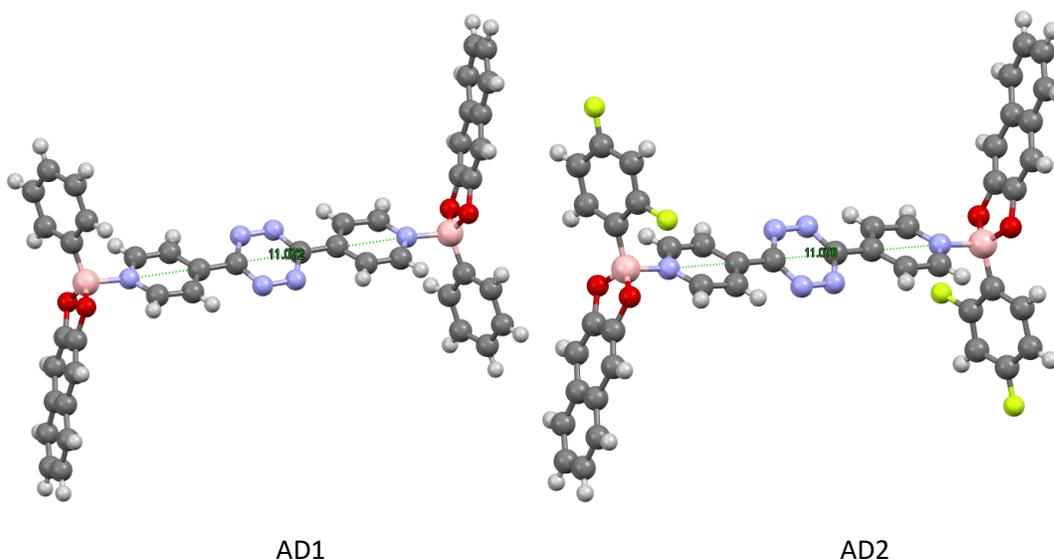


Figura 25. Estructura molecular de los aductos formados a partir de la combinación del éster arilborónico y la diamina BiPyTz. La distancia entre los átomos de boro es 11.072 Å (AD1) y 11.078 Å (AD2).

Debido a la complementariedad entre la región aromática de la diamina espaciadora (electrodeficiente) y la riqueza en densidad electrónica de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, se espera la formación de complejos supramoleculares mediante interacciones del tipo $\pi - \pi$. Sin embargo, a pesar de la distancia N...N de 11.08 Å, el aducto AD1 y AD2 no permite la inclusión de moléculas aromáticas, esto se atribuye a su alta estabilidad debida a la complementariedad entre los fragmentos del éster borónico y la diamina BiPyTz, así como a las interacciones aromáticas presentes.⁵⁹

Con base en los resultados obtenidos por Del Rosario-Ortiz de León, en el grupo de investigación se estudió el efecto de la modificación del fragmento arilo en los ésteres arilborónicos, en la formación de aductos B←N con la diamina BiPyTz, (Figura 26) con el fin de explorar la formación de complejos huésped-anfitrión.

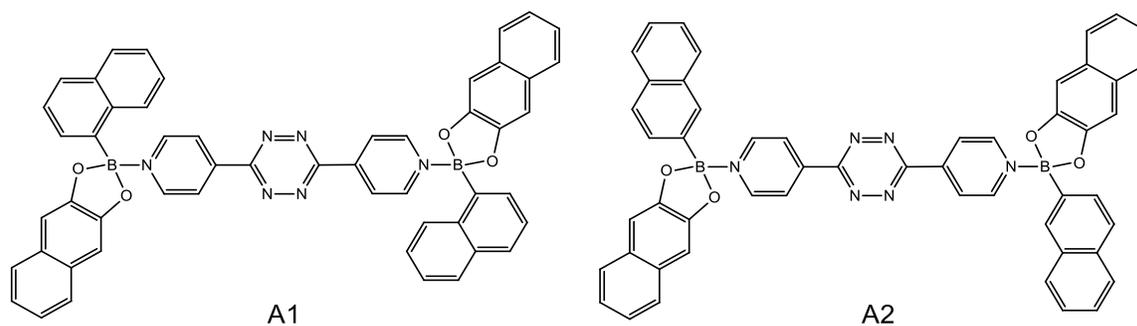


Figura 26. Aductos formados por el éster borónico con modificaciones en el fragmento aril borónico A1=1-naftilo y A2=2-naftilo y BiPyTz.

Esta diamina presenta una longitud N...N (11.08 Å) y es electrodeficiente por el grupo tetrazina, en este caso la modificación del fragmento fenilo por el fragmento 1-naftilo del aducto A1 promovió la formación de cocristales con pireno y perileno, por su parte el aducto A2 con el fragmento 2-naftilo promueve formación de cocristales con pireno y de manera parcial se logró la complejación con perileno.⁶⁰

2.5 Trifenilamina

La trifenilamina (TPA) (Figura 27) es una amina terciaria que posee tres grupos aromáticos y presenta una estructura conjugada rica en electrones, cuenta con enlaces C–N de libre rotación. Debido a la deslocalización del par de electrones solitarios en la estructura molecular TPA presenta una baja basicidad en comparación con aminas alifáticas.

Su geometría molecular similar a una hélice es resultado de la estabilización por resonancia del sistema de electrones π y de la repulsión estérica de los protones con anillos fenilo vecinos, presenta una longitud de enlace promedio C–N de 1.42Å, un ángulo de enlace C–N–C de 120° y un ángulo de torsión de los grupos fenilo de 42° respecto al plano CCCN⁶¹. La torsión de los grupos fenilo reduce el traslape entre el par de electrones solitarios de nitrógeno y los orbitales π del fenilo.

Munshi *et al.*, mediante cálculos mecano-cuánticos DFT, observó que el orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO), está deslocalizado sobre toda la molécula, también hay deslocalización de los electrones del par solitario en el átomo de nitrógeno debido a la conjugación y presenta una alta amplitud en los átomos de carbono de fenilo en las posiciones *orto* y *para*, como se muestra en la Figura 27. También reporta que no hay una contribución de los orbitales moleculares más bajos en energía desocupados (LUMO) del nitrógeno central.⁶²

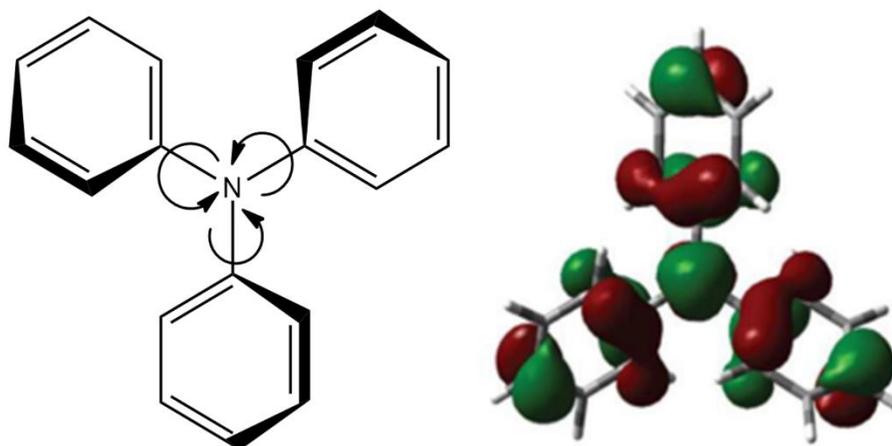


Figura 27. Estructura de trifenilamina y localización del orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO), calculadas a nivel B3LYP/6-31++G(d,p) y BLYP/cc-pVTZ.⁶²

Acorde a Cias *et al.* el potencial de ionización calculado de TPA es 6.608 eV que indica una buena capacidad electrodonadora y a través de cálculos DFT B3LYP/TZVP de TPA con grupos electroattractores y electrodonadores,⁶¹ observaron una disminución del potencial de ionización cuando TPA se sustituye con grupos electrodonadores y tienen niveles HOMO y LUMO más altos que aquellos con grupos electroattractores donde disminuyen los mismos y aumenta el potencial de ionización. Este comportamiento se podría explicar por el aumento de la densidad de electrones en el anillo de fenilo de TPA debido a los grupos electrodonantes y la disminución de ésta por los grupos electroaceptores.

Debido a la estructura no plana de TPA y derivados, que es similar a una hélice con un nitrógeno central y con impedimento estérico, lo que podría evitar la agregación molecular y permitir la formación de estructuras supramoleculares únicas. Por esta razón ha surgido interés en su uso, además de contar con diversas aplicaciones potenciales, desde electroluminiscencia,⁶³ celdas solares orgánicas,⁶⁴ materiales de transporte de carga,⁶⁵ MOF's,⁶⁶ materiales electrocrómicos,⁶⁷ hasta almacenamiento electroquímico de energía y dispositivos de memoria eléctrica⁶⁸ debido a su carácter rico en electrones.

Recientemente Zhang *et al.*, 2020 reportaron un organogelificante fluorescente multiestimulo, el cual es derivado de acilhidrazona sustituida con TPA (Figura 28), puede gelificar ciclohexano y etanol con tratamiento ultrasónico, es una estructura no plana con propiedades fluorescentes como solvatocromismo y mecanofluorocromismo, además de propiedades dependientes de su acidez.⁷⁰

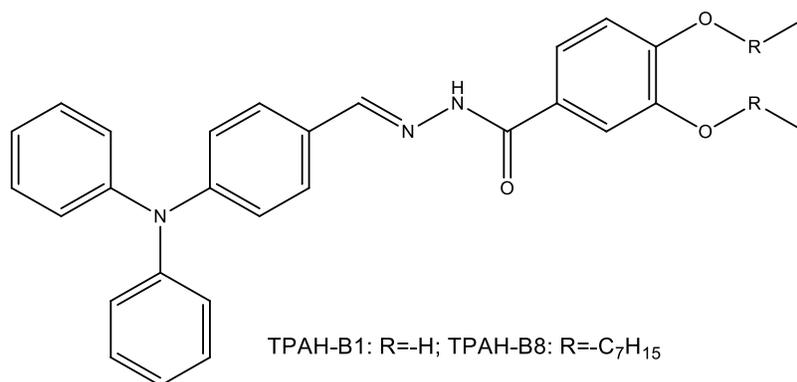


Figura 28. Estructura molecular de TPAH-Bn.

La forma de hélice que presenta TPA la ha vuelto de interés como una molécula optoelectrónica, especialmente en materiales electrocrómicos, tal es el caso de los

polímeros de alto rendimiento como poliimidas aromáticas o poliamidas, polímeros conjugados, resinas epoxi, geles de polisiloxano y complejos metálicos.⁶⁷

Del mismo modo se ha empleado TPA en conjunto con policarboxilato como ligando en la construcción de metal organic frameworks (MOFs), debido a que estos presentan una alta porosidad, excelente rendimiento en almacenamiento y separación de gases, además de propiedades ópticas. En la Figura 29 se muestran algunos ejemplos de ligandos enlazadores tri, tetra y hexacarboxilatos basados en TPA.⁷¹

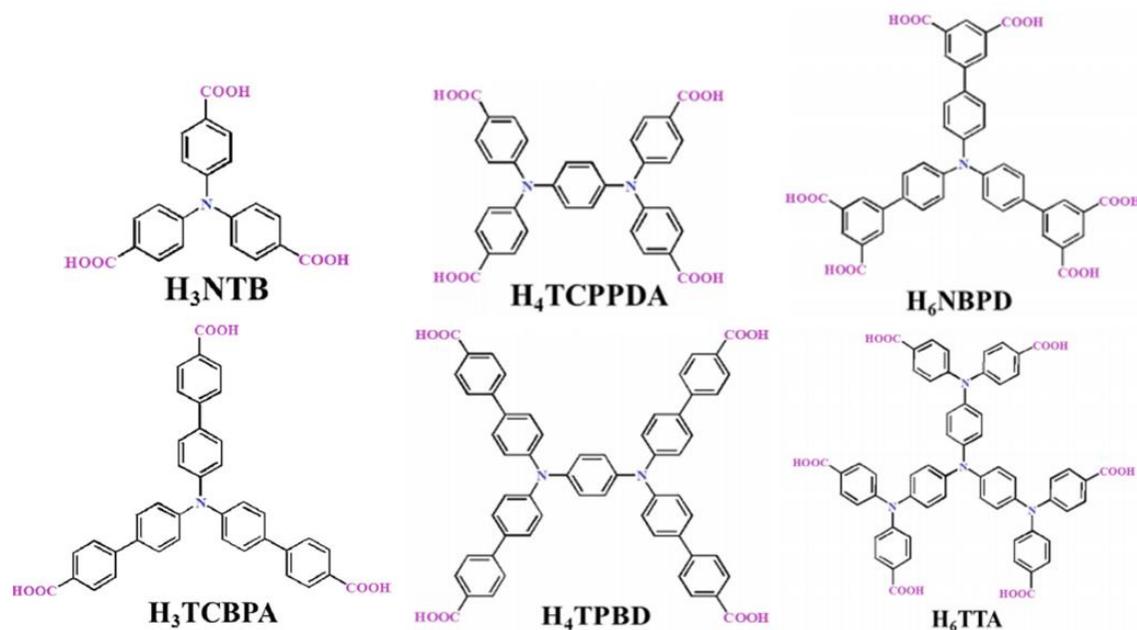


Figura 29. Estructuras moleculares de algunos ligandos tris, tetra y hexacarboxilatos basados en trifenilamina, 4,4',4''-ácido nitrilobenzoico (**H₃NTB**), tris(4'-carboxibifenil)amina (**H₃TCBPA**) N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxifenilo)-1,4-fenilendiamina (**H₄TCPPDA**), tetrakis(1,1'-bifenil-4-ácido carboxílico)-1,4-bencenodiamina (**H₄TPBD**), 4',4'', 4'''-nitrilotribifenilo-3,5-ácido dicarboxílico hexatópico (**H₆NBPD**) y 4,4',4''-tris(n,n-bis(4-carboxifenil)amino)trifenilamina (**H₆TTA**).

Un ejemplo de un MOF multifuncional que emplea un ligando H₃TPA (Figura 30) es Zn₂(TPA)(H₂O)₂·NO₃·EtOH·2DEF (denominado **FIR-28**; EtOH = etanol; DEF = N,N-dietilformamida). Cuyo núcleo de TPA presenta al cromóforo N tricoordinado que adopta una conformación similar a una hélice, con un orbital 2p_π vacante y bajo en energía que favorece la aceptación de electrones, por lo que sus aplicaciones potenciales son en óptica no lineal y fluorescencia. **FIR-28** cuenta con una geometría tetraédrica distorsionada (Figura 30b) y un área superficial de Langmuir de 1029 mg²g⁻¹ con una alta capacidad de separación de C₃H₈/CH₄ y cuyas

propiedades luminiscentes son dependientes del huésped disolvente en los poros para una detección selectiva. ⁶⁶

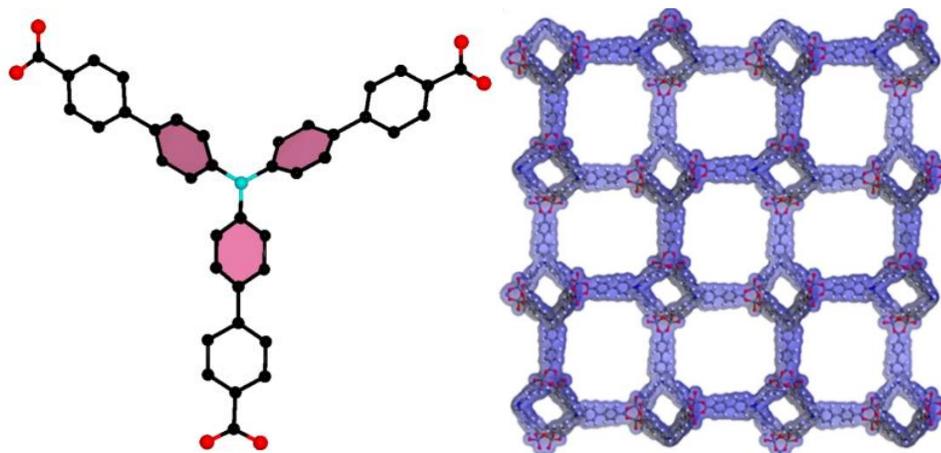


Figura 30. Estructura del ligando H₃TPA y la estructura sola en FIR-28. ⁶⁶

También ha sido reportado por Le *et al.*, un material molecular de transporte de huecos que participa en la separación y transporte de carga, el cual emplea tienotiofeno y TPA (Figura 31), TT-3,6-TPA adopta una conformación ondulada con las moléculas entrelazadas interactuando a través de enlaces de hidrógeno CH... π , mientras que TT-2,5-TPA presenta interacciones π ... π con dos moléculas adyacentes con la misma orientación, esta última presenta también interacciones CH...S y CH... π , por lo cual presentan diferentes empaquetamientos, la conjugación π en el fragmento tienotiofeno en conjunto con el efecto de apilamiento π en el estado cristalino mejoran la capacidad de transporte de huecos. El transporte de huecos se da cuando en el HOMO del material es semejante al HOMO de transporte electrones/capa emisora. Ambos materiales moleculares presentan una alta estabilidad térmica, propiedades hidrofóbicas y una morfología adecuada. ⁷²

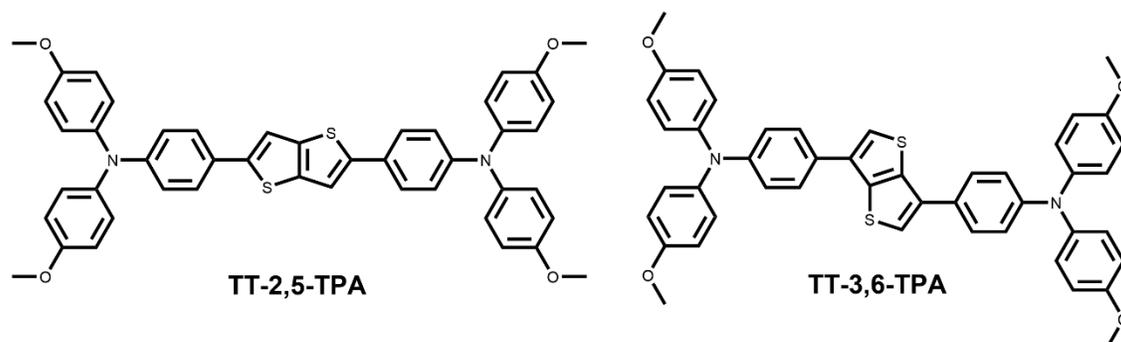


Figura 31. Estructura molecular de los materiales moleculares de transporte de huecos basados en tiofeno.

La sustitución de la trifenilamina conduce a una mejora de la conjugación π y por ende de la propiedad de transporte de carga, en específico TT-2,5-TPA tiene un mejor rendimiento en celdas solares.⁷²

2.5.1 Sistema donador-aceptor

Los donadores de electrones (D) son moléculas conjugadas con niveles de energía HOMO altos, mientras que los aceptores de electrones son moléculas conjugadas con niveles de energía LUMO bajos. Mediante la unión covalente de fragmentos donadores y aceptores se forman moléculas o polímeros conjugados D-A o también denominadas *push-pull*.⁷³

Diversas investigaciones se han realizado en la formación de compuestos empleando a la trifenilamina (TPA) y sus derivados como fragmento donador (Figura 32), por ejemplo, Yuan *et al.*, sintetizaron un compuesto donador-aceptor (Figura 32) con características de emisión inducida por agregación (EIA), alto contraste mecanocrómico y una fuerte emisión en el estado sólido. Este compuesto presenta un cambio en la emisión azul (478 nm) después de la molienda a 556 nm, debido a la planarización de la conformación torcida del compuesto, posiblemente por una interrupción de las interacciones intermoleculares en el estado cristalino ($\text{CH}\cdots\pi$, $\text{CH}\cdots\text{CH}$ y $\text{CH}\cdots\text{N}$) (Figura 32) provocando el cambio en la emisión de color e intensidad, que es reversible con calentamiento o vapores de disolventes.⁷⁴



Figura 32. Estructura molecular de TPATPAN y fotografías fluorescentes de muestras preparadas y molidas.

TPA también ha sido empleada en las estructuras *push-pull* con el fragmento piridilo como electroattractor enlazado covalentemente a TPA sustituida con grupos metoxilo, 9H-carbazol-9-ilo y 5-metoxitiofen-2-ilo (Figura 33), por Tydlitát *et al.*;

reportan que el átomo de nitrógeno permite ajustar las propiedades fotofísicas en los derivados de TPA tras la protonación, complejación y formación de enlaces de hidrógeno, permitiendo el diseño de sensores fluorescentes. Al estudiar las propiedades en este tipo de compuestos *push-pull* observaron desplazamientos al rojo en la absorción y hacia el azul-verde en la emisión de fluorescencia que varía conforme aumenta la electrodonación del sustituyente o se incorpora un enlazador *p* conjugado, siendo metoxi y 5-metoxitiofeno-2-il los que influyen más estas propiedades (Figura 33, 1-3, 6) en comparación a los compuestos incluyendo fragmentos carbazol. ⁵

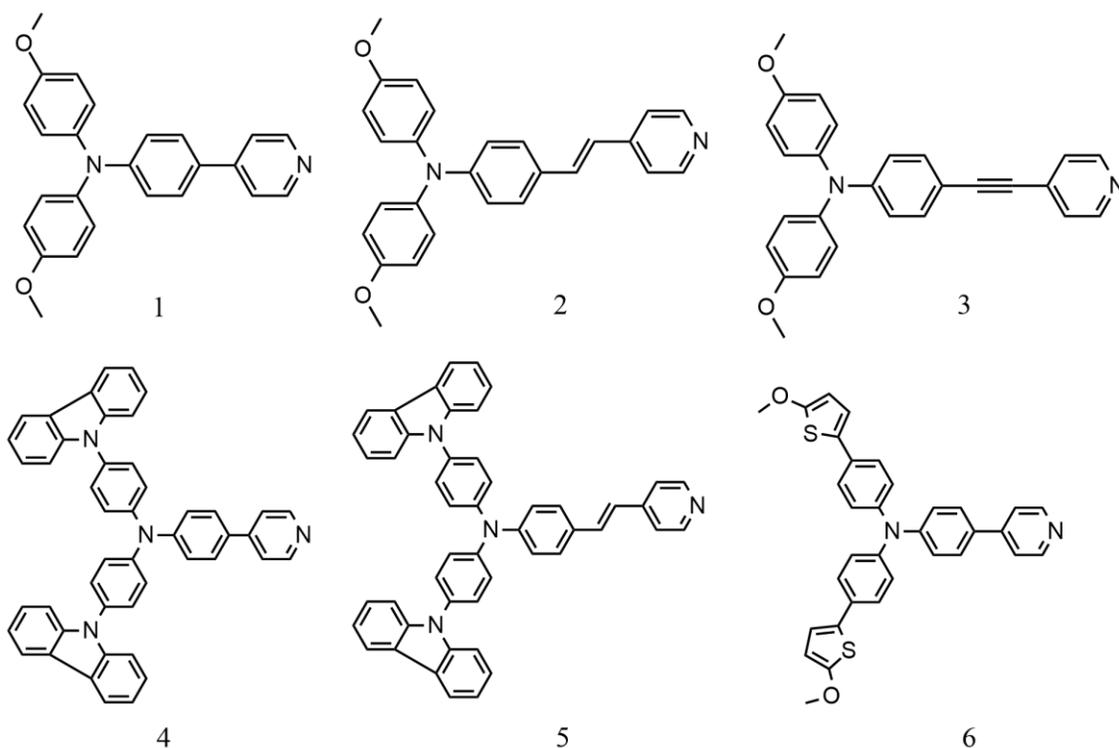


Figura 33. Compuestos *push-pull* que contienen a TPA unida covalentemente a fragmentos de piridilo.

En otro ejemplo, Zysman-Colman *et. al.* reportaron el estudio de las propiedades optoelectrónicas de moléculas emisoras conteniendo triazina (TRZ) y TPA unidos covalentemente como fragmentos electroaceptor y electrodonador, respectivamente (Figura 34). Mediante el análisis de la estructura de rayos X de uno de los derivados (TPA-E-TRZ) se determinó que la unidad TRZ es plana y favorece la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares C-H...N entre los átomos de nitrógeno de TRZ y los átomos de hidrógeno C-H próximos de los fenilos. El

aumento de la conjugación conlleva a un aumento del desplazamiento del espectro de emisión y absorción al rojo, y del mismo modo se observó una banda correspondiente a la transferencia de carga entre la amina donadora TPA y la TRZ aceptora.⁶

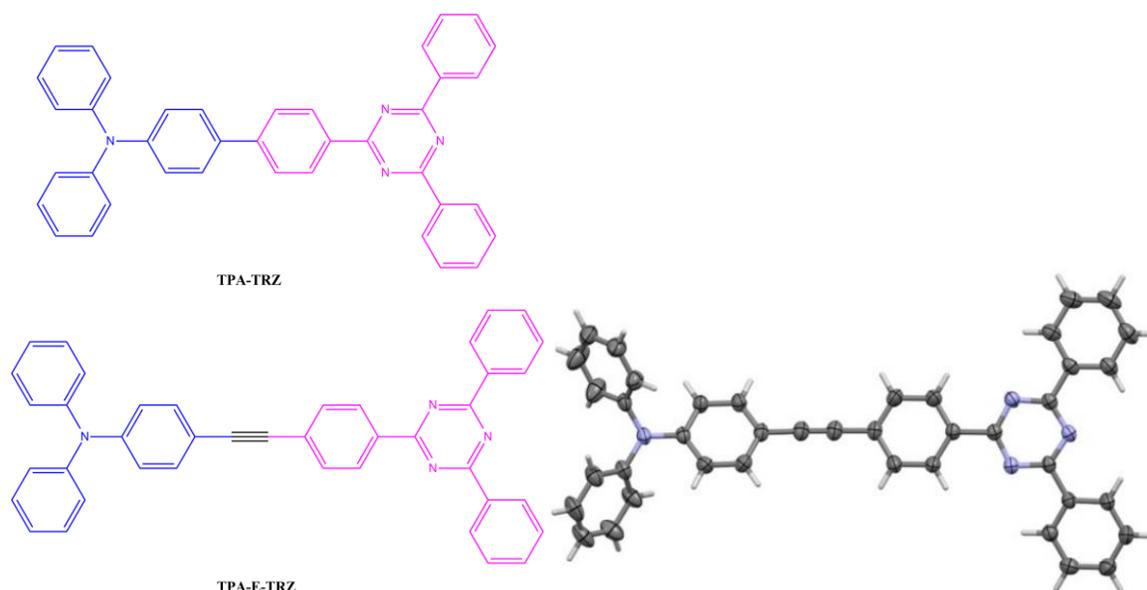


Figura 34. Estructura química de TPA-TRZ y TPA-E-TRZ y la estructura de rayos X de TPA-E-TRZ.

Del mismo modo se ha reportado el uso de un sistema π conjugado trifenilamina-tetrazina como donador molecular para celdas solares, en este sistema se emplea a tetrazina como una molécula electroattractora enlazada covalentemente a trifenilamina, debido a que la oxidación de TPA cambia la fluorescencia de tetrazina. De estos sistemas D-A conjugados (Figura 35) algunos presentan una fuerte absorción en el intervalo visible debido a la transferencia de carga intramolecular, debido a esto es que se puede mejorar la eficiencia del poder de conversión de una celda solar.⁶⁴

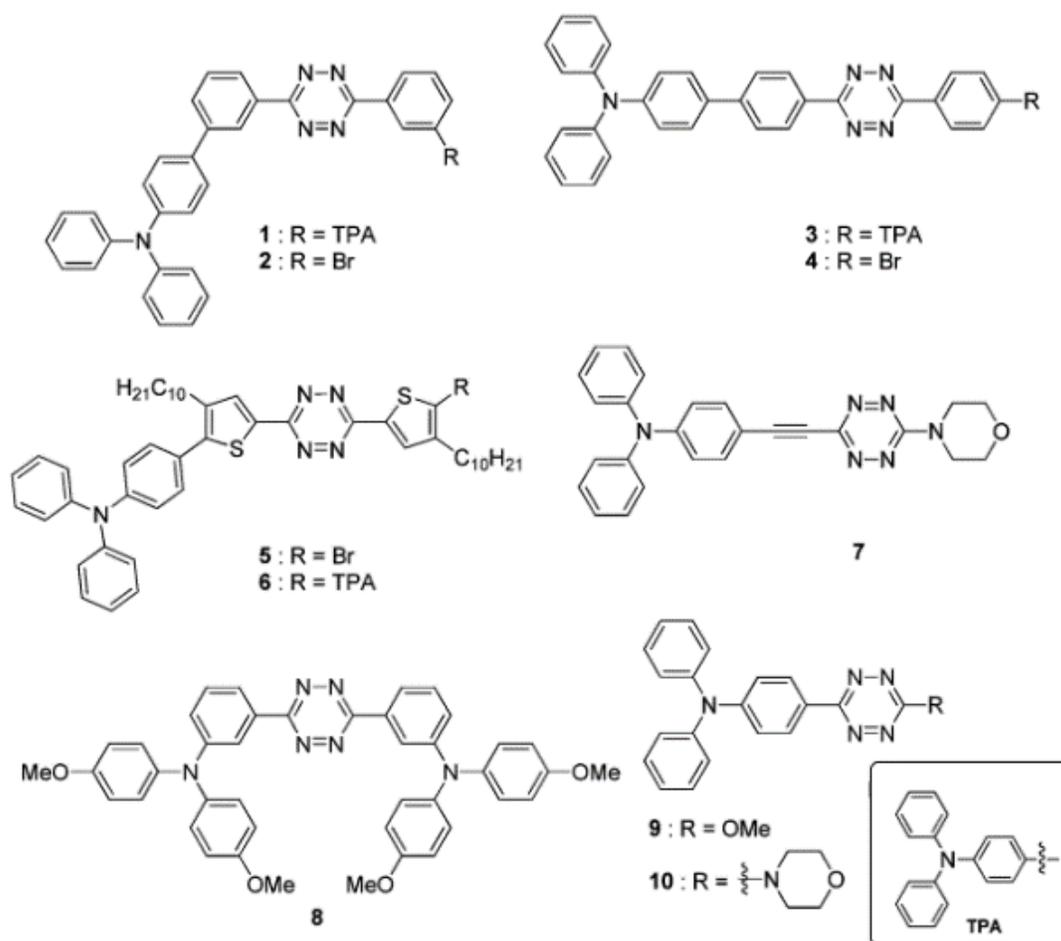


Figura 35. Estructura molecular de los sistemas donador-aceptor formado entre tetrazina y trifenilamina.

Los sistemas donador-aceptor previamente descritos involucran una interacción covalente entre ambas unidades, pero debido a la estructura y características de trifenilamina se espera la formación de este tipo de sistemas unidos mediante interacciones no covalentes.

3. Justificación

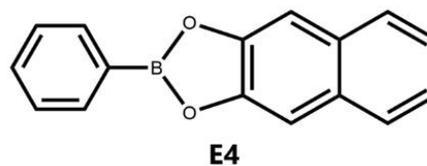
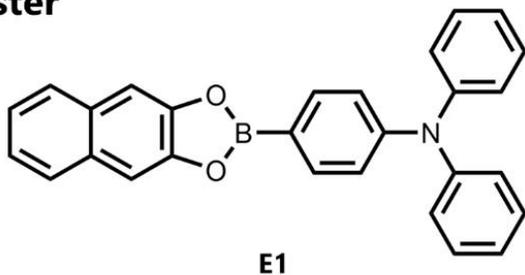
Distintos tipos de estructuras moleculares que emplean la interacción B←N han sido investigadas,^{49,50,52,54} en donde la estabilidad del enlace dativo B←N es parte fundamental en la formación de ensamblajes supramoleculares interesantes.

En los grupos de investigación de Höpfl, MacGillivray y Morales-Rojas se ha estudiado la formación de aductos de Lewis B←N producidos a partir de la asociación de ésteres arilborónicos y diaminas en proporción 2:1, con el objetivo de obtener moléculas con características estructurales y electrónicas que permitan su función como anfitriones moleculares tipo pinza doble en el estado sólido (ver sección 2.4). En estas investigaciones se han usado diversas diaminas como el grupo espaciador que une a los ésteres arilborónicos mediante el enlace B←N (Figura 19b), las cuales adquieren un mayor carácter electrodeficiente e interactúan con moléculas huésped de forma complementaria formando complejos de CT en el estado sólido. Los fragmentos del éster borónico en estas estructuras anfitrión-huésped son relevantes para el reconocimiento molecular de los huéspedes, ya que aportan interacciones CH- π . La mayoría de los ésteres borónicos que se han empleado hasta el momento han sido derivados del ácido fenilborónico. En estudios recientes, la incorporación de los grupos 1-naftilo y 2-naftilo en los ésteres borónicos ha llevado a expandir la diversidad de cocristales con los anfitriones tipo pinza-doble. Debido a las características estructurales y electrónicas que presenta el fragmento de TPA, se esperaría que aporte nuevas interacciones intermoleculares en la formación de pinzas moleculares con la capacidad de interactuar de forma novedosa con moléculas huésped.

En este trabajo se plantea el estudio un nuevo éster borónico conteniendo a TPA como sustituyente (**E1**, Figura 36) para la generación de anfitriones tipo pinza doble. Las características electrónicas de TPA pueden favorecer la interacción con fragmentos electrodeficientes de los huéspedes, y al no ser un fragmento plano el empaquetamiento que adoptará en la formación de aductos y cocristales es impredecible. El estudio de los anfitriones tipo pinza doble empleando TPA presenta la oportunidad de modular las propiedades físicas de los cocristales, por ejemplo, propiedades ópticas como la fluorescencia y propiedades optoelectrónicas.

