



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“EFECTO DE LA NATURALEZA DEL ÉSTER BORÓNICO EN LA ESTRUCTURA  
SUPRAMOLECULAR DE ANFITRIONES TIPO DOBLE-PINZA MOLECULAR EN EL  
ESTADO SÓLIDO”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA**

PRESENTA:

**ALAIN DAVID CELIS VILLEGAS**

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. HUGO MORALES ROJAS

CUERNAVACA, MORELOS

2020



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 el C. **CELIS VILLEGAS ALAIN DAVID** con número de matrícula **20154002295** cuyo título es:

**“Efecto de la naturaleza del éster borónico en la estructura supramolecular de anfitriones tipo doble-pinza molecular en el estado sólido”.**

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 septiembre del 2020

**ATENTAMENTE**  
*POR UNA HUMANIDAD CULTA*

SE ADICIONA PÁGINA CON LAS EFIRMAS DE LOS SIGUIENTES:

**DRA. ELIA MARCELA LOPEZ CARDOSO**  
**DR. HERBERT HÖPFL BACHNER**  
**DR. HUGO MORALES ROJAS**  
**DR. JOSÉ RAYMUNDO HUGO TLAHUEXT ROMERO**  
**DRA. CAROLINA GODOY ALCANTAR**

**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:2020-09-18 12:05:41 | Firmante

jRgJMSuwrMmnjKlt3AzBIS1Zz/k4Z4wgcbotcc7P/t2zoOfiJLxvUsSIJKJPCcWxPpX9WFQ6Be5yZexthLS2LN024y5GlgjwoC34OdJkWEIF40n15jFF+fJBZzS8J2x/HUshz+pPs+tLytck7UsP6zF8poJ2c4ufB1kD3sdx+XisuoA5a3MK+esE1Mz+Z4e58LH4cFEqTIRr1Uzi5vCqkmb6oq56qzmpTta3rJHKRcj/oR5ZjVljqQeFmzbrf1UU37TxPUZvhEWGNgD4vVilTmVj3adO6KS+bbYyvUpYlucvLizUPzMTc1oyF8rTXzn+0cV7bdcYqxwnY5yym2cA==

JOSE RAYMUNDO HUGO TLAHUEXT ROMERO | Fecha:2020-09-20 09:46:47 | Firmante

mGRSraG0aTQZ6CL9AuFQPoFw7FsBmls5QpyNJogvNcNYkytYKs4ZPR3iK/dTx3KlueBw0WAlzJwx9N8ZIsKrZm7TB7U93esvQ8ZwF1tox6JchUJaRTs5zaaombI0WTTdiMtRx7PitCQilSnZ8DpykSZyuuPpMJNBbPDiuBQhWIAVs4WotL82CGIYtVhVbu490Ri2LHACrdsb1inq037U112ZODNq0GkolleKh2lR6/ot8Q358QISxGv/2lkcijbegpwH3XUBU5mtm3FAGkaoz5cuCz+nLb0cASi5kMr1VpB6hXuNeihRcGRmL8mGrEW3wtz9+AA3uuRym/vf0qBg==

HERBERT HOPFL | Fecha:2020-09-21 19:25:09 | Firmante

zKeJoGGSpnM7/XanUUybwJvzcaJGkNCB58qo/GPOKRApegQrbpRKeEzj/yy8CwBzLiPYg0CKMUUnZvdArtqsa6orhtAN2/OEIfYpUHjRS+M/5aiKMBvMiZsgxGTx4iTVOZtq948khl94GBelKaWlmwyV7b55rWiDu1O+6fq0snn3KXDijBFQln8PFSwBEeXKNdOjloZaOOclYAvACljwdWOeMU96vPjklb6+LLUZAZzQ7ZwsCzEVu1FsiW36C9ln2RiS6pXp37HxvMQGaQzWafO16G16lenWb1YsAEhpp+BDQshZU5cKIWEhqeCrFcomJc74LbUp516z7xlfxy2w==

CAROLINA GODOY ALCANTAR | Fecha:2020-09-22 09:35:22 | Firmante

OlmC91a5yfvpkJB6fe3EAaoHLvtzYGSVeKpkVed6cSgcqx/SmFO4RkRi9rWPlqQ2H+BY7DIhitoZsMGwEnUguKgT7U0SvnlAsWpaUiOFx5IbX60B85uDIQ+swdQiSokqx2omK2XTfoalodU5uS4JnClBdG6n9ynWLBnF0lkaGCYUKrpgGOgt6rZb14LlPbAPsg32qIF1/UuFKT2b+xRkojsRqthYc5SlkMmKbTcy4Sk9uHKkHIRTKHTDracDN90lZ5IKbXDMYR4EJlpkh9SfYhQFolHcOo7xTFIHNL7NbdYyW/rkgfxmVPdhy9BEIvIAX003Q57X3dU2pY+yrZtQ==

ELIA MARCELA LOPEZ CARDOSO | Fecha:2020-09-24 09:38:53 | Firmante

fmgnVxG13iulMb/mnsJQf66Uen6EWLXJMi/6S3eC/Eyeih4gQwLHVx272wZlat5BUhzPlkEarmoxHnftBS1CfRph5P3DZiR84hEtRqXhGel2pjVsSPg4beqX9CzxDLPt6CVyKpxZpnB7FmPEQKik6bVbFOd74+3bzYtEeWDILWaYS0RL/d4aHgYVri7G/Ygc9YyQ+r6Tck23bPdTvX2g2YWhMzl1SWgoO2XTISeOQIKSv+ndDEgE8rzkuvAZIO+JodAeO4zYi+uw4p2TC hYOSEOilZoeS2J0aX0y73H2YZHL2028lzb3m4HKj5v5hei0a3d1MCO9/G1dCJMe5m1w==

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



HruCol

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/CdNNuy9i1UWC0hbAfeYzUBWu98V9IDLy



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 apoyo 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 una beca en el periodo diciembre 2019 - junio 2020, No. de registro 29860.

Dedicada a Martha y Diego.

*Bienaventurado el hombre que halla la sabiduría, y que obtiene la inteligencia; porque su ganancia es mejor que la ganancia de la plata, y sus frutos más que el oro fino. Más preciosa es que las piedras preciosas; y todo lo que puedas desear, no se puede comparar a ella.*

Proverbios 3:13-15

*La vida es una reacción química que sólo requiere de equilibrio.*

Priyavrat Gupta

## AGRADECIMIENTOS

Primordialmente a Dios por concederme la salud y las fuerzas para concluir esta etapa de mi vida.

A mis padres Martha y Diego por apoyarme en todo momento, por haber sido mis principales patrocinadores todos estos años, por mostrarme su cariño y su apoyo incondicional para poder concluir mis estudios. A mis hermanos que han sido una fuente de inspiración para cumplir mis metas. Al resto de mi familia, no terminaría de nombrarlos a todos, pero gracias a todos mis tíos y primos que me han mostrado su aprecio y apoyo en estos años.

Quiero agradecer a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por cobijarme durante casi 8 años desde el nivel medio superior hasta este momento, y por brindarme las herramientas para obtener una formación de calidad. Agradezco profundamente al Dr. Hugo Morales por haberme aceptado en su grupo de investigación, por haber compartido sus conocimientos y experiencias conmigo y por guiarme en este proceso de formación.

A toda la plantilla de profesores de la Lic. en Diseño Molecular y Nanoquímica que me dieron clases, soy muy afortunado de haber contado con todo su conocimiento. En especial a los Dres. Marcela López, Hugo Tlahuext, Carolina Godoy y Herbert Höpfl miembros del comité tutorial por sus valiosas aportaciones a mi proyecto de tesis.

Al Dr. Ángel Herrera, quien fue mi asesor técnico durante mi estancia en el laboratorio; le agradezco su paciencia y su confianza para compartir todos sus conocimientos conmigo. De igual manera, reconozco el apoyo del resto de integrantes del grupo de investigación, por las convivencias y todos los buenos momentos que pasamos juntos.

Quiero reconocer la ardua labor del cuerpo técnico y administrativo por el apoyo brindado y las facilidades que me otorgaron durante este proceso.

Gracias a ustedes por estos años de amistad: Dariana, Valeria. A mis apreciados y más recientes amigos que me acompañaron en este camino: Alicia, Omar, Andrea, Mitzi y Víctor. A mis amigos del proyecto 4:12 que me han mostrado una gran amistad: Toño, Luis, Jorge, Leo y Efrén. A mis buenos amigos de técnicos laboratoristas: David, Checo, Bryan y Luz.

# 1 ÍNDICE GENERAL

.....	2-3
<b>1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Antecedentes .....</b>	<b>4</b>
2.1 Ingeniería de cristales .....	4
2.1.1 Cocristales orgánicos.....	6
2.1.2 Interacciones por enlace de hidrógeno .....	8
2.1.3 Interacciones por enlace de halógeno .....	12
2.1.4 Interacciones entre sistemas aromáticos.....	15
2.2 Interacciones por transferencia de carga .....	19
2.3 Cocristales con aductos N→B tipo doble pinza .....	26
<b>3 Justificación.....</b>	<b>35</b>
<b>4 Hipótesis .....</b>	<b>37</b>
4.1 Objetivo general .....	38
4.2 Objetivos específicos.....	38
<b>5 Metodología .....</b>	<b>40</b>
5.1 Reactivos e instrumentación .....	40
5.2 Síntesis de los ésteres aril borónicos y diamina DP1 .....	40
5.3 Síntesis de aductos .....	43
5.4 Síntesis de complejos huésped-anfitrión y obtención de monocristales.....	47
<b>6 Resultados y discusión.....</b>	<b>49</b>
6.1 Síntesis y Caracterización de los ésteres arilborónicos B0-B5.....	49
6.1.1 Análisis estructural del éster arilborónico B5 .....	55
6.2 Síntesis y caracterización de aductos N→B .....	58

6.2.1	Síntesis y caracterización de aductos anhídros .....	66
6.2.2	Análisis estructural de aductos N→B en estado sólido .....	74
6.2.3	Análisis comparativo de las estructuras de los aductos N→B A0 y A2·2(CHCl <sub>3</sub> ) en el estado sólido.....	80
6.2.4	Desolvatación del aducto A2·2(CHCl <sub>3</sub> ) en el estado sólido.....	83
6.3	Estudio como potenciales anfitriones para hidrocarburos aromáticos policíclicos en el estado sólido .....	86
6.3.1	Ensayos con A1 como potencial anfitrión de PAHs .....	88
6.3.2	Ensayos con A2 como potencial anfitrión de PAHs .....	93
<b>7</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>101</b>
<b>8</b>	<b>Perspectivas .....</b>	<b>103</b>
<b>9</b>	<b>Apéndices .....</b>	<b>104</b>
9.1	Síntesis y caracterización de ésteres aril borónicos.....	104
9.2	Caracterización de aductos N→B .....	119
<b>10</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>124</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Sintones supramoleculares formados entre las 4-hidroxibenzamidas (grupos hidroxilo en rojo) y entre los ácidos dicarboxílicos y las 4-hidroxibenzamidas (grupos carboxílicos y diaminas en azul). <sup>12</sup> .....	5
<b>Figura 2.</b> (Izquierda) Molécula de fluoxetina·HCl, ingrediente activo del Prozac®. (Derecha) Cocrystal formado en conjunto con el ácido fumárico. N (azul), Cl (verde), O (rojo), H (blanco). <sup>16</sup> .....	6
<b>Figura 3.</b> Rutas sintéticas para obtener cocrystal multicomponentes. <sup>27</sup> .....	11
<b>Figura 4.</b> Superficie potencial molecular electrostático de CF <sub>3</sub> X (de izquierda a derecha X = F, Cl, Br, I). <sup>34</sup> .....	14
<b>Figura 5.</b> Cocrystal ternario compuesto por 4-iodobenzamida, ácido oxálico y 1,4-dinitrobenzoceno en la proporción 2:1:1. <sup>35</sup> .....	14
<b>Figura 6.</b> (a) Borde-cara, (b) cara-cara desfasada y (c) cara-cara apilada. <sup>36</sup> .....	15
<b>Figura 7.</b> Interacción entre dos moléculas aromáticas idealizadas en función de su orientación. <sup>38</sup> .....	16
<b>Figura 8.</b> Imagen modificada de la referencia 41 donde se ilustra el apilamiento entre los anillos aromáticos del huésped hexafluorobenceno (morado) y el anfitrión N-etinilfenilbenzamida con dos motivos. <sup>41</sup> .....	18
<b>Figura 9.</b> (Izquierda) Imagen modificada de 24 donde se exponen el aceptor y donador utilizados en la investigación. (Derecha) Apilamiento segregado y mixto donde el donador se encuentra en azul y el aceptor en verde. <sup>24</sup> .....	22
<b>Figura 10.</b> Espectro de RSE para el cocrystal formado entre la TCNB y la trans-Bpe. <sup>47</sup> .....	25
<b>Figura 11.</b> (Izquierda) Se muestran a los precursores utilizado en esta investigación; diimida piromelítica como aceptor y 5-amino-1-naftol como donador. (Derecha) La superestructura del cocrystal con los apilamientos mixto y cruzado; los planos cristalográficos se resaltan en naranja y verde, respectivamente. Imagen modificada de la referencia <sup>21</sup> .....	25