En la Figura 36 se muestran las estructuras moleculares de los posibles aductos B \leftarrow N entre el éster **E1** y las diaminas BiPy, DPE y BiPyTz, respectivamente, calculadas por DFT empleando el funcional B3LYP y la base 6-31G* en Spartan'18. Asimismo, en la Tabla 4 se comparan las distancias B \cdots B en los aductos calculados con el éster **E1** en fase gas y las estructuras obtenidas por difracción de RX de los aductos análogos con el éster **4** reportadas previamente. El uso de las diaminas BiPy, DPE y BiPyTz nos permitirá explorar a distintos huéspedes complementarios en tamaño con el espacio disponible en el sitio de reconocimiento del anfitrión, como hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Éster



Diaminas

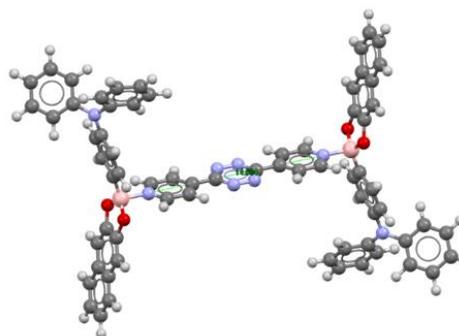
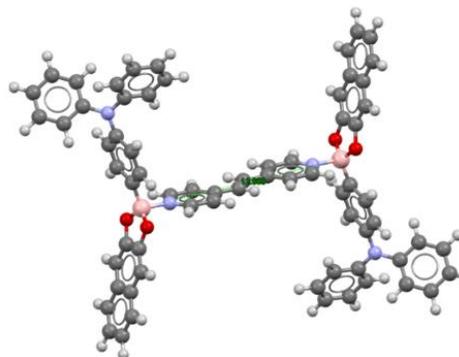
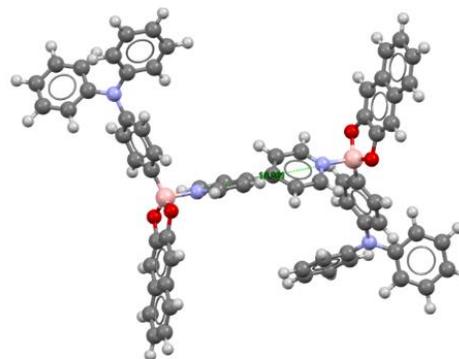
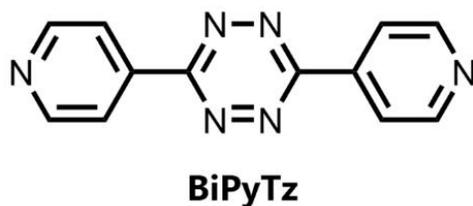
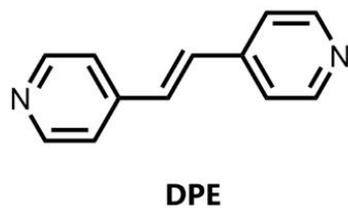
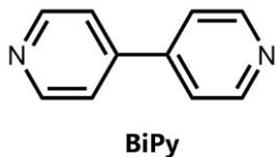


Figura 36. Éster borónico **E1** y diaminas bis-piridilo BiPy, DPE y BiPyTz. Ejemplos de los posibles aductos B←N entre el éster **E1** y las diaminas BiPy, DPE y BiPyTz, respectivamente, calculados a un nivel DFT (B3LYP 6-31G*) en Spartan 18.

Tabla 4. Comparación de la distancia B...B entre aductos previamente estudiados y los aductos propuestos en este proyecto.

Aducto	(E1) ₂ BiPy	(E1) ₂ DPE	(E1) ₂ BiPyTz	(4) ₂ BiPy	(4) ₂ DPE	(4) ₂ BiPyTz
B...B (Å)	10.561	12.868	14.584	10.275	12.638	14.421

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Obtener anfitriones moleculares B←N tipo pinza doble derivados de la combinación de un éster borónico conteniendo trifetilamina como fragmento electrodonador y diaminas *bis*-piridilo como fragmentos electroaceptores, para explorar la formación de solvatos y cocrisales orgánicos con propiedades espectroscópicas de absorción/emisión novedosas.

4.2 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar el éster **E1** derivado de la combinación del ácido 4-(difetilamino)fenilborónico con el 2,3-dihidroxinaftaleno.
- Obtener y caracterizar los aductos B←N a partir de la combinación del éster **1** y una diamina como la 4,4'-Bipiridina (BiPy, **D1**), 1,2-bis(4-piridiletieno) (DPE, **D2**) y 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz, **D3**), respectivamente.
- Caracterizar los aductos B←N mediante técnicas en estado sólido como las espectroscopias UV-vis, IR, RMN y la luminiscencia en estado estacionario.
- Si es posible, elucidar la estructura molecular de los aductos B←N mediante difracción de Rayos X en monocristales, y analizar las interacciones que se producen en el empacamiento cristalino.
- Explorar la formación de solvatos y cocrisales con huéspedes heteroaromáticos e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) ligeros.

5. Metodología

5.1 Reactivos e instrumentación

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos de Sigma-Aldrich® y no requieren purificación previa.

La obtención de espectros IR se realizó con el espectrofotómetro FT-IR Nicolet 6700 Thermo Scientific, empleando la técnica de ATR. Los análisis UV-vis se realizaron en los espectrofotómetros Varian Cary 50 para líquidos y Cary 100 para sólidos. Los experimentos de fluorescencia se realizaron en el espectrofotómetro PerkinElmer LS 55 y los experimentos homonucleares de RMN ¹H y ¹³C en solución (CDCl₃ y DMSO-d₆) se realizaron en los espectrómetros Bruker AVANCE III HD 500MHz. Los espectros de masas (FAB⁺) fueron obtenidos de un espectrómetro marca JEOL MStation 700 con intervalo espectral de 1 a 5000 m/z. Los análisis de difracción de rayos X de polvos se realizaron en un difractómetro Bruker D2 Phaser con detector LynxEye ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}=1.54184 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente en un intervalo 2 θ de 5-45°. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un instrumento TGA Q50 TA. Aproximadamente 2.8 mg de cada sólido fueron empleados y analizados en un intervalo de temperatura de 30 a 450°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y usando una corriente de 100 mL/min de nitrógeno como purga de gas inerte.

5.2 Síntesis del éster borónico **E1**

La síntesis se realizó acorde a procedimientos previamente reportados.^{1,59,60} Una mezcla de ácido 4-difenilaminofenilborónico (**A4DFB**) (580 mg, 2.0 mmol) y 2,3-dihidroxi-naftaleno (**2,3-DHN**) (325 mg, 2.0 mmol) en acetonitrilo (20 mL) fue agitada a reflujo durante 60 minutos. Posteriormente la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el precipitado se aisló mediante filtración al vacío. El producto se obtuvo con un rendimiento del 56%. La caracterización se realizó mediante DRXP, RMN ¹H y ¹³C, UV-vis, IR, espectrometría de masas, luminiscencia en estado estacionario y se observaron las siguientes señales. **E1** RMN-¹H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.51 (dt, $J=8.7, 2.0$ Hz, 2H), 7.41 (dd, $J=6.3, 3.3$ Hz, 2H), 7.17 (2H, s), 6.99 (dd, $J=6.3, 3.3$ Hz, 2H), 6.88 (tdd, $J=7.4, 2.0, 3.2$ Hz, 4H), 6.72-6.75 (m, 4H), 6.67-6.69 (m, 2H), 6.66 (m, 2H). RMN-¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 152.0, 148.54, 147.0,

136.54, 130.6, 129.6, 127.7, 125.9, 124.8, 124.3, 120.9, 108.4. RMN-¹¹B (500 MHz) 39.63. IR (ATR, cm⁻¹): 3036, 1581, 1457, 1376, 1350, 1270, 1069. FAB⁺ calcd. para *m/z* = 414.1656 [M+H]⁺, encontrada *m/z*=413.16. 2Theta/°: 9.2 (21.4), 13.7 (100.0), 18.4 (91.0), 23.0 (33.8). p.f.=191-193°C.

5.3 Síntesis de la diamina BiPyTz (D1)

La síntesis de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina se realizó acorde a procedimientos reportados en la literatura ⁷⁵. Se colocan a refluxo 26.4 mmoles de 4-cianopiridina con 13 mL de hidrazina monohidratada, 2.5 mL de HCl y 3 mL de H₂O desionizada durante 4 horas. Se obtiene un sólido naranja que se deja enfriar y se recolecta por filtración al vacío. Después se adicionan 100 mL de ácido acético glacial seguido de adición gota a gota de 18 mL HNO₃ al 30%. Se obtiene un sólido café por filtración al vacío y se recristaliza con piridina resultando en un sólido rosa. RMN-¹H (400 MHz, CD₃CH): δ (ppm) 8.97 (dd, *J* = 4.5, 1.7 Hz, 4H), 8.52 (dd, *J* = 4.5, 1.7 Hz, 4H). IR (ATR cm⁻¹): 3034, 1588, 1558, 1410, 1236, 1054. 2Theta/° 9.38 (100.0), 16.91 (7.6), 18.79 (9.45), 20.59 (3.6), 25.07 (13.92), 27.43 (3.47). 28.28 (5.63), 30.0 (3.4).

5.4 Síntesis de aductos

La síntesis se realizará acorde a dos metodologías previamente reportadas en la literatura.⁴

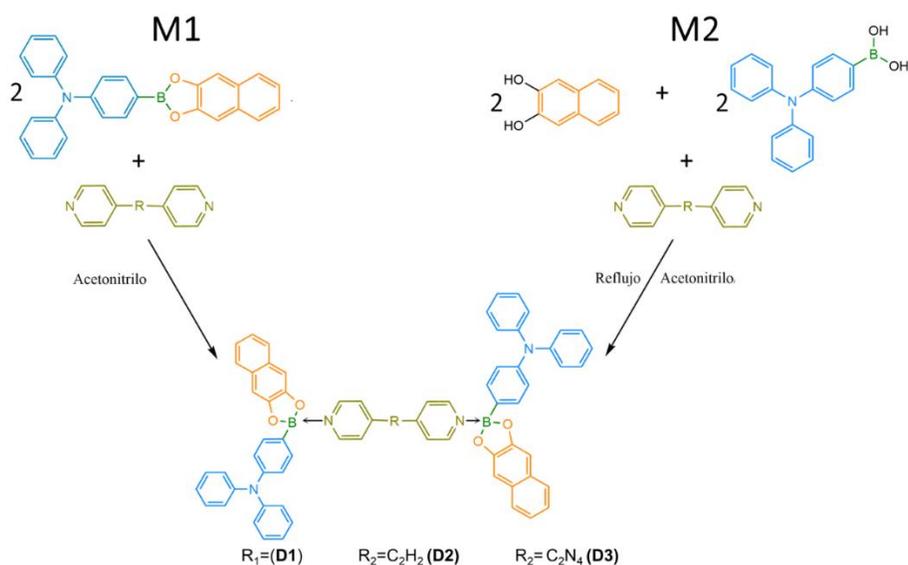


Figura 37. Metodologías empleadas para la síntesis de los aductos.

Síntesis de E1D1

Metodología 1 (**M1**): Se añade 1 mL de acetonitrilo a 8 mg (0.05 mmol) de 4,4'-Bipiridina (BiPy, **D1**) y se agita a temperatura ambiente. Después se agregan 40 mg (0.10 mmol) del éster borónico **1** (**E1**) a la solución y se agita por 20 minutos a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se aisló mediante filtración al vacío (72.1 mg, 75%). **E1D1/M1** DRXP, 2 Tetha/° 9.20 (15.0), 11.42 (17.6), 13.8 (55.3), 15.3 (96.0), 16.85 (100.0), 17.92 (40.1), 18.36 (56.3), 18.79 (24.2), 19.13 (20.1), 19.98 (24.7), 20.44 (80.4), 22.16 (52.6), 22.97 (30.1), 24.14 (17.3), 24.85 (31.9), 26.67 (13.0), 28.0 (20.5).

Metodología 2 (**M2**): Se adicionan 2 mL de acetonitrilo a 32 mg (0.2 mmol) de 2,3-dihidroxinaftaleno (**2,3-DHN**), 58 mg (0.2 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico (**A4DFB**) y 16 mg (0.1 mmol) de 4,4'-Bipiridina (BiPy, **D1**). La mezcla resultante fue agitada a reflujo durante 30 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto fue aislado mediante filtración al vacío (57 mg, 54%). **E1D1/M2** RMN-¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 8.72 (dd, *J*=4.5, 1.7 Hz, 4H), 7.82 (dd, *J*=4.5, 1.7 Hz, 4H), 7.68 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 7.55 (dd, *J*=6.3, 3.3 Hz, 4H), 7.33-7.28 (m, 8H), 7.17 (dd, *J*=6.3, 3.3 Hz, 4H), 7.88 (4H,s), 7.06 (tt, *J*=7.4, 1.0 Hz, 4H), 7.02 (dd, *J*=8.5, 1.0 Hz, 8H), 6.89 (d, *J*=8.5 Hz, 4H). DRXP, 2 Tetha/° 11.4 (12.0), 15.32 (100.0), 16.85 (98.4), 17.9 (51.4), 18.79 (32.1), 19.13 (16.96), 19.96 (22.8), 20.43 (87.8), 22.18 (48.8), 22.89 (13.5), 23.51 (15.0), 24.12 (20.8), 24.87 (37.5), 26.71 (16.0). IR (ATR cm⁻¹) 1586, 1480, 1318, 1250, 1222, 1161, 1082, 991.

Síntesis del aducto E1D2

Metodología 1 (**M1**): Se añade 1 mL de acetonitrilo a 9 mg (0.05 mmol) de 1,2-Di(4-piridil)etileno (DPE, **D2**) y se agita a temperatura ambiente. Después se agregan 40 mg (0.10 mmol) del éster borónico **1** (**E1**) a la solución y se agita por 20 minutos a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se aisló mediante filtración al vacío (41 mg, 82%). **E1D2/M1** DRXP, 2 Tetha/° 9.16 (19.3), 11.18 (31.9), 11.38 (31.60), 13.76 (79.3), 15.7 (35.0), 16.65 (100.0), 17.58 (45.7), 18.35 (80.8), 19.19 (44.3), 20.1 (53.2), 23.01 (45.1).

Metodología 2 (**M2**): Se adicionan 2 mL de acetonitrilo a 32 mg (0.2 mmol) de 2,3-dihroxinaftaleno (**2,3-DHN**), 58 mg (0.2 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico

(**A4DFB**) y 18 mg (0.1 mmol) de 1,2-Di(4-piridil)etileno (DPE, **D2**). La mezcla resultante fue agitada a reflujo durante 30 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto fue aislado mediante filtración al vacío (65 mg, 60%). **E1D2/M2** RMN-¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 8.59 (dd, *J*=4.5, 1.6 Hz, 4H), 7.65 (dt, *J*=8.6, 2.0 Hz, 4H), 7.62 (dd, *J*=4.5, 1.6 Hz, 4H), 7.52-7.54 (m, 6H), 7.29 (tt, *J*=7.4, 2.0 Hz, 8H), 7.15 (dd, *J*=6.2, 3.2 Hz, 4H), 7.07 (s, 4H), 7.04 (tt, *J*=7.4, 1.1 Hz, 4H), 6.98-7.02 (m, 8H), 6.86 (dt, *J*=8.6, 2.0 Hz, 4H). DRXP, 2 Tetha/° 9.64 (85.71), 9.70 (85.14), 16.44 (89.71), 16.85 (57.71), 17.70 (60.85), 17.80 (61.42), 18.87 (100.0), 19.96 (46.0), 20.89 (63.14), 21.19 (62.57), 21.77 (50.57), 22.93 (47.14), 23.65 (66.28), 26.20 (32.57), 27.57 (45.71), 30.62 (21.71). IR (ATR cm⁻¹) 1586, 1486 1311, 1252, 1219, 1161, 1049, 989.

Síntesis del aducto **E1D3**

Metodología 1 (**M1**): Se añaden 2 mL de acetonitrilo a 24 mg (0.05 mmol) de 6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz, **D3**) y se agita con un poco de calentamiento hasta disolver por completo. Posteriormente se agregan 80 mg (0.1 mmol) del éster borónico **1** (**E1**) a la solución y se continúa agitando con calentamiento durante 120 minutos. La mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y el producto se obtiene por filtración al vacío (55 mg, 53%). **E1D3/M1** DRXP, 2 Tetha/° 9.20 (22.21), 9.40 (18.1), 13.76 (99.22), 18.37 (100.0), 23.0 (38.0).

Metodología 2 (**M2**): Se adicionan 2 mL de acetonitrilo a 32 mg (0.2 mmol) de 2,3-dihroxinaftaleno (**2,3-DHN**), 58 mg (0.2 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico (**A4DFB**) y 24 mg (0.1 mmol) de 6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz, **D3**). La mezcla resultante fue agitada a reflujo durante 60 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto fue aislado mediante filtración al vacío (76 mg, 67%). **E1D3/M2** RMN-¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 8.97 (dd, *J*=4.5, 1.7 Hz, 4H), 8.46 (dd, *J*=4.5, 1.7 Hz, 4H), 7.68 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 7.55 (dd, *J*=6.3, 3.3 Hz, 4H), 7.33-7.28 (m, 8H), 7.17 (dd, *J*=6.3, 3.3 Hz, 4H), 7.09 (4H,s), 7.06 (tt, *J*=7.4,1.0 Hz, 4H), 7.02 (dd, *J*=8.5, 1.0 Hz, 8H), 6.89 (d, *J*=8.5 Hz, 4H). DRXP, 2 Tetha/° 7.83 (100.0), 8.64 (12.64), 13.58 (9.7), 13.93 (14.5), 15.08 (36.56), 16.55 (18.52), 17.4 (10.53), 18.37 (17.75), 18.83 (56.51). IR (ATR cm⁻¹) 1586, 1483, 1385,1250, 1227, 1161, 994.

5.5 Ensayos para la obtención de solvatos y cocrisales

Los ensayos para la obtención de solvatos y cocrisales se realizaron acorde a metodologías semejantes a las empleadas para la síntesis de aductos, variando la molécula huésped empleada.

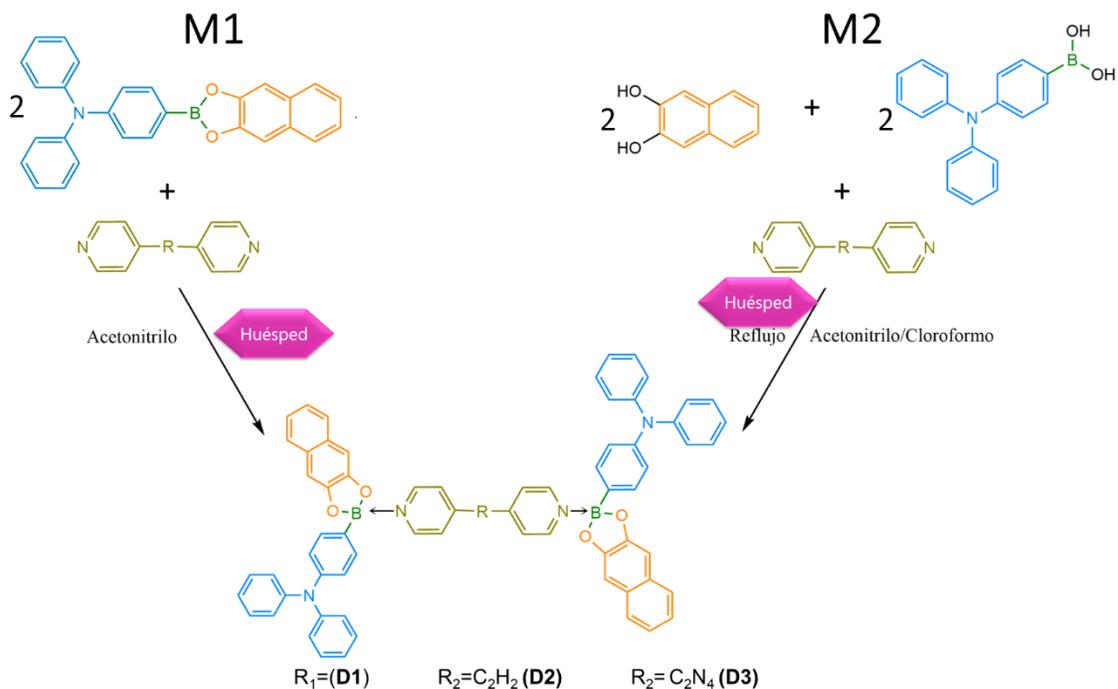


Figura 38. Metodologías empleadas en los ensayos para la obtención de solvatos y cocrisales, con moléculas aromáticas como tolueno, naftaleno y antraceno.

Tolueno

Síntesis de E1D1/M1/Tolueno

En un vial se disuelven 41 mg (0.1 mmol) del éster borónico **1** (**E1**) en 1 mL de tolueno y posteriormente se agregan 8 mg (0.05 mmol) de 4,4'-Bipiridina (BiPy, **D1**). La mezcla resultante se agita a reflujo durante 60 minutos. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (32 mg, 67%). RMN-¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 8.71 (dd, *J*=4.4, 1.7 Hz, 4H), 7.81 (dd, *J*=4.4, 1.7 Hz, 4H), 7.66 (dt, *J*=6.7, 1.9 Hz, 4H), 7.53 (dd, *J*=6.2, 3.3 Hz, 4H), 7.27-7.31 (m, 8H), 7.15 (dd, *J*=6.3, 3.3 Hz, 4H), 7.07 (s, 4H), 7.04 (tt, *J*=7.4, 1.2 Hz, 4H), 6.99-7.01 (m, 8H), 6.87 (dt, *J*=8.5, 2.0 Hz, 4H). DRXP, 2 Theta/° 11.26 (7.8), 15.31 (6.2), 16.87 (100.0), 17.84 (7.3), 20.41 (14.4), 24.87 (15.0).

Síntesis de E1D1/M2/Tolueno

En un vial se adicionan 8 mg (0.05 mmoles) de 4,4'-Bipiridina (BiPy, **D1**), 16 mg (0.1 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno, 29 mg (0.1 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico y se agrega 1 mL de tolueno. La mezcla resultante se agita a reflujo durante 60 minutos. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (25 mg, 47%). DRXP, 2 Tetha/° 11.24 (8.45), 15.28 (7.46), 16.87 (100.0), 17.82 (7.26), 20.41 (17.11), 24.87 (15.26).

Síntesis de E1D2/M1/Tolueno

En un vial se disuelven 41 mg (0.1 mmol) del éster borónico **1 (E1)** en 1 mL de tolueno y posteriormente se agregan 9 mg (0.05 mmol) de 1,2-Di(4-piridil)etileno (DPE, **D2**). La mezcla resultante se agita a reflujo durante 60 minutos. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (34 mg, 68%). DRXP, 2 Tetha/° 8.69 (6.27), 10.08 (15.13), 11.54 (6.83), 15.11 (100.0), 17.24 (7.27), 17.72 (6.19), 18.43 (8.30), 20.14 (18.07), 20.83 (11.52), 21.23 (9.8), 25.27 (7.30), 27.94 (17.32).

Síntesis de E1D2/M2/Tolueno

En un vial se adicionan 9 mg (0.05 mmol) de 1,2-Di(4-piridil)etileno (DPE, **D2**), 16 mg (0.1 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno, 29 mg (0.1 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico y se agrega 1 mL de tolueno. La mezcla resultante se agita a reflujo durante 60 minutos. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (24 mg, 22%). RMN-¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 8.55 (dd, *J*=4.5, 1.6 Hz, 4H), 7.56-7.62 (m, 8H), 7.50 (s, 2H), 7.48 (dd, *J*=6.2, 3.2 Hz, 4H), 7.21-7.26 (m, 8H), 7.10 (d, *J*=6.2, 3.2 Hz, 4H), 7.02 (s, 4H), 6.97-7.01 (m, 4H), 6.93-6.96 (m, 8H), 6.90 (dd, *J*=8.6, 1.1 Hz, 2H), 6.81 (d, *J*=8.41 Hz, 4H). DRXP, 2 Tetha/° 8.64 (3.33), 10.03 (13.63), 10.35 (5.28), 11.40 (4.99), 15.04 (100.0), 17.13 (2.99), 18.35 (3.80), 20.06 (9.20), 20.77 (4.55), 25.15 (4.75).

Síntesis de E1D3/M1/Tolueno

En un vial se adicionan 41 mg (0.1 mmol) del éster borónico **1 (E1)** en 1 mL de tolueno y posteriormente se agregan 12 mg (0.05 mmol) de 6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz, **D3**). La mezcla resultante se agita a reflujo durante 60 minutos. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (12 mg, 22%). DRXP, 2 Tetha/° 9.36 (100.0), 13.02 (12.08),

13.62 (10.88), 14.37 (14.86), 14.91 (17.35), 15.66 (17.50), 16.0 (14.57), 16.91 (17.16), 18.23 (11.98), 18.77 (18.36), 20.59 (27.56), 25.05 (69.22), 26.64 (21.81), 27.06 (19.17), 27.37 (26.56), 28.28 (13.85), 29.96 (14.2).

Síntesis de E1D3/M2/Tolueno

En un vial se adicionan 12 mg (0.05 mmol) de 6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz, **D3**), 16 mg (0.1 mmol) de 2,3-dihidroxinaftaleno, 29 mg (0.1 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico y se agrega 1 mL de tolueno. La mezcla resultante se agita a reflujo durante 60 minutos. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (31 mg, 27%). RMN-¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 8.90 (dd, *J*=4.5, 1.7 Hz, 4H), 8.39 (dd, *J*=4.5, 1.7 Hz, 4H), 7.60 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.48 (dd, *J*=6.3, 3.3 Hz, 4H), 7.21-7.28 (m, 4H), 7.10 (dd, *J*=6.3, 3.3 Hz, 4H), 7.02 (4H,s), 6.97-7.01 (m, 2H), 6.93-6.97 (m, 4H), 6.82 (d, *J*=8.5 Hz, 2H). DRXP, 2 Tetha/° 7.83 (22.49), 8.53 (22.68), 10.13 (24.72), 11.15 (30.5), 11.80 (55.02), 13.60 (36.06), 14.25 (34.76), 15.16 (38.85), 15.48 (56.51), 16.33 (79.18), 17.01 (48.51), 17.37 (45.17), 18.20 (84.01), 20.28 (100.0), 21.11 (51.86), 22.56 (42.75).

Naftaleno

Síntesis de E1D1/M1/Acetonitrilo/Naftaleno

En un vial se disuelven 8 mg (0.05mmol) de 4,4'-Bipiridina (BiPy, **D1**) y 6 mg (0.05 mmoles) de naftaleno en 3.5 mL de acetonitrilo y posteriormente se adicionan 41 mg (0.1 mmol) del éster borónico **1 (E1)**. La mezcla resultante se agita a reflujo durante 70 minutos. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (36 mg, 72%). DRXP, 2 Tetha/° 11.20 (8.1), 15.28 (53.0), 16.85 (100.0), 17.90 (22.3), 18.81 (13.1), 19.07 (9.7), 19.62 (7.9), 19.94 (12.7), 20.39 (52.4), 22.14 (29.2), 24.10 (10.7), 24.85 (27.2), 26.73 (6.7).

Síntesis de E1D1/M2/Acetonitrilo/Naftaleno

En un vial se adicionan 8 mg (0.05 mmoles) de 4,4'-Bipiridina (BiPy, **D1**), 16 mg (0.1 mmol) de 2,3-dihidroxinaftaleno, 29 mg (0.1 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico y 6 mg (0.05 mmol) de naftaleno y se agrega 1 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos. Posteriormente el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (38 mg, 64%). DRXP, 2 Tetha/° 11.24 (9.6), 15.3 (70.3), 16.87 (100.0), 17.93 (33.1), 18.83

(21.0), 19.11 (12.2), 19.7 (10.4), 19.94 (14.3), 20.44 (66.6), 22.20 (33.7), 24.12 (13.6), 24.87 (32.6), 26.71 (10.9).

Síntesis de E1D2/M1/Cloroformo/Naftaleno

En un vial se disuelven 9 mg (0.05mmol) de 1,2-Di(4-piridil)etileno (DPE, **D2**) y 6 mg (0.05 mmoles) de naftaleno en 1 mL de cloroformo y posteriormente se adicionan 41 mg (0.1 mmol) del éster borónico **1 (E1)**. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos. Posteriormente el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (39 mg, 68%). DRXP, 2 Tetha/° 8.55 (16.97), 8.89 (19.1), 14.83 (100.0), 18.08 (23.5), 19.80 (30.97), 20.65 (24.04), 24.83 (29.7), 27.96 (40.3).

Síntesis de E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno

En un vial se adicionan 9 mg (0.05mmol) de 1,2-Di(4-piridil)etileno (DPE, **D2**), 16 mg (0.1 mmol) de 2,3-dihidroxinaftaleno, 29 mg (0.1 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico y 6 mg (0.05 mmol) de naftaleno y se agrega 1 mL de cloroformo. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos. Posteriormente el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (16 mg, 26%). RMN-¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 8.62 (dd, *J*=4.4, 1.7 Hz, 4H), 7.67 (dd, *J*=4.4, 1.7 Hz, 4H), 7.53 (dd, *J*=6.3, 3.3 Hz, 4H), 7.34-7.26 (m, 8H), 7.15 (dd, *J*=6.3, 3.3 Hz, 4H), 7.09 (4H,s), 7.02 (t *J*=7.4 Hz, 4H), 7.0-6.96 (m, 8H). DRXP, 2 Tetha/° 9.55 (28.94), 10.86 (30.39), 14.59 (28.46), 16.25 (82.80), 16.87 (22.35), 17.46 (41.96), 19.86 (41.64), 20.37 (39.39), 21.21 (34.57), 22.67 (39.22), 25.76 (25.76), 26.76 (25.40), 28.08 (100.0).

Síntesis de E1D3/M1/Cloroformo/Naftaleno

En un vial se disuelven 13 mg (0.1 mmoles) de naftaleno y 82 mg (0.2 mmol) del éster borónico **1 (E1)**, en 1 mL de cloroformo y posteriormente se adicionan 24 mg (0.1 mmol) de 6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz, **D3**). La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos. Posteriormente el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (77 mg, 64%). DRXP, 2 Tetha/° 7.90 (41.68), 8.25 (31.43), 13.68 (32.35), 15.46 (43.74), 16.19 (45.10), 17.64 (98.63), 18.45 (100.0), 20.24 (39.41), 22.91 (62.41) 28.08 (30.07).

Síntesis de E1D3/M2/Cloroformo/Naftaleno

En un vial se adicionan 24 mg (0.1 mmol) de 6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz, **D3**), 32 mg (0.2 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno, 58 mg (0.2 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico y 13 mg (0.1 mmol) de naftaleno y se agregan 2 mL de cloroformo. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos, pero no se obtuvo el sólido precipitado como producto de la reacción.

Antraceno

Síntesis de E1D1/M1/Acetonitrilo/Antraceno

En un vial se disuelven 8 mg (0.05mmol) de 4,4'-Bipiridina (BiPy, **D1**) y 9 mg (0.05 mmoles) de antraceno en 2 mL de acetonitrilo y posteriormente se adicionan 41 mg (0.1 mmol) del éster borónico **1 (E1)**. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos. Posteriormente el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (35 mg, 61%). DRXP, 2 Tetha/° 11.28 (8.5), 15.32 (34.4), 16.87 (100.0), 17.92 (19.3), 18.82 (10.6), 19.68 (8.6), 19.94 (8.9), 20.45 (49.2), 22.18 (24.0), 24.12 (9.5), 24.89 (29.6), 25.31 (9.4), 26.71 (7.6).

Síntesis de E1D1/M2/Acetonitrilo/Antraceno

En un vial se adicionan 8 mg (0.05 mmoles) de 4,4'-Bipiridina (BiPy, **D1**), 16 mg (0.1 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno, 29 mg (0.1 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico y 9 mg (0.05 mmol) de antraceno y se agrega 1 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (42 mg, 68%). DRXP, 2 Tetha/° 9.69 (100.0), 15.32 (10.78), 16.89 (11.22), 17.94 (7.13), 19.36 (12.5), 20.45 (9.47), 22.18 (4.56).

Síntesis de E1D2/M1/Cloroformo/Antraceno

En un vial se disuelven 9 mg (0.05mmol) de 1,2-Di(4-piridil)etileno (DPE, **D2**) y 9 mg (0.05 mmoles) de antraceno en 1 mL de cloroformo y posteriormente se adicionan 41 mg (0.1 mmol) del éster borónico **1 (E1)**. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (36 mg, 60%). DRXP, 2 Tetha/° 9.67 (32.6), 10.82 (25.8),

16.21 (100.0), 17.38 (12.6), 21.17 (19.9), 22.63 (13.24), 25.60 (12.8), 26.79 (12.8), 27.15 (12.9).

Síntesis de E1D2/M2/Cloroformo/Antraceno

En un vial se adicionan 9 mg (0.05mmol) de 1,2-Di(4-piridil)etileno (DPE, **D2**), 16 mg (0.1 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno, 29 mg (0.1 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico y 9 mg (0.05 mmol) de antraceno y se agrega 1 mL de cloroformo. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío.

Síntesis de E1D3/M1/Cloroformo/Antraceno

En un vial se disuelven 9 mg (0.05 mmoles) de antraceno y 41 mg (0.1 mmol) del éster borónico **1 (E1)**, en 1 mL de cloroformo y posteriormente se adicionan 12 mg de 6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz, **D3**). La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos. Posteriormente el precipitado se obtiene mediante filtración al vacío (14 mg, 23%). DRXP, 2 Theta/° 8.23 (32.57), 10.92 (27.59), 11.38 (22.03), 13.64 (28.93), 14.77 (29.12), 15.34 (31.42), 17.54 (74.71), 18.37 (43.87), 19.92 (37.93), 22.77 (50.77), 26.14 (30.27), 26.95 (38.70), 28.04 (100.0).

Síntesis de E1D3/M2/Cloroformo/Antraceno

En un vial se adicionan 24 mg (0.1 mmol) de 6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz, **D3**), 32 mg (0.2 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno, 58 mg (0.2 mmol) de ácido 4-difenilaminofenilborónico y 18 mg (0.1 mmol) de antraceno y se agregan 2 mL de cloroformo. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos, no se obtuvo el producto de reacción.

Cálculos computacionales

Los cálculos computacionales se realizaron utilizando el programa Spartan'18 Parallel Suite (Wavefunction Inc.) en un equipo de cómputo portátil Macbook Pro. Los cálculos de optimización estructural se llevaron a cabo por DFT con el funcional B3LYP con el conjunto de base 6-31-G* y se verificó que correspondieran a mínimos verdaderos en la superficie de energía potencial a través de un cálculo de frecuencias.

6. Resultados y discusión

6.1 Síntesis y caracterización del éster borónico E1

La estabilidad del enlace dativo B←N empleando ésteres borónicos y aminas es relevante para el diseño de estructuras supramoleculares como las descritas en la sección 2.4. En este proyecto se busca explorar a los aductos formados a partir de la combinación del éster borónico **E1** con las diaminas bis-piridilo, especialmente por las propiedades novedosas de absorción y emisión debidas al fragmento de trifenilamina (Sección 2.5).

La preparación de estos aductos requiere la síntesis y caracterización del éster borónico y en trabajos previos se ha reportado que la condensación entre el ácido fenilborónico (AFB) y 2,3-dihidroxi-naftaleno (2,3-DHN) permite la obtención del éster fenilborónico (B1) en un rendimiento del 59%.² De manera semejante el éster borónico **E1** se sintetizó a través de la reacción de condensación (Figura 39) entre el ácido 4-difenilaminofenilborónico y 2,3-dihidroxi-naftaleno en relación equimolar empleando reflujo y acetonitrilo como disolvente.