<b>Figura 12.</b> Representación de los componentes empleados para el ensamble de los aductos N→B sintetizados por Herrera-España. <sup>7</sup> .....	27
<b>Figura 13.</b> (Izquierda) Estructura del cocristal con antraceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la 1,2-di(4-piridil)etileno.(Derecha) Vista en el plano bc, huésped (azul) y el aducto N→B (verde) <sup>7</sup> .....	28
<b>Figura 14.</b> (Izquierda) Estructura del solvato con benceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la bipyridina. (Derecha) Estructura del solvato con tolueno de un anfitrión tipo doble-pinza <sup>53</sup> .....	29
<b>Figura 15.</b> A) Fragmentos de las estructura de rayos X del complejo huésped-anfitrión, mostrando el huésped aromático entre los aductos N→B en forma de T. B) Contactos $\pi$ - $\pi$ en el plano bc, y C) formación de canales a lo largo del eje a. <sup>54</sup> .....	30
<b>Figura 16.</b> Ésteres borónicos <b>1-6</b> usados para la formación de aductos N→B entre diversas monoaminas y diaminas alifáticas y aromáticas con el fin de analizar su estabilidad en solución. <sup>55</sup> .....	31
<b>Figura 17.</b> Cambios en los espectros de RMN <sup>1</sup> H (izquierda) y RMN <sup>11</sup> B (derecha) al adicionar a una solución de <b>4</b> (5-10 mM) isobutilamina (IBA) ( $5 \times 10^{-3}$ - $2.5 \times 10^{-2}$ M ) en CDCl <sub>3</sub> a 25 °C (concentración de IBA aumenta de abajo hacia arriba). <sup>55</sup> .....	32
<b>Figura 18.</b> Superficies de potencial electrostático calculadas a nivel DFT/B3LYP/6-31G* con el programa Wavefunction Spartan 2014®. <sup>57</sup> .....	36
<b>Figura 19.</b> Ésteres borónicos propuestos para formar aductos N→B con modificaciones en el fragmento arilborónico.....	37
<b>Figura 20.</b> Ésteres arilborónicos con las modificaciones en el fragmento aril borónico que se estudiaron en esta tesis en combinación con la diamina <b>DP1</b> . Entre paréntesis se indica el rendimiento.....	50
<b>Figura 21.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H ,500 MHz de <b>B1</b> en CDCl <sub>3</sub> .....	51
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN- <sup>11</sup> B ,128 MHz, en CDCl <sub>3</sub> de <b>B1</b> .....	51

<b>Figura 23.</b> Espectro de Infrarrojo de <b>B1</b> en comparación con las materias primas 2,3-DHN y A1NB. ....	52
<b>Figura 24.</b> Espectro de UV-vis en el estado sólido de los ésteres arilborónicos <b>B0-B5</b> . ....	54
<b>Figura 25.</b> Espectros de emisión de los ésteres aril borónicos <b>B0-B5</b> ( $2.0 \times 10^{-3}$ M) en solución. ....	55
<b>Figura 26.</b> Estructura de rayos X de monocristal del éster borónico <b>B5</b> , y longitudes, así como ángulos de enlace entorno al átomo de boro. ....	56
<b>Figura 27.</b> Interacciones $\pi \cdots \pi$ presentes en la estructura cristalina de <b>B5</b> . ....	57
<b>Figura 28.</b> Enlaces de hidrógenos en la red cristalina de <b>B5</b> . ....	58
<b>Figura 29.</b> Fotografías de los sólidos <b>A0-A5</b> obtenidos de la reacción entre la diamina <b>DP1</b> y los ésteres borónicos. ....	59
<b>Figura 30.</b> Patrón de DRXP de A) <b>A0</b> y B) <b>A0</b> simulado a partir del monocristal. ....	60
<b>Figura 31.</b> Patrones de DRXP de A) <b>A1</b> ; B) <b>B1</b> (éster 1-naftilborónico); C) <b>DP1</b> . ....	61
<b>Figura 32.</b> Espectro parcial de RMN- $^1\text{H}$ de <b>A1</b> en DMSO- $d_6$ , 500 MHz. ....	62
<b>Figura 33.</b> Análisis termogravimétrico de los aductos <b>A0-A5</b> . ....	63
<b>Figura 34.</b> Espectro de Infrarrojo de <b>A1</b> . ....	64
<b>Figura 35.</b> Espectros de Uv-vis en estado sólido de <b>A1</b> respecto a <b>B1</b> y <b>DP1</b> . ....	65
<b>Figura 36.</b> Espectros de UV-vis en estado sólido para <b>A0-A5</b> . ....	66
<b>Figura 37.</b> Fotografías bajo luz blanca de los sólidos <b>A0(B)-A5(B)</b> obtenidos con los precursores <b>DP1</b> y los ésteres borónicos <b>B0-B5</b> en una reacción multicomponente en MeCN. ....	67
<b>Figura 38.</b> Patrones de DRXP A) <b>A2</b> ; B) <b>A2(B)</b> ; C) <b>B2</b> (éster 2-naftilborónico); D) <b>DP1</b> . ....	68
<b>Figura 39.</b> Espectro parcial de RMN- $^1\text{H}$ de <b>A2(B)</b> en DMSO- $d_6$ , 500 MHz. ....	69
<b>Figura 40.</b> Espectro de Infrarrojo de <b>A2(B)</b> . ....	70
<b>Figura 41.</b> Análisis termogravimétrico de los sólidos <b>A0(B)-A5(B)</b> . ....	71

<b>Figura 42.</b> Espectros de UV-vis en estado sólido para <b>A0(B)-A5(B)</b> . .....	73
<b>Figura 43.</b> . Espectros de emisión en estado sólido para <b>A0(B)-A2(B)</b> . .....	73
<b>Figura 44.</b> Estructuras químicas de los aductos N→B descritos en esta sección. ....	74
<b>Figura 45.</b> Estructura molecular obtenida por difracción de rayos X de monocristal del aducto <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> , longitudes de enlace, así como ángulos entorno al átomo de boro. ....	76
<b>Figura 46.</b> Centroides conformados por los átomos presentes en la estructura cristalina de <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> . Se omite parte de la molécula por claridad. ....	77
<b>Figura 47.</b> Interacciones $\pi \cdots \pi$ y $\text{CH} \cdots \pi$ presentes en la estructura cristalina de <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> . ....	78
<b>Figura 48.</b> Interacciones por enlace de hidrógeno y de por enlace de halógeno presentes en <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> . ....	79
<b>Figura 49.</b> Vista de la red cristalina de <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> desde el plano <i>bc</i> . ....	79
<b>Figura 50.</b> Representación esquemática de los planos definidos para los fragmentos aromáticos alrededor del átomo de boro. a) Plano de referencia definido por los enlaces N-B-C <sub>i</sub> ; b) arilboronato; c) grupo naftilo (C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ); d) piridilo del espaciador. <sup>69</sup> .....	80
<b>Figura 51.</b> Parámetros geométricos $\beta_{\text{pi,naftil}}$ , $\beta_{\text{pi,ari}}$ , y $\beta_{\text{naftil,ari}}$ definidos por Severin de los aductos <b>A0</b> y <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> . ....	82
<b>Figura 52.</b> Análisis de TG del sólido <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> tras diferentes períodos de tiempo desde su obtención. ....	83
<b>Figura 53.</b> Desorden posicional del CHCl <sub>3</sub> en el aducto <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> . ....	85
<b>Figura 54.</b> Comparación de los patrones de DRXP de A) <b>A2·0.5(CHCl<sub>3</sub>)</b> ; B) <b>A2·1.8(CHCl<sub>3</sub>)</b> y C) <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> calculado del monocristal. ....	85
<b>Figura 55.</b> (Izquierda) Estructura molecular del aducto N→B <b>AH1</b> . (Derecha) Hidrocarburos aromáticos policíclicos. <sup>7</sup> .....	87
<b>Figura 56.</b> Fotografías ópticas de A) <b>A1(B)</b> y B) <b>A1@PIRENO</b> . ....	88
<b>Figura 57.</b> Patrones de DRXP de A) <b>A1@PIRENO</b> ; B) <b>A1(B)</b> ; C) <b>Pireno</b> . ....	88
<b>Figura 58.</b> Espectro parcial de RMN- <sup>1</sup> H <b>A1@PIRENO</b> en DMSO-d <sub>6</sub> , 200 MHz. ....	89

<b>Figura 59.</b> Espectro de Uv-vis del cocrystal <b>A1@PIRENO</b> en comparación con sus precursores. .....	90
<b>Figura 60.</b> Fotografías ópticas de A) <b>A1(B)</b> y B) <b>A1@PERILENO</b> .....	90
<b>Figura 61.</b> Patrones de DRXP de A) <b>A1@PERILENO</b> ; B) <b>A1(B)</b> ; C) Perileno.....	91
<b>Figura 62.</b> Espectro parcial de RMN- <sup>1</sup> H <b>A1@PERILENO</b> en DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz. ....	92
<b>Figura 63.</b> Espectro de Uv-vis del cocrystal <b>A1@PERILENO</b> en comparación con sus precursores.....	92
<b>Figura 64.</b> Fotografías ópticas de A) <b>A2(B)</b> y B) <b>A2@Pireno</b> .....	94
<b>Figura 65.</b> Patrones de DRXP de A) <b>A2@PIRENO</b> ; B) <b>A2(B)</b> ; C) Pireno. ....	94
<b>Figura 66.</b> Espectro parcial de RMN- <sup>1</sup> H <b>A2@PERILENO</b> en DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz. ....	95
<b>Figura 67.</b> Espectro de Uv-vis del cocrystal <b>A2@PIRENO</b> en comparación con sus precursores. .....	96
<b>Figura 68.</b> Fotografías ópticas de A) <b>A2(B)</b> y B) <b>A2@PERILENO</b> .....	96
<b>Figura 69.</b> Patrones de DRXP de A) <b>A2@PERILENO</b> ; B) <b>A2(B)</b> ; C) Perileno.....	97
<b>Figura 70.</b> Espectro parcial de RMN- <sup>1</sup> H <b>A2@PERILENO</b> en DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz. ....	98
<b>Figura 71.</b> Espectro de Uv-vis del sólido <b>A2@PERILENO</b> en comparación con sus precursores. .....	99

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> (izquierda) Representación de la reacción entre un éster borónico y una diamina para la formación de anfitriones tipo doble-pinza.(derecha) Estructura del cocrystal conteniendo antraceno como huésped. <sup>7</sup> .....	2
<b>Esquema 2.</b> Diagrama que ilustra la composición de 3 vertientes principales de sólidos multicomponentes. <sup>15</sup> .....	7

<b>Esquema 3.</b> Diagrama de las diferentes variedades de enlaces de hidrógeno, así como su magnitud relativa respecto a otros sistemas. El color rojo en el diagrama intenta proveer una escala de energía visual. <sup>26</sup> .....	10
<b>Esquema 4.</b> Esquema representativo de una interacción de halógeno. <sup>29</sup> .....	12
<b>Esquema 5.</b> Geometría de los tipos I (izquierda) y tipo II (derecha) para contactos halógeno-halógeno. X= átomo de halógeno y R= C,N,O o átomo de halógeno, etc. El tipo II es una interacción de halógeno real. <sup>31</sup> .....	13
<b>Esquema 6.</b> Cuatro tipos principales de apilamiento de moléculas aromáticas pequeñas en el estado sólido; A: Herrigbone, B: desfasado, C: ladrillo, D: cofacial. <sup>39</sup> .....	17
<b>Esquema 7.</b> Imagen modificada de la referencia 13 donde se presentan algunos donadores y aceptores aromáticos comunes en los cocristales orgánicos. <sup>13</sup> .....	20
<b>Esquema 8.</b> Imagen modificada de la referencia 13 donde se muestran los modos de apilamiento entre la especie donadora (azul) y la especie aceptora(rosa). <sup>13</sup> .....	21
<b>Esquema 9.</b> Imagen modificada de 42 donde se presentan esquemáticamente las bandas del donador (azul) , aceptor (rojo) y del cocrystal. <sup>42</sup> .....	22
<b>Esquema 10.</b> Notación para los enlaces en la molécula de TCNQ. <sup>45</sup> .....	23
<b>Esquema 11.</b> Esquema general de la reacción de derivados de boro con hibridación $sp^2$ con compuestos donadores de pares de electrones. <sup>51</sup> .....	26
<b>Esquema 12.</b> Esterificación entre un diol y un ácido borónico. <sup>52</sup> .....	27
<b>Esquema 13.</b> Representación del ensamble entre aductos N→B formados entre el éster fenilborónico y la 1,2-di(4-piridil)etilendiamina ( <b>A1</b> ) en el estado sólido. La distancia entre contactos específicos del fragmento electrodonador (fenilo en <b>A1</b> ) y el fragmento electroceptor (piridilo en la diamina) se encuentra indicada en Angstroms.....	35
<b>Esquema 14.</b> Condensación entre el ácido fenilborónico y 2,3-dihidroxi-naftaleno dando como producto el éster fenilborónico ( <b>B0</b> ) y 2 moléculas de agua. ....	49
<b>Esquema 15.</b> Metodología para la formación del aducto nitrógeno-boro entre un éster arilborónico y la diamina <b>DP1</b> . ....	58

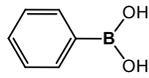
<b>Esquema 16.</b> Metodología B para la formación de los aductos N→B.....	66
<b>Esquema 17.</b> Estrategia sintética empleada en la formación de los potenciales complejos huésped-anfitrión.....	87

## ÍNDICE DE TABLAS

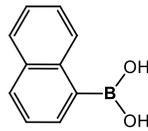
<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los enlaces de hidrógeno de acuerdo a Jelfrey. <sup>23</sup> .....	9
<b>Tabla 2.</b> Energía de interacción para los contactos cara-cara apilada, cara-cara desfasada y borde cara en fase gas . <sup>40</sup> .....	17
<b>Tabla 3.</b> Correlación entre la transferencia de carga y el desplazamiento del modo-CN en IR. <sup>45</sup> .....	24
<b>Tabla 4.</b> Energías libres de Gibbs (kJ mol <sup>-1</sup> ) para la asociación de los ésteres borónicos <b>1-4</b> con IBA y 13DPA, obtenidos por las titulaciones RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a 25 °C.....	33
<b>Tabla 5.</b> Bandas de IR representativas de los compuestos <b>B0-B5</b> . .....	53
<b>Tabla 6.</b> Datos de análisis elemental para <b>B0-B5</b> . .....	53
<b>Tabla 7.</b> Datos cristalográficos de <b>B5</b> . .....	56
<b>Tabla 8.</b> Bandas de IR representativas de las compuestos <b>A0-A5</b> . .....	64
<b>Tabla 9.</b> Bandas de IR representativas de las compuestos <b>A0(B)-A5(B)</b> . .....	70
<b>Tabla 10.</b> Datos termogravimétricos de los compuestos <b>A0-A5</b> y <b>A0(B)-A5(B)</b> . .....	72
<b>Tabla 11.</b> Resumen de los datos cristalográficos de <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> .....	75
<b>Tabla 12.</b> Parámetros geométricos para las interacciones supramoleculares en la red cristalina de <b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b> .....	77
<b>Tabla 13.</b> Parámetros geométricos de los aductos N→B tipo doble-pinza molecular. ....	81
<b>Tabla 14.</b> Pérdidas de masa observadas en experimentos de <b>TG</b> de <b>A2</b> .....	84
<b>Tabla 15.</b> Resumen de algunos cocrisales obtenidos en el grupo de investigación.....	100

# LISTA DE ESTRUCTURAS QUÍMICA

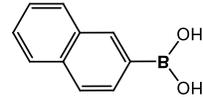
## Ácidos borónicos



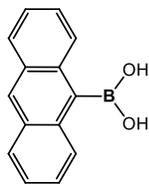
**AFB**



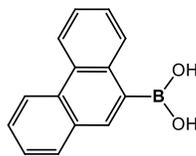
**A1NB**



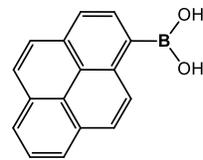
**A2NB**



**AAB**

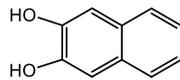


**AFEB**

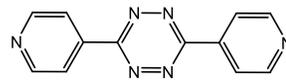


**APB**

## Diamina y diol

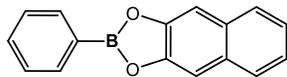


**2.3DHN**

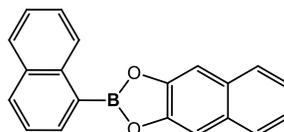


**DP1**

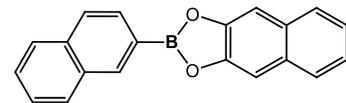
## Ésteres borónico



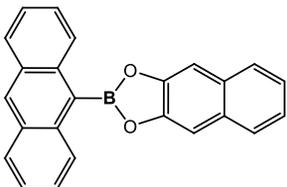
**B0**



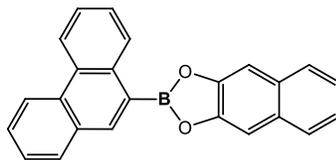
**B1**



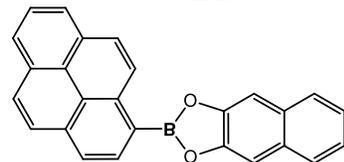
**B2**



**B3**

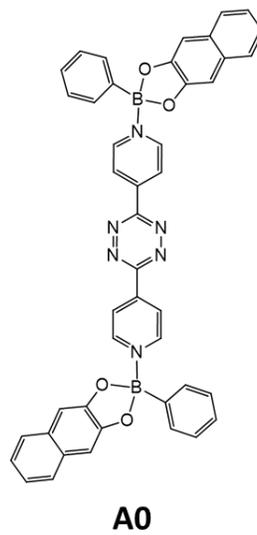
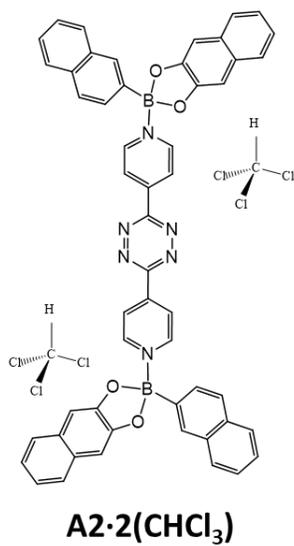


**B4**

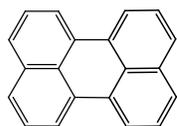


**B5**

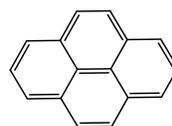
## Aductos N→B



## Huéspedes aromáticos



**Perileno**



**Pireno**

## Resumen

La ingeniería de cristales es una disciplina de la química supramolecular que versa en el estudio y entendimiento de las interacciones no covalentes en el estado sólido. Es un campo emergente que, entre sus diversas propuestas, se encuentra la de tomar conceptos de la química sintética convencional (*e.g.*, sintones) para razonar la manera en que las moléculas logran formar arquitecturas por medio de diversas interacciones no covalentes como el enlace de hidrógeno, el enlace de halógeno, apilamientos  $\pi$ - $\pi$  y las interacciones por transferencia de carga.

En este trabajo se abordó la síntesis y caracterización de diferentes ésteres arilborónicos, a través de diferentes técnicas espectroscópicas y físicas como RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{11}\text{B}$ , IR, AE, UV-vis, fluorescencia en estado sólido y la difracción de rayos X en polvos (DRXP). Se establecieron dos metodologías para obtener aductos  $\text{N}\rightarrow\text{B}$  empleando a la diamina 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) y los ésteres arilborónicos con modificaciones sistemáticas en el fragmento arilo con los fragmentos 1-naftilo, 2-naftilo, antraceniilo, fenantranilo y pirenilo. Se analizó el efecto de esta modificación por medio de sus propiedades espectroscópicas y se realizó un análisis por difracción de rayos X de monocristal (DRXM) de uno de los compuestos para reconocer las diferencias del ensamble en el estado sólido. Adicionalmente, se exploró la formación de complejos anfitrión-huésped en el estado sólido.

En primera instancia, se sintetizaron los ésteres arilborónicos **B0-B5** por medio de una reacción de condensación entre 6 ácidos borónicos (*i.e.*, **AFN**, **A1NB**, **A2NB**, **AAB**, **AFEB** y **APB**) y 2,3-dihidroxinaftaleno (**2,3DHN**), los cuales fueron caracterizados a través de diferentes técnicas espectroscópicas como IR, AE, RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{11}\text{B}$  y UV-vis. Además, en estado sólido se realizó el análisis mediante DRXM del sólido **B5**, donde se logró identificar al boro tricoordinado y la conformación del éster pirenilborónico en el estado sólido.

Posteriormente, se empleó la metodología reportada en investigaciones previas en donde se hace reaccionar dos equivalentes del éster borónico y un equivalente de la diamina **DP1** para obtener los aductos  $\text{N}\rightarrow\text{B}$  **A0-A5**, los cuales se presentaron como sólidos conteniendo al disolvente en la red cristalina ( $\text{CHCl}_3$ ). Adicionalmente, se exploró una segunda metodología

con un ácido borónico, el diol **2,3DHN** y la diamina **DP1** en una proporción 2:2:1 para obtener los sólidos anhidros **A0(B)-A5(B)**. De forma particular, se logró obtener la estructura del aducto **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** donde se realizó un análisis de sus parámetros geométricos y se determinó la conformación adoptada en el empaquetamiento cristalino.

Se exploró la formación de potenciales complejos anfitrión-huésped a través de la cocrystalización inducida a partir de la mezcla multicomponente en solución. En este estudio, se emplearon los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) pireno y perileno. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados a través de diferentes técnicas espectroscópicas como IR, AE, RMN-<sup>1</sup>H, DRXP y UV-vis en el estado sólido. Se obtuvieron 4 cocrystalales ( **A1@PIRENO**, **A1@PERILENO**, **A2@PIRENO** y **A2@PERILENO**), cuya composición fue corroborada por las técnicas espectroscópicas mencionadas anteriormente. Se observó que el uso del PAH perileno modifica la absorción de los sólidos en los espectros de UV-vis en comparación con el PAH pireno.

Pagina intencionalmente en blanco

## 1 Introducción

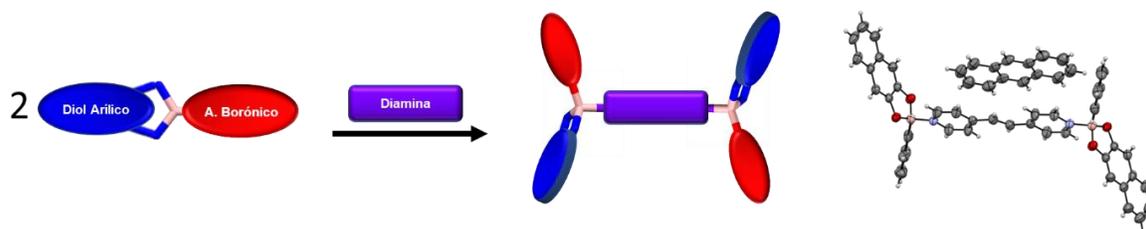
La química supramolecular es definida como la química más allá de la molécula. Este campo de investigación trata de la organización intermolecular de dos o más especies químicas a través de diversas interacciones no covalentes que son la fuerza motriz que proveen a la nueva especie supramolecular de propiedades diferentes a la de sus componentes individuales.<sup>1</sup> Esta disciplina tiene como principio fundamental el reconocimiento molecular que se da entre el receptor y el sustrato que es propiciado por la complementariedad entre los diferentes bloques de construcción que contienen la información estructural para la creación de nuevas arquitecturas.<sup>2</sup> Este campo de la química, se subdivide en tres grandes 3 vertientes; por un lado, la química huésped-anfitrión estudia las interacciones entre los huéspedes acíclicos (v.g. podandos) y cíclicos (v.g. macrociclos) con especies catiónicas, aniónicas y moléculas neutras. Por otro lado, se encuentra el estudio del autoensamble que se define como la asociación reversible y espontánea de especies moleculares que forman entidades supramoleculares más complejas en base a la información intrínseca contenida en los componentes. Finalmente la ingeniería de cristales versa sobre el estudio de las interacciones intermoleculares en el estado sólido que tienen como objeto de estudio entidades supramoleculares como los clatratos y zeolitas <sup>3</sup>

Actualmente se conocen una amplia gama de interacciones de tipo no covalente que otorgan la estabilidad necesaria a los sistemas supramoleculares para dotarlos de propiedades funcionales esperadas. Dentro de la gran variedad de interacciones, se destacan los enlaces de hidrógeno, las interacciones aromáticas donador–aceptor, puentes de halógeno, catión– $\pi$  y anión– $\pi$ , e interacciones electrostáticas.<sup>4</sup> El estudio de las interacciones entre moléculas también se ha convertido en una base fundamental para la ingeniería de cristales en el estado sólido.<sup>5</sup>

Los compuestos de boro tricoordinados derivados de ésteres borónicos y dioles en combinación con una variedad de aminas, han sido estudiados ampliamente por los grupos de investigación de Höpfl, Morales-Rojas y MacGillivray debido a sus propiedades fisicoquímicas que resultan

de gran interés como su alta afinidad hacia la capacidad de formar interacciones reversibles y capacidad de formar enlaces direccionales termodinámicamente estables, pero cinéticamente lábiles.<sup>6</sup> Últimamente las investigaciones realizadas por estos grupos se han concentrado en la síntesis de aductos nitrógeno-boro ( $N \rightarrow B$ ) que han sido utilizados como plataformas para la formación de receptores supramoleculares sintéticos. Específicamente se han sintetizado aductos a partir de ésteres arilborónicos y diaminas para su estudio en solución y en el estado sólido, lo que ha dado como resultado la formación de estructuras moleculares que presentan una organización espacial tipo doble-pinza en el estado sólido como se muestra en el **Esquema 1**.<sup>7</sup>

En las investigaciones realizadas previamente ha surgido conocimiento de alto valor gracias al análisis estructural de los anfitriones tipo doble-pinza a través de la obtención de diferentes cocristales con PAH's (hidrocarburos policíclicos aromáticos, por sus siglas en inglés). Se han encontrado características particulares en la formación de estos cocristales como el empleo de reacciones multicomponentes que han demostrado tener un alto rendimiento con el uso mínimo de disolvente a través de la molienda asistida. De igual manera, se ha determinado que las características electrónicas y estéricas del anfitrión molecular tipo doble-pinza son directamente modulables a partir de la selección selectiva de sus precursores (*v.gr.*, un ácido borónico, un diol aromático y una diamina espaciadora). Además, los fragmentos de ésteres borónicos influyen de manera importante en el empaquetamiento cristalino y la selectividad. Estas características encontradas, han otorgado la capacidad de formar complejos de inclusión con huéspedes aromáticos de gran interés que son promovidos por interacciones donador-aceptor complementarias con el grupo espaciador como se observa en el en **Esquema 1**.



**Esquema 1.** (izquierda) Representación de la reacción entre un éster borónico y una diamina para la formación de anfitriones tipo doble-pinza.(derecha) Estructura del cocrystal conteniendo antraceno como huésped.<sup>7</sup>

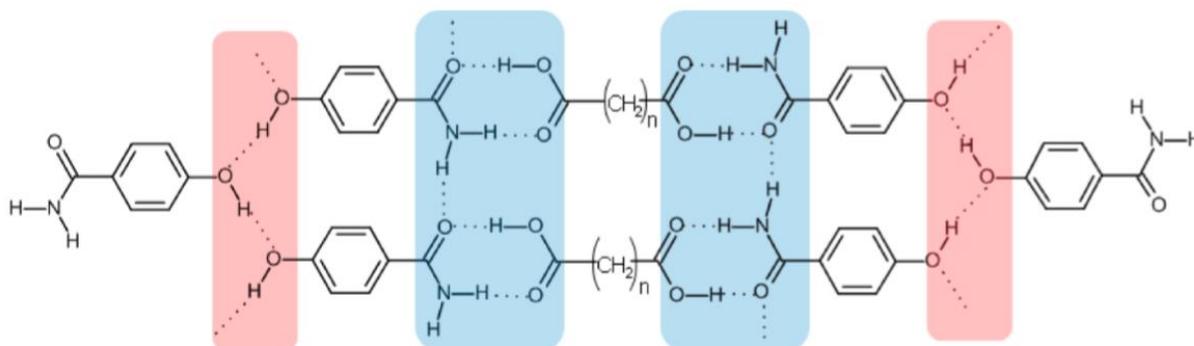
En este trabajo de tesis, se plantea la formación de nuevos aductos N→B en base a ésteres borónicos con una modificación sistemática en el fragmento arilo y bis-amina tipo tetrazina para estudiar los efectos en sus propiedades físicas y estructurales, así como el estudio de su interacción con moléculas aromáticas.