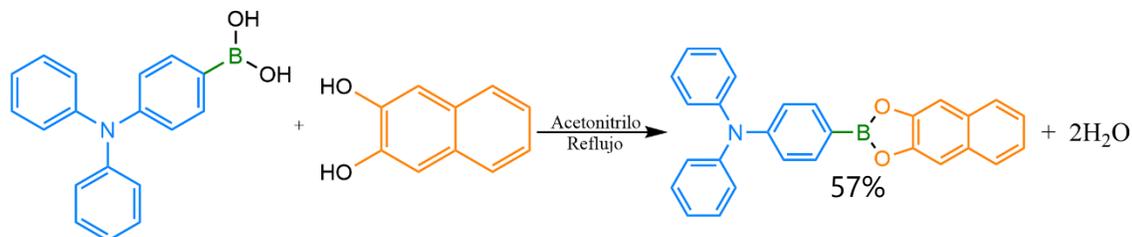


Figura 39. Condensación entre el ácido 4-difenilaminofenilborónico y 2,3-dihidroxi-naftaleno dando como producto al éster fenilborónico y 2 moléculas de agua.

El éster borónico conteniendo al fragmento de trifenilamina (TPA) es un sólido que precipita en acetonitrilo y se obtiene después de la filtración al vacío con un rendimiento del 57% cuya apariencia es crema brillante (Figura 40). Hasta el momento **E1** no está reportado en la literatura. La caracterización del sólido se describe a continuación e incluye técnicas espectroscópicas como DRXP, RMN ¹H, ¹³C y ¹¹B, UV-vis, RDS-UV, IR, espectrometría de masas y luminiscencia en estado estacionario.

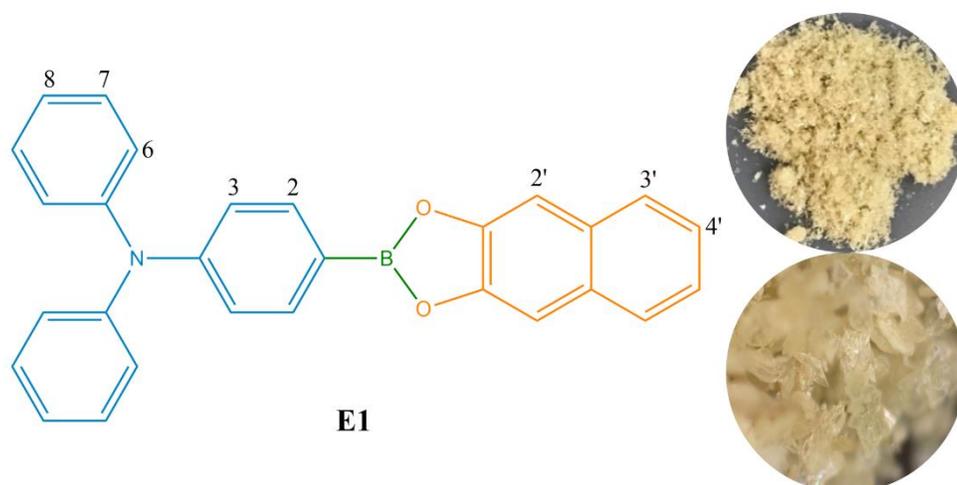


Figura 40. Éster borónico 1 (**E1**) conteniendo al fragmento de trifetilamina (TEA) que se estudia en este proyecto, una fotografía del sólido obtenido y fotografía bajo el microscopio a 457x.

Mediante la comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos mostrada en la Figura 41, se observa que el patrón del sólido **E1** difiere de sus materias de partida, es un sólido cristalino y con picos de difracción con ángulos 2θ (intensidad relativa) en 9.2 (21.4), 13.7 (100.0), 18.4 (91.0) y 23.0 (33.8).

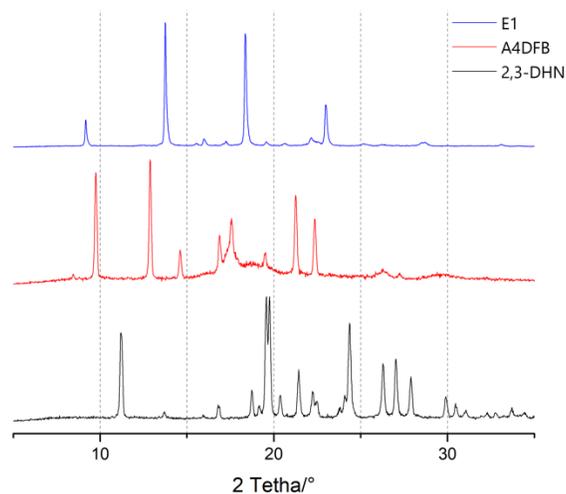


Figura 41. Patrón de difracción de rayos X de polvos (DRXP) de **E1** con sus precursores (2,3-DHN y A4DFB).

En la Figura 42 se muestra el espectro de RMN- ^1H en CDCl_3 de **E1**. Para la asignación del espectro se tomó como referencia a los compuestos B-catecolatos y B-naftilato previamente reportados.^{60,76} Se observan las siguientes señales para el fragmento de trifetilamina, una señal doble de triples en 7.51 ppm ($^3J=8.7$, 2.0 Hz) correspondiente a los H de la posición 3, mientras que para los H de la posición 2 se asigna una señal

múltiple en 6.66 ppm. También se observa una señal triplete de dobles de dobles en 6.88 ppm ($^3J=7.4, 2.0, 3.2$ Hz) correspondiente a los H de la posición 8 del mismo fragmento y para los H en la posición 7 se observa una señal múltiple de 6.72 a 6.75 ppm, y finalmente hay una señal múltiple de 6.67 a 6.69 ppm que corresponde a los H de la posición 9.

Para el fragmento naftilato se observan las señales características previamente reportadas,^{60,76} dos señales dobles de dobles en 7.41 ppm ($^3J=6.3, 3.3$ Hz) y en 6.99 ppm ($^3J=6.3, 3.3$ Hz) correspondientes a los hidrógenos de la posición 4' y 3' respectivamente, así como una señal simple en 7.17 ppm correspondiente al H de la posición 2'. El espectro de RMN-¹³C (Figura 43) presenta señales congruentes para la estructura de **E1** en los siguientes desplazamientos químicos δ_{ppm} 136.54 (C3), 129.6 (C8), 127.7 (C4'), 125.9 (C7), 124.8 (C3'), 124.3 (C9), 120.9 (C2), 108.4 (C2'), las señales del carbono cuaternario C1 no se observa debido al ensanchamiento de la señal por efecto del cuadrupolo del núcleo del boro. Cabe mencionar que las señales del espectro de ¹³C fueron asignadas mediante el experimento HSQC y la asignación de las señales de hidrógeno se confirmaron mediante el experimento COSY, que se incluyen en el apéndice 9A. El espectro de RMN-¹¹B en estado sólido mostró una sola señal a 39.63 ppm, ubicada en la región característica de un átomo de boro tricoordinado (Figura 44). En el espectro de masas por la técnica de bombardeo por átomos rápidos (FAB⁺, por sus siglas en inglés) se observó un ion molecular [M+H⁺] a 414.1656 m/z que es congruente con la fórmula mínima de **E1** (Figura 45).

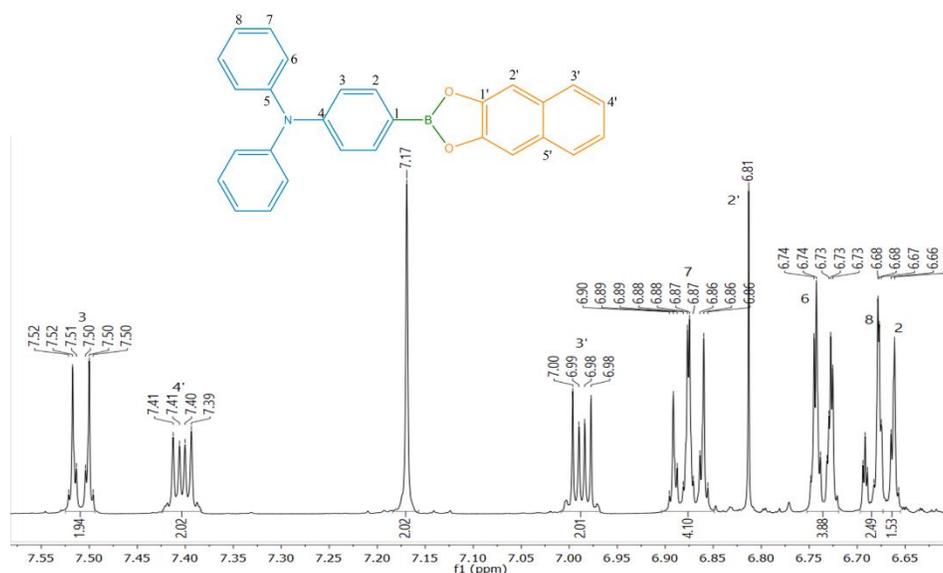


Figura 42. Espectro parcial de RMN-¹H en CDCl₃ de **E1**, 500 MHz.

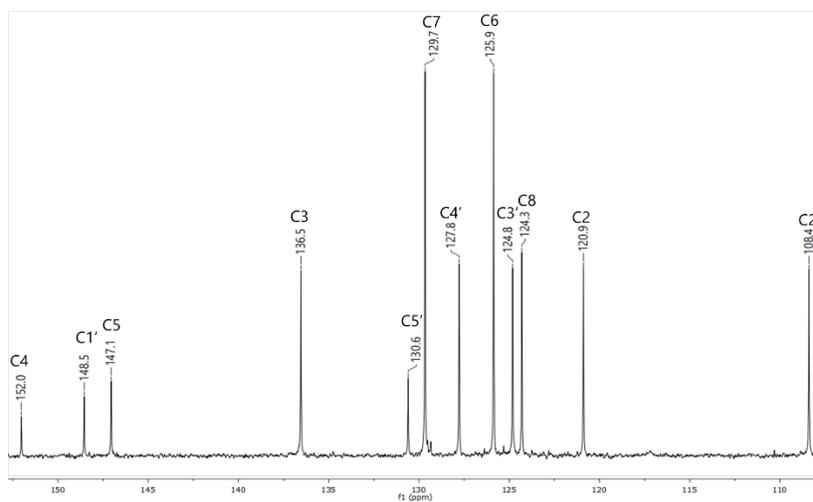


Figura 43. Espectro parcial de RMN-¹³C en CDCl₃ de **E1**, 125 MHz.

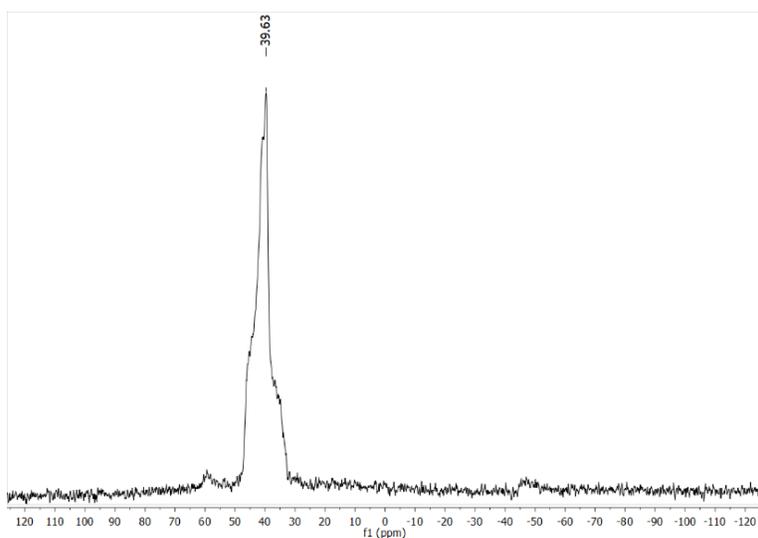


Figura 44. Espectro de RMN-¹¹B en estado sólido de **E1**, 500 MHz.

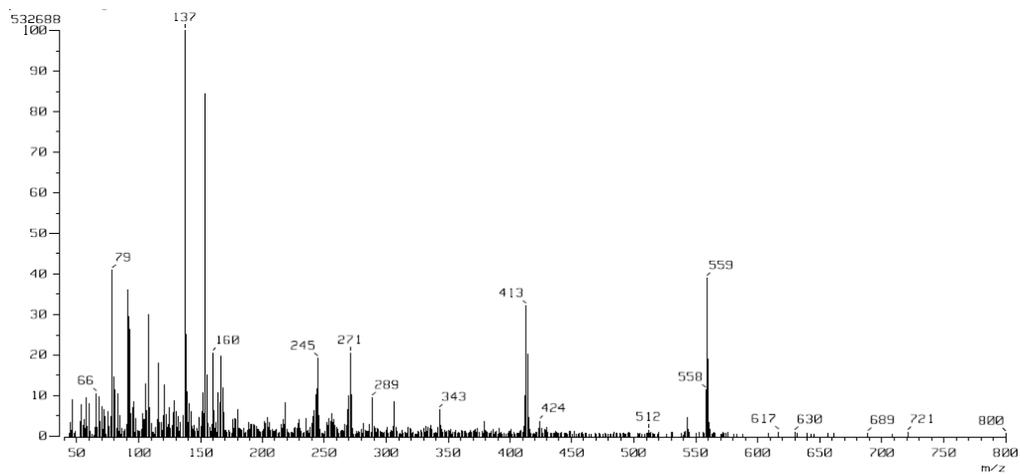


Figura 45. Espectro de masas de **E1**, EM-FAB⁺: 414.16 m/z [M⁺].

Mediante la espectroscopía de infrarrojo (IR-ATR) se identificaron las bandas de estiramiento del compuesto **E1**. Para el enlace C-H se asigna la banda observada en 3036 cm^{-1} , mientras que la banda en 1581 cm^{-1} es atribuida al enlace C=C de los anillos de fenilo, para el enlace C=C del naftilato se atribuye la banda en 1457 cm^{-1} , para el enlace B-O⁵⁹ se atribuye la banda en 1350 cm^{-1} y para el enlace C-N se atribuye la banda en 1376 cm^{-1} , mientras que la banda en 1069 cm^{-1} es atribuida al enlace B-C y finalmente se atribuye la banda en 1270 cm^{-1} al enlace C-O. Contrastando el espectro del compuesto **E1** con sus materias primas (Figura 46) se puede observar la ausencia de la banda característica del enlace O-H alrededor de 3000 cm^{-1} , lo que indica que se llevó a cabo la reacción de condensación.

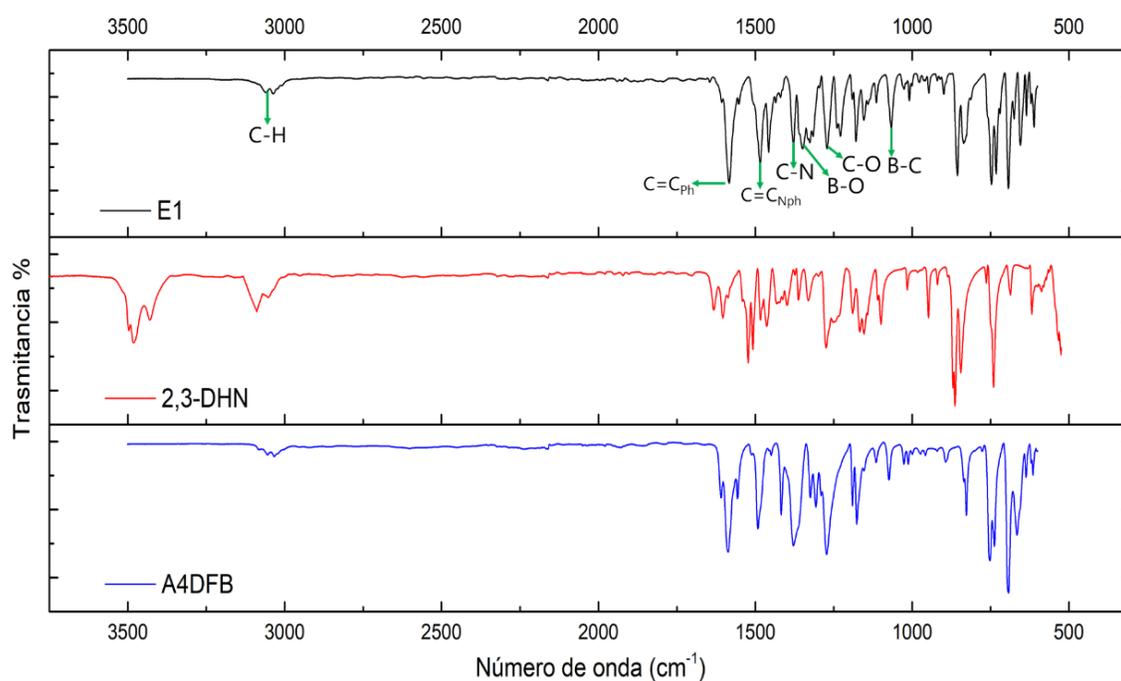


Figura 46. Espectro de infrarrojo de **E1** y sus materias primas **2,3-DHN** y **A4DFB**.

Mediante la espectroscopía de absorción en estado sólido se determinó el intervalo característico del éster borónico **E1**, mismo que presenta una banda de absorción en la región UV en el intervalo de 230-400 nm como se muestra en la Figura 47. Esta banda es atribuible a los cromóforos aminofenilo y naftilo que al situarse en la región de absorción del UV se explica la falta de coloración de **E1**.

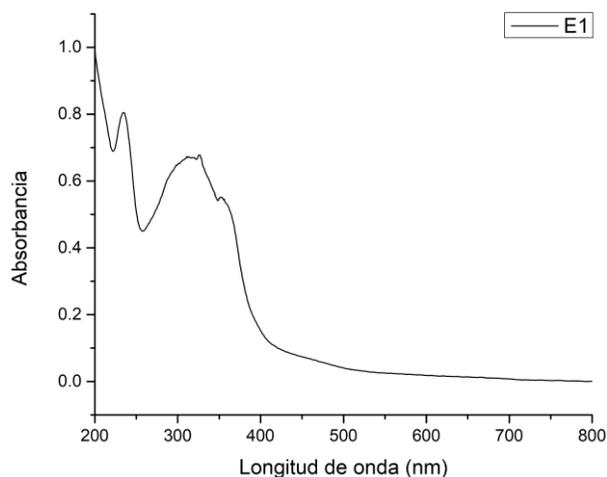


Figura 47. Espectro de absorción UV-Vis en estado sólido de **E1**.

Para realizar la caracterización de las propiedades ópticas del éster borónico **E1** este sólido se observó bajo una lámpara UV a 360 nm y mostró una emisión intensa que difiere de sus precursores (Figura 48a). Posteriormente se estudió en estado sólido la fluorescencia en estado estacionario. El espectro de emisión para **E1** se muestra en la Figura 48b, y presenta una banda en un intervalo de 355 nm a 495 nm con un máximo en 406 nm al excitar en una longitud de onda de 260 nm. Esta banda se atribuyen a las transiciones $\pi - \pi^*$ del sistema conjugado debido al fragmento de trifenilamina, que concuerda con resultados reportados para estructuras que lo incluyen.^{77,78}

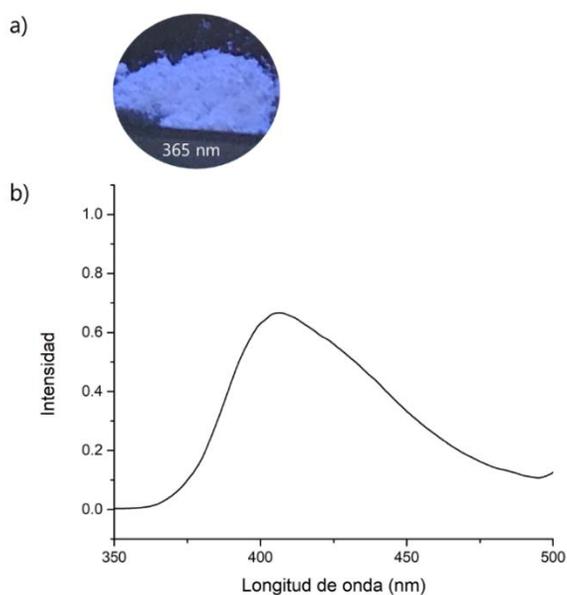


Figura 48. a) Fotografía de **E1** bajo la lámpara UV a λ_{ex} 365 nm, b) Espectro de fluorescencia de éster borónico **1** (λ_{max} 406 nm) (λ_{ex} 260 nm).

En el grupo de investigación se han estudiado diversos ésteres borónicos para la formación de aductos B←N, como es el caso del éster **4** (sección 6.4) que ha sido utilizado para el reconocimiento de huéspedes aromáticos;⁴ sin embargo, modificaciones en el anillo de benceno pueden modificar la selectividad y capacidad de confinamiento de huéspedes, motivo por el cual se realizó la síntesis y estudio de **E1**. Para estudiar los efectos de la modificación se realizó un cálculo computacional de la estructura electrónica en **E1** (Figura 49). La construcción de la propuesta inicial de la estructura optimizada se realizó en base a parámetros reportados para la estructura obtenida por difracción de rayos X de aductos con el éster naftilborónico **4**.^{1,76} Con el programa Spartan se realizaron cálculos de optimización estructural y se verificó que correspondieran a mínimos verdaderos en la superficie de energía potencial a través de un cálculo de frecuencias por DFT B3LYP/6-31-G*.

En la Figura 49 se ilustran las energías y superficies de los orbitales de frontera, así como las superficies de potencial electrostático (MEPS) de las estructuras de mínima energía de los ésteres **E1** y **4**. En estos ésteres borónicos, las regiones de potencial electrostático positivo (en color azul) se localizan en los hidrógenos de los fragmentos aromáticos y en la parte central del anillo heterocíclico de cinco miembros en donde se encuentra el átomo de boro. Esta región electrodeficiente en el átomo de boro, que es relevante para la formación de aductos B←N, guarda buena correspondencia con las características del orbital LUMO (π^*), el cuál presenta una contribución importante del orbital p del boro para la conjugación con el anillo bencénico. Las regiones de potencial electrostático negativo (en color naranja a rojo) se localizan principalmente en los átomos de oxígeno, y en los carbonos 3' y 4' del fragmento naftilato (ver Figura 40 para la numeración de los átomos de carbono en **E1**). Cualitativamente no se aprecian cambios importantes en la superficie de potencial electrostático del éster **E1** comparado con el éster **4** (Figura 49C-D). No obstante, se observa una ligera disminución en las energías relativas de los orbitales moleculares de frontera de **E1** con respecto al éster **4** ($\Delta E = +0.65$ (HOMO) y $+0.07$ (LUMO)). Por su parte, el orbital LUMO en **E1** se distribuye sobre el mismo tipo de átomos que en el éster **4** (*i.e.*, el anillo de B-benceno y el fragmento naftilato), mientras que el orbital HOMO en **E1** se localiza principalmente en el fragmento de TPA, a diferencia del éster **4** en donde se encuentra solamente en el fragmento naftilato (Figura 49E-H). Lo anterior indica que el carácter electrodonador del éster **E1** esta dominado por el fragmento TPA.

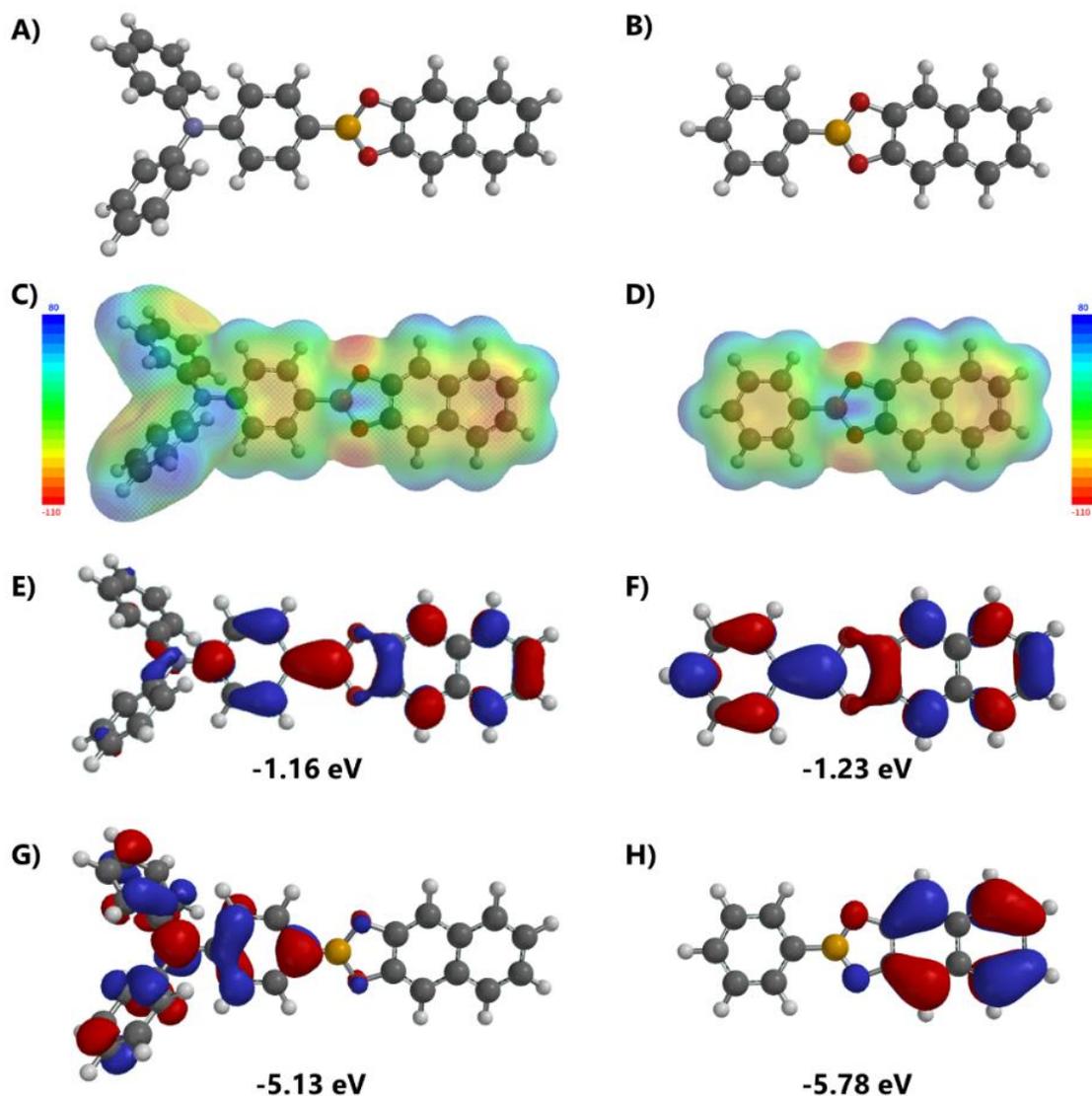


Figura 49. A) y B) Estructura de mínima energía de **E1** y el éster **4**. C) y D) Superficies de potencial electrostático de **E1** y el éster **4**. E) y F) Escala máximo 200 kJ (azul), mínimo -200 kJ (rojo). Superficies del orbital molecular LUMO de **E1** y el éster **4**. G) y H) Superficies del orbital molecular HOMO de **E1** y el éster **4**. Los cálculos computacionales se realizaron por DFT (B3LYP/6-31G*) en Spartan 18.

6.2 Síntesis y caracterización de aductos B←N

Se exploró la síntesis de los aductos en base a metodologías previamente reportadas en la literatura por el grupo de investigación,^{59,60,76} como se muestran en la Figura 50. En el método 1 (**M1**) los aductos se obtienen mediante la reacción de un equivalente de la diamina correspondiente, 4,4'-Bipiridina (BiPy) (**D1**), 1,2-bis(4-piridiletileno) (DPE) (**D2**) o 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz) (**D3**), con dos equivalentes del éster borónico **E1** en solución de acetonitrilo agitando a temperatura ambiente.

De manera alternativa en el método 2 (**M2**) se puede partir de una mezcla multicomponente del ácido 4-(difenilamino)fenilborónico (**A4DFB**), el 2,3-dihidroxinaftaleno (**2,3-DHN**) y la diamina correspondiente (BiPy, DPE o BiPyTz) disueltos en acetonitrilo⁵⁷ que se mantiene en reflujo durante 30 minutos.

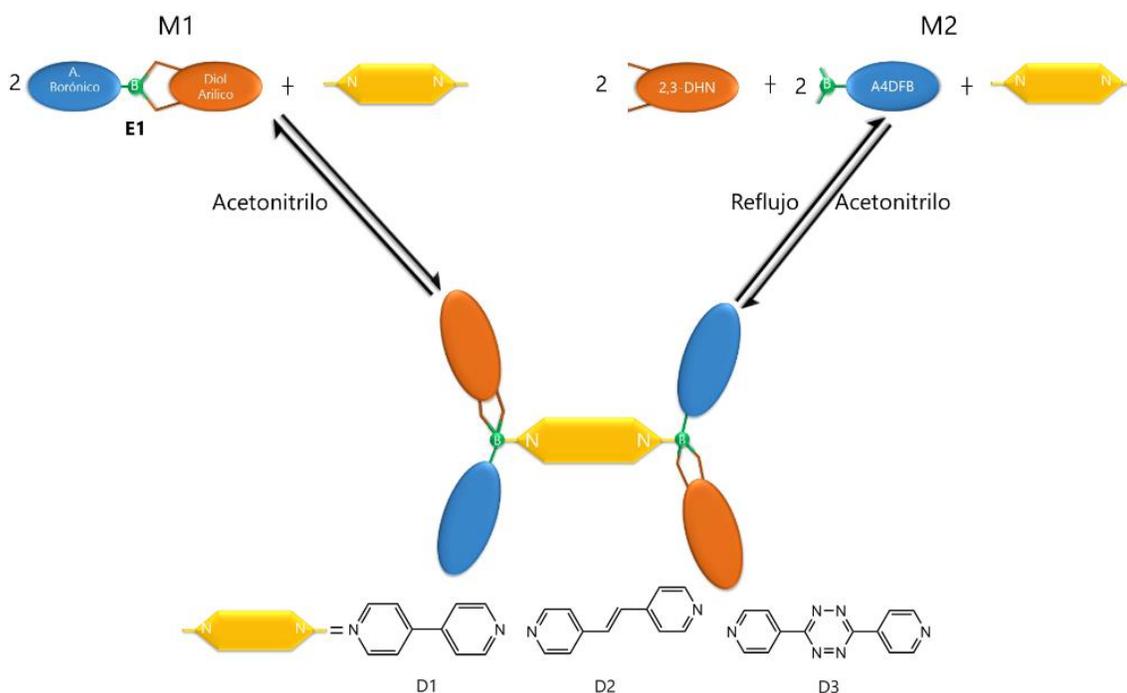


Figura 50. Representación de la metodología de formación del aducto B←N entre el éster **E1** y una diamina *bis*-piridilo (**M1**) o a través de una metodología multicomponente (**M2**).

Todas las reacciones generan un sólido que se obtiene por filtración al vacío, con rendimientos del 53 al 90%. Estos sólidos presentan un color diferente a las materias de partida como se muestra en la Figura 51 y cada uno se identifica con una etiqueta que combina al éster **E1** y la diamina correspondiente **D1**, **D2** o **D3**, y se hace referencia a la metodología usada (**M1** o **M2**). Todos estos productos de reacción

fueron primero caracterizados mediante difracción de rayos X de polvos (DRXP) para establecer si se ha generado una nueva fase sólida. Posteriormente, en algunos casos selectos se realizaron estudios mediante análisis termogravimétrico y las espectroscopias UV-vis, RDS-UV, FT-IR y RMN-¹H; los resultados completos se pueden consultar en el apéndice 9B.

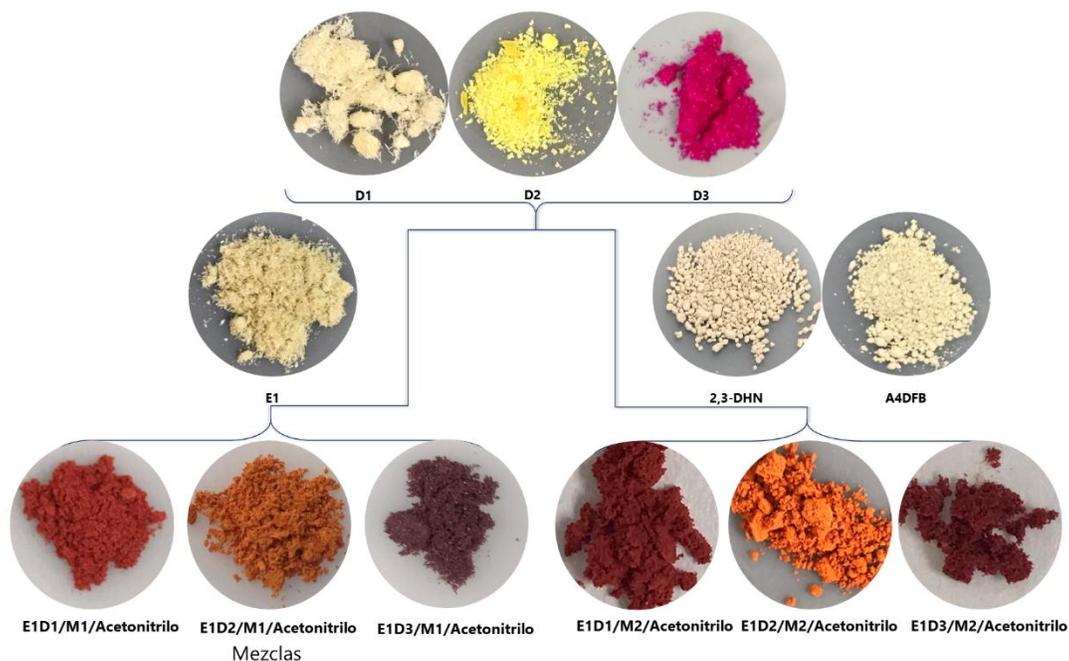


Figura 51. Fotografías de las materias de partida: diaminas **D1**, **D2**, **D3**, **E1**, **2,3-DHN** y **A4DFB**, así como los sólidos obtenidos de la combinación de éstas para una comparación cualitativa.

Como ejemplo se describe la caracterización del producto **E1D1/M2** que proviene de la reacción entre **D1**, **2,3-DHN** y **A4DFB** cuya apariencia es roja, diferente de las materias primas que son sólidos color crema. En la Figura 52 se puede observar el patrón de difracción de rayos X de polvos para **E1D1/M2** que ratifica su naturaleza cristalina con picos de difracción con ángulos 2θ (intensidad relativa) en 11.4 (12.0), 15.32 (100.0), 16.85 (98.4), 17.9 (51.4), 18.79 (32.1), 19.13 (16.96), 19.96 (22.8), 20.43 (87.8), 22.18 (48.8), 22.89 (13.5), 23.51 (15.0), 24.12 (20.8), 24.87 (37.5), 26.71 (16.0). Este patrón es inédito y difiere de los patrones de difracción de las materias primas. Del mismo modo los productos **E1D2/M2** y **E1D3/M2** presentan nuevos patrones de difracción de rayos X de polvos (ver apéndice 9B) que difieren de los materiales de partida. Por otra parte, los productos **E1D1/M1** y **E1D2/M1** muestran un patrón de difracción que sugiere la formación de una nueva fase sólida cristalina, pero los picos característicos de **E1** (Sección 6.1) son identificables y el producto de reacción

E1D3/M1 muestra un patrón de difracción que es la mezcla de los componentes de partida, indicando que la reacción no se llevó a cabo (Apéndice 9B).