## 2 Antecedentes

### 2.1 Ingeniería de cristales

*La ingeniería de cristales* es una disciplina dentro de la química supramolecular que versa sobre el estudio de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y el uso de tal entendimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseables.<sup>8</sup> La meta que busca alcanzar esta área es la de identificar y diseñar sintones que sean lo suficiente recurrentes para que la información electrónica y estérica pueda extrapolarse hacia nuevos sistemas cristalinos, como la dependencia con la distancia y su direccionalidad.<sup>9</sup> El término *sintón* fue introducido por Corey en 1967 en términos de la química orgánica sintética para representar las piezas estructurales claves en el análisis retrosintético de moléculas complejas.<sup>10</sup> Esta definición es muy general y se le pueden adherir connotaciones para darle un sentido en términos de la química supramolecular. Así, *los sintones supramoleculares* son unidades estructurales, las cuales pueden formarse o ensamblarse mediante operaciones sintéticas conocidas que implican interacciones intermoleculares como reacciones de coprecipitación o métodos de cristalización.<sup>9</sup> Cabe destacar que las unidades de construcción en la ingeniería de cristales son ahora las moléculas y se les conoce como *tectones*, y a su vez dentro de éstos están contenidos los sintones en forma de grupos funcionales que tienen la información para formar interacciones. En la **Figura 1**, se resalta en rojo la interacción de los sintones por medio de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las 4-hidroxibenzamidas, mientras que en azul los sintones se forman entre los oxígenos de los carbonilos y los nitrógenos de la misma molécula a través de enlaces de hidrógeno. El conocimiento de los posibles sintones que puede poseer una estructura aporta información análoga a la que se puede obtener en un análisis retro sintético dentro de la química orgánica. Aunque la simetría en el empaquetamiento que puede adoptar un cristal no se puede relacionar tan sencillamente con la estructura de la molécula, también es cierto que mientras más recurrente sea el sinton implicado, tendrá una mayor probabilidad de encontrarse en nuevas estructuras cristalinas que posean los grupos funcionales necesarios para su formación.<sup>11</sup> Lo más destacable de las interacciones intermoleculares para la ingeniería de cristales es su

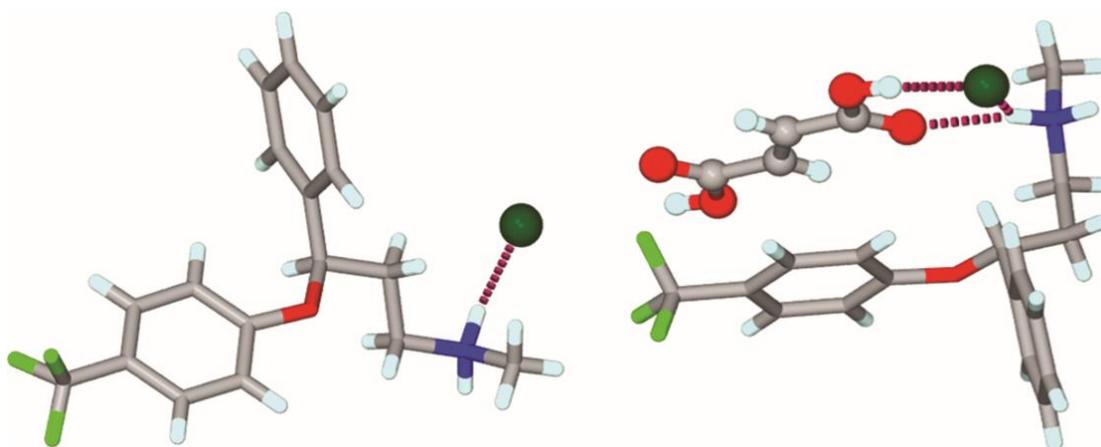
dependencia de la distancia y su direccionalidad. Así, se puede verificar que las fuerzas de corto alcance, esencialmente interacciones de van der Waals, definen la distribución molecular y contribuyen favorablemente a la estabilidad global del cristal. Fuerzas de alcance medio, como los enlaces de hidrógeno pueden ser altamente direccionales y pueden incluso adquirir un carácter covalente. Las fuerzas de muy largo alcance, tales como las que existen entre cationes metálicos y aniones, ejercen un control muy específico sobre la estructura cristalina.<sup>12</sup>



**Figura 1.** Sintones supramoleculares formados entre las 4-hidroxiacetanilidas (grupos hidroxilo en rojo) y entre los ácidos dicarboxílicos y las 4-hidroxiacetanilidas (grupos carboxílicos y diaminas en azul).<sup>12</sup>

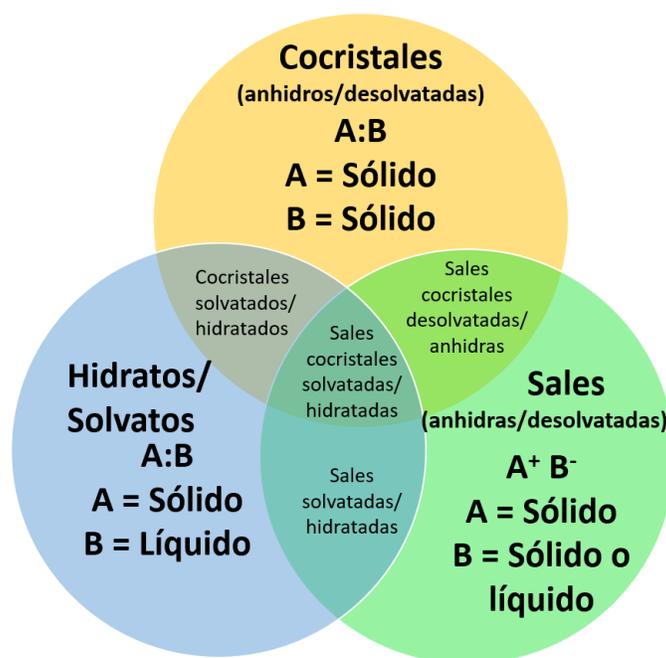
### 2.1.1 Cocristales orgánicos

En los últimos años, una de las estrategias más novedosas para la creación de materiales orgánicos funcionales ha sido la ingeniería de *cocristales*.<sup>13</sup> Ha existido una ligera controversia en lo que se refiere a su definición más pertinente, incluso Gautam R. Desiraju, pionero de la ingeniería de cristales reconoció que se sentía un poco abrumado con el origen y con el uso de este concepto.<sup>14</sup> Aun así, la definición más aceptada por consenso general es que son sólidos cristalinos a temperatura ambiente que conforman una sola fase con dos o más compuestos moleculares y/o iónicos, y se conforman en una proporción estequiométrica dada. La clasificación y distinción de estas fases sólidas ha sido un tema de discusión debido al aumento de cocristales involucrando ingredientes farmacéuticos activos (IFA).<sup>15</sup> Como ejemplo se puede mencionar a la fluoxetina, que es el ingrediente activo del Prozac®, el cual en su forma clorhidratada puede formar un cocrystal con el ácido fumárico, alterando significativamente las propiedades fisicoquímicas del fármaco, como su solubilidad y su velocidad de disolución<sup>16</sup> (Figura 2).



**Figura 2.** (Izquierda ) Molécula de fluoxetina·HCl, ingrediente activo del Prozac®. (Derecha) Cocrystal formado en conjunto con el ácido fumárico. N (azul), Cl (verde), O (rojo), H (blanco).<sup>16</sup>

Existen diversas fases sólidas que difieren de la clasificación convencional de los cocrystalos y esto puede dificultar la definición pertinente de cada una de ellas. Es por eso que se pueden encontrar subgrupos debido a la superposición de los sólidos multicomponente, como se observa en el **Esquema 2**.



**Esquema 2.** Diagrama que ilustra la composición de 3 vertientes principales de sólidos multicomponentes.<sup>15</sup>

En los últimos años, los cocrystalos han mostrado un amplio espectro de aplicaciones en la ciencia de los materiales. Los sistemas obtenidos suelen mostrar diferentes propiedades que pueden dividirse en dos categorías fundamentales; las que son una combinación directa de las propiedades de sus componentes iniciales y las propiedades que son drásticamente diferentes a las de los precursores utilizados.<sup>17</sup> En este sentido, los cocrystalos orgánicos constituyen una estrategia sintética para explorar nuevos fenómenos fisicoquímicos como: propiedades de semiconducción ambipolar, en el cual el material puede comportarse como un semiconductor

tipo-n o tipo-p dependiendo de las condiciones;<sup>18</sup> modulación de la fluorescencia a través de estímulos físicos;<sup>19</sup> emisión de luz blanca a temperatura ambiente<sup>20</sup> y propiedades ferromagnéticas.<sup>21</sup> Aun así, la formación de cocristales orgánicos todavía es una disciplina en desarrollo, porque en su estudio convergen diferentes variables que necesitan ser ampliamente entendidas tales como el método utilizado, la geometría interna que pueden adoptar y las contribuciones de las fuerzas intermoleculares que dan estabilidad al cocrystal.

### 2.1.2 Interacciones por enlace de hidrógeno

A través de los años el concepto del enlace de hidrógeno se ha adaptado a diferentes épocas, ha pasado a través de diversos filtros, de diversos investigadores que han tratado de aportar las características fundamentales de esta interacción. Por lo que su definición debe ser concreta y precisa, pero al mismo tiempo, debe englobar la esencia que se encuentra en la gran variedad de sistemas cristalinos. A continuación se presenta una definición pertinente.<sup>22</sup>

Un enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o un fragmento molecular **X-H** en el que **X** es más electronegativo que **H**, y un átomo o un grupo de átomos en la misma molécula o una especie química **Y** diferente, en la que hay evidencia de una asociación.

Esta interacción se representa convencionalmente como  $X-H \cdots Y-Z$ , en donde X es la especie donadora e Y la especie aceptora. La **Figura 1** también puede servir para ilustrar la alta direccionalidad de los enlaces de hidrógeno.

Diversos autores han establecido ciertos criterios físicos y químicos para dar evidencia de la formación del enlace de hidrógeno. Algunos de estos criterios son:<sup>22, 23, 24</sup>

- I. Las fuerzas involucradas en la formación de un enlace de hidrógeno incluyen aquellas de origen electrostático, las que surgen de la transferencia de carga entre el donante y el receptor que conducen a la formación de enlaces parcialmente covalentes entre H e Y, y las que se originan de la dispersión.

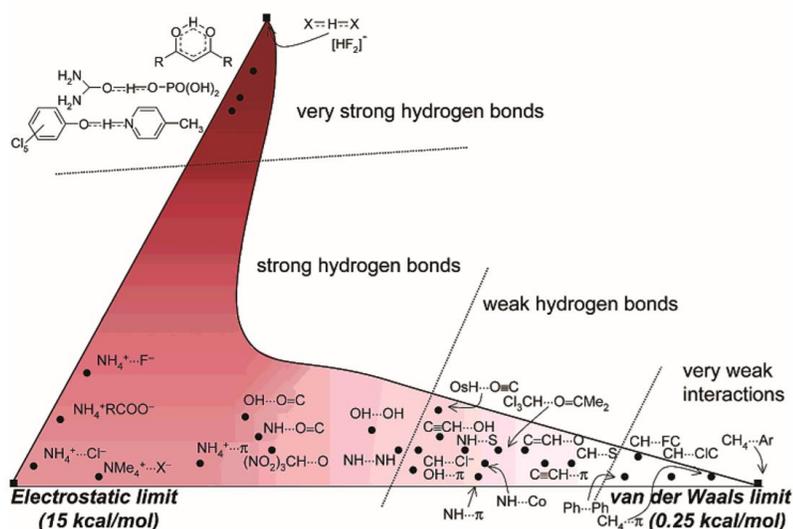
- II. El ángulo X-H ...Y suele ser rectilíneo y cuanto más cercano es el ángulo a 180°, más fuerte es el enlace de hidrógeno y más corta es la distancia H...Y.
- III. El enlace de hidrógeno X-H...Y-Z conduce a desplazamientos de las señales de RMN características que típicamente incluyen una desprotección significativa del protón H de la molécula X-H.
- IV. La longitud del enlace X-H generalmente aumenta cuando se forma un enlace de hidrógeno, lo que conduce a un desplazamiento del enlace X-H hacia el rojo en el espectro de infrarrojo. Cuanto mayor es el estiramiento del enlace X-H en X-H...Y, más fuerte es el enlace H...Y.

Algunas propiedades comunes del enlace de hidrógeno se encuentran condensados en la **Tabla 1**, de acuerdo a tres categorías. Las características de la interacción pueden alterarse dependiendo del entorno químico que rodee al enlace de hidrógeno.