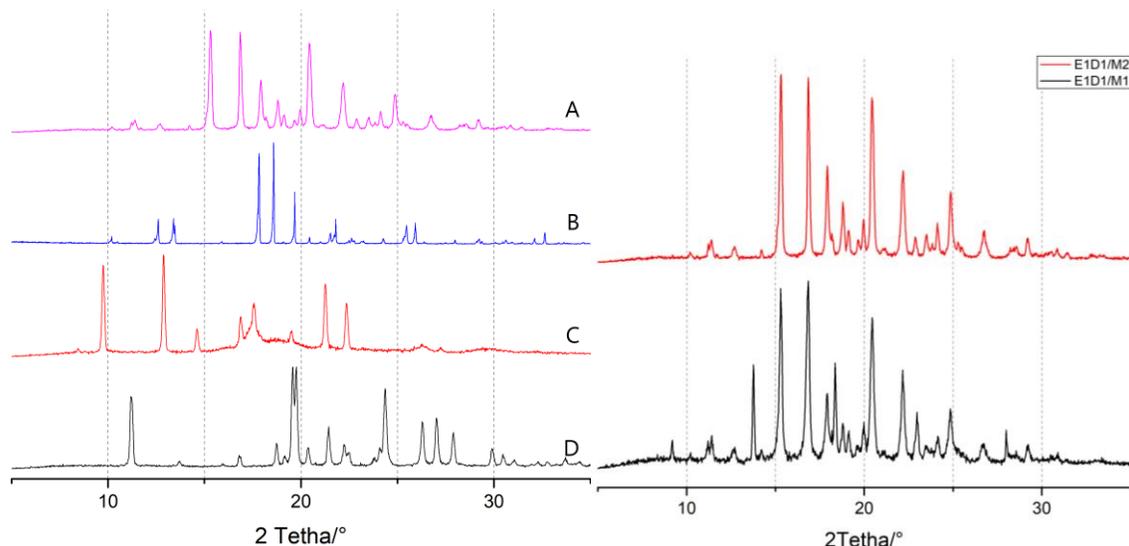


Figura 52. Patrón de DRXP de A) **E1D1/M2** B) BiPy (**D1**) C) ácido 4-(difenilamino)fenilborónico (**A4DFB**) y D) 2,3-dihidroxi-naftaleno (**2,3-DHN**) y la comparación de **E1D1/M2** con **E1D1/M1**

El sólido **E1D1/M2** fue sometido a un análisis por RMN-¹H en DMSO-d₆ y el espectro resultante se muestra en la Figura 53. El disolvente se eligió en base a su capacidad para disociar el aducto B←N debido a su polaridad, permitiendo cuantificar los materiales de partida. En el espectro de **E1D1/M2** se observan las señales identificadas para el fragmento de éster borónico **E1** (Sección 6.1), una señal múltiple de 7.28 a 7.33 ppm correspondiente a los H de la posición 2 en los anillos de trifenilamina, así como una señal triple de triples en 7.06 ppm (³J=7.4, 1.0 Hz) correspondiente a los H de la posición 1 de los mismos y para los H en la posición 3 se observa una señal doble de dobles en 7.02 ppm (³J=8.5, 1.0 Hz), también se observa una señal doble en 6.89 ppm (³J=8.5 Hz) que corresponde a los H de la posición 4 del anillo de trifenilamina cercano al átomo de boro y finalmente una señal doble en 7.68 ppm (³J=8.5 Hz) correspondiente a los H de la posición 5 del mismo.

Para el fragmento de naftilato se observan las señales características previamente reportadas^{60,76} dos señales dobles de dobles en 7.55 ppm (³J=6.3, 3.3 Hz) y en 7.17 ppm (³J=6.3, 3.3 Hz) correspondientes a los H's de la posición 7 y 8 respectivamente, así como una señal simple en 7.88 ppm correspondiente al H de la posición 6. Por su parte, para BiPy se observan dos señales dobles de doble en 8.72 ppm y 7.82 ppm

(³J=4.4, 1.7 Hz) correspondientes a los H en las posiciones 10 y 11 respectivamente. También debe destacarse la presencia de dos señales simples que corresponden a los OH de las materias de partida. Mediante la integración de las señales se establece una relación estequiométrica 2:1 para **E1:D1**, como se muestra en la Tabla 5. En el espectro de RMN-¹¹B en estado sólido se observan dos señales a 25.2 y 23.6 ppm, cada una asociada a un ambiente químico diferente, están ubicadas a menores desplazamientos químicos en relación con la señal del éster **E1** (δ 39.6 ppm). El corrimiento de la señal de ¹¹B hacia campo alto es características del cambio en el ambiente químico de un átomo de boro tricoordinado hacia un entorno tetracoordinado (Figura 54).⁷⁹ De manera similar los sólidos **E1D2/M2** y **E1D3/M2** presentan la misma proporción entre el éster **E1** y la diamina respectiva, lo que sugiere la formación de los aductos B←N (Apéndice 9B). Las señales del espectro de **E1D1/M2** se compararon con las señales previamente asignadas para **E1** (Sección 6.1) y con las señales reportadas para BiPy (**D1**) en la literatura.⁸⁰ Las señales de **E1D1/M2** se modifican en su desplazamiento químico a campo alto respecto a los desplazamientos químicos de las señales correspondientes al ácido 4-(difenilamino)fenilborónico, sugiriendo un cambio en el ambiente químico respecto a las materias primas.

Tabla 5. Comparación de las integrales esperadas y observadas para los fragmentos **A4DFB**, **2,3-DHN** y **D1**.

Fragmento Integrales	A4DFB					2,3-DHN			D1	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Esperadas	4.0	8.0	8.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Observadas	4.21	8.07	8.09	4.05	3.94	3.83	3.89	3.94	4.00	4.26

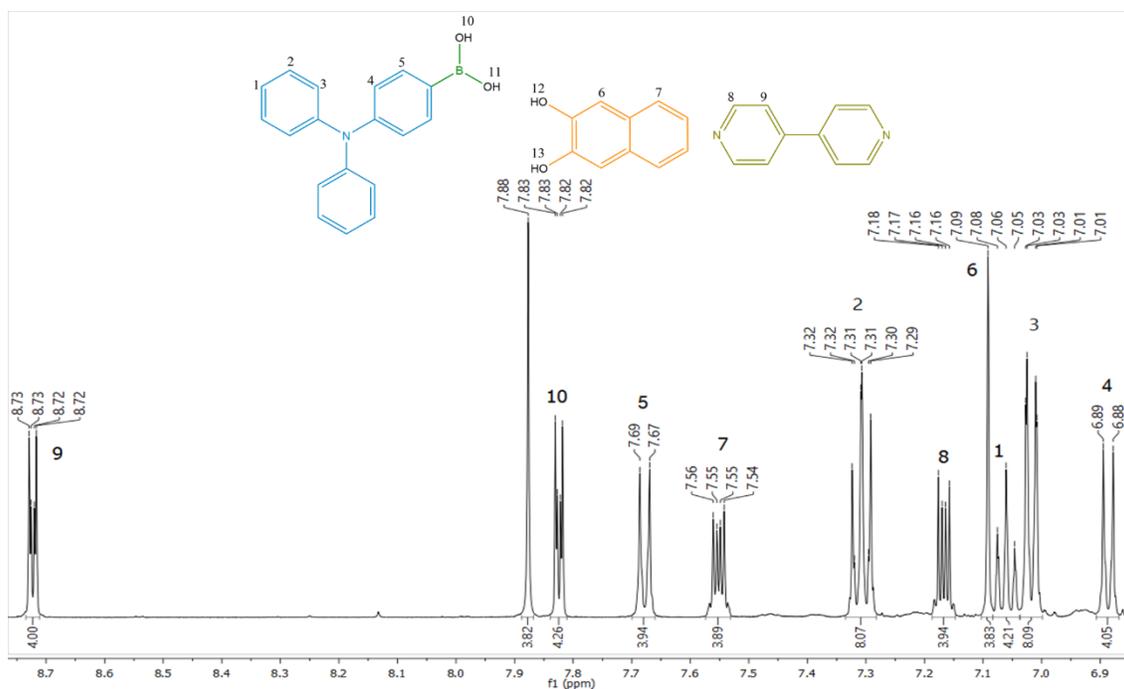


Figura 53. Espectro parcial de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de E1D1/M2 en DMSO-d_6 , 500 MHz.

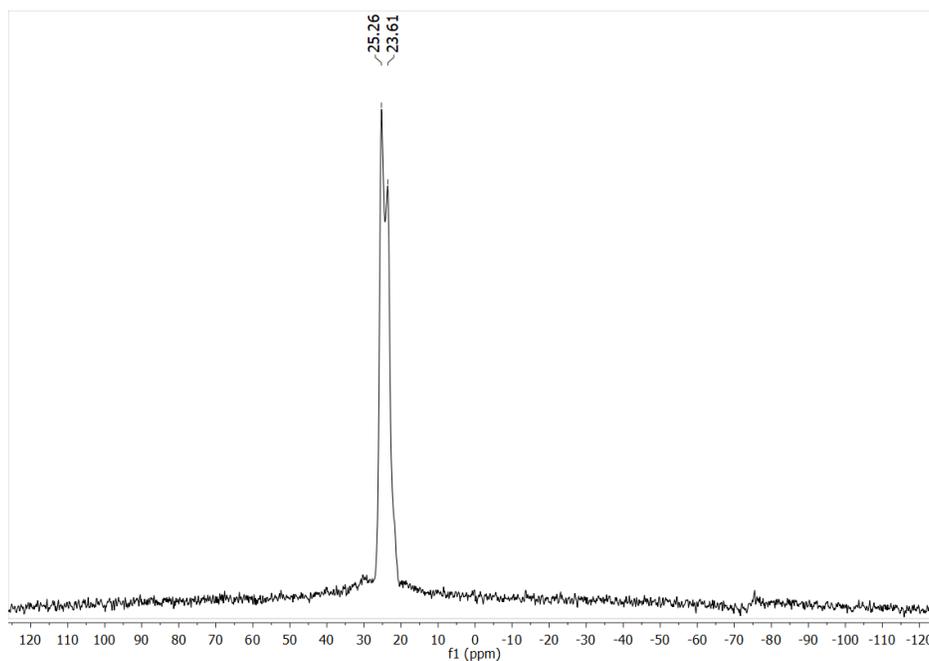


Figura 54. Espectro de $\text{RMN-}^{11}\text{B}$ en estado sólido de E1D1/M2, 500 MHz.

Mediante la espectroscopia de infrarrojo se contrastaron las principales bandas de estiramiento del sólido **E1D1/M2** con los precursores 2,3-DHN, A4DFB y D1 (Figura 55). Las bandas se asignaron de la siguiente manera, para el enlace $\text{N}=\text{C}$ se asignó la banda en 1587 cm^{-1} , la banda intensa en 1480 cm^{-1} se asignó al enlace $\text{C}=\text{C}$, misma

que también se puede observar en las materias primas, por su parte para el enlace B-C se asigna la banda intensa en 1222 cm^{-1} , se observa la aparición de una banda en 1250 cm^{-1} que corresponde al enlace B-O y otra banda en 991 cm^{-1} correspondiente al enlace B←N. También se observan algunas bandas comunes entre **E1D1/M2** y las materias primas localizadas en 986 cm^{-1} , 856 cm^{-1} y 740 cm^{-1} , características de los sistemas aromáticos. Los sólidos E1D2/M2 y E1D3/M2 presentan bandas de infrarrojo similares y se contrastan en la **Tabla 6**.

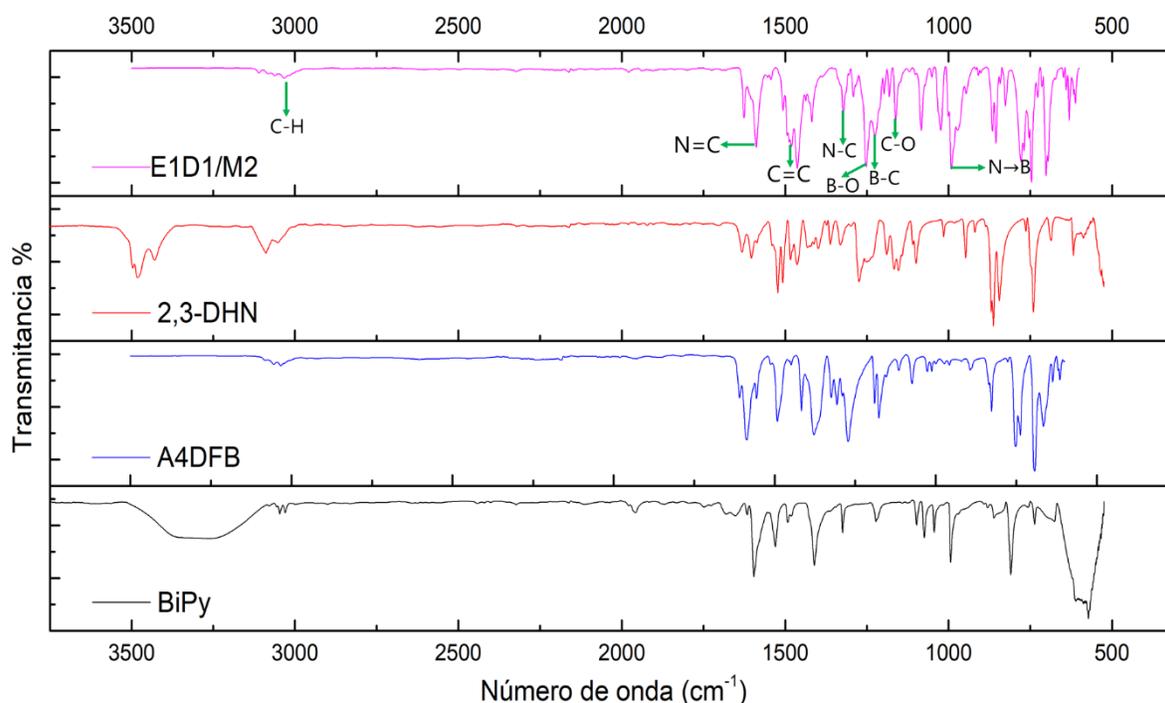


Figura 55. Espectro de IR de E1D1/M2 y sus materias primas.

Tabla 6. Bandas de infrarrojo representativas de los compuestos E1D1/M2 y E1D2/M2.

Compuesto	$\nu\text{N}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{N}-\text{C}$	$\nu\text{B}-\text{O}$	$\nu\text{B}-\text{C}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{B}\leftarrow\text{N}$
E1D1/M2	1586	1480	1318	1250	1222	1161	991
E1D2/M2	1586	1486	1320	1252	1219	1161	989
E1D3/M2	1586	1483	1385	1250	1227	1161	994

Para el estudio de las propiedades ópticas del sólido **E1D1/M2** se obtuvo el espectro de absorción en la región UV-Vis en estado sólido que se ilustra en la Figura 56. El espectro muestra una banda de 260 a 346 nm que se asemeja a la banda presente en el espectro de **E1** y también presenta una banda ancha de 410 a 690 nm. Las

bandas que aparecen en el intervalo de 230 a 360 nm corresponden a las transiciones del tipo $\pi - \pi^*$, por la estructura de **E1** esta es una banda característica cuando se excita con fotones y se promueve la transición electrónica de un estado π a un estado π^* . De manera semejante se obtuvieron los espectros de absorción correspondientes a los sólidos formados por las diaminas D2 y D3, los cuales se muestran en la Figura 56 y presentan bandas semejantes solo con variaciones en los máximos de absorción en el intervalo de 260 a 350 nm, y también se observa una banda ancha de 390 a 650 nm que disminuye su máximo de absorbancia al aumentar el tamaño de la diamina.

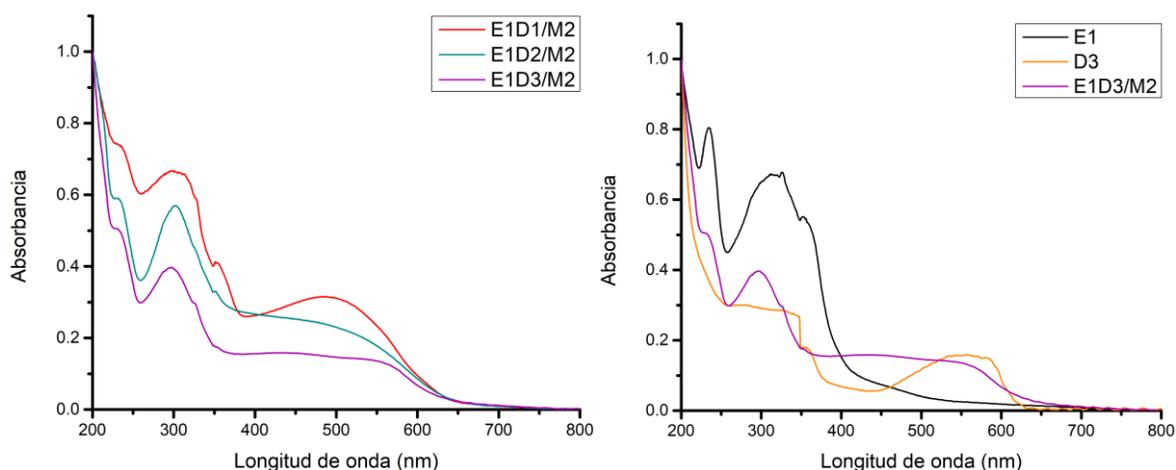


Figura 56. Espectros de absorción UV-Vis de E1D1/M2, E1D2/M2, E1D3/M2, E1 y D3.

Para estudiar la estabilidad térmica de los sólidos se realizó su análisis termogravimétrico; los resultados obtenidos se encuentran en la Figura 57, mientras que en la Tabla 7 se comparan los datos correspondientes a los eventos observados. En el caso del sólido **E1D1/M2** no se observan eventos térmicos en el intervalo de 30 a 170 °C lo que indica que no hay presencia de disolvente en la red cristalina. La pérdida de peso inicia a los 174 °C hasta alcanzar aproximadamente 0% de peso residual en 300 °C, lo que se adjudica a la descomposición del aducto.

Por otra parte, el sólido **E1D2/M2** presentó una primera pérdida de peso de 10.24% en 115°C, la cual corresponde al proceso de desolvatación de 3 equivalentes de acetonitrilo (ACN) en la red cristalina para un sólido con la composición E1:D2:ACN (2:1:3). Adicionalmente, este sólido registró una segunda pérdida de peso que inicia a los 223 °C alcanzando 0% de peso residual en temperaturas >330 °C. Finalmente, para el sólido **E1D3/M2** se observa que hay una pérdida de peso del 3.60% en 94 °C que se asignó a la desolvatación de 1 equivalente de acetonitrilo para un sólido con

la composición E1:D2:ACN (2:1:1). Se observan otras pérdidas de peso a partir 128 °C hasta alcanzar un peso residual de aproximadamente 20% en temperaturas >300 °C.

Tabla 7. Relación de las pérdidas de peso para cada sólido mediante su análisis termogravimétrico.

Sólido	Composición			% ACN calculado	% ACN experimental	Temperatura °C (Evento térmico)
	E1	Diamina	ACN			
E1D1/M2	2	1	-	-	-	174 (descomposición)
E1D2/M2	2	1	3	10.87	10.34	115 (desolvatación) 223 (descomposición)
E1D3/M2	2	1	1	3.7	3.6	94 (desolvatación) 128 (descomposición)

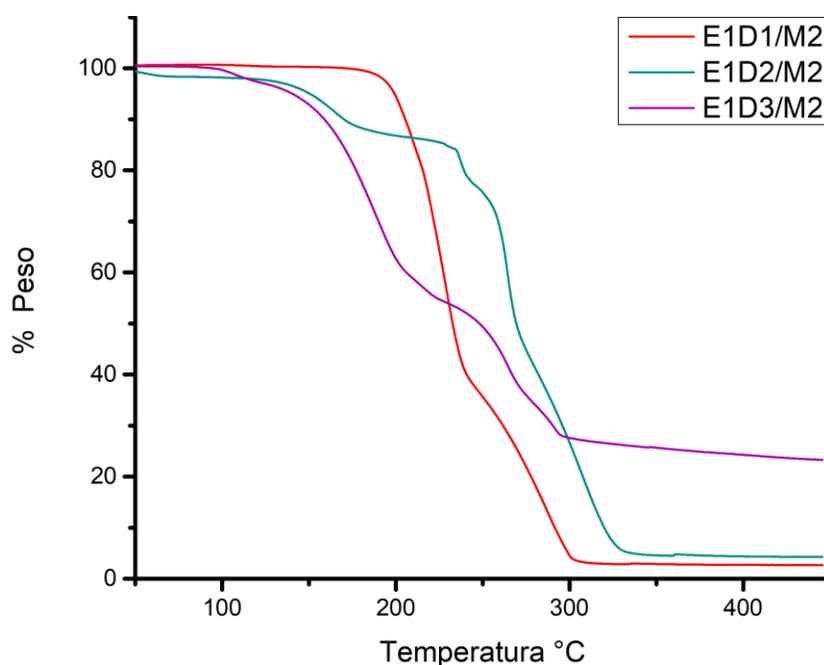


Figura 57. Análisis termogravimétrico de los sólidos E1D1/M2, E1D2/M2 y E1D3/M2.

Finalmente, se realizaron cálculos computacionales de la estructura electrónica en los aductos **E1D1**, **E1D2** y **E1D3** (Figura 59B-D). Para la optimización de cada estructura se construyó una propuesta inicial a partir de los parámetros reportados en las estructuras obtenidas por difracción de RX en aductos con el éster

naftilborónico **4**.^{1,76} Se llevaron a cabo cálculos de optimización estructural implementados en el programa Spartan y se verificó que correspondieran a mínimos verdaderos en la superficie de energía potencial a través de un cálculo de frecuencias por DFT B3LYP/6-31-G*.

Las energías y superficies de los orbitales de frontera, así como las superficies de potencial electrostático (MEPS) de las estructuras de mínima energía de las diaminas **D1**, **D2** y **D3**, y los aductos **E1D1**, **E1D2** y **E1D3** se ilustran en la Figuras 58 y 59, respectivamente. Para su comparación también se incluye la MEPS del éster **E1** que se discutió previamente en la sección 6.1 (Figura 49). En las MEPS de los aductos se aprecia un decremento del potencial electrostático en el fragmento de las diaminas en comparación con su forma libre (Figura 58 y 59B-D). Esta mayor electrodeficiencia de las diaminas al formar el aducto es congruente con la disminución en la energía del orbital LUMO – que se localiza principalmente sobre la diamina espaciadora – en comparación con la diamina libre respectiva. Por otro lado, la capacidad como electrodonador en los aductos esta dominada por el fragmento TPA, ya que se observa que hay un aumento en el potencial electrostático y en la energía del orbital HOMO -localizado en el fragmento TPA del éster borónico- en relación al éster libre **E1**. De esta forma, la formación del aducto mediante el enlace B←N conduce a una menor brecha energética HOMO-LUMO en estos sólidos en comparación con las características que presentan los componentes de partida. Lo anterior indica que los aductos presentan un carácter ambivalente al contener fragmentos electroaceptores y electrodonadores en la misma molécula, de forma semejante a un compuesto *push-pull*, como los descritos en la Sección 2.5.1. Debido a la disminución de la densidad electrónica en el fragmento de la diamina espaciadora se puede esperar que el reconocimiento de moléculas huésped ricas en densidad electrónica sea favorecido a través de interacciones aromáticas del tipo donador-aceptor como se ha observado en investigaciones previas.^{1,4,76}

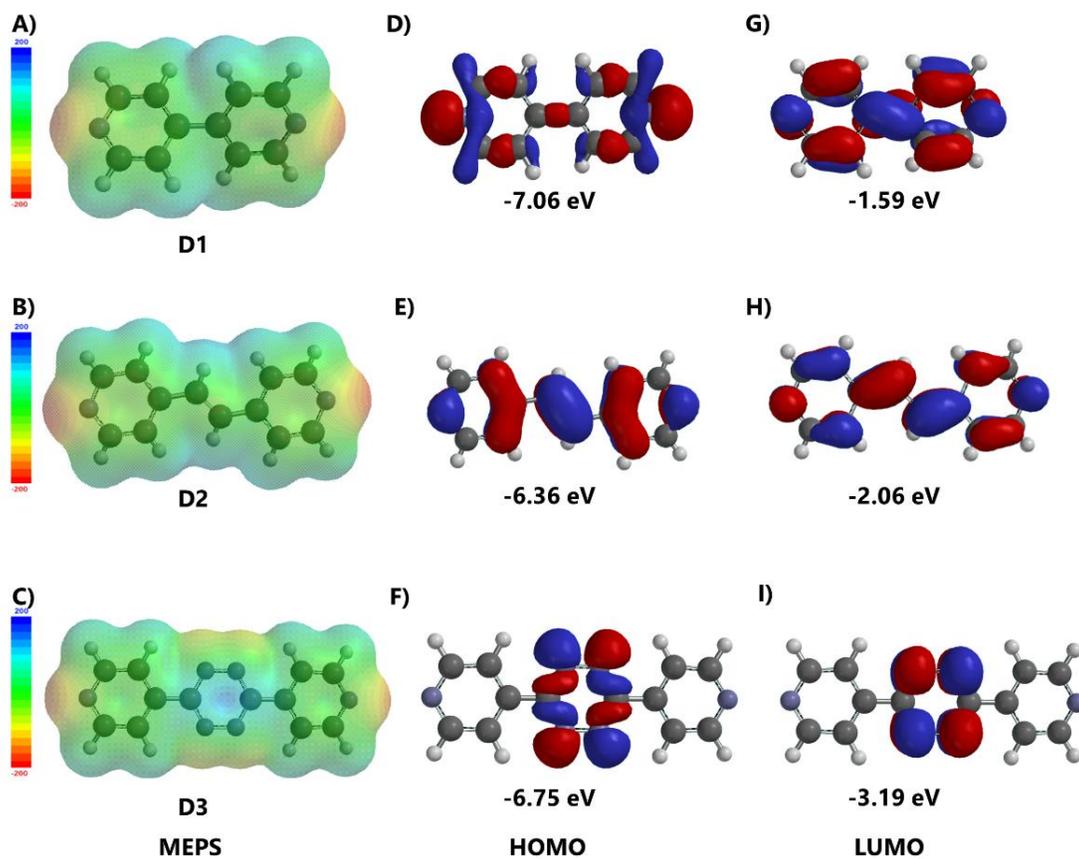


Figura 58. Superficies de potencial electrostático de las diaminas D1, D2 y D3 calculado por DFT/B3LYP/6-31G* en el programa Spartan 18. Escala máximo 200 kJ (azul), mínimo -200 kJ (rojo). Superficies del orbital molecular HOMO de: D) **D1** E) **D2** y F) **D3**. Superficies del orbital molecular LUMO de: G) **D1** H) **D2** y I) **D3**.

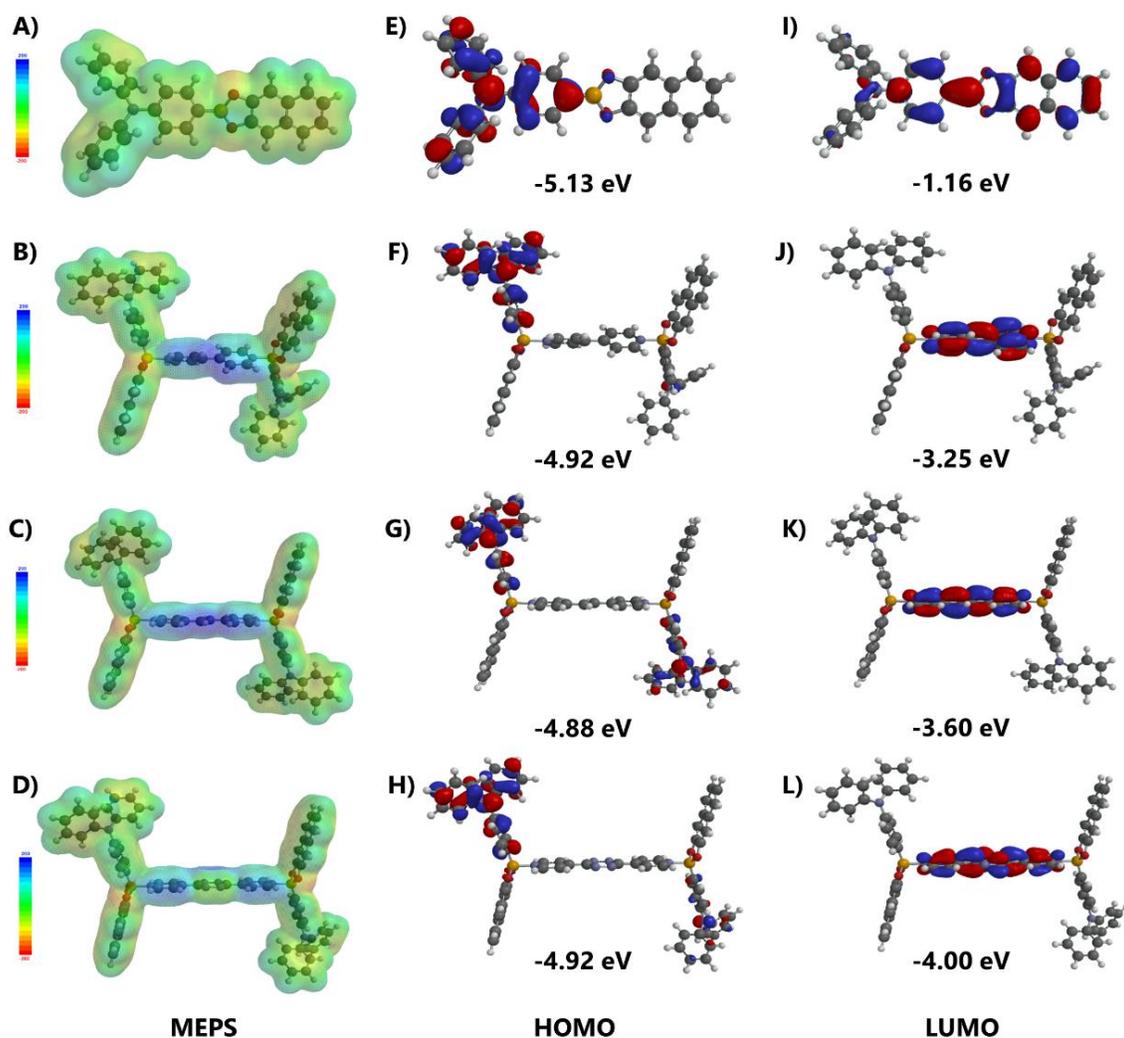


Figura 59. Superficies de potencial electrostático de A) **E1**, B) **E1D2**, A) **E1D1** y C) **E1D3**. Escala máximo 200 kJ (azul), mínimo -200 kJ (rojo). Superficies del orbital molecular HOMO de: D) **E1D1** E) **E1D2** y F) **E1D3**. Superficies del orbital molecular LUMO de: G) **E1D1** H) **E1D2** y I) **E1D3**.

Por último, se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa (Figura 60) de los aductos **E1D1/M2**, **E1D2/M2** y **E1D3/M2** sintetizados en estado sólido, para la determinación de la diferencia de energía entre los orbitales de frontera $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (E_g) aplicando el método Kubelka-Munk.^{81,82} En este método se hace una extrapolación directa del espectro de reflectancia considerado la siguiente ecuación

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^n}{2R}$$

En donde $F(R)$ es una función de la reflectancia, R es la reflectancia, K es el coeficiente de absorción, S es el coeficiente de dispersión y n es dependiente de la naturaleza de la transición electrónica y puede ser $\frac{1}{2}$ o 2 . La función $F(R)$ multiplicada por $h\nu$ resulta en la función modificada $(F(R)h\nu)^n$, la cuál se grafica como función de la energía en eV, siendo el punto de intersección con el eje de la energía después de la regresión lineal corresponde a E_g . Inicialmente, se obtuvieron el espectro y gráfico de Kubelka-Munk para el TiO_2 obteniendo un valor de $E_g = 3.19$ eV, que es similar a los valores aceptados en la literatura para este semiconductor. Estos resultados se encuentran en el apéndice 9B. En la Figura 60 se muestran los gráficos $(F(h\nu))^{1/2}$ vs E para los aductos considerándose una transición directa permitida, y en la Tabla 8 se indican los valores estimados para la energía de brecha en el estado sólido de cada aducto. En esta tabla también se incluyen los valores de los orbitales de frontera y la energía de brecha obtenidos mediante el cálculo computacional en fase gas considerando una sola molécula.

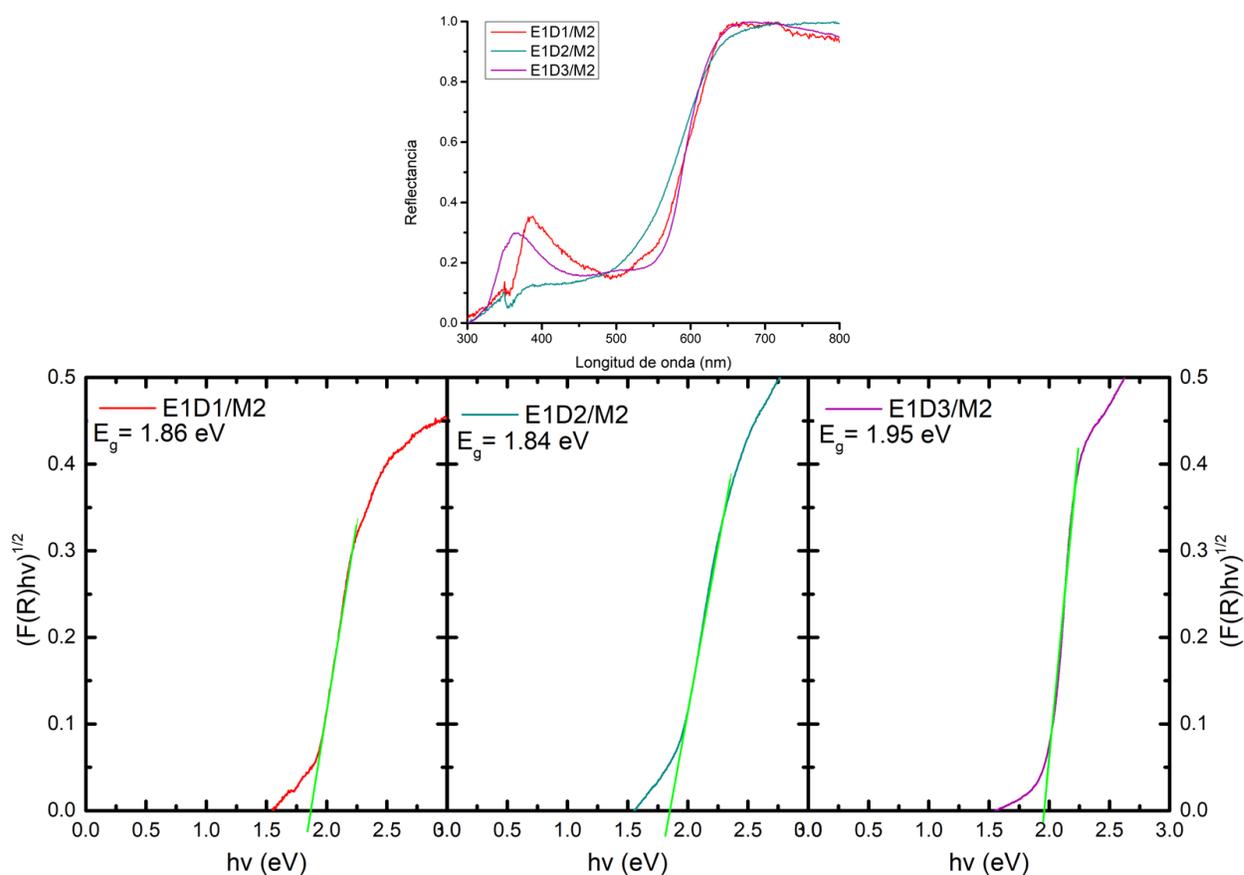


Figura 60. (arriba) Espectro de reflectancia difusa en estado estacionario en estado sólido de **E1D1/M2, E1D2/M2 y E1D3/M2**. (abajo) Representación gráfica de Kubelka-Munk $(F(h\nu))^{1/2}$ vs E de **E1D2, E1D2 y E1D3**.