**Tabla 1.** Clasificación de los enlaces de hidrógeno de acuerdo a Jeffrey.<sup>23</sup>

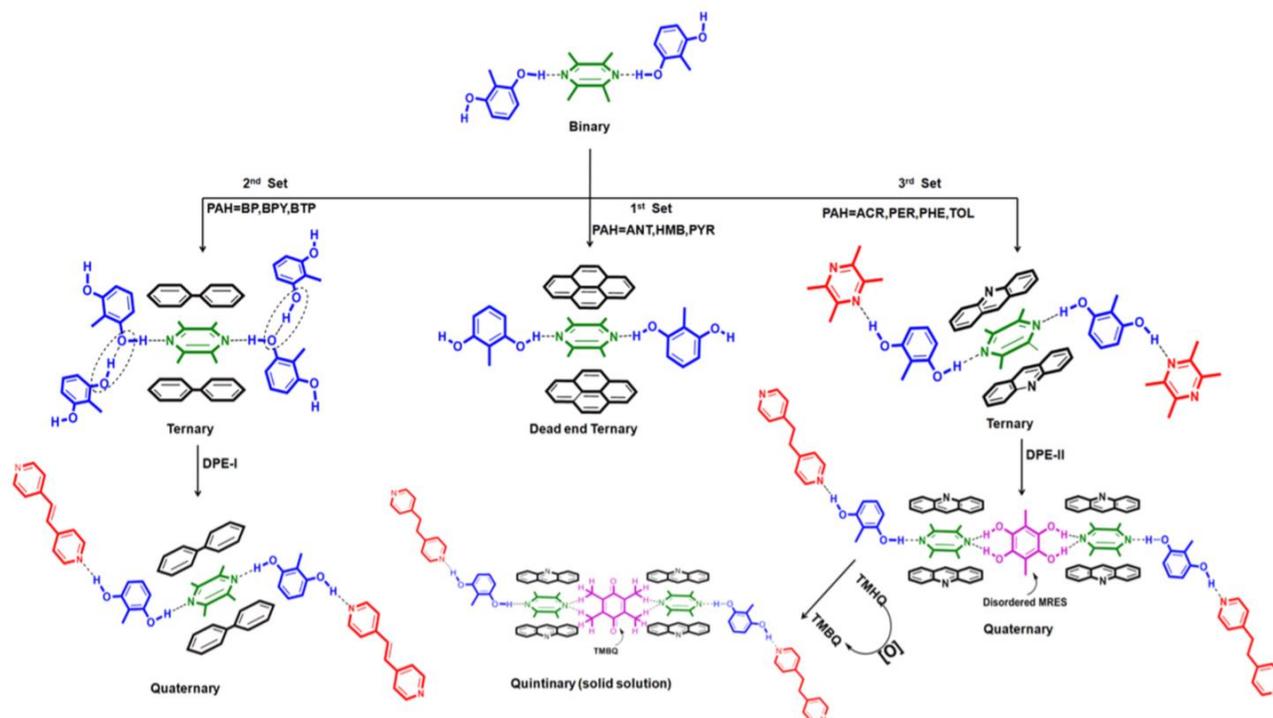
	Fuerte	Moderada	Débil
<b>Tipo de interacción</b>	Mayormente covalente	Mayormente electrostático	Electrostática/dispersión
<b>Distancia de interacción[Å]</b>			
H...A	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	> 2.2
<b>Elongación de X-H [Å]</b>	0.08 – 0.25	0.02 – 0.08	< 0.02
<b>X-H vs H...A</b>	X-H ≈ H...A	X-H < H...A	X-H « H...A
<b>X... A [Å]</b>	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	< 3.2
<b>Direccionalidad</b>	alta	moderada	baja
<b>Ángulo de enlace [°]</b>	170 – 180	> 130	> 90
<b>Energía del enlace [kcal/mol]</b>	14 – 40	4 – 15	< 4
<b>Desplazamiento en IR</b>	25%	10 – 25%	< 10 %
<b>Desplazamiento a campo bajo en RMN <sup>1</sup>H</b>	14 – 22	< 14	–

Dentro del estado sólido, es posible encontrar enlaces de hidrógeno que pueden poseer una energía de interacción en el intervalo de 0.25 a 40 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>25</sup> No obstante, algunos autores proclaman que los enlaces de hidrógeno más débiles y más dispersos pueden ser observados exclusivamente en sistemas cristalinos.<sup>26</sup> Para dar una muestra del amplio espectro de estas interacciones intermoleculares, en el **Esquema 3** se muestran algunos enlaces de hidrógeno que han sido estudiados por Desiraju y colaboradores. Se puede apreciar que el diagrama toma la forma de un “boomerang” en donde el carácter covalente se representa en el eje y. Se debe hacer notar que el diagrama excluye la combinación de un carácter de dispersión y covalente por ser físicamente imposible. y La zona más oscura pertenece a las interacciones con una gran contribución covalente, lo que los hace ejemplares más fuertes en términos energéticos. En la parte inferior izquierda se encuentran interacciones de naturaleza mayormente electrostática presentes en iones poliatómicos. En la región central del esquema se pueden notar interacciones que corresponden a los enlaces de hidrógeno convencionales con una menor contribución electrostática. En la zona derecha se localizan las especies químicas con las interacciones más débiles, a las cuales se les atribuye su estabilidad en mayor medida a las fuerzas de van der Waals.



**Esquema 3.** Diagrama de las diferentes variedades de enlaces de hidrógeno, así como su magnitud relativa respecto a otros sistemas. El color rojo en el diagrama intenta proveer una escala de energía visual. <sup>26</sup>

En la ingeniería de cristales, el enlace de hidrógeno es una de las herramientas fundamentales para poder crear nuevas fases sólidas. Entre los diversos enfoques que se han desarrollado, la formación de cocristales a través de la inequivalencia estructural descrita por Mir, Dubey y Desiraju es una estrategia novedosa para obtener cocristales complejos.<sup>27</sup> Esta estrategia establece que si una molécula está situada en dos entornos cristalográficos distintos en la misma estructura cristalina, es susceptible a una sustitución por otra molécula en el sitio donde esta débilmente unida. En la **Figura 3** se muestran tres rutas sintéticas que promueven la formación de cocristales ternarios, cuaternarios e incluso que contengan 5 componentes químicamente diferentes. En este cometido se puede observar que la jerarquía de los enlaces de hidrógeno promueve la formación de nuevos materiales, donde el mejor donador interactúa con el mejor aceptor, el segundo mejor donador se une con el segundo mejor aceptor. En estos sistemas, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y de transferencia de carga otorgan una estabilidad adicional al tener características electrónicas y estéricas ideales para interactuar en estos sitios.



**Figura 3.** Rutas sintéticas para obtener cocristales multicomponentes.<sup>27</sup>

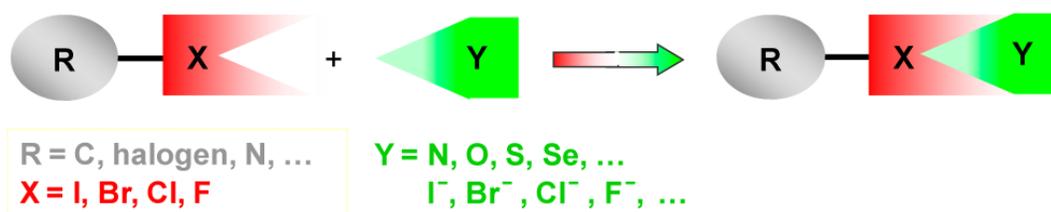
### 2.1.3 Interacciones por enlace de halógeno

Dentro de la química supramolecular, una de las interacciones que cuenta con un gran potencial para desarrollar nuevas arquitecturas es el enlace de halógeno. La asociación entre halógenos ha sido conocida desde el siglo XIX, siendo el aducto  $\text{NH}_3 \cdot \text{I}_2$  el primer ejemplar aislado de forma pura por F.Guthrie en 1863.<sup>28</sup>

Análogamente al enlace de hidrógeno, las interacciones de halógenos requieren una definición pertinente debido a la múltiple cantidad de ejemplares en la ingeniería de cristales. La definición más reciente fue proporcionada por la IUPAC en 2013:<sup>29</sup>

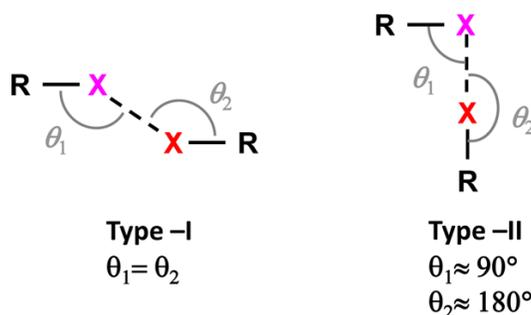
Un enlace del halógeno,  $\text{R-X} \cdots \text{Y-Z}$ , ocurre cuando hay evidencia de una interacción atractiva entre una región electrofílica en un átomo de halógeno X que pertenece a una molécula o a un fragmento molecular  $\text{R-X}$  (donde R puede ser otro átomo, incluyendo X, o un grupo de átomos) y una región nucleofílica de una molécula, o fragmento molecular  $\text{Y-Z}$ .

En el **Esquema 4** se ejemplifica como el fragmento R puede integrarse por otro halógeno o puede ser cualquier otro átomo que forme un enlace covalente con X comparablemente estable para lograr la asociación con Y, que puede ser un átomo con una densidad electrónica considerable.



**Esquema 4.** Esquema representativo de una interacción de halógeno.<sup>29</sup>

Las interacciones halógeno-halógeno tienden a ser caracterizadas bajo dos clasificaciones en el estado sólido (**Esquema 5**). El tipo I es promovido por fuerzas de dispersión asociado con un centro de inversión cristalográfico, y es catalogado como un enlace de halógeno falso porque la gran cercanía de los fragmentos es provocada por la máxima optimización del espacio.<sup>30</sup> Por su parte el tipo II es considerado un enlace de halógeno verdadero, donde existe una atracción neta y se distingue por formar una interacción perpendicular dónde  $\theta_1 = 90^\circ$  y  $\theta_2 = 180^\circ$ .<sup>31</sup>

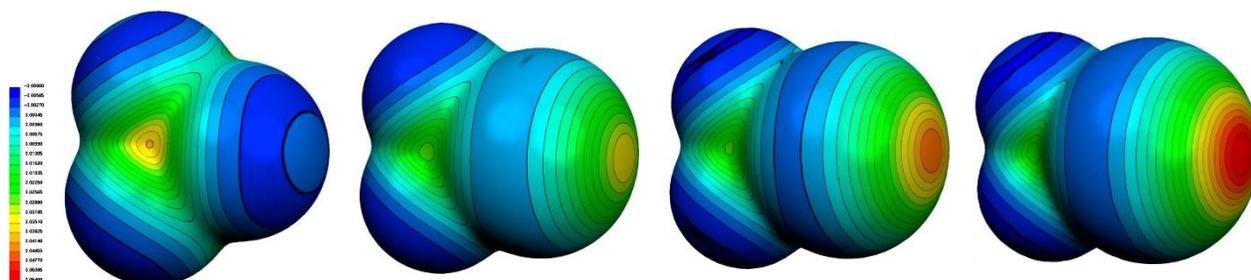


**Esquema 5.** Geometría de los tipos I (izquierda) y tipo II (derecha) para contactos halógeno-halógeno. X= átomo de halógeno y R= C,N,O o átomo de halógeno, etc. El tipo II es una interacción de halógeno real.<sup>31</sup>

Dependiendo del patrón de interacción, los enlaces de halógeno cubren un amplio intervalo que abarca de  $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  (e.g.,  $\text{Cl}\cdots\text{N}$  hasta  $35.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  (v.g., aducto  $\text{I}_2\cdots\text{I}^-$ ). Su fuerza de interacción es remarcablemente mayor que algunas interacciones no covalentes, como los apilamientos  $\pi$ - $\pi$ , interacciones dipolo-dipolo y fuerzas hidrofóbicas.<sup>32</sup>

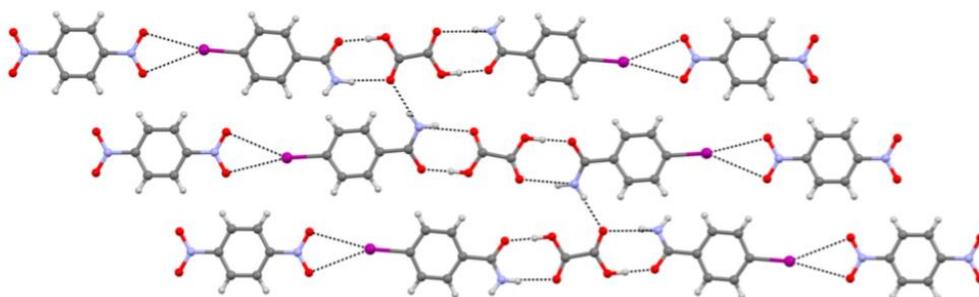
Entre los diversos modelos teóricos y computacionales que han surgido para explicar la naturaleza de los enlaces de halógeno, se encuentran los estudios de Politzer y colaboradores sobre las superficies del potencial electrostático de sistemas que presentan asociaciones con halógenos, que otorgan una explicación racional a este fenómeno de la química supramolecular.<sup>33</sup> La carga eléctrica de los átomos se redistribuye cuando se forma un enlace en una molécula, dando como resultado una polarización donde existen regiones con más o menos densidad electrónica. Esta polarización se puede potencializar si existen grupos electroattractores de densidad electrónica que desplacen la carga negativa del halógeno. En la **Figura 4** se muestran las superficies de cuatro moléculas  $\text{CF}_3\text{X}$  (X = F, Cl, Br o I) en donde se manifiesta una región de potencial positivo denominada cavidad- $\sigma$  (rojo) rodeada por una

superficie de potencial negativo (azul). La dimensión determina la cavidad- $\sigma$  y está relacionada con la polarizabilidad del halógeno y la fuerza de la interacción con donadores de carga negativa en el siguiente orden:  $I > Br > Cl > F$ .<sup>34</sup> Además, incrementando la capacidad electroattractora de los sustituyentes se tiende a incrementar la fuerza del donador de halógeno.



**Figura 4.** Superficie potencial molecular electrostático de  $CF_3X$  ( de izquierda a derecha  $X= F, Cl, Br, I$ ).<sup>34</sup>

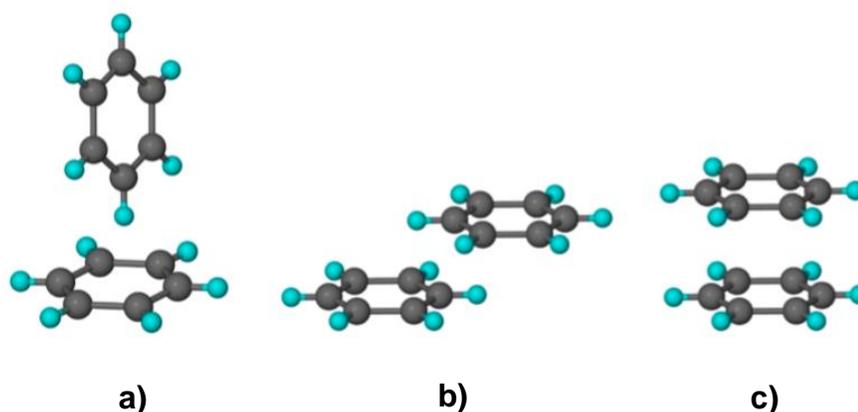
En la literatura científica relacionada con la ingeniería de cristales se pueden encontrar diversos trabajos en los que se han logrado aislar cocrystalos que cuentan con la presencia de enlaces de halógeno. El grupo de investigación de Desiraju ha reportado la formación de cocrystalos con tres componentes que son estabilizados por enlaces de halógeno. El diseño y la obtención de este tipo de cocrystalos puede ser desafiante debido a la tendencia de que se formen polimorfos, hidratos o solvatos. Aun así, en la **Figura 5** se puede apreciar como los enlaces de halógeno  $I \cdots O_2N$  formado entre la 4-iodobenzamida y el 1,4-dinitrobenzeno otorgan estabilidad al cocrystal.<sup>35</sup>



**Figura 5.** Cocrystal ternario compuesto por 4-iodobenzamida, ácido oxálico y 1,4-dinitrobenzeno en la proporción 2:1:1.<sup>35</sup>

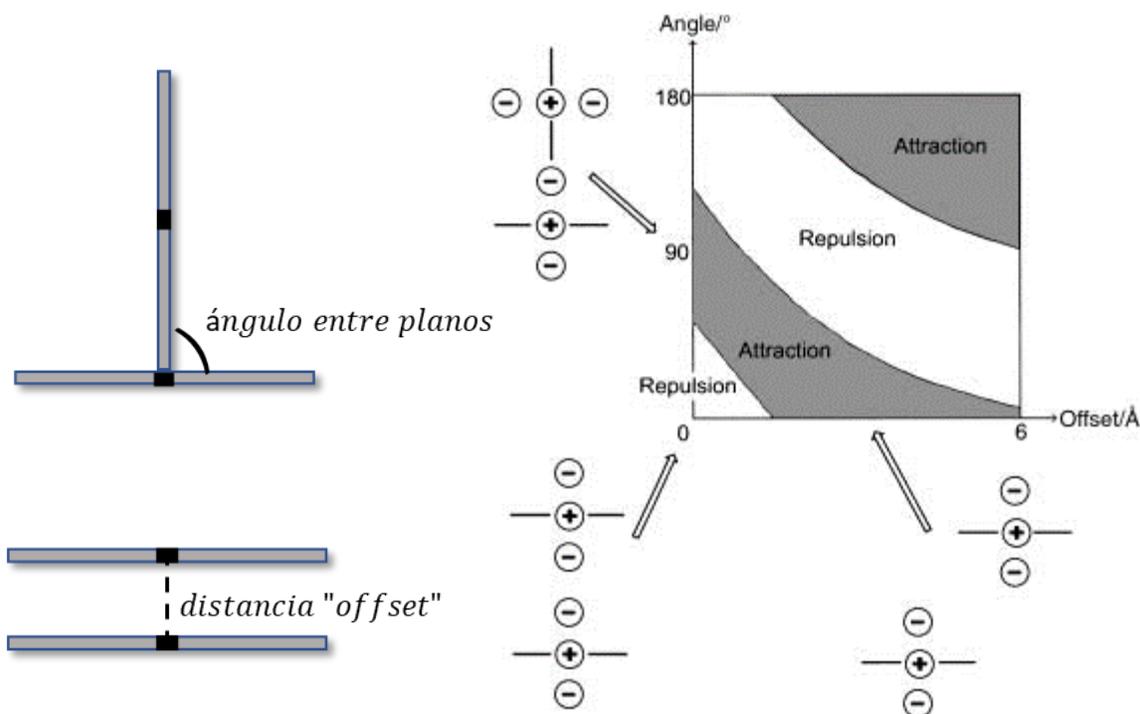
### 2.1.4 Interacciones entre sistemas aromáticos

El estudio de la naturaleza entre sistemas aromáticos ha sido un tópico de gran interés en el campo de la ingeniería de cristales debido al gran potencial en áreas como la química, la biología y la ciencia de materiales.<sup>36</sup> Uno de los primeros modelos para explicar la naturaleza de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  fue establecido por Sanders y Hunter, en dónde se estudió la geometría requerida para formar interacciones favorables en función de las contribuciones electrostáticas y de las fuerzas de van der Waals en sistemas  $\pi$  conjugados.<sup>37</sup> El modelo establece una interacción predominantemente atractiva que es proporcional a la superficie de contacto entre los dos sistemas aromáticos. Los contactos de las especies aromáticas pueden clasificarse en 3 amplias categorías, de acuerdo con las orientaciones que presenten: borde-cara (forma en T), cara-cara desplazada y cara-cara apilada (**Figura 6**).



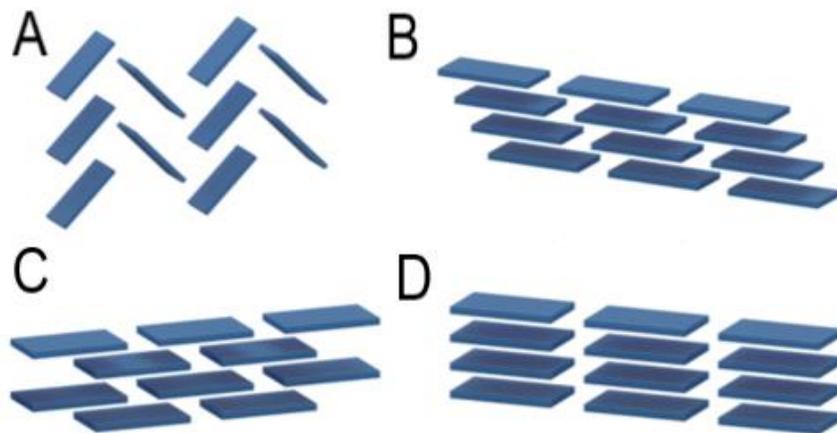
**Figura 6.** (a) Borde-cara, (b) cara-cara desfasada y (c) cara-cara apilada.<sup>36</sup>

Algunas de las conclusiones de este modelo electrostático son que la repulsión  $\pi$ - $\pi$  domina en la orientación de apilamiento cara-cara; la atracción  $\sigma$ - $\pi$  predomina en la forma de cara-borde y la atracción  $\sigma$ - $\pi$  se puede observar en la geometría de cara-cara desfasada. Las predicciones de este modelo se pueden ilustrar también de forma cualitativa en la **Figura 7** donde la repulsión y la atracción cambian en función del ángulo entre los planos de dos moléculas aromáticas y la distancia de desfase cuando se encuentran paralelas entre ellas.<sup>38</sup>



**Figura 7.** Interacción entre dos moléculas aromáticas idealizadas en función de su orientación.<sup>38</sup>

De acuerdo a las diferentes formas de empaquetamiento que pueden observarse en el estado sólido, los apilamientos  $\pi$ - $\pi$  pueden dividirse en cuatro tipos; apilamiento herringbone; apilamiento desfasado; apilamiento tipo ladrillo y apilamiento cofacial (**Esquema 6**).<sup>39</sup> En el modo herringbone (**Esquema 6A**), las características más importantes son los arreglos cara-cara dentro de las columnas y el arreglo cara-borde entre las mismas, que pueden promover la movilidad electrónica entre columnas contiguas. En el apilamiento desfasado (**Esquema 6B**), las moléculas se empaquetan conjuntamente para formar columnas a lo largo del apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . El apilamiento ladrillo es similar al modo de apilamiento de desfasado, pero se observa una distancia mayor entre los planos de las moléculas superiores e inferiores del empaquetamiento (**Esquema 6C**).



**Esquema 6.** Cuatro tipos principales de apilamiento de moléculas aromáticas pequeñas en el estado sólido; A: Herrigbone, B: desfasado, C: ladrillo, D: cofacial. <sup>39</sup>

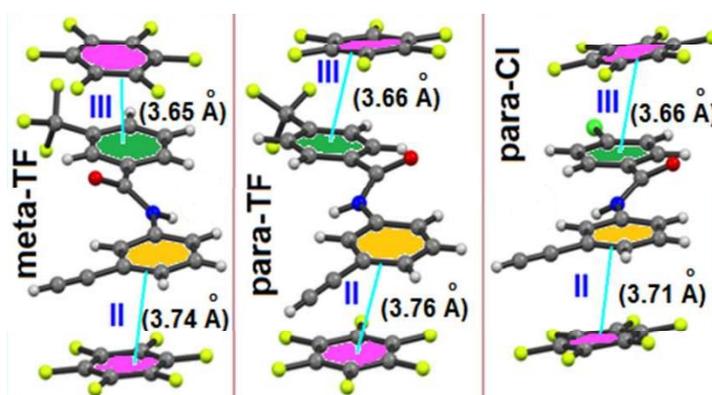
Si bien, el modelo de Sanders y Hunter explica el fenómeno del apilamiento  $\pi$ - $\pi$  de manera cualitativa, no se puede deducir de forma cuantitativa las contribuciones energéticas que favorecen estas interacciones. En este aspecto, Tsuzuki y colaboradores llevaron a cabo un cálculo computacional CCSD(T) (coupled cluster calculation with single and double substitutions with noniterative triple excitations, por sus siglas en inglés), donde concluyeron que las interacciones electrostáticas de largo alcance son la mayor fuente de atracción y de direccionalidad en un agregado de dos dímeros de benceno en sus tres contactos principales.<sup>40</sup> Los mínimos energéticos que se obtuvieron se muestran en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Energía de interacción para los contactos cara-cara apilada, cara-cara desfasada y borde cara en fase gas.<sup>40</sup>

Tipo de contacto	Energía de interacción (kcal/mol)	Distancia centroide-centroide promedio (Å)
Cara-cara apilada	- 1.48	≈ 3.8
Cara-cara desfasada	- 2.48	3.4 – 3.6
Borde-cara (forma T)	- 2.46	4.96 – 5.03

Aunque el estudio de sistemas aromáticos sencillos (e.g., dímeros de benceno y naftalenos) ha sido un buen punto de partida para entender la naturaleza de estas interacciones no covalentes, es importante mencionar que la modificación del ambiente electrónico de los sistemas conjugados puede otorgar un nuevo entendimiento de los factores geométricos y energéticos requeridos en estos sistemas más complejos.

En este aspecto, Bhandary y Chopra han realizado un estudio donde se analizó de manera sistemática el efecto de los sustituyentes en diferentes posiciones del motivo III (verde) sobre los apilamientos  $\pi$ - $\pi$ . En la **Figura 8** se ilustra la asociación del anfitrión N-etinilfenilbenzamida a través de dos motivos con el huésped hexafluorobenceno; el primero está formado entre la molécula de hexafluorobenceno (magenta) con el motivo III (verde) y el segundo entre el motivo II (naranja) y el huésped hexafluorobenceno para otorgar soporte al complejo huésped-anfitrión.<sup>41</sup> Los autores mencionan que las contribuciones electrostáticas y de dispersión juegan un papel primordial en la estabilidad del complejo ensamblado cristalino.

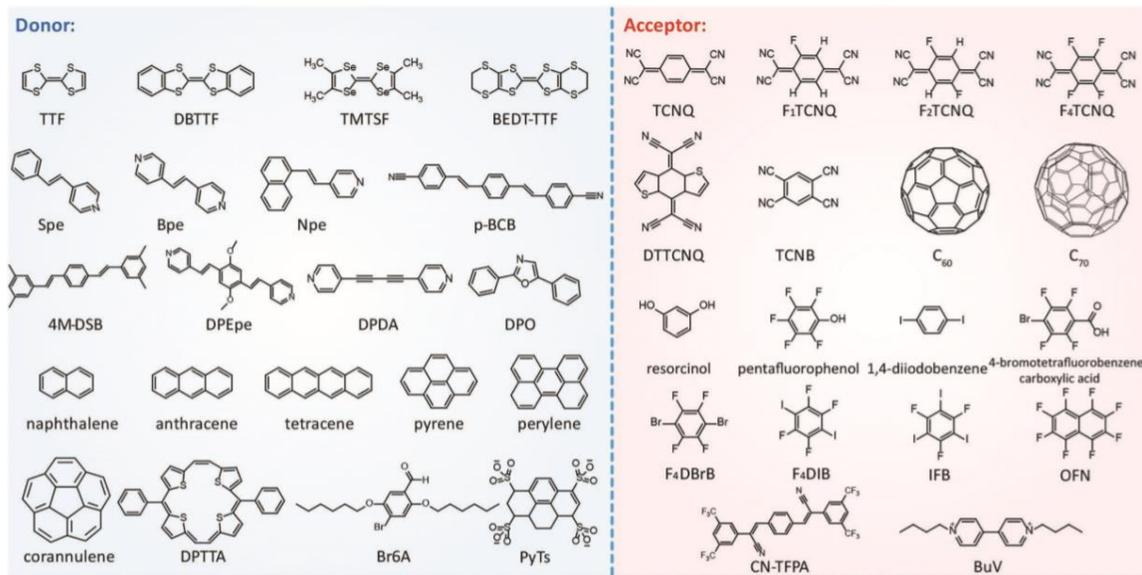


**Figura 8.** Imagen modificada de la referencia 41 donde se ilustra el apilamiento entre los anillos aromáticos del huésped hexafluorobenceno (morado) y el anfitrión N-etinilfenilbenzamida con dos motivos .<sup>41</sup>

Hoy en día, existen diversas teorías que se basan el momento cuadrupolar, la interacción directa entre un sustituyente electroattractor y el anillo aromático, la interacción de dispersión, los efectos de los disolventes etc, que explican la naturaleza de las interacciones en compuestos aromáticos. Debido a la amplia diversidad en términos de tamaño, forma, contenido de heteroátomos y diferentes tipos de sustituyentes en anillos aromáticos, las contribuciones energéticas pueden variar de un sistema a otro.<sup>36</sup> Aun así, el modelo de Sanders y Hunter se ha mantenido vigente en el estudio cualitativo de las interacciones aromáticas, ya que pueden explicar de forma sencilla la naturaleza de estas interacciones intermoleculares.