En la Tabla 8 se comparan los valores de energía de los orbitales frontera para los aductos. Se puede observar que la energía de HOMO permanece constante porque este se localiza principalmente sobre el fragmento de TPA, que es común entre todos los aductos. Por su parte, la energía de LUMO disminuye de forma gradual conforme se modifica el fragmento diamina desde **D1** hacia **D3**, siendo esta última la de mayor carácter electroceptor. Lo anterior está relacionado con la disminución sistemática de la energía de brecha (E_g) teórica desde 1.67 eV en **E1D1** hasta 0.92 eV en **E1D3**. Por otra parte, el valor experimental de la energía de brecha en los sólidos permanece prácticamente igual con valores entre 1.84 a 1.95 eV. La energía de brecha (E_g) en los aductos en el estado sólido está relacionada con las interacciones entre los aductos al cohesionar el sólido. Debido a la presencia de grupos donador-aceptor en los aductos se esperaría que su empacamiento se de a través de interacciones complementarias entre ambos fragmentos, es decir, que el fragmento de TPA interactúe con el fragmento de la diamina espaciadora en una molécula adyacente a través de interacciones aromáticas del tipo transferencia de carga, dando lugar a la formación de una estructura tridimensional.

Si en el sólido predomina la interacción intermolecular *cara-cara* entre el fragmento de TPA electrodonador y la diamina electroceptora, la transferencia de carga tendría que reflejar la naturaleza aceptora de la diamina espaciadora. Sin embargo, la similitud de los valores E_g sugiere que la interacción TPA-diamina no es predominantemente *cara-cara*, y que debe guardar semejanzas entre sí, sin importar la naturaleza del grupo electroceptor. Interacciones aromáticas TPA-diamina con un desplazamiento paralelo (*offset*) y en forma T, serían más congruentes para explicar estos resultados. Para estos aductos en el estado sólido aún no se posee más información estructural que permita comprender las interacciones intermoleculares y la relación con sus propiedades. No obstante, la presencia de estas interacciones donador-aceptor influyen en las propiedades fotofísicas observadas, por ejemplo, en el espectro de absorción de la Figura 56 se observa para todos los aductos (**E1D1**, **E1D2**, **E1D3**) un desplazamiento batocrómico con una banda ancha de absorción en longitudes de onda mayores a 400 nm que decae hasta 570 nm aproximadamente. Este cambio está relacionado a la disminución de la diferencia de energía entre los orbitales de frontera HOMO y LUMO.

Tabla 8. Valores E_g teóricos y experimentales obtenidos del método gráfico de Kubelka-Munk.

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g teórico (eV)	E_g experimental (eV)
E1D1	-4.92	-3.25	1.67	1.86
E1D2	-4.88	-3.60	1.28	1.84
E1D3	-4.92	-4.00	0.92	1.95

6.3 Estudio de la formación de solvatos y cocrisales

Los resultados obtenidos en estudios previos de nuestro grupo de investigación^{1,2,4,83} y otros reportes de la literatura,^{54,84,85} motivan la exploración de la formación de solvatos y cocrisales porque pueden contribuir al desarrollo de métodos selectivos para la separación de mezclas de hidrocarburos aromáticos policíclicos difíciles de purificar por similitud en sus propiedades físicas. Se ha demostrado que los sistemas ensamblados por enlaces B←N tipo pinza-doble que incluyen a las diaminas 4,4'-Bipiridina (BiPy) (**D1**).² 1,2-bis(4- piridiletileno) (DPE) (**D2**)¹ o 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (BiPyTz) (**D3**)⁶² con distintos ésteres fenilborónicos son eficientes para la complejación de diversos derivados del benceno e hidrocarburos aromáticos policíclicos aromáticos (PAHs, por sus siglas en ingles), como los ilustrados en la Figura 61. La captura de estas moléculas aromáticas mediante transformaciones cristal-a-cristal³ y cristal-a-cocrystal⁴ puede llevar potencialmente al desarrollo de métodos de separación y purificación,^{2,85} así como a la remoción de contaminantes. Las diaminas **D1-D3** elegidas incrementan su longitud N···N y son de naturaleza electrodeficiente; por ello se espera sea complementaria con moléculas de alta densidad electrónica como los de la Figura 61.

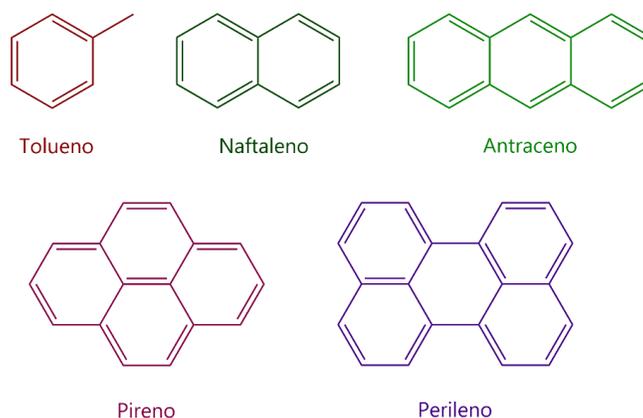


Figura 61. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Para la obtención de los posibles complejos anfitrión-huésped con los PAHs de la Figura 61, se estableció la metodología de cocrystalización que se muestra en la Figura 62.^{1,2,4} Al igual que con los aductos se puede partir de una mezcla del éster borónico (**E1**) y el huésped en solución para posteriormente adicionar a la diamina o alternativamente, se puede partir de una mezcla multicomponente en solución de A4DFB, 2,3-DHN, diamina y el huésped en una relación molar 2:2:1:1 que se mantiene a reflujo por 30 minutos.

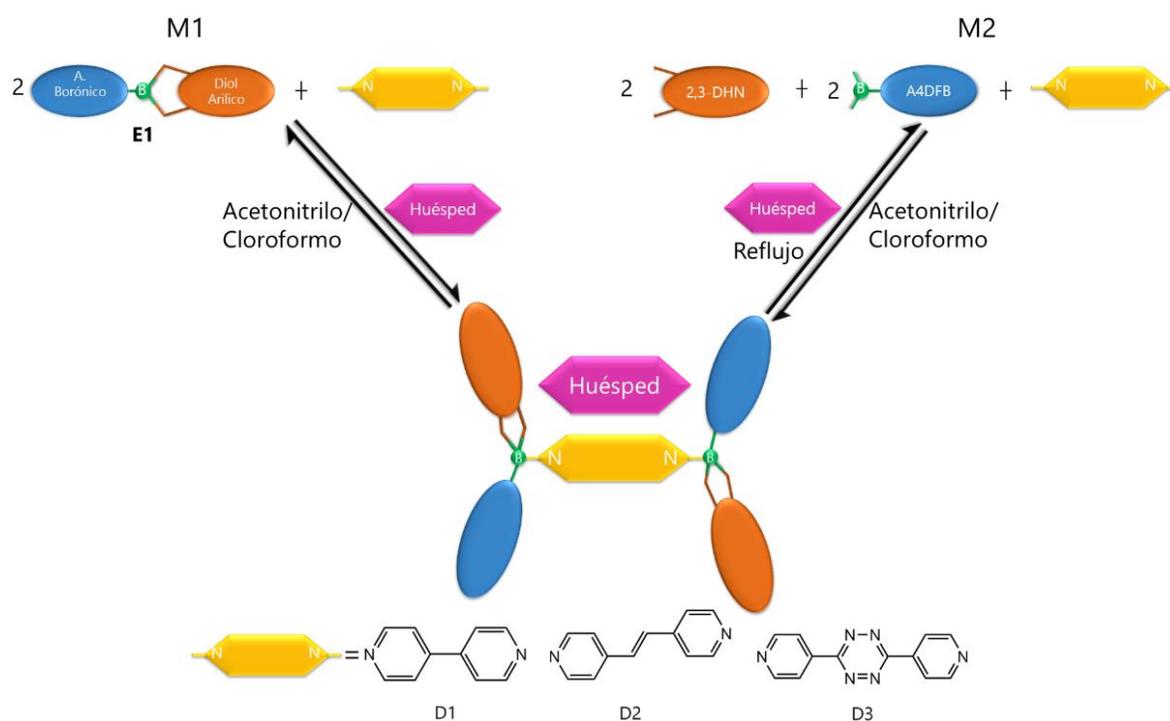
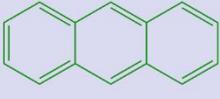
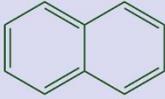
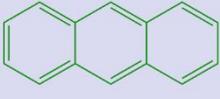


Figura 62. Metodología de síntesis para la formación de complejos huésped-anfitrión.

Se exploraron las combinaciones huésped, diamina y la metodología correspondiente que se indican en la Tabla 9. En la mayoría de los casos se generó un sólido que se aisló mediante filtración al vacío en rendimientos crudos del 22 al 72%. Los sólidos obtenidos se identifican con una etiqueta similar a los aductos (ver Sección 6.2) solo agregando al final la molécula aromática explorada. En la Tabla 9 se ilustra la apariencia a simple vista de los sólidos aislados de los ensayos, y del mismo modo se indican aquellas combinaciones en donde no se observó la formación de un precipitado. Mediante el patrón de difracción de rayos X de polvos,

RMN-¹H e IR se analizó la posible formación de nuevas fases de los sólidos obtenidos como se detalla en las siguientes secciones.

Tabla 9. Fotografías de los sólidos obtenidos con los huéspedes tolueno, naftaleno y antraceno con la respectiva diamina, en la parte inferior se indica su rendimiento crudo y la 'x' indica que no se obtuvo producto, con fines cualitativos.

Diamina	D1		D2		D3	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Huésped						
	 67%	 47%	 67%	 22%	 22%	 27%
	 72%	 64%	 68%	 26%	 64%	
	 61%	 68%	 60%		 23%	

6.3.1 Ensayo con E1D1 para la formación de solvatos

Los ensayos de formación de complejos anfitrión-huésped se iniciaron con la metodología 1 empleando la combinación **E1** y **D1**, y al tolueno como potencial huésped aromático. Cabe mencionar que en estos casos se omitió la presencia de acetonitrilo en la mezcla fungiendo el tolueno como el único disolvente. El sólido obtenido (**E1D1/M1/Tolueno**) presentó una coloración rojiza (**Tabla 9**). Mediante su patrón de difracción de rayos X de polvos se identificó la formación de una fase cristalina que difiere de las materias de partida con picos de difracción en los ángulos 2θ (intensidad relativa): 11.26 (7.8), 15.31 (6.2), 16.87 (100.0), 17.84 (7.3), 20.41 (14.4), 24.87 (15.0) (Figura 63A, izquierda).

De manera análoga se obtuvo el sólido **E1D1/M2/Tolueno** a través de la metodología 2 (Figura 61). Este nuevo sólido (**Tabla 9**) presentó una coloración rojiza. Mediante su patrón de DRXP se observa una fase cristalina diferente de las materias de partida (**Figura 63**), pero con picos de difracción en los mismos ángulos 2θ que el sólido **E1D1/M2**. Cabe notar que hay una variación en el pico de difracción en 16.87° que es mucho más intenso que el resto de las señales, probablemente debido a un hábito cristalino distinto en este material. Los resultados anteriores indican que por ambas metodologías se forma la misma fase sólida que podría corresponder al aducto **E1D1/M2** previamente caracterizado (ver sección 6.2).

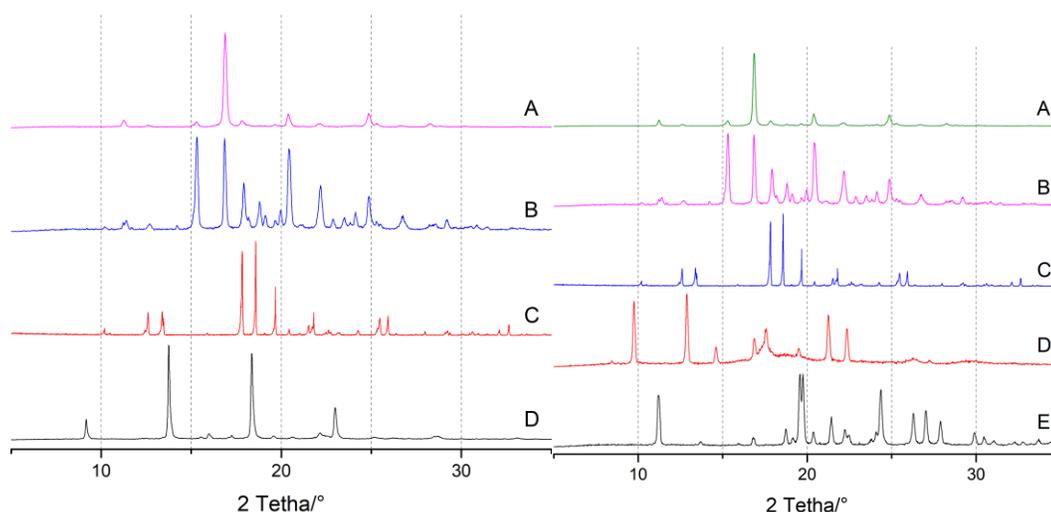


Figura 63. Patrones de difracción de DRXP (Izquierda) A) **E1D1/M1/Tolueno**; B) E1D1/M2; C) BiPy (**D1**); D) **E1**. (Derecha) A) **E1D1/M2/Tolueno**; B) E1D1/M2; C) BiPy (**D1**); D) **A4DFB**; E) **2,3-DHN**.

Para terminar de establecer la composición de esta fase sólida, el producto de reacción **E1D1/M1/Tolueno** se sometió a un análisis de RMN ^1H empleando DMSO- d_6 como disolvente para favorecer la disociación del aducto a sus materias de partida.⁶⁰ El espectro (Figura 64) muestra solo las señales previamente identificadas para el sólido **E1D1/M2** (sección 6.2). Mediante la integración de las señales de RMN ^1H se estableció la estequiometría 2:1 para **E1:D1**, mientras que las señales características para el tolueno están ausentes.

La comparación de los espectros de IR de los sólidos **E1D1/M2** y **E1D1/M1/Tolueno** (Figura 65) permite establecer que ambos presentan las mismas bandas de absorción, corroborando que corresponden solamente al aducto. En la Figura 66 se muestra el espectro de absorción en la región ultravioleta visible para los sólidos

E1D1/M2 y **E1D1/M1/Tolueno**. Se observa que los espectros presentan similitudes en la posición de las bandas de absorción, no obstante, el aducto **E1D1/M2** presenta una mayor intensidad que el sólido **E1D1/M1/Tolueno**, al momento no se tiene una razón clara. En base a estos resultados (DRXP, RMN ^1H e IR) podría concluirse que tolueno no forma solvatos con el aducto **E1D1** en las dos metodologías exploradas, solo funciona como disolvente y conlleva a la formación del aducto correspondiente.

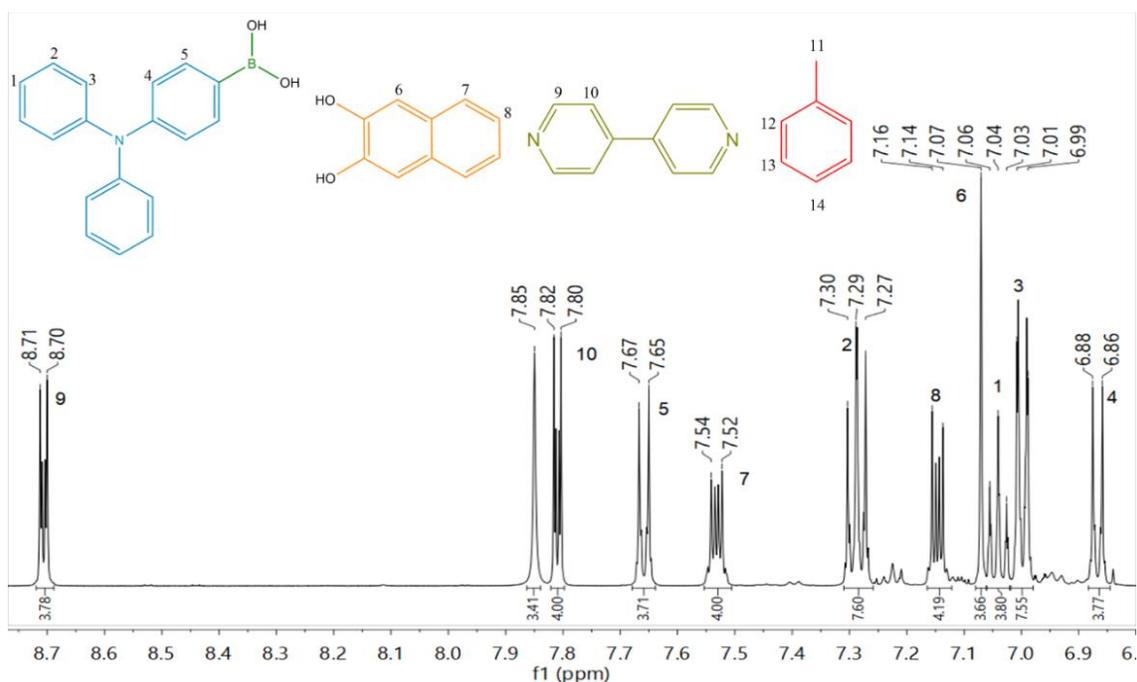


Figura 64. Espectro parcial de RMN- ^1H de **E1D1/M1/Tolueno** en DMSO-d_6 , 500 MHz.

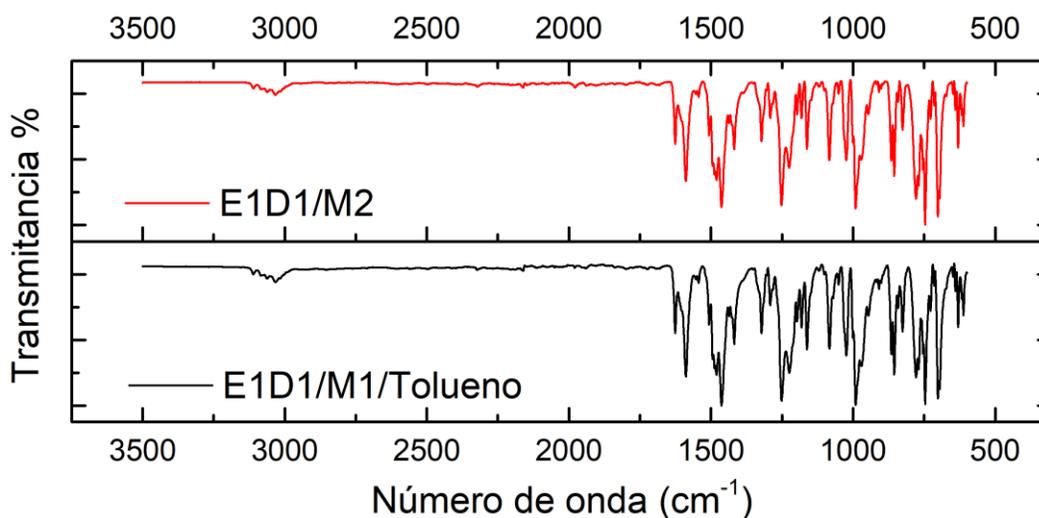


Figura 65. Comparación de los espectros de IR de **E1D1/M2** y **E1D1/M1/Tolueno**.

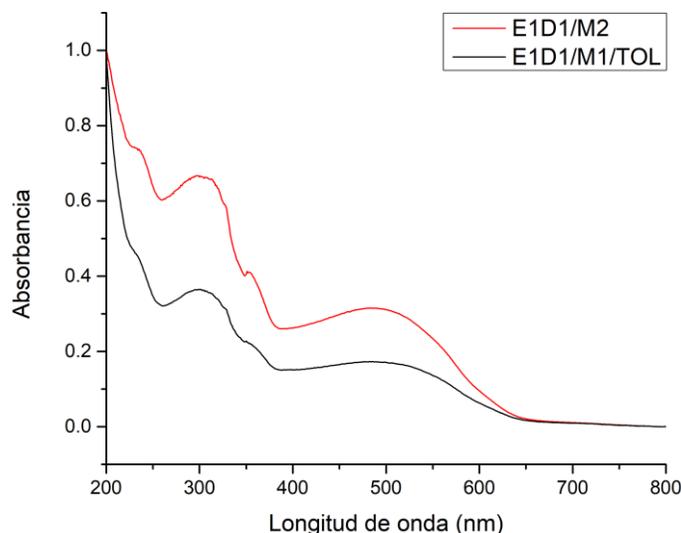


Figura 66. Espectro de absorción UV-vis en estado sólido de **E1D1/M2** y **E1D1/M2/Tolueno**.

De manera semejante se exploró la obtención de nuevas fases sólidas empleando las metodologías M1 y M2 con las diaminas **D2** y **D3** usando tolueno como potencial huésped. Los sólidos obtenidos se indican en la **Tabla 9**, y en el apéndice 9C se incluyen los análisis de caracterización mediante DRXP, RMN ^1H y UV-Vis. El patrón de difracción de los sólidos aislados en las reacciones al emplear **D2** mediante ambas metodologías (**E1D2/M1/Tolueno** y **E1D2/M2/Tolueno**) presentan nuevos picos de difracción que difieren de los compuestos precursores, lo que indica la obtención de nuevas fases cristalinas. Cabe destacar que el patrón de DRXP de estos sólidos obtenidos en tolueno presentan picos de difracción semejantes entre sí que no concuerdan con los que presentan los aductos obtenidos en acetonitrilo (Figura 67). La composición de **E1D2/M2/Tolueno** se analizó mediante RMN ^1H empleando DMSO- d_6 como disolvente.⁶⁰ Los resultados se presentan en el apéndice 9C e indican la presencia de los fragmentos del éster y la diamina en una estequiometría 2:1 para E1:D2, y la ausencia de señales de tolueno. De esta forma, el cambio de acetonitrilo por tolueno como disolvente produce una fase sólida del aducto **E1D2** con mayor cristalinidad y sin la presencia de moléculas de disolvente en la red.

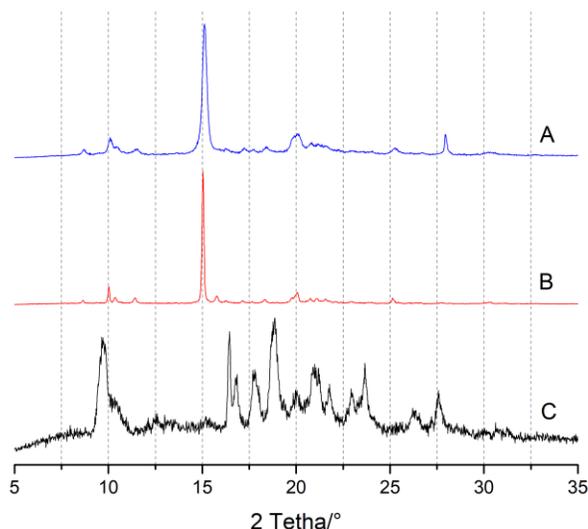


Figura 67. Comparación de los patrones de DRXP de A) **E1D2/M1/Tolueno**; B) **E1D2/M2/Tolueno**; C) **E1D2/M2/Acetonitrilo**.

Resultados similares se obtuvieron con el producto de reacción **E1D3/M2/Tolueno**, mientras que la cantidad de material **E1D3/M1/Tolueno** no fue suficiente para continuar los análisis. Finalmente, los espectros de absorción UV-Vis para los sólidos **E1D2/M1/Tolueno**, **E1D2/M2/Tolueno** y **E1D3/M2/Tolueno** (apéndice 9C) también se asemejan a su respectivo aducto con disminuciones en la absorbancia.

6.3.2 Ensayo con E1D1 para la formación de cocristales

Continuando con el estudio de la formación de complejos anfitrión-huésped, se emplearon a las moléculas de naftaleno y antraceno como potenciales huéspedes. Mediante las metodologías descritas en la Figura 62, se obtuvieron sólidos de apariencia distinta a los materiales de partida.

El sólido **E1D1/M1/Acetonitrilo/Naftaleno** presenta una coloración rojiza (**Tabla 9**). En el patrón de difracción de rayos X de polvos (DRXP) se visualizan picos de difracción con ángulos 2θ (intensidad relativa) en 11.20 (8.1), 12.6 (6.5), 15.28 (53.0), 16.85 (100.0), 17.90 (22.3), 18.81 (13.1), 19.07 (9.7), 19.62 (7.9), 19.94 (12.7), 20.39 (52.4), 22.14 (29.2), 24.10 (10.7), 24.85 (27.2), 26.73 (6.7). Mediante la metodología 2 se obtiene este mismo sólido. Al comparar los patrones de difracción de los sólidos **E1D1/M1/Acetonitrilo/Naftaleno** y **E1D1/M2/Acetonitrilo/Naftaleno** con el patrón de difracción del sólido **E1D1/M2** (Figura 68) se observan semejanzas en los

picos de difracción con pequeñas variaciones en las intensidades relativas, lo que indica la formación del aducto y no se favorece la formación de cocrystalos con naftaleno bajo estas condiciones.

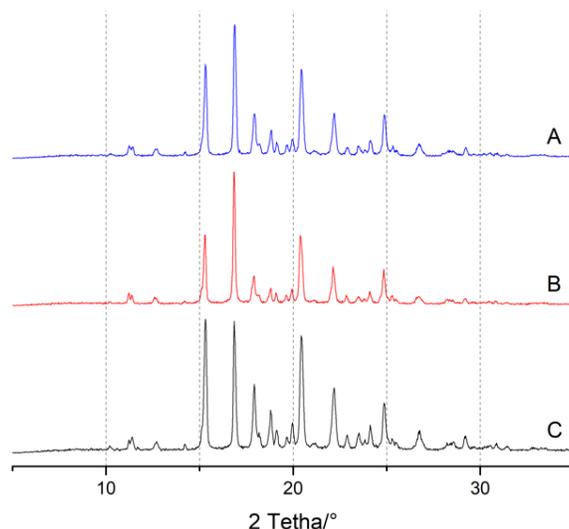


Figura 68. Comparación de los patrones de DRXP de A) **E1D1/M2/Acetonitrilo/Naftaleno**; B) **E1D1/M1/Acetonitrilo/Naftaleno**; C) **E1D1/M2**.

De manera semejante se intentó la obtención de nuevas fases sólidas con la diamina **D2** aislándose los productos sólidos **E1D2/M1/Cloroformo/Naftaleno** y **E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno**, que presentan una coloración naranja (Tabla 9). Ambos sólidos presentan espectros de DRXP que difieren de las materias de partida e indican la formación de una nueva fase cristalina (Apéndice 9C). Al contrastar los patrones de difracción de **E1D2/M1/Cloroformo/Naftaleno** y **E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno** (Figura 69) se observa que la nueva fase cristalina es diferente en ambas metodologías y no corresponde al aducto **E1D2/M2** previamente caracterizado. Para establecer la composición de los nuevos sólidos se realizó el análisis mediante RMN ^1H . El espectro del sólido **E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno** (Figura 70) muestra solo las señales previamente identificadas para los componentes de **E1** y la diamina **D2** (sección 6.2), en una proporción 2:1 E1:D2 que se estableció mediante la integración de las señales respectivas. Las señales características de naftaleno están ausentes. Mediante la comparación de los espectros de IR (Figura 71) se observan las mismas bandas previamente identificadas para **E1D2/M2** lo que corroboraría la ausencia de naftaleno en la red cristalina del nuevo sólido.

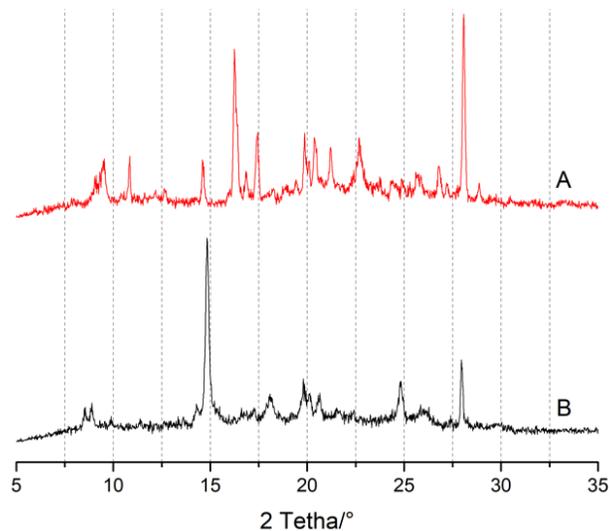


Figura 69. Comparación de los patrones de DRXP de A) **E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno** y B) **E1D2/M1/Cloroformo/Naftaleno**.

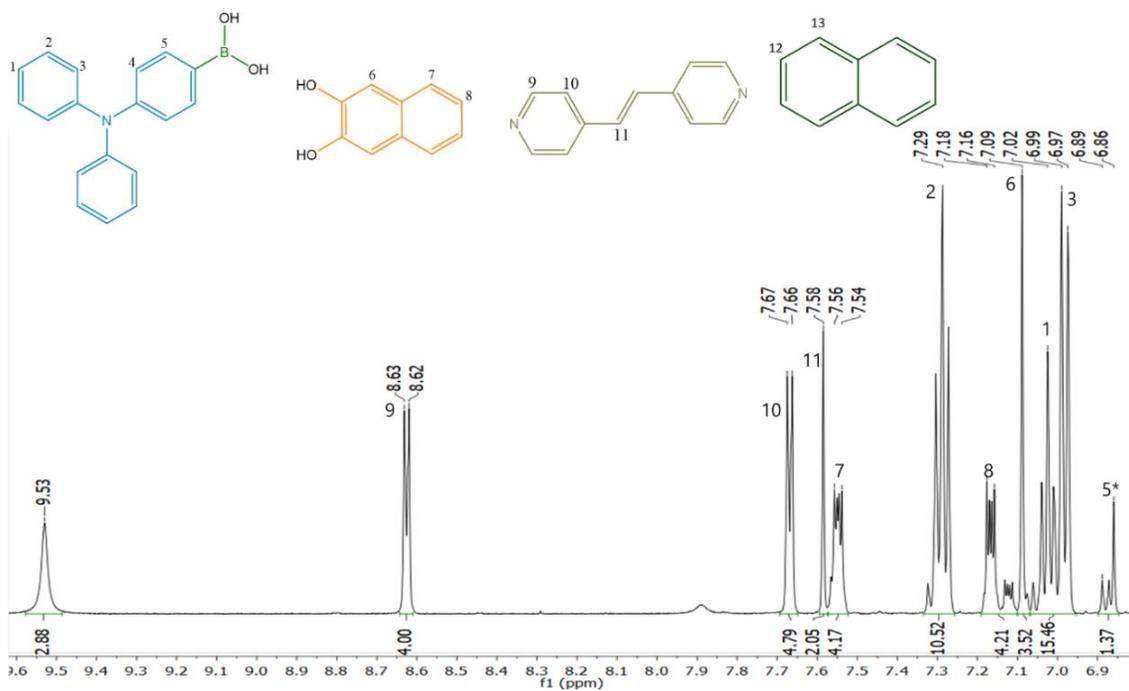


Figura 70. Espectro parcial de RMN-¹H de **E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno** en DMSO-d₆, 500 MHz.

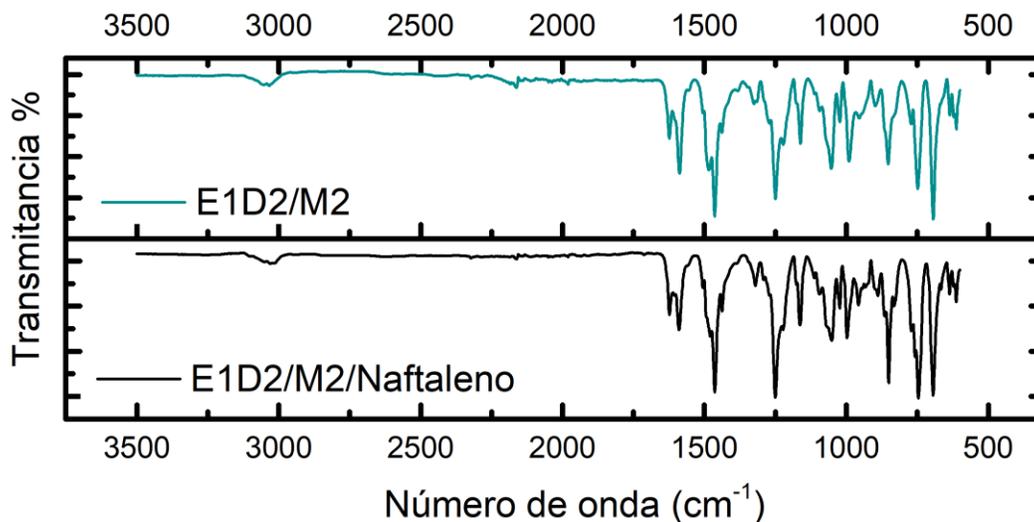


Figura 71. Comparación de los espectros de IR de **E1D2/M2** y **E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno**.

Por su parte al emplear a la diamina **D3** solo se pudo obtener un sólido mediante la metodología 1, con apariencia naranja y su patrón de DRXP indica la formación de una fase diferente de sus precursores (Apéndice 9C). Al contrastar el patrón de DRXP de **E1D3/M1/Cloroformo/Naftaleno** con **E1D3/M2** en la Figura 72, se observa la formación de una fase amorfa que a simple vista es morada.