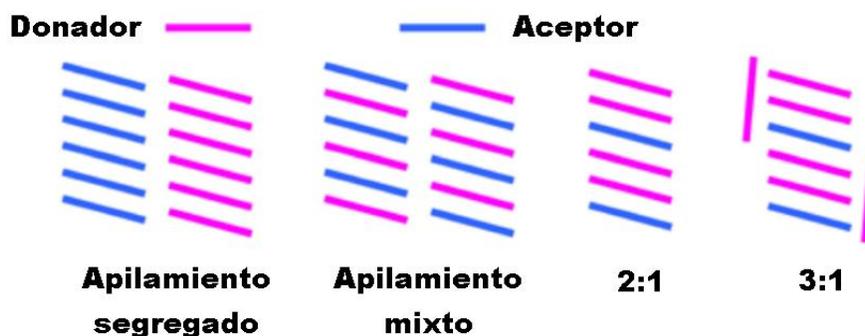
## 2.2 Interacciones por transferencia de carga

La transferencia de carga (CT, *charge transfer*, por sus siglas en inglés) es una de las interacciones más recurrentes en los cocristales orgánicos que han encontrado recientemente aplicaciones en la ciencia de los materiales debido a su naturaleza parcial iónica ( $D^{\rho+}A^{\rho-}$ ,  $0 < \rho < 1$ , donde  $\rho$  es el grado de transferencia de carga). Se ha establecido que el grado de transferencia de carga (DCT, *degree of charge transfer*) se encuentra en función del potencial de ionización del grupo donador, la afinidad electrónica del grupo aceptor y de las interacciones coulómbicas en el complejo.<sup>18</sup> Algunos ejemplos de donadores y aceptores de transferencia de carga se muestran en el **Esquema 7**, donde se puede apreciar que las especies donadoras pueden tener una alta carga de densidad electrónica en su superficie debido a la deslocalización electrónica. Mientras que en el grupo de los aceptores se encuentran especies químicas que generalmente tienen grupos electroattractores que son capaces de retener densidad electrónica y empobrecer la densidad electrónica en la zona central del compuesto.<sup>42</sup>



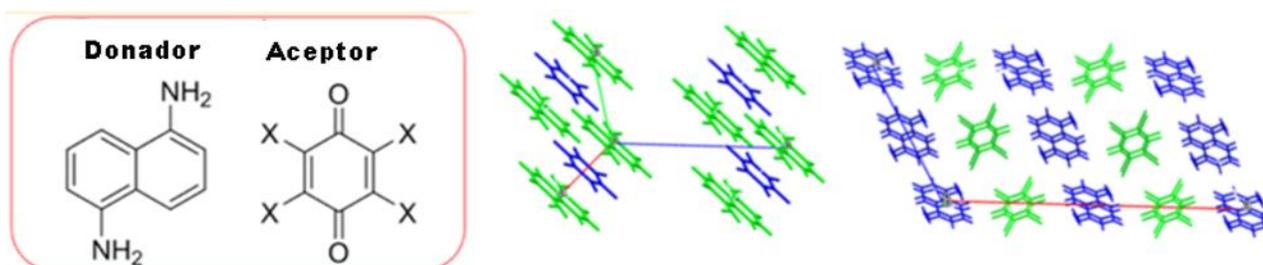
**Esquema 7.** Imagen modificada de la referencia 13 donde se presentan algunos donadores y aceptores aromáticos comunes en los cocristales orgánicos.<sup>13</sup>

Idealmente, existen dos formas principales en las que los complejos donador-aceptor pueden empaquetarse en la estructura cristalina en una proporción 1:1; el apilamiento mixto, donde se aprecia que las dos especies se encuentran alternadas y el apilamiento segregado en donde los dos componentes se encuentran apilados independientemente el uno del otro.<sup>43</sup> En el **Esquema 8** se ilustran estos dos tipos de apilamiento y además se ejemplifican dos tipos de empaquetamiento adicionales que pueden tener lugar cuando existe una proporción estequiométrica diferente entre el donador y el aceptor.



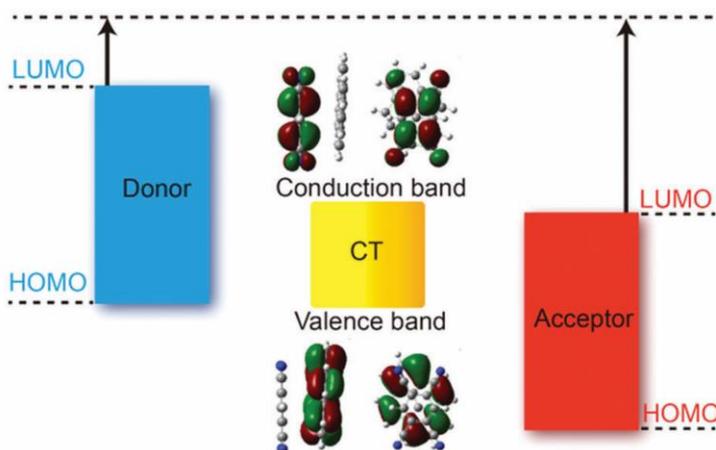
**Esquema 8.** Imagen modificada de la referencia 13 donde se muestran los modos de apilamiento entre la especie donadora (azul) y la especie aceptora (rosa).<sup>13</sup>

Matzger y colaboradores lograron detectar el modo en que algunos complejos de transferencia de carga se apilan en función del tipo de halógeno presente en la especie aceptora. En este trabajo, se le atribuye a la transferencia de carga un papel primordial en el ensamble tridimensional del cocrystal y la influencia de los enlaces de hidrógeno y alógeno en el empaquetamiento cristalino. En la **Figura 9** se visualiza a la especie donadora y aceptora utilizados en este estudio, y se muestran dos tipos de apilamiento que se obtuvieron dependiendo del tipo de halógeno empleado. Así, cuando el aceptor cuenta con sustituyentes de cloro, bromo o flúor, el empaquetamiento es de tipo mixto mientras que cuando el sustituyente es yodo, tiene lugar el apilamiento segregado. Los autores sugieren que el aumento de la polarizabilidad del átomo de yodo favorece la formación de enlaces de halógeno de tipo II que predomina sobre los enlaces de hidrógeno, aunque también se plantea que la baja naturaleza aceptora de la especie influye en este apilamiento segregado.<sup>24</sup>



**Figura 9.** (Izquierda) Imagen modificada de 24 donde se exponen el aceptor y donador utilizados en la investigación. (Derecha) Apilamiento segregado y mixto donde el donador se encuentra en azul y el aceptor en verde.<sup>24</sup>

Se piensa que la naturaleza de esta interacción tiene su origen en el reacomodo de la densidad electrónica cuando se forma el nuevo ensamble. El movimiento de los electrones ocurre desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del donador hacia el orbital molecular vacío más bajo (LUMO) del aceptor. En el **Esquema 9**, se puede apreciar que el HOMO del cocrystal está relacionado con el HOMO del donador y el LUMO del cocrystal está ligado al LUMO del aceptor.<sup>42</sup> Además, se observa una disminución en la banda prohibida, lo que provoca un desplazamiento batocrómico de la longitud de onda máxima de absorción ( $\lambda_{\max}$ ) del cocrystal respecto a la de sus precursores.<sup>43</sup>

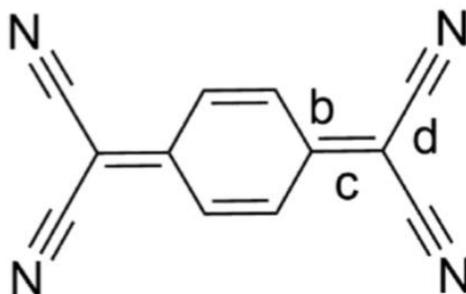


**Esquema 9.** Imagen modificada de 42 donde se presentan esquemáticamente las bandas del donador (azul) , aceptor (rojo) y del cocrystal.<sup>42</sup>

El DCT representa la cantidad de carga electrónica otorgada del donante hacia al aceptor, que es crucial para mostrar propiedades físicas deseables, pero las dificultades para predecir o estimar el DCT son notables. Una fórmula representativa para estimar la transferencia de carga en complejos con 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimetino (TCNQ) se presenta a continuación, donde se puede analizar la relación que existe entre el cambio de las longitudes de los enlaces con la transferencia de carga.<sup>44</sup>

$$GTC = (\alpha_{CT} - \alpha_0)/(\alpha_{-1} - \alpha_0)$$

En donde  $\alpha_i$  es la proporción de la distancia de los enlaces  $c/(b+d)$  y el subíndice denominado CT, 0 y 1 se refieren al complejo CT, a la molécula neutra y a la forma aniónica respectivamente. Las distancias  $c$ ,  $b$  y  $d$  se muestran en el **Esquema 10**.



**Esquema 10.** Notación para los enlaces en la molécula de TCNQ. <sup>45</sup>

Un método adicional para analizar la transferencia de carga en moléculas de TCNQ es a través del uso de la espectroscopía de infrarrojo. Nanova *et al.*<sup>45</sup> han usado este método y han demostrado que existe una excelente correlación lineal entre el DCT con la frecuencia de estiramiento del nitrilo ( $\nu_{CN}$ ), cuando TCNQ se encuentra en su forma neutra, en el complejo y en la forma aniónica.<sup>46</sup> En la **Tabla 3** se muestran los valores de dos complejos formados entre TCNQ, los donadores DBTTFy TTF. Se tomo como referencia a la molécula TCNQ neutra y su forma iónica, con una transferencia de carga completa.

**Tabla 3.** Correlación entre la transferencia de carga y el desplazamiento del modo-CN en IR. <sup>45</sup>

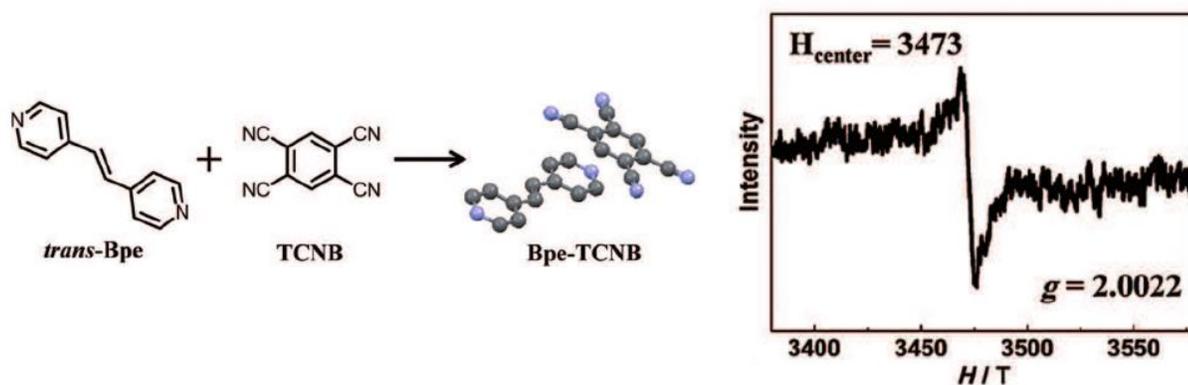
Complejo-TC	Z(e <sup>-</sup> ) <sup>[a]</sup>	modo-CN (cm <sup>-1</sup> )
TCNQ	0	2226
DBTTF <sup>[b]</sup> -TCNQ	0.32	2209
TTF <sup>[c]</sup> -TCNQ	0.55	2206
Na-TCNQ	1	2199

<sup>[a]</sup> Una molécula parcialmente cargada no es físicamente posible y no puede ser observable, Z puede ser entendido como la probabilidad de encontrar la carga transferida a la molécula aceptora. <sup>[b]</sup> Dibenzotetrafulvaleno. <sup>[c]</sup> Tetrafulvaleno.

Claramente la limitación de los métodos mencionados es que solo puede ser aplicados en aceptores con características similares a la molécula TCNQ. También se ha reportado el uso de la espectroscopía de resonancia de spin electrón (RSE) como una manera de corroborar la formación de un complejo CT. De acuerdo con la teoría de RSE el factor  $g$  esta dado por la ecuación

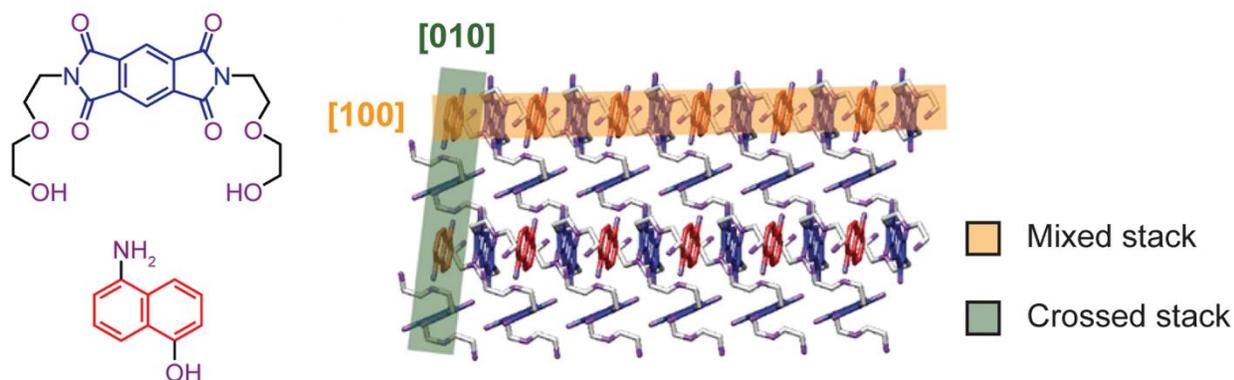
$$h\gamma = g\mu_B H_{centro}$$

donde  $h$ ,  $\gamma$ ,  $\mu_B$  y  $H_{centro}$  son la constante de Planck, la frecuencia del campo magnético aplicado, el magnetrón de Bohr y la resonancia del campo magnético, respectivamente. El factor  $g$  para un electrón libre tiene un valor de 2.0023, e ilustra la existencia de electrones desapareados. En el grupo de investigación de Hu, la espectroscopia de RSE se ha empleado como una herramienta para confirmar la presencia de una interacción CT en diversos cocristales.<sup>47,48</sup> En la **Figura 10** se observa el espectro de RSE que corresponde a un cocrystal formado entre la 1,2-di(4-piridil)etilendiamina (*trans*-Bpe) y la molécula de tetracianobenceno (TCNB) indicando un valor de  $g$  de 2.0022. Este valor confirma la presencia de electrones libres, indicando que ocurrió la transferencia de carga del donador al aceptor.