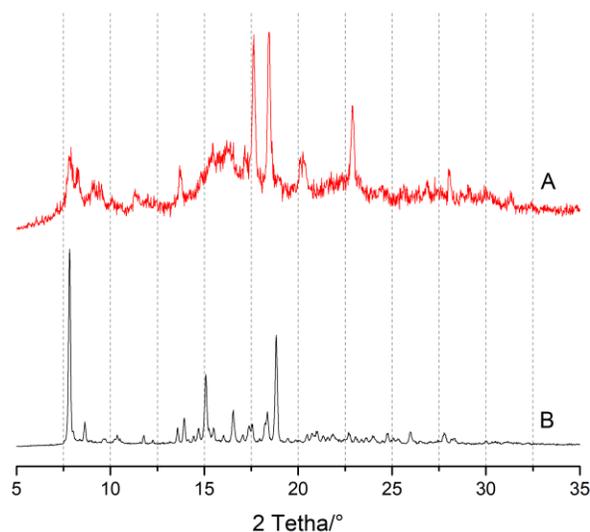


Figura 72. Comparación del patrón de DRXP de A) **E1D3/M1/Cloroformo/Naftaleno** y B) **E1D3/M2**.

También se exploró la formación de complejos huésped-anfitrión empleando antraceno como huésped aromático. Empleando a **D1** y a través de la metodología 1 (Figura 62), se aisló el sólido **E1D1/M1/Acetonitrilo/Antraceno** de apariencia roja (**Tabla 9**). Mediante la difracción de rayos X de polvos se identificó una fase que se asemeja a la presentada por el sólido **E1D1/M2** (Figura 73) mostrando los mismos picos de difracción con ángulos 2θ solo con variaciones en la intensidad relativa (figura 73A). Mientras que al emplear la metodología 2 se obtiene el sólido **E1D1/M2/Acetonitrilo/Antraceno** que presenta una coloración roja (**Tabla 9**) y su patrón de difracción de rayos X de polvos con picos de difracción con ángulos 2θ (intensidad relativa) 9.69 (100.0), 15.32 (10.78), 16.89 (11.22), 17.94 (7.13), 19.36 (12.5), 20.45 (9.47), 22.18 (4.56) (Figura 73B) sugiere la presencia de **E1D1/M2** y antraceno indicando que la reacción no se llevó a cabo y solo es una mezcla de las materias primas y su composición no fue establecida.

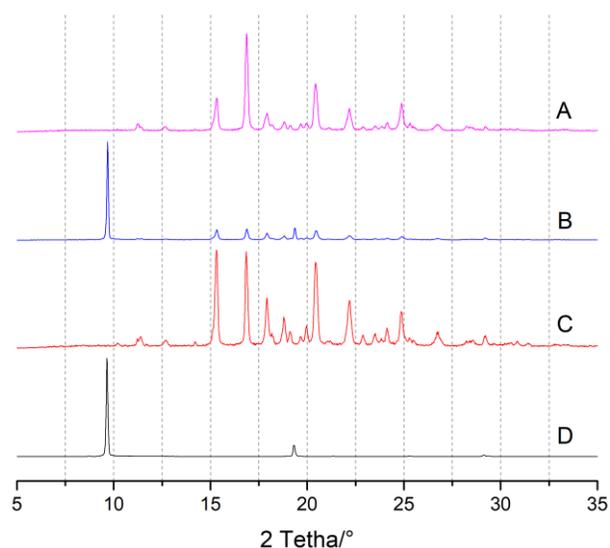


Figura 73. Comparación de los patrones de DRXP de A) **E1D1/M1/Acetonitrilo/Antraceno**; B) **E1D1/M2/Acetonitrilo/Antraceno**; C) **E1D1/M2**; D) **Antraceno**

De manera semejante se intentó la obtención de nuevas fases sólidas empleando a la diamina **D2**. A partir de la metodología 1 se aisló el sólido **E1D2/M1/Cloroformo/Antraceno** que presenta una coloración naranja (**Tabla 9**), y es una nueva fase diferente de los materiales de partida confirmada mediante su patrón de DRXP (Figura 74). Mediante la metodología 2 no se pudo obtener un precipitado.

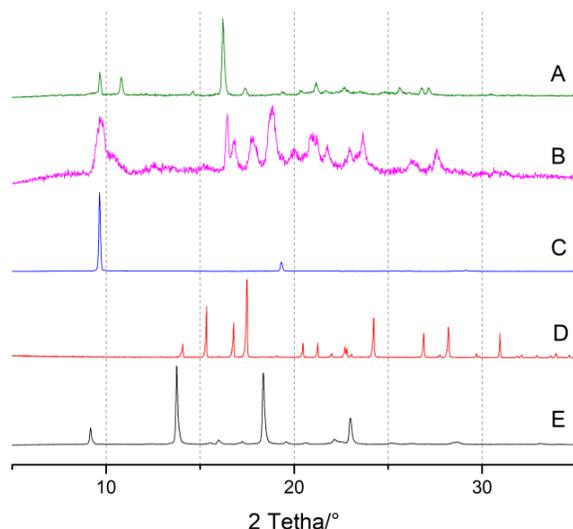


Figura 74. Patrones de difracción de DRXP A) **E1D2/M1/Cloroformo/Antraceno**; B) E1D2/M2 C) Antraceno D) DPE (**D2**); E) **E1**.

Se estudio la composición del sólido **E1D2/M1/Cloroformo/Antraceno** mediante RMN ^1H (Figura 75) y se identificaron las señales previamente establecidas para el fragmento de **E1** y la diamina **D2** (sección 6.2). Mediante la integración de las señales se estableció la estequiometria 2:1 para E1:D2, y no hay señales características de antraceno.

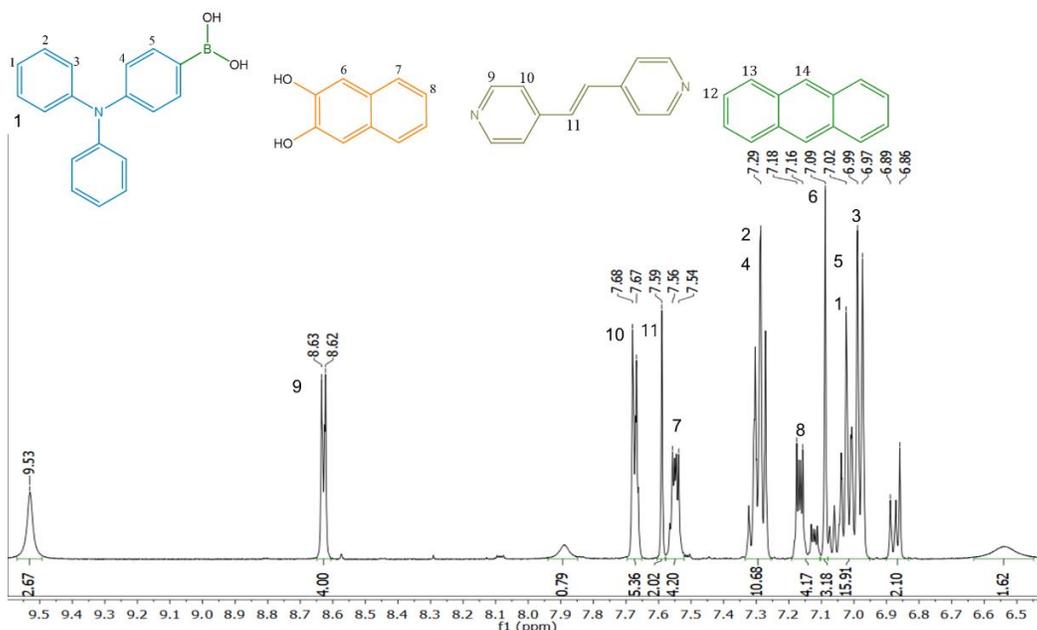


Figura 75. Espectro parcial de RMN- ^1H de **E1D2/M1/Cloroformo/Antraceno** en DMSO- d_6 , 500 MHz.

Finalmente, se exploró la obtención de cocrystalos empleando a la diamina **D3**. Partiendo de la metodología 1 se obtuvo el sólido **E1D3/M1/Cloroformo/Antraceno** con una coloración roja (**Tabla 9**). El patrón de DRXP de este material (Figura 76) difiere de los reactivos de partida, lo que insinúa la formación de una nueva fase, sin embargo, el patrón presenta una mezcla de picos de difracción con características de un sólido amorfo (Apéndice 9C). Otros resultados de la caracterización de estos sólidos obtenidos a partir de los ensayos de cocrystalización se encuentran en el apéndice 9C.

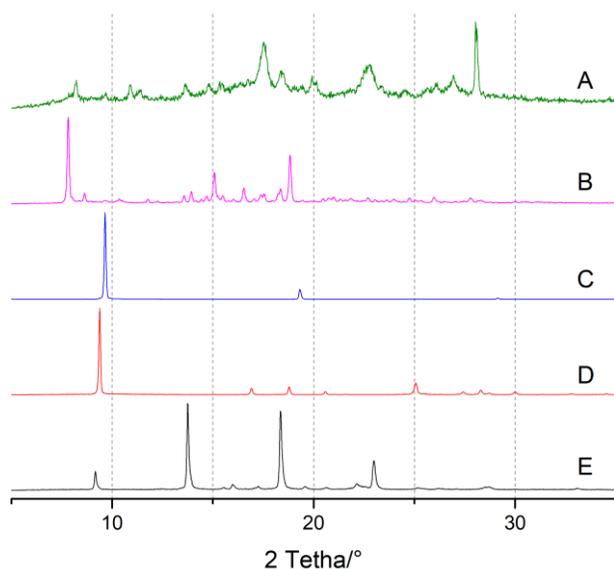


Figura 76. Patrones de difracción de DRXP A) **E1D3/M1/Cloroformo/Antraceno**; B) E1D3/M2; C) Antraceno; D) BiPyTz (**D3**); E) **E1**.

Los intentos de obtención de solvatos y cocrystalos con las moléculas aromáticas de diferente talla explorados no fue exitosa, la caracterización (DRXP, RMN-¹H e IR) de los sólidos obtenidos corrobora la formación de los aductos B←N. Debe mencionarse que la sustitución de acetonitrilo por tolueno favorece la formación de los aductos anhidros correspondientes, y para los casos con **D2** y **D3** hay una mejora en la cristalinidad del sólido. Los ensayos con tolueno como disolvente proveen una nueva alternativa a las metodologías previamente establecidas para la síntesis de los aductos.

Los resultados previamente descritos no pueden ser atribuidos a la falta de complementariedad de interacciones donador-aceptor o a un impedimento estérico,

ya que se conocen aductos B←N con las mismas diaminas **D1**, **D2** y **D3** y ésteres borónicos estructuralmente más simples que **E1**, que generan solvatos con tolueno o cocristales con naftaleno y antraceno, ejemplos de estos son mencionados en la sección 2.4.^{1,57} De esta forma, consideramos que la cinética en la cristalización del aducto y/o la estabilidad termodinámica de las interacciones aducto-aducto que cohesionan el sólido predominan sobre la generación del cristal multicomponente.

7. Conclusiones

Con base en los resultados presentados en este trabajo de investigación, se puede concluir lo siguiente:

El éster borónico **E1** se obtuvo como un sólido cristalino que precipita a partir de la reacción de condensación entre el 2,3-dihidroxi-naftaleno y el ácido 4-difenilaminofenilborónico en rendimientos moderados. En congruencia con su estructura electrónica, este sólido presentó una banda de absorción en el intervalo de 230-400 nm y emisión de fluorescencia con un máximo en 406 nm (λ_{exc} 260 nm). Adicionalmente, presentó las señales correspondientes a su estructura y masa en los análisis espectroscópicos realizados por RMN 1H y ^{13}C , IR y espectrometría de masas.

Mediante una reacción multicomponente empleando como precursores al ácido 4-difenilaminofenilborónico y el 2,3-dihidroxi-naftaleno y las aminas bis-piridilo **D1**, **D2** y **D3**, respectivamente, se obtuvieron sólidos cristalinos de apariencia naranja a rojiza que presentan un patrón de difracción inédito y distinto a los materiales de partida. La composición de estos sólidos fue establecida mediante RMN 1H y corresponde a un equivalente de la diamina y dos equivalentes del éster borónico **E1**. Proponemos que estos sólidos contienen al aducto dinuclear B←N debido a la presencia de la banda característica para este enlace en los espectros de IR y de RMN ^{11}B .

Al utilizar acetonitrilo como disolvente en la reacción multicomponente, el aducto **E1D1** es un sólido anhidro mientras que los aductos conteniendo a las diaminas **D2** y **D3** se obtuvieron como solvatos en una composición **E1:D2:ACN** (2:1:3) y **E1:D3:ACN** (2:1:1) establecida mediante RMN 1H y el análisis termogravimétrico. El cambio de acetonitrilo por tolueno como disolvente en las mezclas de reacción con las diaminas **D2** y **D3**, respectivamente, permitió la generación de los aductos **E1D2** y **E1D3** como sólidos cristalinos sin la presencia de disolvente en la red.

Los aductos dinucleares B←N **E1:D1** (2:1), **E1:D2:ACN** (2:1:3) y **E1:D3:ACN** (2:1:1) presentan propiedades ópticas novedosas en relación con sus precursores, debido a la banda de transferencia de carga en la región visible (400nm a 570 nm) con una energía de brecha (E_g) de 1.84 a 1.95 eV, que se evaluó a partir del espectro de reflectancia difusa con el método Kubelka-Munk.

Se realizaron cálculos computacionales por DFT de la superficie de potencial electrostático y de los orbitales de frontera en estos aductos en fase gas. El análisis de las energías relativas HOMO/LUMO en los aductos en comparación con sus precursores indica que la formación del enlace B←N les dota un carácter ambivalente al contener la diamina espaciadora como fragmento electroceptor y al TPA como fragmento electrodonador en la misma molécula, de forma semejante a un compuesto *push-pull*. La energía de brecha de los aductos en fase gas presentó la tendencia **E1D1** > **E1D2** > **E1D3**, que se correlaciona con la electrodeficiencia de la diamina espaciadora. No obstante, esta estimación no aclara la poca variación observada en la energía de brecha de los aductos en el estado sólido. Se intuye que la interacción predominante que cohesiona a estos sólidos no es la interacción intermolecular *cara-cara* entre el fragmento de TPA electrodonador y la diamina electroceptora, ya que la transferencia de carga tendría que reflejar la naturaleza aceptora de la diamina espaciadora. Interacciones aromáticas TPA-diamina con un desplazamiento paralelo (*offset*) y en forma T, serían más congruentes para explicar la semejanza de la energía de brecha (E_g) en los aductos en el estado sólido.

Finalmente se exploró la formación de solvatos y cocrisales a través de dos metodologías empleando moléculas aromáticas con diferente talla como tolueno, naftaleno y antraceno. En estas reacciones se produce solamente a los aductos B←N sólidos sin la incorporación de la molécula aromática. Los resultados anteriores no se pueden atribuir a una falta de complementareidad de interacciones donador-aceptor o a un impedimento estérico, ya que se conocen aductos B←N con las mismas diaminas **D1**, **D2** y **D3** y ésteres borónicos estructuralmente más simples que **E1**, que generan solvatos con tolueno o cocrisales con naftaleno y antraceno. De esta forma, consideramos que la cinética en la cristalización del aducto y/o la estabilidad termodinámica de las interacciones aducto-aducto que cohesionan el sólido predominan sobre la generación del cristal multicomponente.

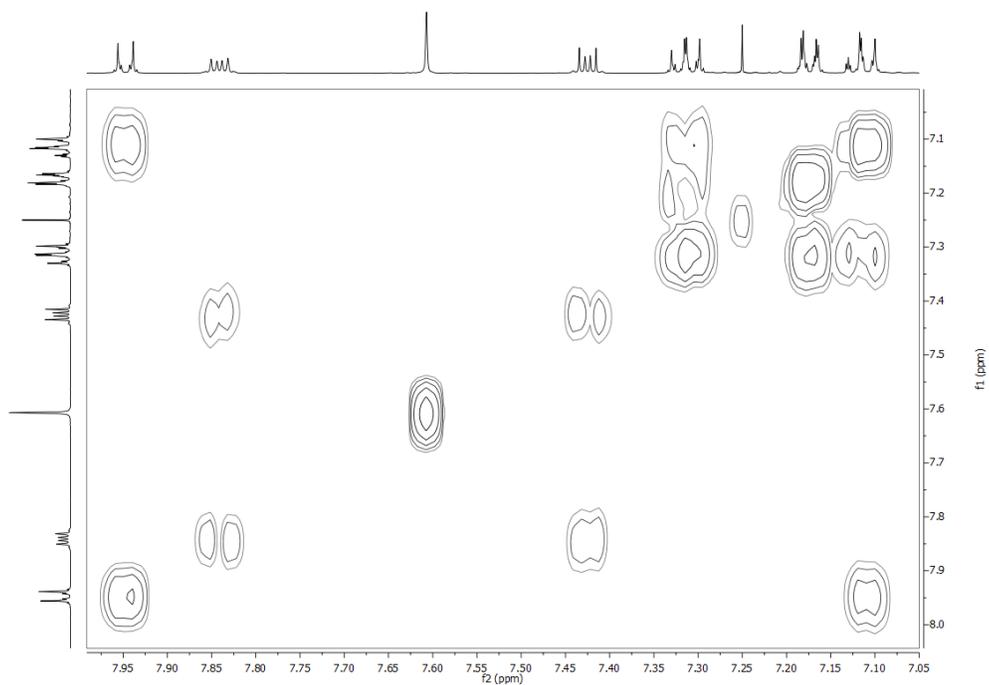
8. Perspectivas

En este trabajo se generaron tres nuevos aductos dinucleares B←N **E1D1**, **E1D2** y **E1D3**, con un carácter ambivalente al contener la diamina espaciadora como fragmento electroaceptor y al TPA como fragmento electrodonador en la misma molécula, de forma semejante a un compuesto *push-pull*. Lo anterior produce un espectro de absorción con una banda característica de transferencia de carga entre fragmentos aromáticos en la región visible y una energía de brecha idónea para un potencial transporte de carga como semiconductor orgánico.

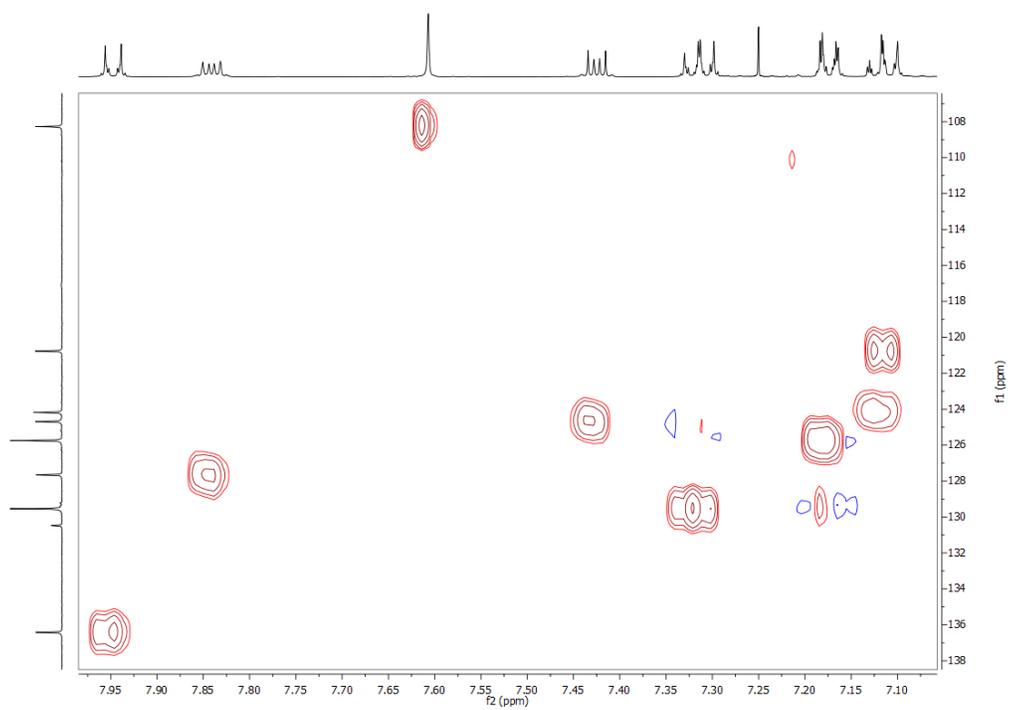
Para conocer a detalle el tipo de interacciones intermoleculares que predominan en estos sólidos y estudiar su relación con las propiedades ópticas observadas, es imprescindible elucidar las estructuras por medio de la difracción de rayos X de monocristales de **E1** y los aductos B←N. Este conocimiento también nos permitiría profundizar en los factores que influyen en la posible inclusión de otras moléculas aromáticas.

9. Apéndice

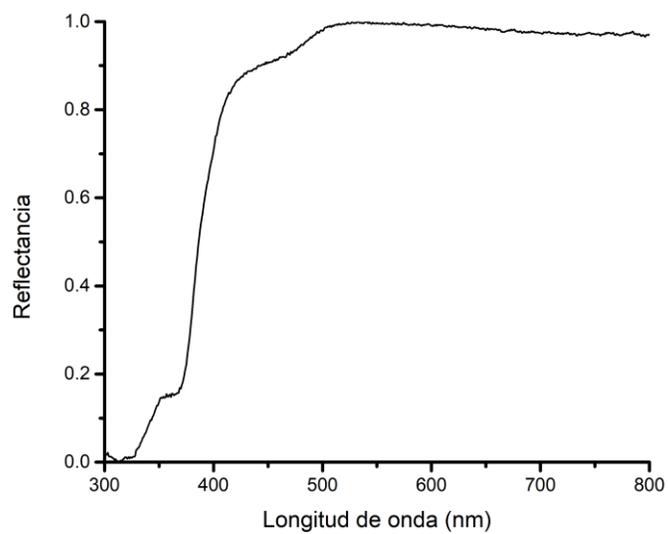
A. Caracterización de éster borónico **E1**



A 1. Espectro parcial COSY en CDCl_3 de **E1**, 500 MHz.



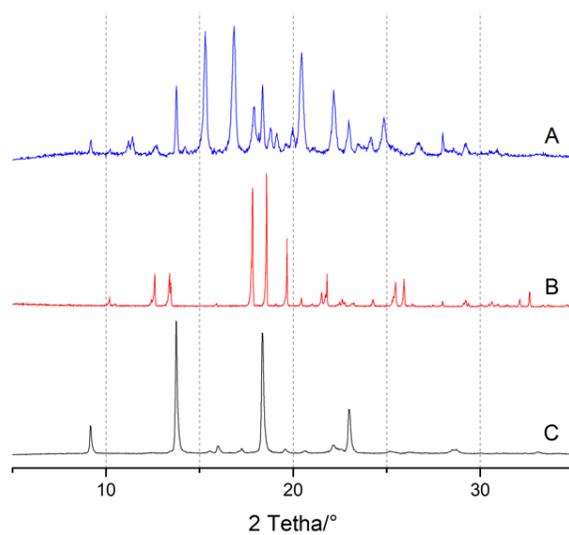
A 2. Espectro parcial HSQC en CDCl_3 de **E1**, 500 MHz.



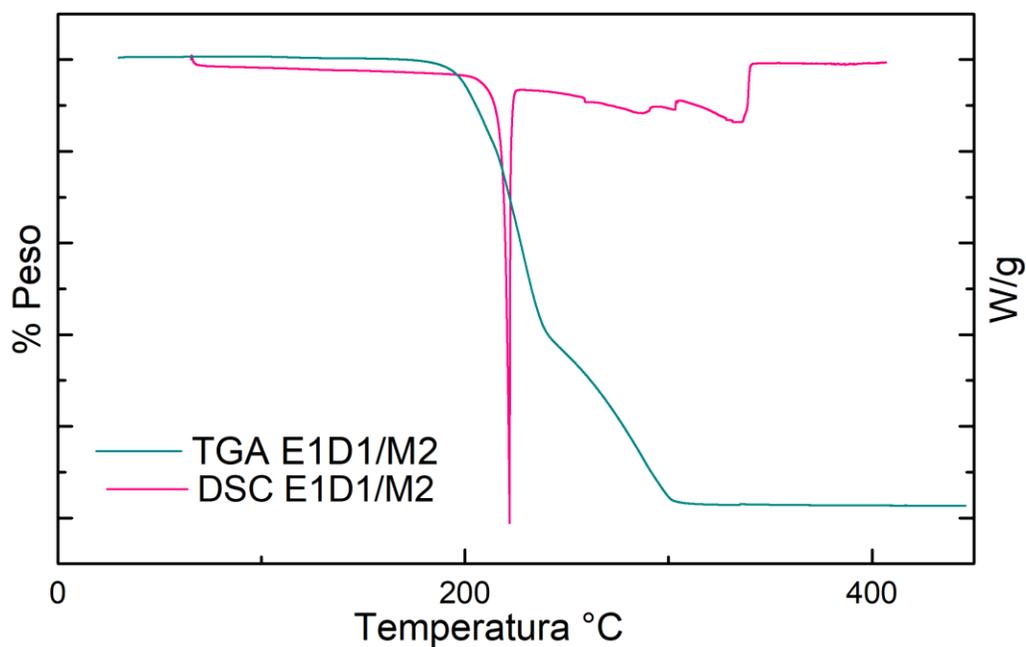
A 3. Espectro de reflectancia difusa en estado estacionario de **E1**.

B. Caracterización de aductos B←N

E1D1/M1

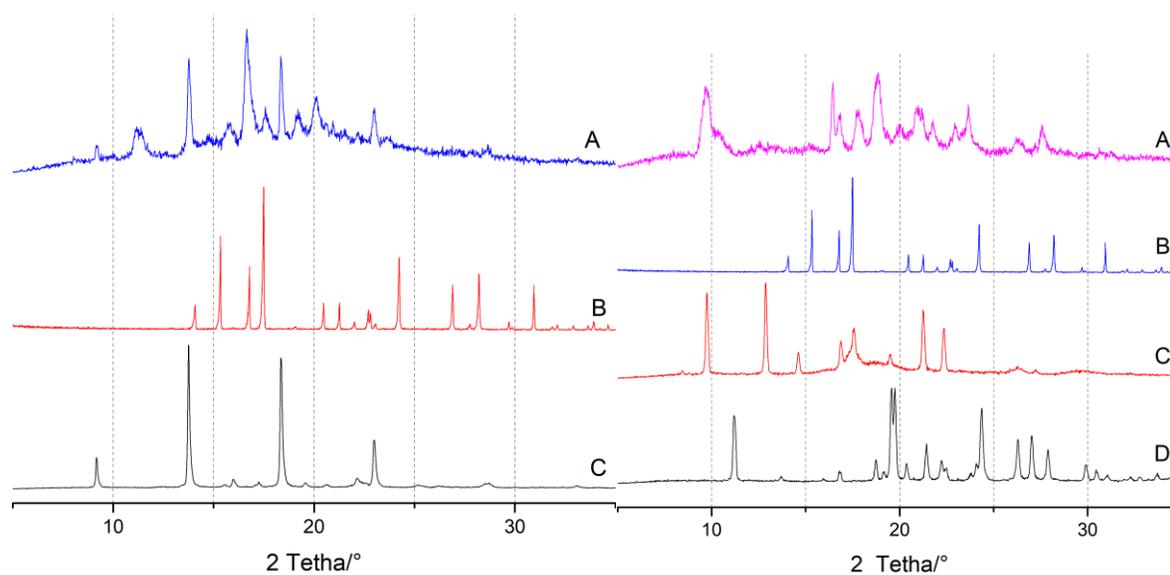


B 1. Patrones de difracción de DRXP A) E1D1/M1; B) BiPy (**D1**); C) **E1**.

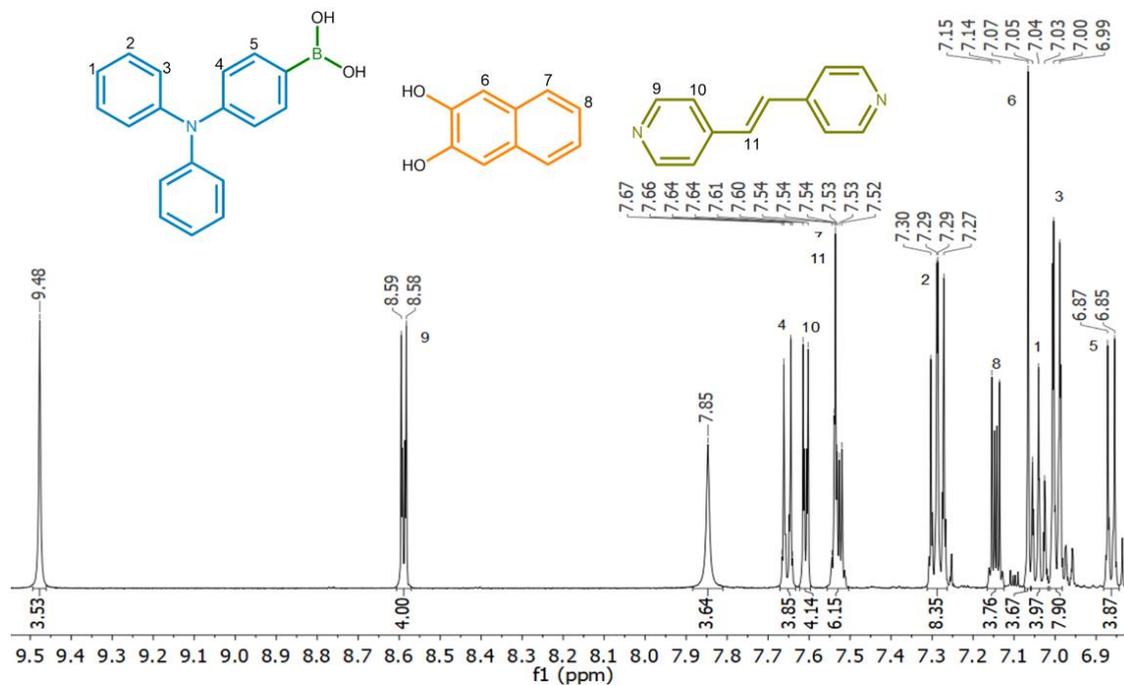


B 2. Espectros de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de E1D1/M2.

E1D2

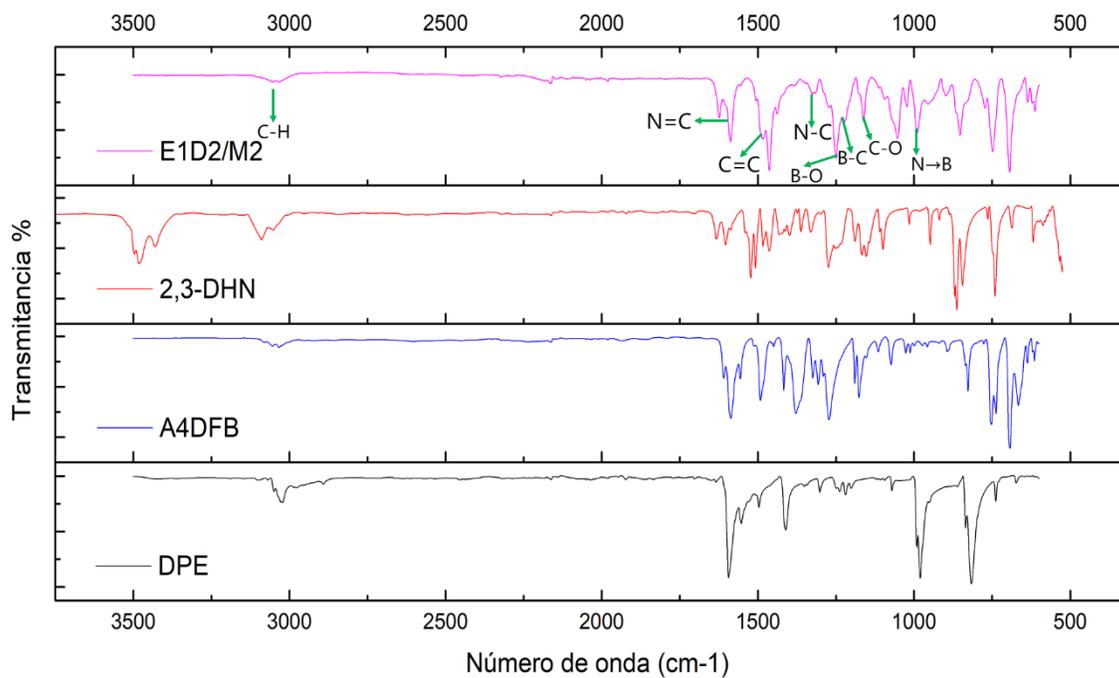


B 3. Patrones de difracción de DRXP (Izquierda) A) E1D2/M1; B) DPE (**D2**); C) **E1**. (Derecha) A) E1D2/M2; B) DPE; C) **A4DFB**; D) **2,3-DHN**.



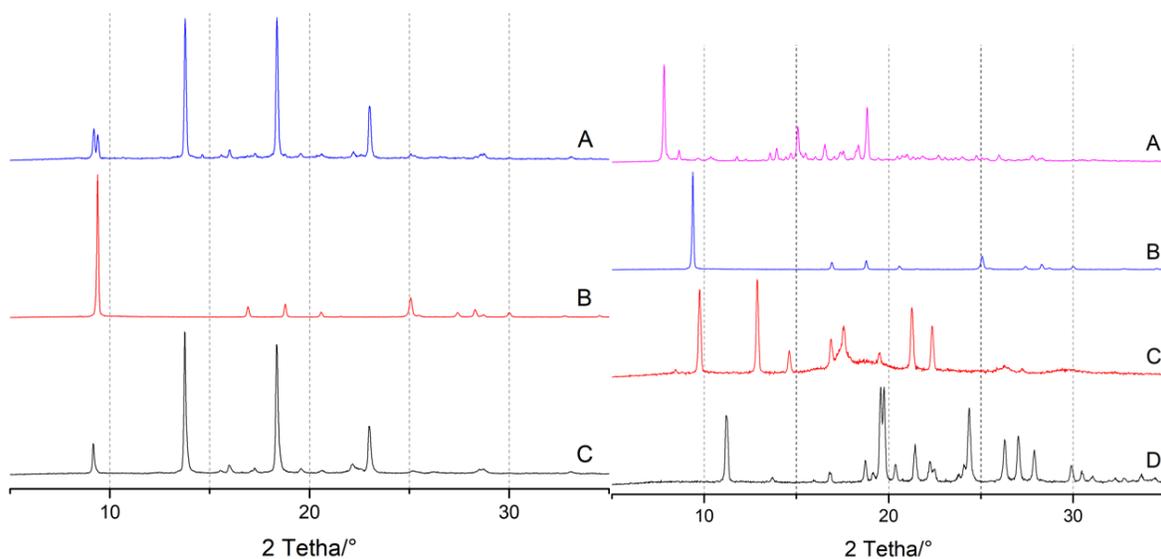
B 4. Espectro parcial de RMN-¹H de E1D2/M2 en DMSO-d₆, 500 MHz.

Se observa una señal simple en 2.05 ppm integrando para 5 hidrógenos correspondiente al disolvente empleado en la síntesis (acetonitrilo).

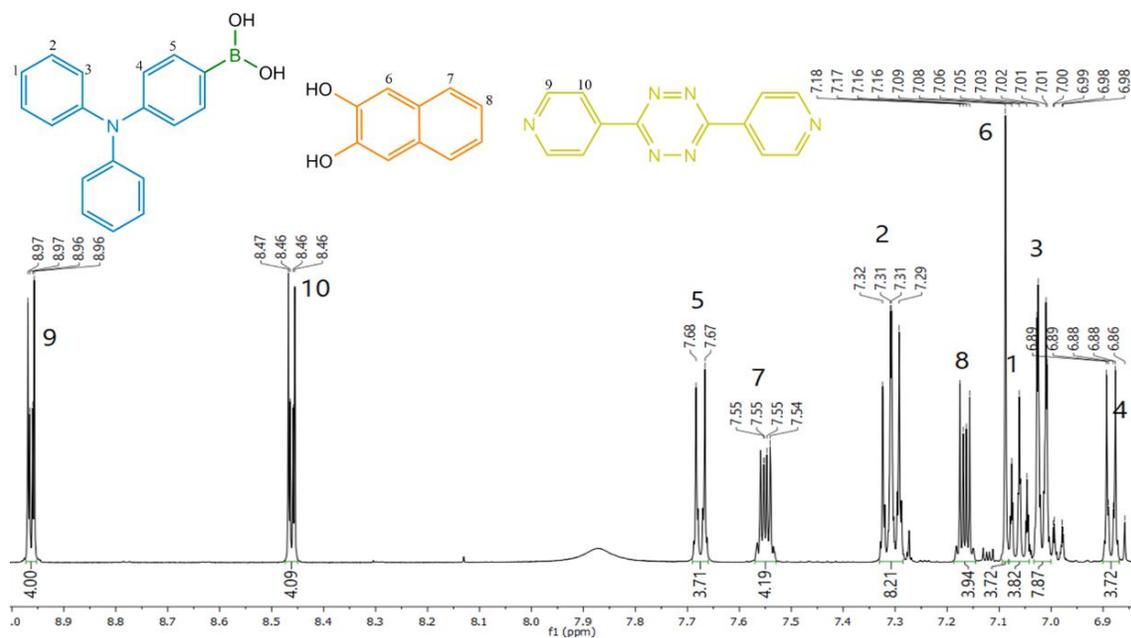


B 5. Espectro de IR de E1D2/M2 y sus materias primas.

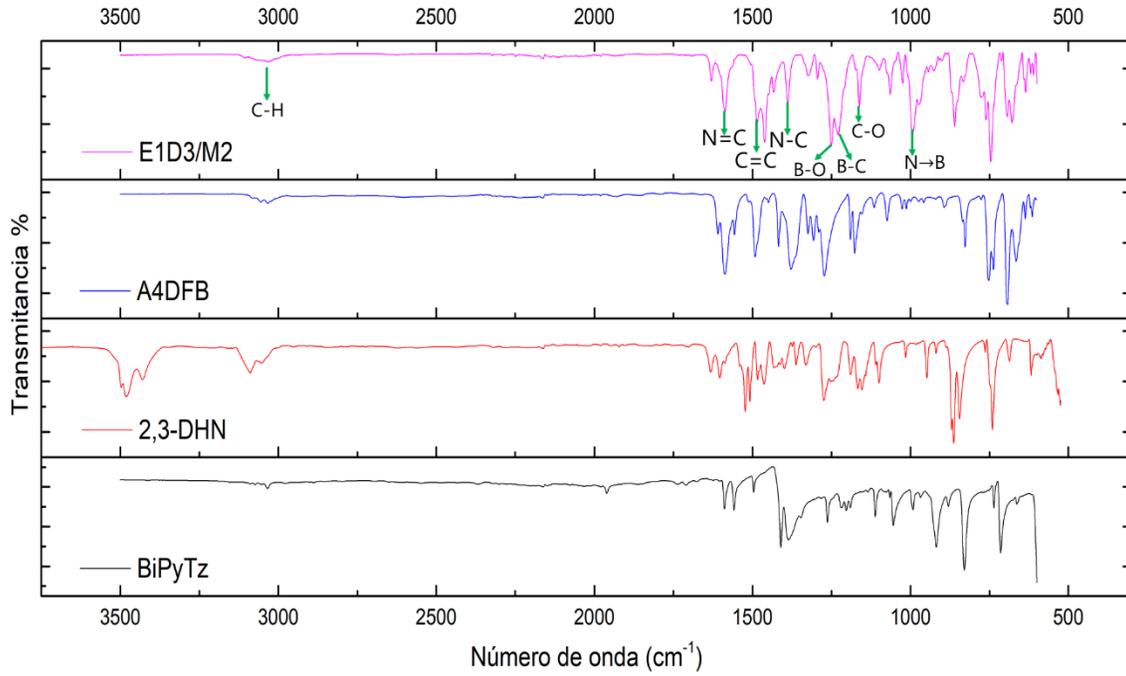
E1D3



B 6. Patrones de difracción de DRXP (Izquierda) A) E1D3/M1; B) BiPyTz (**D3**); C) **E1**. (Derecha) A) E1D3/M2; B) BiPyTz (**D3**); C) **A4DFB**; D) **2,3-DHN**.

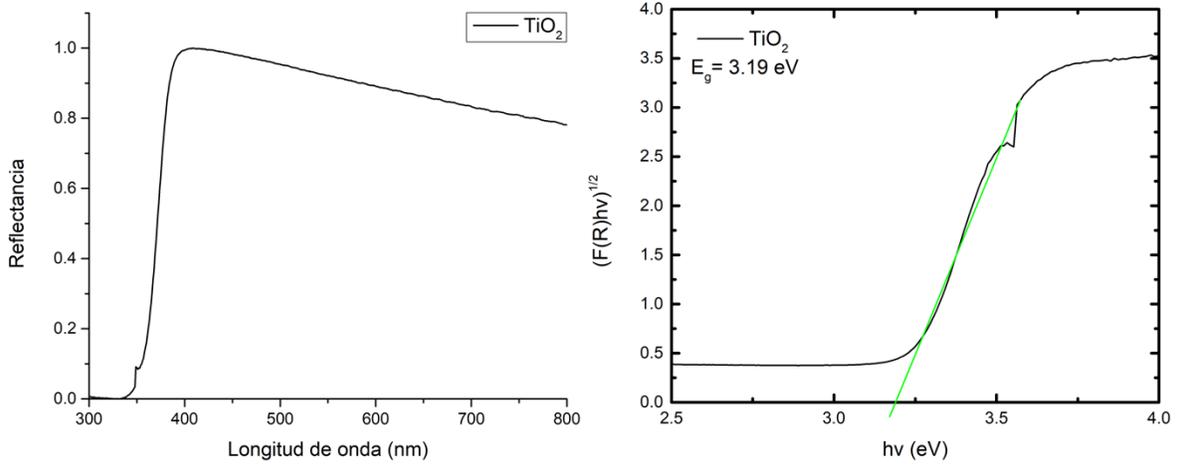


B 7. Espectro parcial de RMN-¹H de E1D3/M2 en DMSO-d₆, 500 MHz.



B 8. Espectro de IR de E1D3/M2 y sus materias primas.

Otros datos

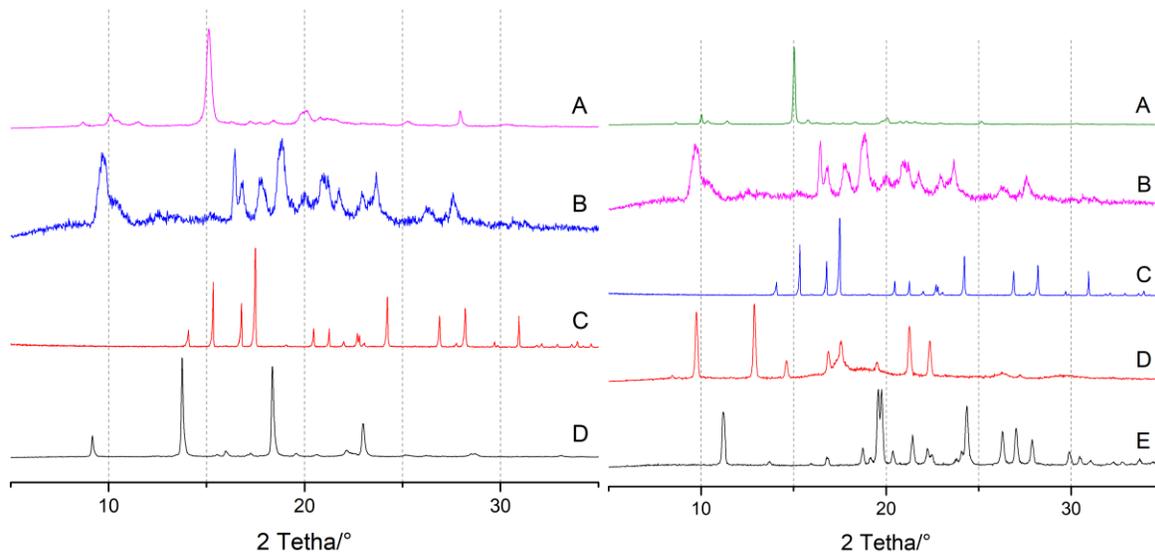


B 9. Espectro de reflectancia difusa en estado estacionario en estado sólido de TiO_2 y su gráfico Kubelka-Munk $(F(R)hv)^{1/2}$ vs E .

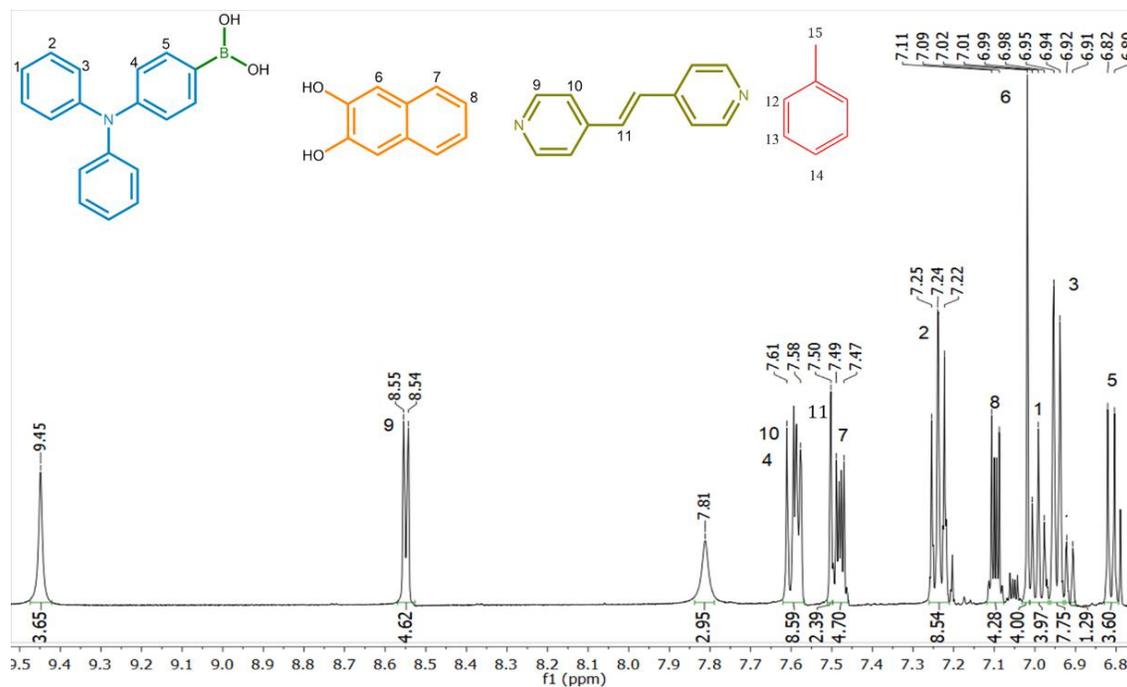
C. Caracterización de solvatos y cocrystalos.

Reacciones con tolueno

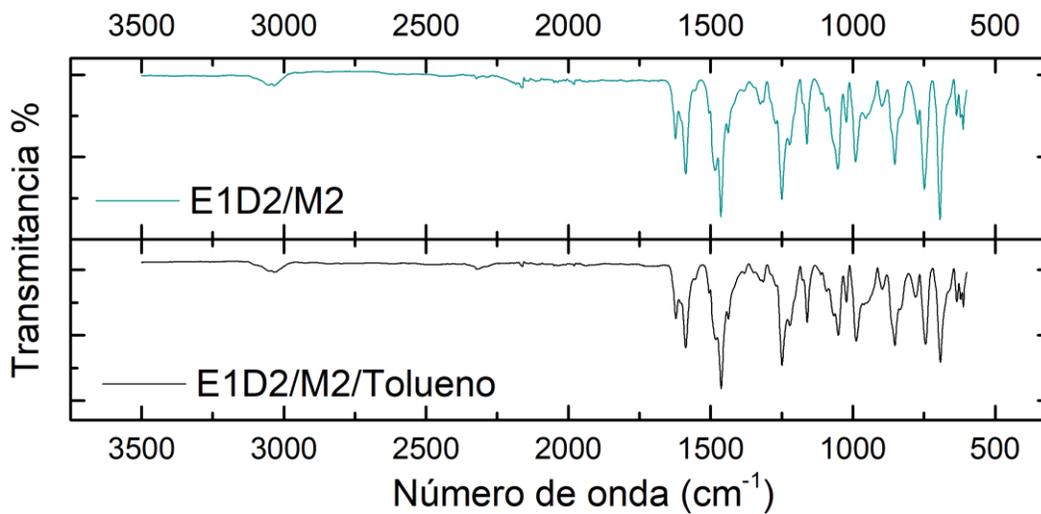
E1D2



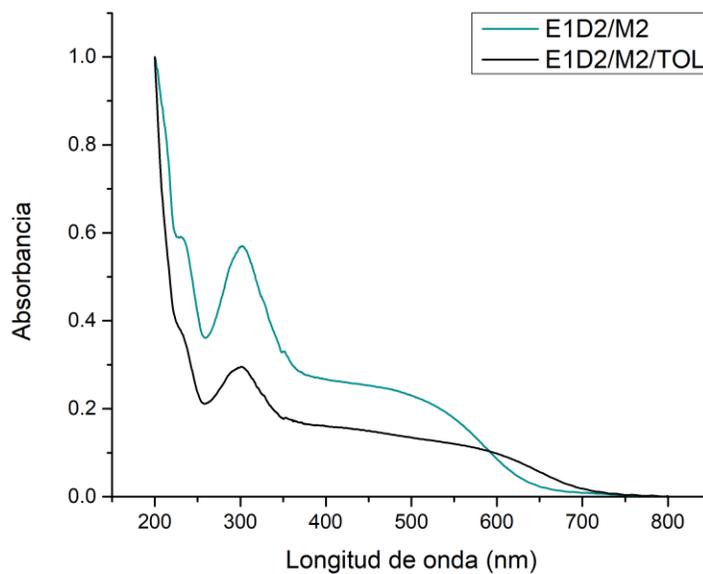
C 1. Patrones de difracción de DRXP A) **E1D2/M1/Tolueno**; B) **E1D2/M2** C) DPE (**D2**); D) **E1**.
(Derecha) A) **E1D2/M2/Tolueno**; B) **E1D2/M2**; C) DPE (**D2**); D) **A4DFB**; E) **2,3-DHN**.



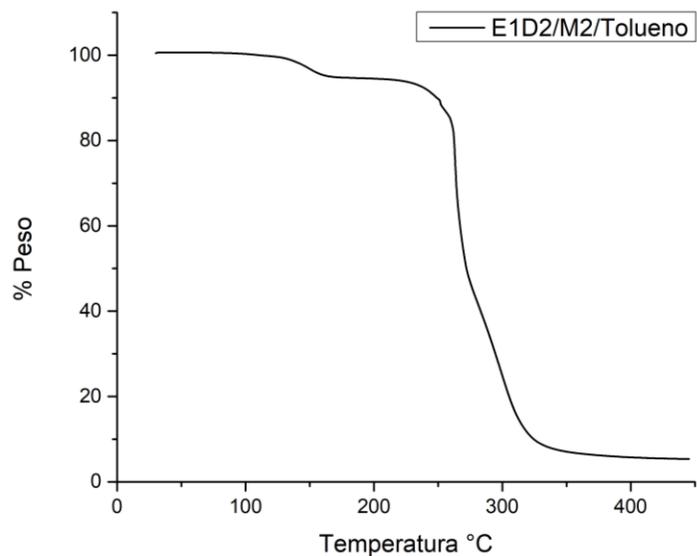
C 2. Espectro parcial de RMN-¹H de **E1D2/M2/Tolueno** en DMSO-d₆, 500 MHz.



C 3. Comparación de los espectros de IR de **E1D2/M2** y **E1D2/M2/Tolueno**.

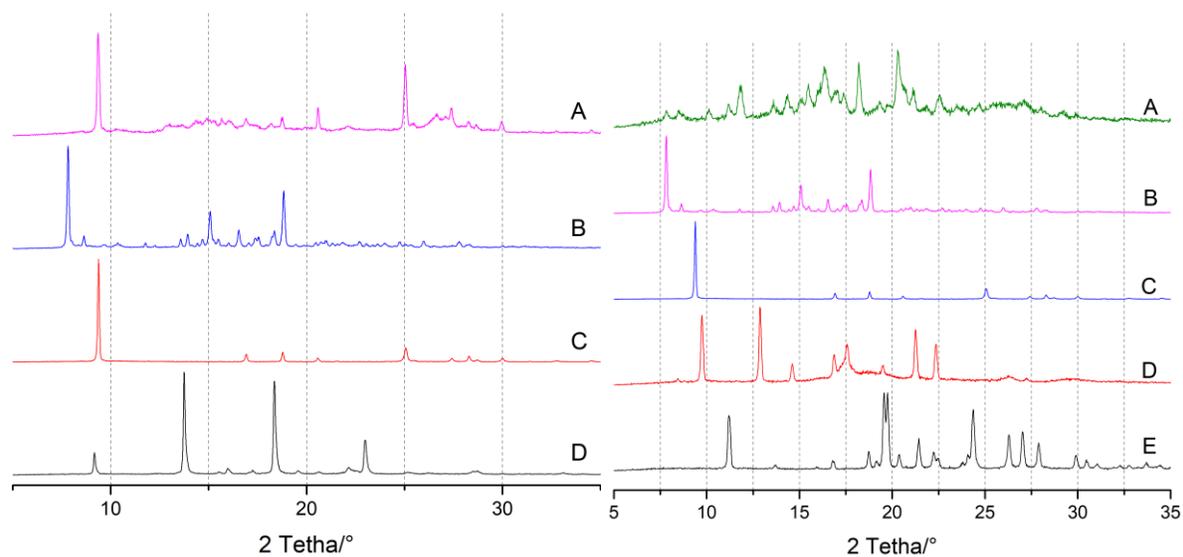


C 4. Espectro de absorción UV-Vis de **E1D2/M2** y **E1D2/M2/Tolueno**.

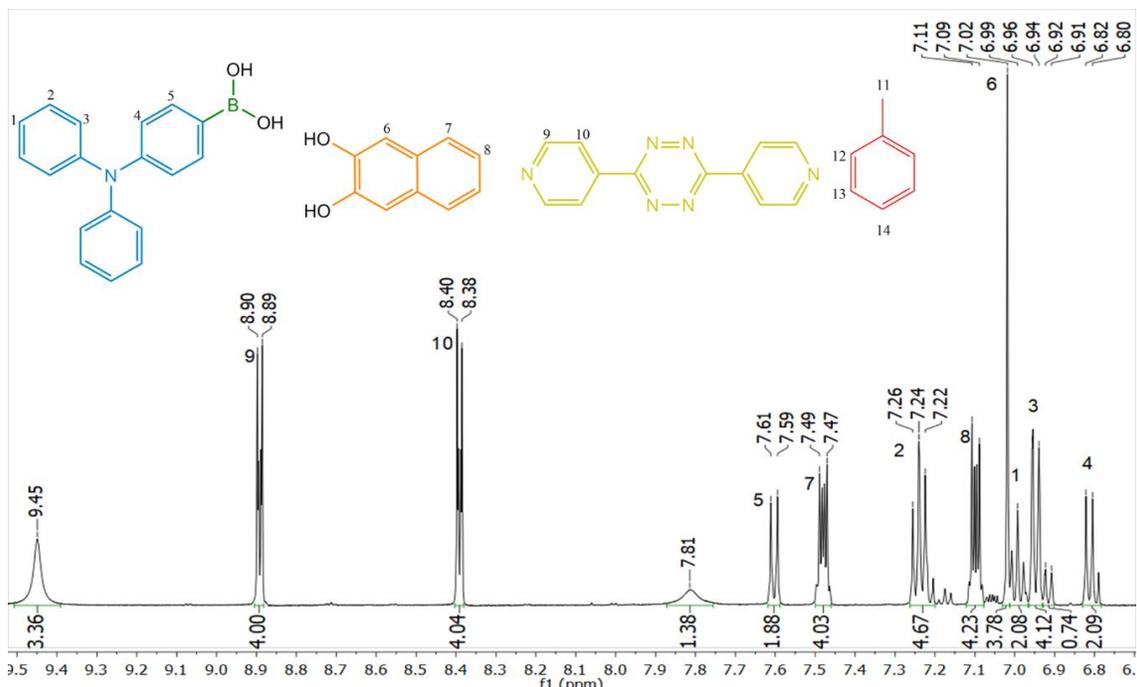


C 5. Análisis termogravimétrico del sólido **E1D2/M2/Tolueno**.

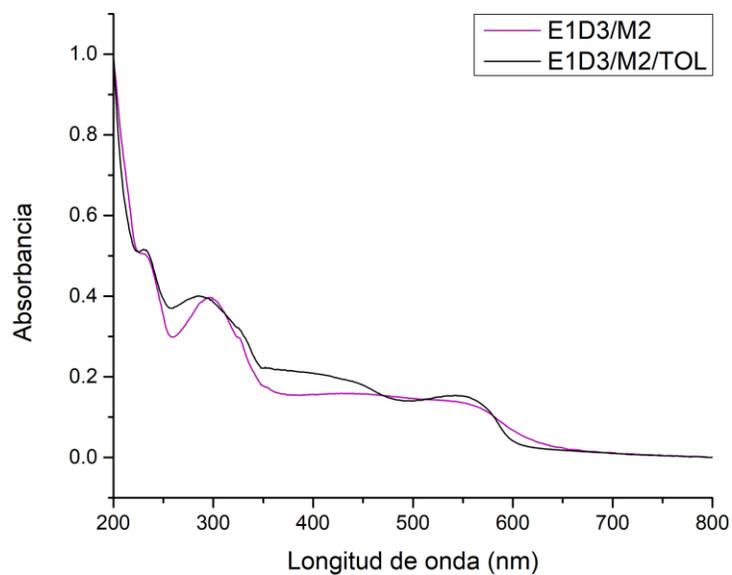
E1D3



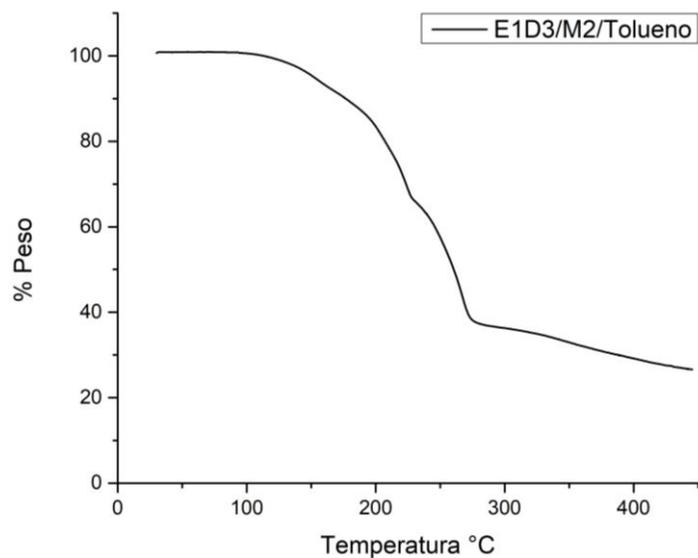
C 6. Patrones de DRXP (Izquierda) A) **E1D3/M1/Tolueno**; B) E1D3/M2 C) BiPyTz (**D3**); D) **E1**.
(Derecha) A) **E1D3/M2/Tolueno**; B) E1D3/M2; C) BiPyTz (**D3**); D) **A4DFB**; E) **2,3-DHN**.



C 7. Espectro parcial de RMN-¹H de **E1D3/M2/Tolueno** en DMSO-d₆, 500 MHz.



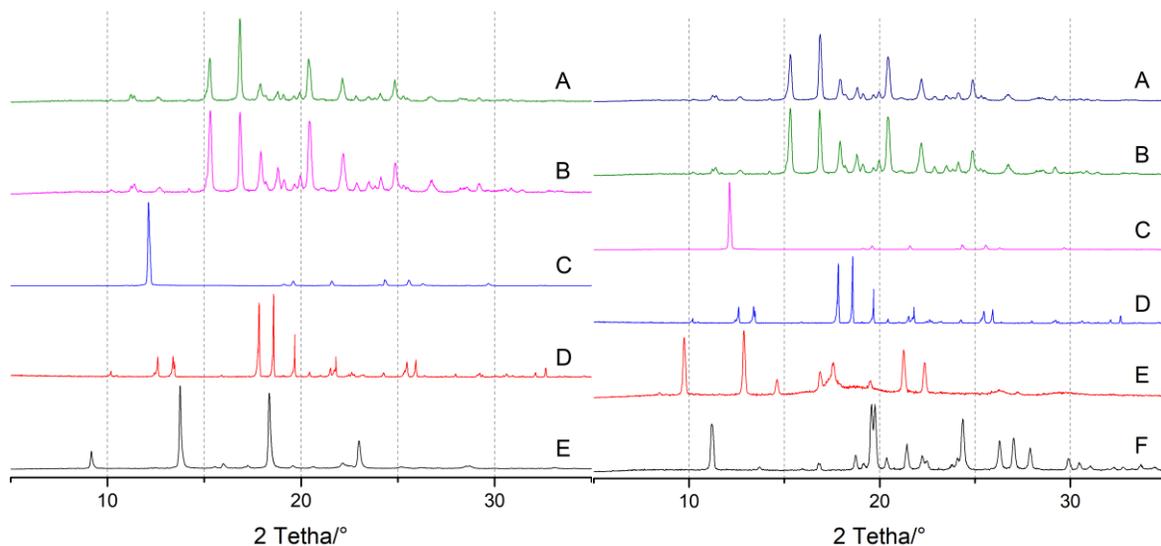
C 8. Espectro de reflectancia difusa en estado estacionario en estado sólido de E1D3/M2 y E1D3/M2/Tolueno.



C 9. Análisis termogravimétrico del sólido **E1D3/M2/Tolueno**.

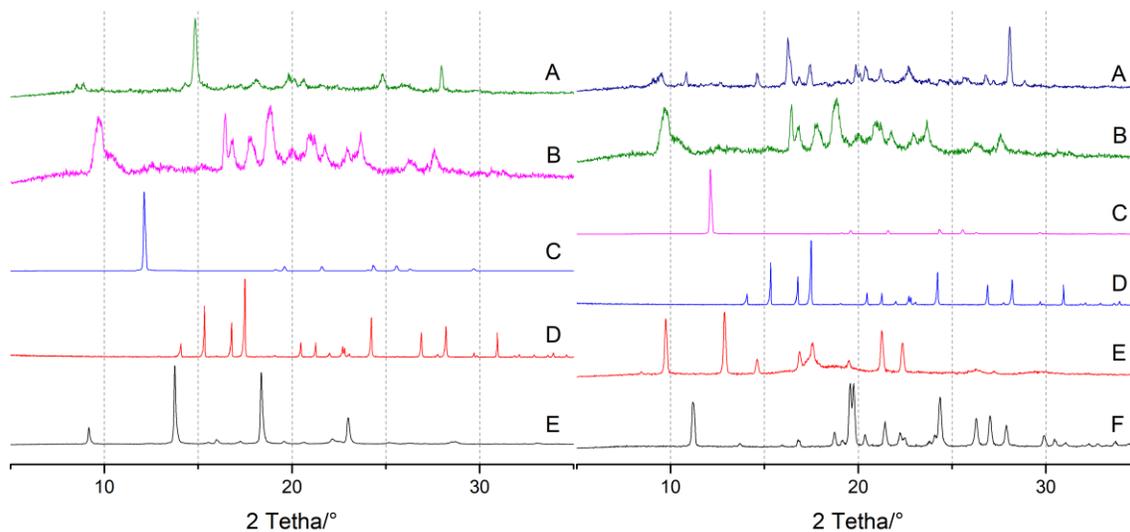
Reacciones con naftaleno

E1D1

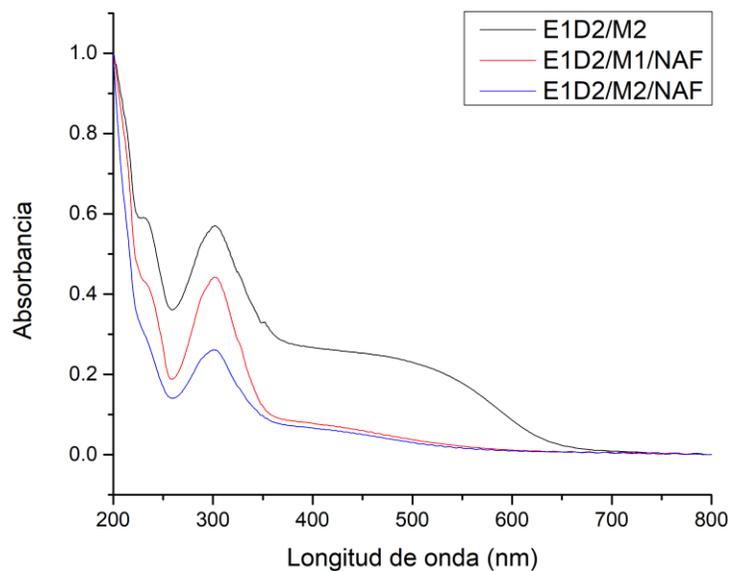


C 10. Patrones de difracción de DRXP (Izquierda) A) **E1D1/M1/Acetonitrilo/Naftaleno**; B) E1D1/M2; C) Naftaleno; D) BiPy (**D1**); E) **E1**. (Derecha) A) **E1D1/M2/Acetonitrilo/Naftaleno**; B) E1D1/M2; C) Naftaleno D) BiPy; E) **A4DFB**; F) **2,3-DHN**.

E1D2

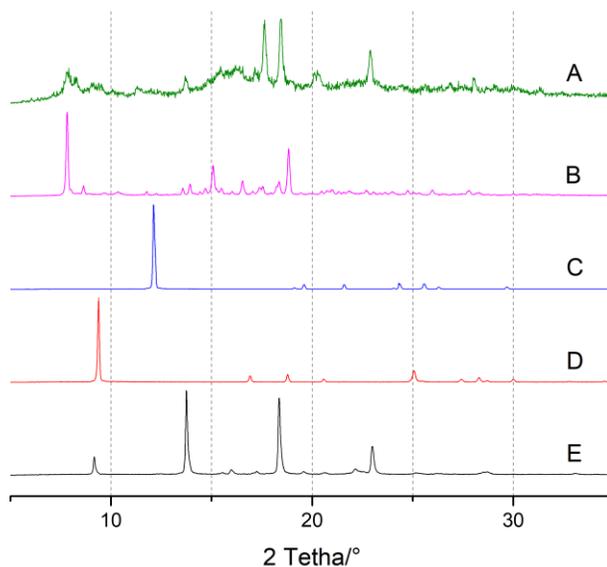


C 11. Patrones de difracción de DRXP (Izquierda) A) **E1D2/M1/Cloroformo/Naftaleno**; B) **E1D2/M1** C) Naftaleno; D) DPE (**D2**); E) **E1**. (Derecha) A) **E1D2/M2/Cloroformo/Naftaleno**; B) **E1D2/M1** C) Naftaleno D) DPE (**D2**); E) **A4DFB**; F) **2,3-DHN**.



C 12. Espectro de absorción UV-Vis de **E1D2/M2/Acetonitrilo**, **E1D2/M1/ Cloroformo/Naftaleno** y **E1D2/M2/ Cloroformo /Naftaleno**.

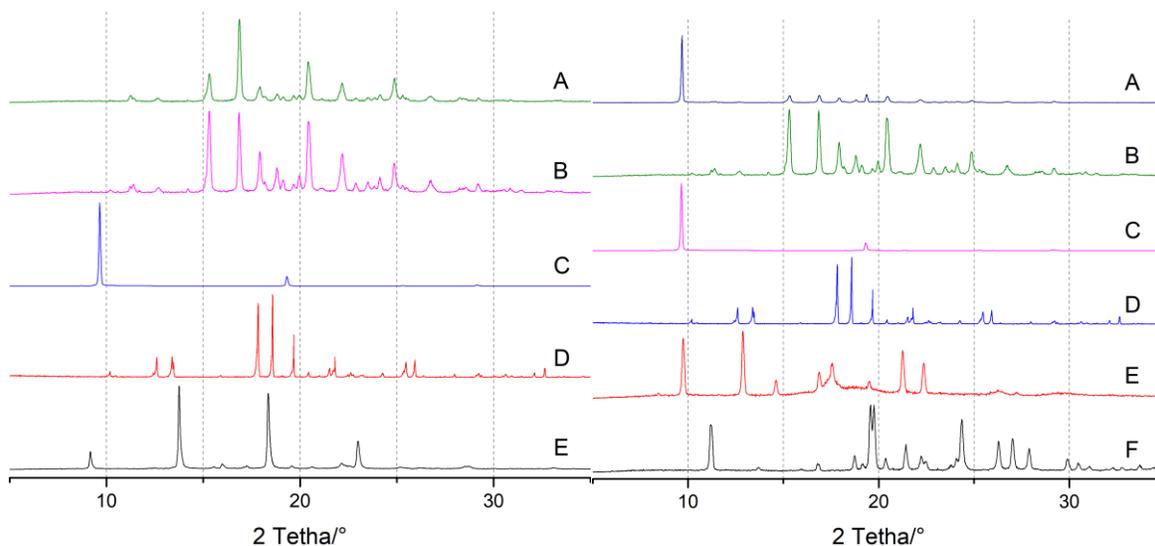
E1D3



C 13. Patrones de difracción de DRXP A) **E1D3/M1/Cloroformo/Naftaleno**; B) E1D3/M2 C) Naftaleno; D) BiPyTz (**D3**); E) **E1**.

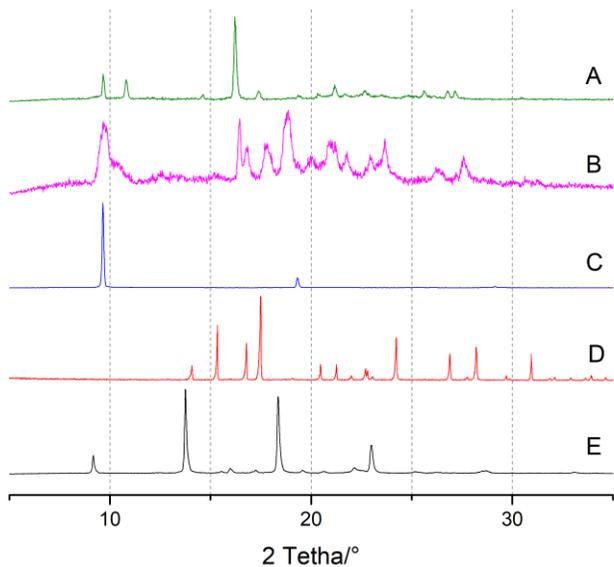
Reacciones con antraceno

E1D1

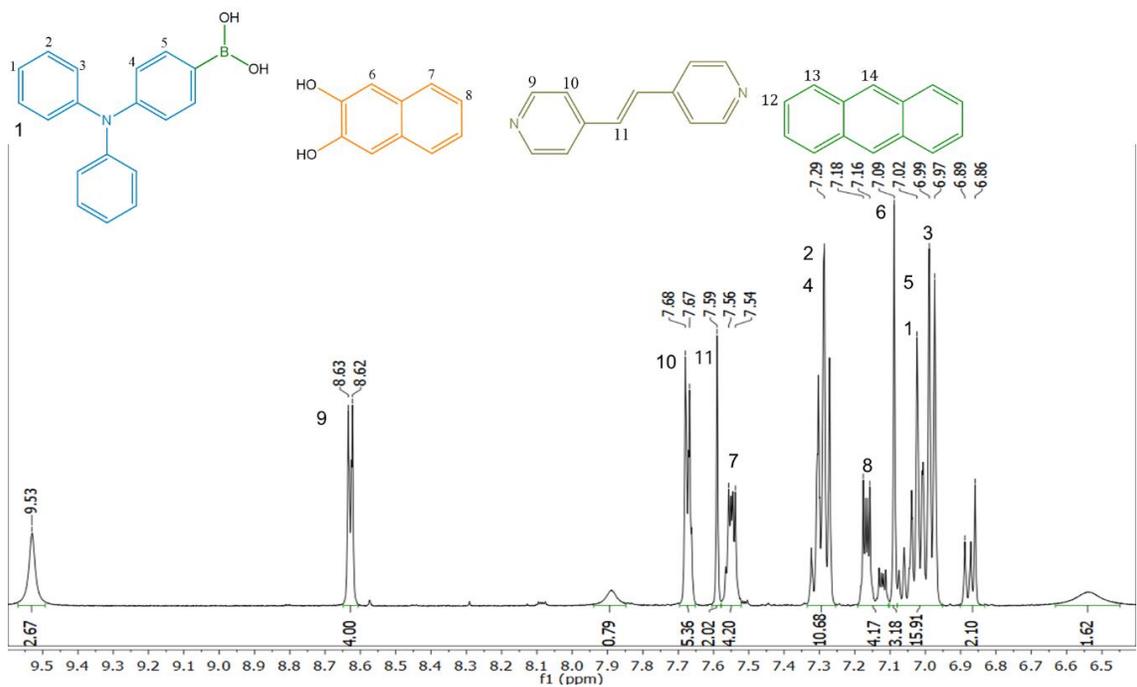


C 14. Patrones de difracción de DRXP (Izquierda) A) **E1D1/M1/Acetonitrilo/Antraceno**; B) E1D1/M2; C) Antraceno; D) BiPy (**D1**); E) **E1**. (Derecha) A) **E1D1/M2/Acetonitrilo/Antraceno**; B) E1D1/M2; C) Antraceno D) BiPy (**D1**); E) **A4DFB**; F) **2,3-DHN**.

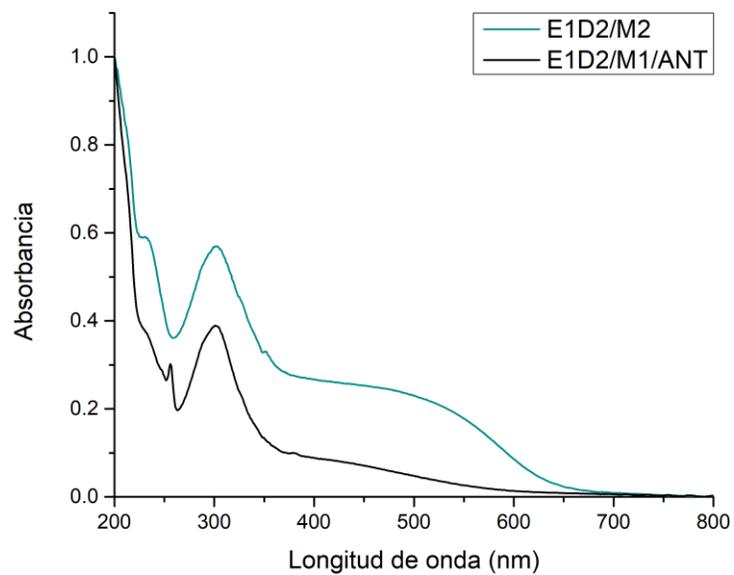
E1D2



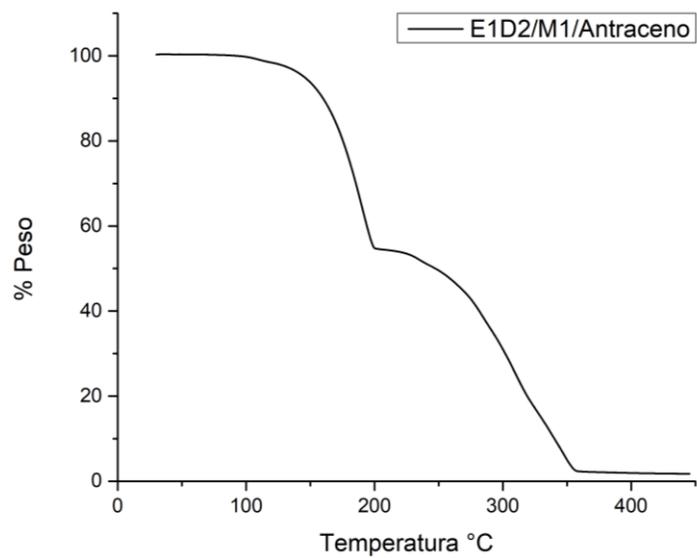
C 15. Patrones de difracción de DRXP A) **E1D2/M1/Cloroformo/Antraceno**; B) E1D2/M2 C) Antraceno D) DPE (**D2**); E) **E1**.



C 16. Espectro parcial de RMN-¹H de **E1D2/M1/Acetonitrilo/Antraceno** en DMSO-d₆, 500 MHz.

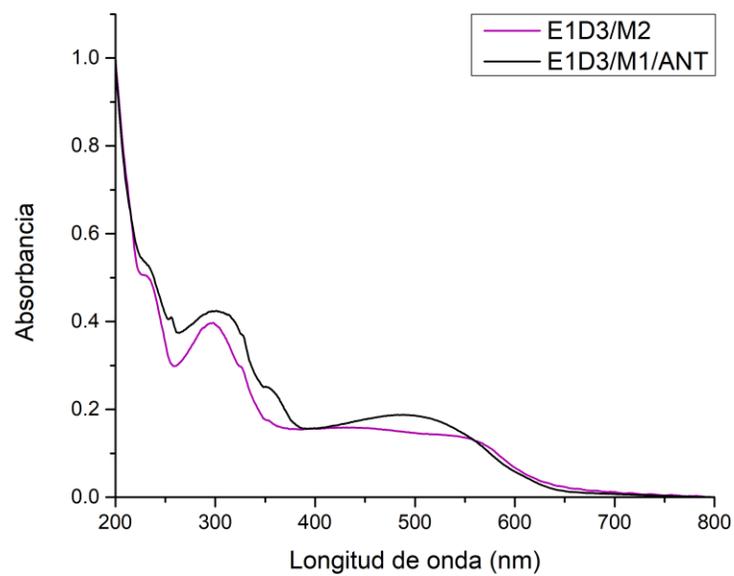


C 17. Espectro de absorción UV-Vis de **E1D2/M2/Acetonitrilo** y **E1D2/M2/Acetonitrilo/Antraceno**.



C 18. Análisis termogravimétrico del sólido **E1D2/M1/Antraceno**.

E1D3



C 19. Espectro de reflectancia difusa en estado estacionario en estado sólido de **E1D3/M2/Acetonitrilo y E1D3/M1/Acetonitrilo/Antraceno.**

Bibliografía

- (1) Herrera-España, A. D.; Campillo-Alvarado, G.; Román-Bravo, P.; Herrera-Ruiz, D.; Höpfl, H.; Morales-Rojas, H. Selective Isolation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Self-Assembly of a Tunable N→B Clathrate. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (4), 1572–1576.
- (2) Campillo-Alvarado, G.; Vargas-Olvera, E. C.; Höpfl, H.; Herrera-España, A. D.; Sánchez-Guadarrama, O.; Morales-Rojas, H.; Macgillivray, L. R.; Rodríguez-Molina, B.; Farfán, N. Self-Assembly of Fluorinated Boronic Esters and 4,4'-Bipyridine into 2:1 N→B Adducts and Inclusion of Aromatic Guest Molecules in the Solid State: Application for the Separation of o, m, p -Xylene. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (5), 2726–2743.
- (3) Campillo-Alvarado, G.; Li, C.; Feng, Z.; Hutchins, K. M.; Swenson, D. C.; Höpfl, H.; Morales-Rojas, H.; Macgillivray, L. R. Single-Crystal-to-Single-Crystal [2 + 2] Photodimerization Involving B←N Coordination with Generation of a Thiophene Host. *Organometallics* **2020**, *39* (12), 2197–2201.
- (4) Herrera-España, A. D.; Montes-Tolentino, P.; Domínguez-Chávez, J. G.; Höpfl, H.; Morales-Rojas, H. Crystal-to-Cocrystal Transformation as a Novel Approach for the Removal of Aromatic Sulfur Compounds from Fuels. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20* (8), 5108–5119.
- (5) Tydlitát, J.; Fecková, M.; Pytela, O.; Klikar, M. Influence of Donor-Substituents on Triphenylamine Chromophores Bearing Pyridine Fragments. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1921–1930.
- (6) Kumar, S.; Rajamalli, P.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z. Highly Fluorescent Emitters Based on Triphenylamine- π -Triazine (D- π -A) System: Effect of Extended Conjugation on Singlet-Triplet Energy Gap. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, 1277–1285.
- (7) Duggirala, N. K.; Perry, M. L.; Almarsson, Ö.; Zaworotko, M. J. Pharmaceutical Cocrystals: Along the Path to Improved Medicines. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (4), 640–655.
- (8) Desiraju, G. R. Crystal Engineering: From Molecule to Crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (27), 9952–9967.
- (9) Desiraju, G. R. Crystal Engineering: A Holistic View. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (44), 8342–8356.
- (10) Braga, D. Crystal Engineering. A Textbook. By Gautam R. Desiraju, Jagadese J. Vittal and Arunachalam Ramanan. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (15), 3516.
- (11) Berry, D. J.; Steed, J. W. Pharmaceutical Cocrystals, Salts and Multicomponent Systems; Intermolecular Interactions and Property Based Design. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2017**, *117*, 3–24.
- (12) Zhang, J.; Xu, W.; Sheng, P.; Zhao, G.; Zhu, D. Organic Donor–Acceptor Complexes as

- Novel Organic Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (7), 1654–1662.
- (13) Zhang, J.; Shreeve, J. M. Time for Pairing: Cocrystals as Advanced Energetic Materials. *CrystEngComm* **2016**, *18* (33), 6124–6133.
- (14) P. George, C.; Thorat, S. H.; Shaligram, P. S.; P. R., S.; Gonnade, R. G. Drug-Drug Cocrystals of Anticancer Drugs Erlotinib-Furosemide and Gefitinib-Mefenamic Acid for Alternative Multi-Drug Treatment. *CrystEngComm* **2020**, *22* (37), 6137–6151.
- (15) Guo, C.; Zhang, Q.; Zhu, B.; Zhang, Z.; Ma, X.; Dai, W.; Gong, X.; Ren, G.; Mei, X. Drug-Drug Cocrystals Provide Significant Improvements of Drug Properties in Treatment with Progesterone. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20* (5), 3053–3063.
- (16) Yu, X. Z.; Wang, L. Y.; Liu, F.; Li, Y. T.; Wu, Z. Y.; Yan, C. W. Sustained-Release Dual-Drug Ternary Salt Cocrystal of Piperazine Ferulate with Pyrazinamide: Synthesis, Structure, and Hirshfeld Surface Analysis. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20* (3), 2064–2073.
- (17) Sun, L.; Zhu, W.; Yang, F.; Li, B.; Ren, X.; Zhang, X.; Hu, W. Molecular Cocrystals: Design of Charge-Transfer and Optoelectronic Functionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (9), 6009–6023.
- (18) Wang, Y.; Zhu, W.; Dong, H.; Zhang, X.; Li, R.; Hu, W. Organic Cocrystals: New Strategy for Molecular Collaborative Innovation. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374* (6), 229–262.
- (19) Wu, J. J.; Li, Z. Z.; Zhuo, M. P.; Wu, Y.; Wang, X. D.; Liao, L. S.; Jiang, L. Tunable Emission Color and Morphology of Organic Microcrystals by a “Cocrystal” Approach. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6* (9), 1–6.
- (20) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.: West Sussex, 2009.
- (21) Steed, Jonathan W., Turner, David R., Wallace, K. J. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons: West Sussex, 2007.
- (22) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenber, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. Definition of the Hydrogen Bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83* (8), 1637–1641.
- (23) Corpinot, M. K.; Bučar, D. K. A Practical Guide to the Design of Molecular Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19* (2), 1426–1453.
- (24) Metrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (33), 6114–6127.
- (25) Gilday, L. C.; Robinson, S. W.; Barendt, T. A.; Langton, M. J.; Mullaney, B. R.; Beer, P. D. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7118–7195.
- (26) Saccone, M.; Spengler, M.; Pfletscher, M.; Kuntze, K.; Virkki, M.; Wölper, C.; Gehrke, R.;

- Jansen, G.; Metrangolo, P.; Priimagi, A.; Giese, M. Photoresponsive Halogen-Bonded Liquid Crystals: The Role of Aromatic Fluorine Substitution. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (2), 462–470.
- (27) Pang, X.; Zhao, X. R.; Wang, H.; Sun, H. L.; Jin, W. J. Modulating Crystal Packing and Magnetic Properties of Nitroxide Free Radicals by Halogen Bonding. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (8), 3739–3745.
- (28) Christopherson, J. C.; Topić, F.; Barrett, C. J.; Friščić, T. Halogen-Bonded Cocrystals as Optical Materials: Next-Generation Control over Light-Matter Interactions. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (2), 1245–1259.
- (29) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (14), 5525–5534.
- (30) Grimme, S. Do Special Noncovalent π - π Stacking Interactions Really Exist? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (18), 3430–3434.
- (31) Cozzi, F.; Cinquini, M.; Annuziata, R.; Siegel, J. S. Dominance of Polar/ π over Charge-Transfer Effects in Stacked Phenyl Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (12), 5330–5331.
- (32) Wheeler, S. E. Local Nature of Substituent Effects in Stacking Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (26), 10262–10274.
- (33) Ninković, D. B.; Blagojević Filipović, J. P.; Hall, M. B.; Brothers, E. N.; Zarić, S. D. What Is Special about Aromatic-Aromatic Interactions? Significant Attraction at Large Horizontal Displacement. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6* (3), 420–425.
- (34) Ramakrishnan, R.; Niyas, M. A.; Lijina, M. P.; Hariharan, M. Distinct Crystalline Aromatic Structural Motifs: Identification, Classification, and Implications. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (11), 3075–3086.
- (35) Banerjee, A.; Saha, A.; Saha, B. K. Understanding the Behavior of π - π Interactions in Crystal Structures in Light of Geometry Corrected Statistical Analysis: Similarities and Differences with the Theoretical Models. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19* (4), 2245–2252.
- (36) Yao, Z. F.; Wang, J. Y.; Pei, J. Control of π - π Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (1), 7–15.
- (37) Bender, B. C. J. Theoretical Models of Charge-Transfer Complexes. **1986**, 475–502.
- (38) Das, A.; Ghosh, S. Supramolecular Assemblies by Charge-Transfer Interactions between Donor and Acceptor Chromophores. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (8), 2038–2054.
- (39) Jiang, H.; Hu, P.; Ye, J.; Zhang, K. K.; Long, Y.; Hu, W.; Kloc, C. Tuning of the Degree of Charge Transfer and the Electronic Properties in Organic Binary Compounds by Crystal Engineering: A Perspective. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (8), 1884–1902.

- (40) Wang, W.; Luo, L.; Sheng, P.; Zhang, J.; Zhang, Q. Multifunctional Features of Organic Charge-Transfer Complexes: Advances and Perspectives. *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27* (2), 464–490.
- (41) Yano, Y.; Kasai, H.; Zheng, Y.; Nishibori, E.; Hisaeda, Y.; Ono, T. Multicomponent Crystals with Competing Intermolecular Interactions: In Situ X-Ray Diffraction and Luminescent Features Reveal Multimolecular Assembly under Mechanochemical Conditions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2022**, *61* (35).
- (42) Melikova, S. M.; Voronin, A. P.; Panek, J.; Frolov, N. E.; Shishkina, A. V.; Rykounov, A. A.; Tretyakov, P. Y.; Vener, M. V. Interplay of π -Stacking and Inter-Stacking Interactions in Two-Component Crystals of Neutral Closed-Shell Aromatic Compounds: Periodic DFT Study. *RSC Adv.* **2020**, *10* (47), 27899–27910.
- (43) Goetz, K. P.; Vermeulen, D.; Payne, M. E.; Kloc, C.; McNeil, L. E.; Jurchescu, O. D. Charge-Transfer Complexes: New Perspectives on an Old Class of Compounds. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (17), 3065–3076.
- (44) Vermeulen, D.; Zhu, L. Y.; Goetz, K. P.; Hu, P.; Jiang, H.; Day, C. S.; Jurchescu, O. D.; Coropceanu, V.; Kloc, C.; McNeil, L. E. Charge Transport Properties of Perylene-TCNQ Crystals: The Effect of Stoichiometry. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (42), 24688–24696.
- (45) Jin, J.; Long, G.; Gao, Y.; Zhang, J.; Ou, C.; Zhu, C.; Xu, H.; Zhao, J.; Zhang, M.; Huang, W. Supramolecular Design of Donor–Acceptor Complexes via Heteroatom Replacement toward Structure and Electrical Transporting Property Tailoring. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (1), 1109–1116.
- (46) Lei, Y.; Dai, W.; Tian, Y.; Yang, J.; Li, P.; Shi, J.; Tong, B.; Cai, Z.; Dong, Y. Revealing Insight into Long-Lived Room-Temperature Phosphorescence of Host–Guest Systems. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 6019–6025.
- (47) Entwistle, C. D.; Marder, T. B. Applications of Three-Coordinate Organoboron Compounds and Polymers in Optoelectronics. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4574–4585.
- (48) Höpfl, H. The Tetrahedral Character of the Boron Atom Newly Defined - A Useful Tool to Evaluate the N \rightarrow B Bond. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581* (1–2), 129–149.
- (49) Christinat, N.; Scopelliti, R.; Severin, K. A New Method for the Synthesis of Boronate Macrocycles. *Chem. Commun.* **2004**, *4* (10), 1158–1159.
- (50) Christinat, N.; Scopelliti, R.; Severin, K. Multicomponent Assembly of Boronic Acid Based Macrocycles and Cages. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (10), 1848–1852.
- (51) Christinat, N.; Scopelliti, R.; Severin, K. Boron-Based Rotaxanes by Multicomponent Self-Assembly. *Chem. Commun.* **2008**, No. 31, 3660–3662.
- (52) Sheepwash, E.; Luisier, N.; Krause, M. R.; Noé, S.; Kubik, S.; Severin, K. Supramolecular Polymers Based on Dative Boron-Nitrogen Bonds. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (63),

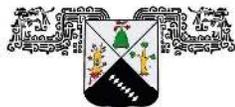
7808–7810.

- (53) Luisier, N.; Bally, K.; Scopelliti, R.; Fadaei, F. T.; Schenk, K.; Pattison, P.; Solari, E.; Severin, K. Crystal Engineering of Polymeric Structures with Dative Boron-Nitrogen Bonds: Design Criteria and Limitations. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (11), 6600–6604.
- (54) Icli, B.; Sheepwash, E.; Riis-Johannessen, T.; Schenk, K.; Filinchuk, Y.; Scopelliti, R.; Severin, K. Dative Boron-Nitrogen Bonds in Structural Supramolecular Chemistry: Multicomponent Assembly of Prismatic Organic Cages. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (9), 1719–1721.
- (55) Stephens, A. J.; Scopelliti, R.; Tirani, F. F.; Solari, E.; Severin, K. Crystalline Polymers Based on Dative Boron-Nitrogen Bonds and the Quest for Porosity. *ACS Mater. Lett.* **2019**, *1* (1), 3–7.
- (56) Salazar-Mendoza, D.; Cruz-Huerta, J.; Höpfl, H.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Sanchez, M. Macrocycles and Coordination Polymers Derived from Self-Complementary Tectons Based on N -Containing Boronic Acids. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (6), 2441–2454.
- (57) Campillo-Alvarado, G.; D'mello, M. M.; Sinnwell, M. A.; Höpfl, H.; Morales-Rojas, H.; MacGillivray, L. R. Channel Confinement of Aromatic Petrochemicals via Aryl-Perfluoroaryl Interactions With a B←N Host. *Front. Chem.* **2019**, *7* (October), 1–9.
- (58) Herrera-España, A. D.; Höpfl, H.; Morales-Rojas, H. Boron-Nitrogen Double Tweezers Comprising Arylboronic Esters and Diamines: Self-Assembly in Solution and Adaptability as Hosts for Aromatic Guests in the Solid State. *Chempluschem* **2020**, *85* (3), 548–560.
- (59) Del Rosario-Ortíz de León, C. *Ensamblajes Supramoleculares En Estado Sólido: Síntesis y Análisis Estructural (Tesis de Maestría)*; Universidad Autónoma del Estado de Morelos: Cuernavaca, 2017.
- (60) Celis-Villegas, A. D. *Efecto de La Naturaleza Del Éster Borónico En La Estructura Supramolecular de Anfitriones Tipo Doble-Pinza Molecular En El Estado Sólido (Tesis de Licenciatura)*; Universidad Autónoma del Estado de Morelos: Cuernavaca, 2020.
- (61) Cias, P.; Slugovc, C.; Gescheidt, G. Hole Transport in Triphenylamine Based OLED Devices: From Theoretical Modeling to Properties Prediction. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 14519–14525.
- (62) Munshi, M. U.; Berden, G.; Martens, J.; Oomens, J. Gas-Phase Vibrational Spectroscopy of Triphenylamine: The Effect of Charge on Structure and Spectra. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (30), 19881–19889.
- (63) Gayathri, P.; Pannipara, M.; Al-sehemi, A. G.; Philip, S. Triphenylamine-Based Stimuli-Responsive Solid State Fluorescent Materials. *New J. Chem.* **2020**, 8680–8696.
- (64) Quinton, C.; Vignau, L.; Audebert, P. Triphenylamine/Tetrazine Based p -Conjugated Systems as Molecular Donors for Organic Solar Cells †. *New J. Chem.* **2015**, No.

Scheme 1, 9700–9713.

- (65) Le, T. H.; Dao, Q.; Nghipm, M.; Pøralta, S. Triphenylamine – Thienothiophene Organic Charge-Transport Molecular Materials : Effect of Substitution Pattern on Their Thermal , Photoelectrochemical , and Photovoltaic Properties. **2018**, 1–11.
- (66) He, Y.; Tan, Y.; Zhang, J. Functional Metal – Organic Frameworks Constructed from Triphenylamine-Based Polycarboxylate Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *420*, 213354.
- (67) Yen, H. J.; Liou, G. S. Recent Advances in Triphenylamine-Based Electrochromic Derivatives and Polymers. *Polym. Chem.* **2018**, *9*(22), 3001–3018.
- (68) Shang, Y.; Wen, Y.; Li, S.; Du, S.; He, X.; Cai, L.; Li, Y.; Yang, L.; Gao, H.; Song, Y. A Triphenylamine-Containing Donor - Acceptor Molecule for Stable , Reversible , Ultrahigh Density Data Storage. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 11674–11675.
- (69) Zhang, T.; Chen, F.; Zhang, C.; Che, X.; Li, W.; Bai, B.; Wang, H.; Li, M. Multistimuli-Responsive Fluorescent Organogelator Based on Triphenylamine-Substituted Acylhydrazone Derivative. *ACS Omega* **2020**, *5*(11), 5675–5683.
- (70) Zhang, T.; Chen, F.; Zhang, C.; Che, X.; Li, W.; Bai, B.; Wang, H.; Li, M. Multistimuli-Responsive Fluorescent Organogelator Based on Triphenylamine-Substituted Acylhydrazone Derivative. *ACS Omega* **2020**.
- (71) He, Y. P.; Tan, Y. X.; Zhang, J. Functional Metal–Organic Frameworks Constructed from Triphenylamine-Based Polycarboxylate Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *420*, 213354.
- (72) Le, T. H.; Dao, Q. D.; Nghiê, M. P.; Peralta, S.; Guillot, R.; Pham, Q. N.; Fujii, A.; Ozaki, M.; Goubard, F.; Bui, T. T. Triphenylamine–Thienothiophene Organic Charge-Transport Molecular Materials: Effect of Substitution Pattern on Their Thermal, Photoelectrochemical, and Photovoltaic Properties. *Chem. - An Asian J.* **2018**, *13*(10), 1302–1311.
- (73) Han, P.; Lin, C.; Ma, D.; Qin, A.; Tang, B. Z. A Tetraphenylbenzene-Based AIE Luminogen with Donor-Acceptor Structure: Unique Mechanochromic Emission and High Exciton Utilization. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*(9), 1286–1290.
- (74) Yuan, W. Z.; Tan, Y.; Gong, Y.; Lu, P.; Lam, J. W. Y.; Shen, X. Y.; Feng, C.; Sung, H. H. Y.; Lu, Y.; Williams, I. D.; Sun, J. Z.; Zhang, Y.; Tang, B. Z. Synergy between Twisted Conformation and Effective Intermolecular Interactions: Strategy for Efficient Mechanochromic Luminogens with High Contrast. *Adv. Mater.* **2013**, *25*(20), 2837–2843.
- (75) Pal, T. K.; Neogi, S.; Bharadwaj, P. K. Versatile Tailoring of Paddle-Wheel ZnII Metal–Organic Frameworks through Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations. *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*(45), 16083–16090.

- (76) Herrera-España, A. D. *Formación de Aductos Nitrógeno-Boro y Su Estudio Como Anfitriones Para Huéspedes Aromáticos. (Tesis de Doctorado)*; Universidad Autónoma del Estado de Morelos: México, 2015.
- (77) Chen, Z. E.; Qi, Q. long; Zhang, H. D- π -A- π -D Type Solvatochromic Fluorescence Probes Based on Triphenylamine: Synthesis, Photophysical Properties and Application. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, *238*, 118384.
- (78) Steponaitis, M.; Komskis, R.; Kamarauskas, E.; Malinauskas, T.; Jursenas, S.; Getautis, V. Investigation of Photophysical Properties of Triphenylamine Phenylethenyl Derivatives Containing Tertiary Amine Groups. *Dye. Pigment.* **2019**, *166* (November 2018), 122–129.
- (79) Nöth, H., Wrackmeyer, B. 11 B NMR of Tetracoordinate Boron. In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds. NMR Basic Principles and Progress / NMR Grundlagen und Fortschritte*, Springer: Berlin Heidelberg, 1978.
- (80) Kilic, A.; Savci, A.; Alan, Y.; Birsen, H. Synthesis and Spectroscopic Properties of 4,4'-Bipyridine Linker Bioactive Macrocyclic Boronate Esters: Photophysical Properties and Antimicrobial with Antioxidant Studies. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *941*, 121807.
- (81) Go, R. Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol – Gel and Commercial TiO₂: A Comparative Study. *J Sol-Gel Sci Technol* **2012**, 1–7.
- (82) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817.
- (83) Herrera-España, A. D.; Höpfl, H.; Morales-Rojas, H. Boron-Nitrogen Double Tweezers Comprising Arylboronic Esters and Diamines: Self-Assembly in Solution and Adaptability as Hosts for Aromatic Guests in the Solid State. *Chempluschem* **2020**, *85* (3), 548–560.
- (84) Christinat, N.; Scopelliti, R.; Severin, K. Multicomponent Assembly of Boron-Based Dendritic Nanostructures. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (6), 2192–2200.
- (85) Wang, X.; Ke, Z.; Liu, L.; Huang, J.; Yang, Y.; Dai, W.; Liu, C.; Zhang, Z.; Yao, Z.; Xiang, S. Separation and Purification of Xylene by Self-Assembly of a Tunable N \rightarrow B Adduct. *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21* (6), 3168–3174.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Control Escolar de Licenciatura



VOTOS DE APROBATORIOS

Presidente del Consejo Directivo del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
P r e s e n t e.

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **MARES RIVERA ITZAMALI YALITZI** con número de matrícula **10002930** cuyo título es:

“Síntesis y Estudio de Anfitriones tipo Pinza Doble Molecular conteniendo un Éster Borónico con Trifenilamina como Fragmento Donador”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **Licenciado en Diseño Molecular y Nanoquímica**.

Cuernavaca, Mor a 18 de noviembre del 2022

ATENTAMENTE
POR UNA HUMANIDAD CULTA

SE ADICIONA PÁGINA CON LAS EFIRMAS DE LOS SIGUIENTES:

DRA. CAROLINA GODOY ALCANTAR
DRA. MARGARITA ISABEL BERNAL URUCHURTU
DR. HUGO MORALES ROJAS
DR. VICTOR BARBA LÓPEZ
DR. JOSE LUIS VIVEROS CEBALLOS

PRESIDENTE
SECRETARIO
VOCAL
PRIMER SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

HUGO MORALES ROJAS | Fecha:2022-11-18 10:46:38 | Firmante

Vi+Nnfw4IIY8iduJLZbPcpe0yCgwPHtuXFZlxEnt+rJimT5ysj3P09Bip9YSepDB5v14pT3PflNcct62wMUS/pYnHrI8czaTopxjxh+QBqlefXyl2lmal3PKQw4/pZG4xDYpRgiKmp0ST E8nVeCO2mCv+++G0MiPMMYhtg2DIDxYjVCSygYjPMtpfyBE5qHrL3YUob0UexhFtLgkdJNqf4z2h2IVX8agOcmEh2oJSRLs8hVyx0GzoA42YegoxdT0IFau97Degnsbbs7UyZp QkN+0eoUym9nkUCMWTMo7eyo9HeFuZrNzsQ7FqRNFQuFgdhn4GblYcu+PGQwZw==

CAROLINA GODOY ALCANTAR | Fecha:2022-11-18 10:49:58 | Firmante

BBj7Eue6hIFRiBAAhZ27lJHFWVHsvR7gFbOc8ofxBVknauemL/bTAHkkYLTZVSiifkvFsbBdqC+zo/QTZvRtv8DQ0g1BRB07oBbHkWSgHENjFPU7Gab5Yg3BHIqzZvMVqp5k8dn x/Tatt183an9JALPQkta6lxfyntFbTV48/oNSFjs1iCeLmMqfJ3Kv6hPcrWxptizgelbUJaFt5yYqr3m+MPWPHN7t10Yen/xAPXJlyNezmoNMfW3Gi+dTlubxxJRJxfaBd/tiP55CT/BD S/PEnrOeS1yfZd2rlnLFvz6Q0/LqCf46482fvucg76lnhlv9SB/3onLn8S0wg==

JOSE LUIS VIVEROS CEBALLOS | Fecha:2022-11-18 12:06:58 | Firmante

asvehUSMTFmVqTajuY39w72xz8YtlznEPN5gFjroj+AxC9X8axT7b+T448G24D/NISYWIKhQof1Gg5QZ2CTYLSiEfgGaHq/H+4Mlh5nK0FHRzOzPKLUO78QPIY4nQuZUgRTrt12f AX7nxUgW/v7qPEjapzMJigZowmkcxClafLpJd+OE8DVUV0lAmelak1GVnKYvLs6BWuQA+AQRsb2BJB+GpC6DzEnSH/CsfkOtwlx5orhnLkYK+eJS98VMwLPWYs9G+Y2RkXpb 6YUCOf21zpSkrZqs6W9D5KmEtQu1AtLJMLZVy+xpHK/ykGpzq4YhMrLEaGXvGWoIDrIPX/mPg==

VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2022-11-18 12:33:52 | Firmante

XSDWBjbyYqFVbvQhhPEHQbcy+1BscznI5bJzawin66LDeX/rMdcAUDXPv7sapKODALZ/dpwnf2k7x8JYSOI7bT1woxc3SQIhyz+ZBYr9Ymzv88WLPoL16JywVmFNdU2Dv+RL c+zeR2OeAaLu2x+RcWiZPiHxEOe5rRK1qhSmd/9fMKtS2m/l4eqkbMwRthHPuhddVHfNpNzPffxjczqzQfddl/N9ZZWeKOhaJ4kPa8VRYSefAwocaGV2pDaMX+yNTwsXIFT1Sk0jz 5N0qV99uw2iPO89cWXDI699z4QhYVunS31Ubaz5FPctluMp5yheDERHacbyMwkk7VKF2g==

MARGARITA ISABEL BERNAL URUCHURTU | Fecha:2022-11-18 14:09:42 | Firmante

JDGjsBIF7Zs5HzBTXvX5cfyJhOmWk7hABCfRhtbTmq8ZffEYI2WI6dsy43yieJZCSH1C1kKjeollaiRydXxT47hailnv7pZF4TFoMt5TuPJ33aRXApdNjv11LbFQuS5OtkYdXGhp8mR GVKr/Pi5n5k+199hWCGUpUS3NdXIO2igBvT5gS/UQzdrplyCIWYqzILSndgmTR1HztM3LeloZ/4qMSzJmVklQHV0zo++79KSz57o1wYTrvBKNI8ryiSZKU+X/E2B05klAkqdcuPxu NjZt5HFVlcaUg+NhJwGERBQ3GjAj99vL/U2vUwzXAXc7rNGxaryATDIQu01IWg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



30XhYeUT

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/NYaqKRA5vQxdsTq8tOSHcmx4jNnXH0wv>