**Figura 10.** Espectro de RSE para el cocrystal formado entre la TCNB y la *trans*-Bpe.<sup>47</sup>

Para ejemplificar el alcance que pueden tener los complejos CT en aplicaciones potenciales, se puede mencionar el trabajo de Stoddart y Stupp en donde lograron obtener cocristales supramoleculares que presentan propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente. Este grupo de investigación usó como precursores a 5-amino-1-naftol como la especie donadora de densidad electrónica y una diimida piromelítica como aceptor en una proporción 2:1 A-D (aceptor-donador) (**Figura 11**).

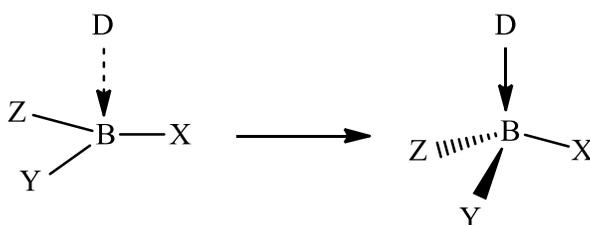


**Figura 11.** (Izquierda) Se muestran a los precursores utilizados en esta investigación; diimida piromelítica como aceptor y 5-amino-1-naftol como donador. (Derecha) La superestructura del cocrystal con los apilamientos mixto y cruzado; los planos cristalográficos se resaltan en naranja y verde, respectivamente. Imagen modificada de la referencia <sup>21</sup>

Se resalta en naranja el apilamiento mixto entre el donador y el aceptor característico de los complejos CT, y además se encuentra perpendicularmente una variación del empaquetamiento mixto; el apilamiento cruzado que se resalta en verde. Ambos apilamientos, surgen de la estabilización de la transferencia de carga y son la razón fundamental de que el material muestre un efecto de polarización a lo largo de los dos ejes cristalográficos resaltados en la figura. Cabe destacar que la estabilización de la estructura cristalina se da por una red de enlaces de hidrógeno formados por los grupos funcionales que contienen el aceptor y el donador.<sup>21</sup>

### 2.3 Cocristales con aductos $N \rightarrow B$ tipo doble pinza

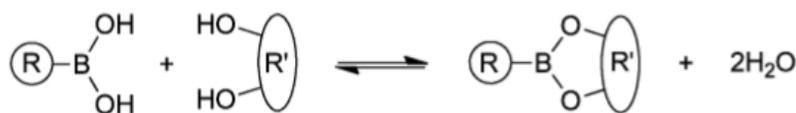
Un aducto de Lewis es una especie química formada por una entidad molecular que es aceptora de un par de electrones y una especie molecular que otorga un par de electrones que logra coordinarse con el ácido de Lewis.<sup>49</sup> A través de los años, el aducto de Lewis  $N \rightarrow B$  ha sido utilizado en diversas estrategias sintéticas gracias a su gran versatilidad.<sup>50</sup> La presencia del átomo de boro con hibridación  $sp^2$  y un orbital  $p$  vacío permite la asociación con un fragmento que contenga un átomo de nitrógeno como base de Lewis, logrando el octeto para el átomo de boro tetracoordinado (**Esquema 11**).



**Esquema 11.** Esquema general de la reacción de derivados de boro con hibridación  $sp^2$  con compuestos donadores de pares de electrones.<sup>51</sup>

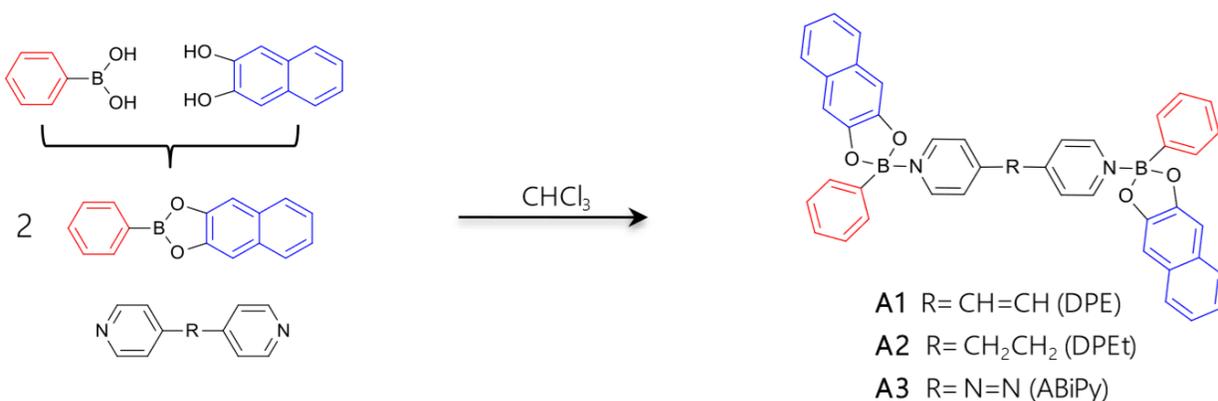
La presencia de disolventes coordinantes puede favorecer la disociación del aducto  $N \rightarrow B$  sin alterar la naturaleza del ácido y la base de Lewis. Aun así, la energía de enlace del aducto es

muy similar a la de un enlace de hidrógeno moderado ( $-11$  a  $-38$  kJ/mol).<sup>7</sup> La formación de ésteres arilborónicos a través de la condensación de ácidos borónicos y dioles es una vía sintética para obtener compuestos con átomos de boro tricoordinados que sean capaces de reconocer aminas para formar receptores supramoleculares sintéticos (**Esquema 12**).<sup>52</sup>



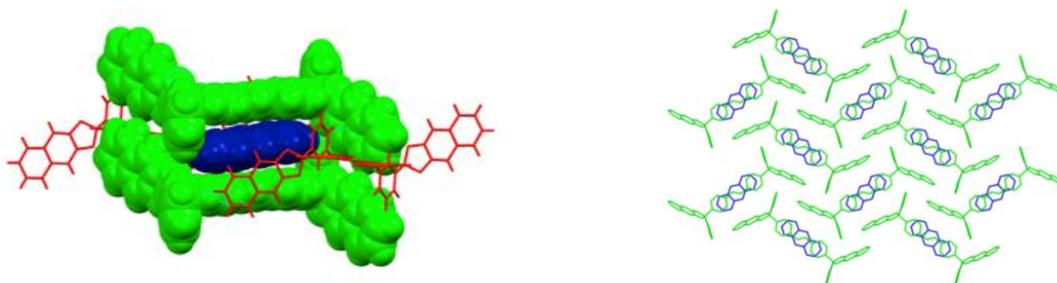
**Esquema 12.** Esterificación entre un diol y un ácido borónico.<sup>52</sup>

En los grupos de investigación de Höpfl, Morales-Rojas y MacGillivray se han estudiado aductos N→B formados a partir de ésteres borónicos con diaminas en una proporción 2:1 (éster borónico/diamina).<sup>7,53,54,55</sup> Estos compuestos presentan en el estado sólido una estructura tipo doble pinza molecular, con fragmentos aromáticos que tienen el potencial para actuar como sitios de interacción frente a moléculas huésped. De esta forma, mediante diversas técnicas de cristalización y síntesis supramolecular se han obtenido cocrisales con sistemas aromáticos y solvatos. En este aspecto, Herrera-España *et al.*<sup>7</sup> han reportado la formación de aductos tipo pinza empleando diaminas comercialmente accesibles en conjunto con ésteres derivados de 2,3-dihidroxinaftaleno (**Figura 12**).



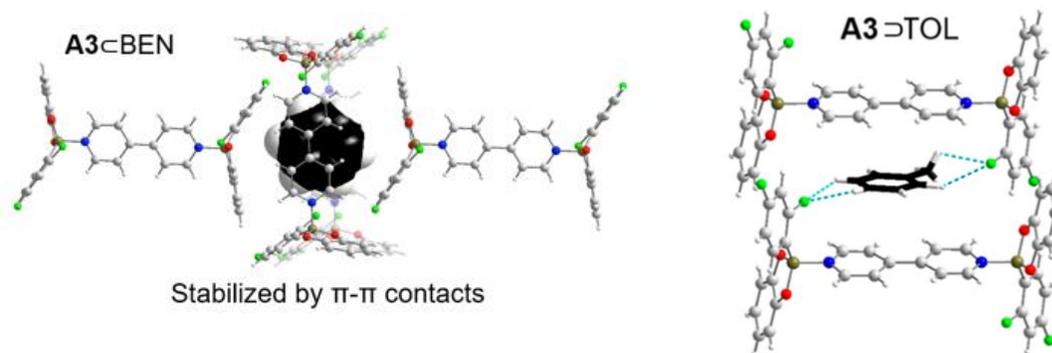
**Figura 12.** Representación de los componentes empleados para el ensamble de los aductos N→B sintetizados por Herrera-España.<sup>7</sup>

En los últimos años se ha logrado la formación de clatratos en el estado sólido al incorporar hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) rodeado por cuatro aductos N→B. Por ejemplo, en la **Figura 13** se visualiza que el antraceno en la red cristalina está rodeado por las dipiridinas espaciadoras del aducto N→B generando un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  infinito a lo largo del eje *a*. En el plano *bc* se puede apreciar la orientación relativa del antraceno respecto al aducto con interacciones CT.



**Figura 13.** (Izquierda) Estructura del cocrystal con antraceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la 1,2-di(4-piridil)etileno.(Derecha) Vista en el plano *bc*, huésped (azul) y el aducto N→B (verde)<sup>7</sup>

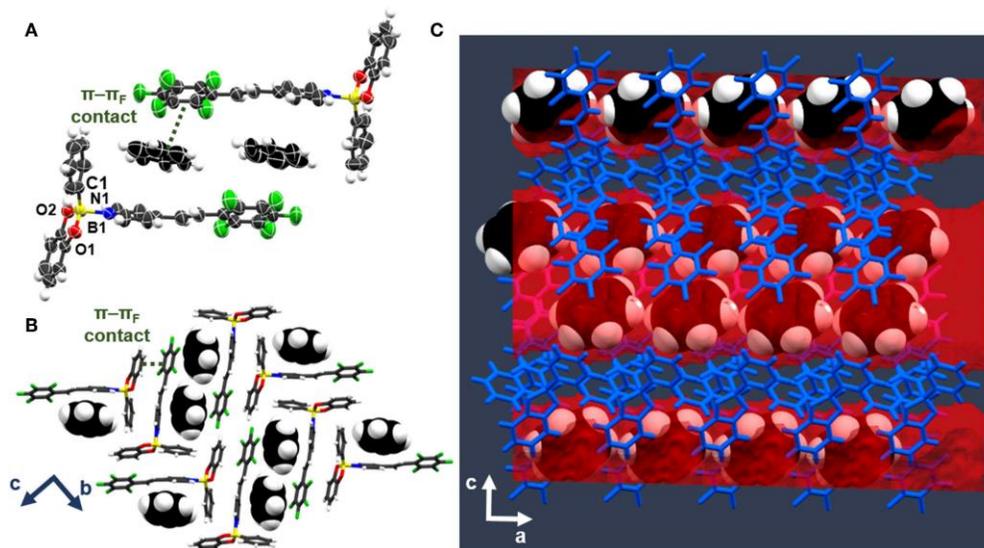
La formación de solvatos también ha sido demostrado en los trabajos de Campillo-Alvarado *et al.*<sup>53</sup> donde se ha logrado la inclusión de diversas moléculas de disolvente como benceno y tolueno usando al aducto N→B como anfitrión (**Figura 14**). La figura muestra al benceno rodeado por cuatro aductos N→B, formando una caja que estabiliza al huésped por medio de interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Además, en el caso del complejo con la molécula de tolueno, se puede observar que los contactos C-H...F otorgan estabilidad adicional al complejo.



**Figura 14.** (Izquierda) Estructura del solvato con benceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la bipyridina. (Derecha) Estructura del solvato con tolueno de un anfitrión tipo doble-pinza <sup>53</sup>

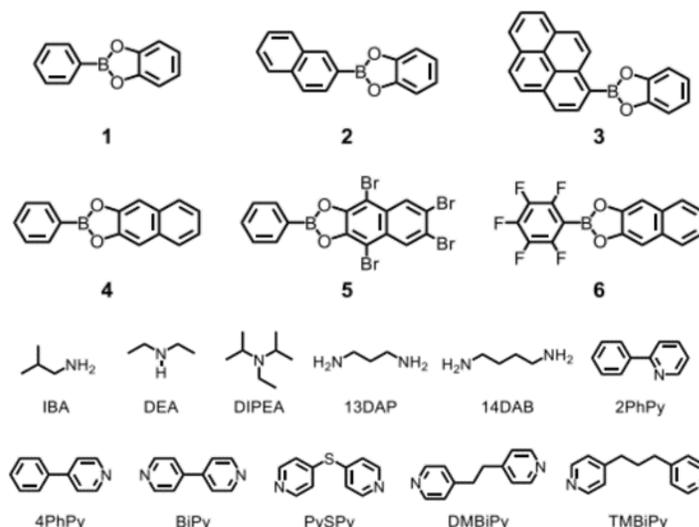
En los complejos anfitrión-huésped formados entre la doble pinza molecular y los sistemas aromáticos, un elemento esencial en la estructura de los cocristales son las interacciones complementarias entre las nubes de densidad electrónica de la diamina que es deficiente en electrones, y los huéspedes aromáticos que son ricos en densidad electrónica. Además, la selectividad hacia el huésped se puede modular a través del cambio de la longitud de la diamina espaciadora y modificaciones en las de los fragmentos arilo y dióxibenceno del éster borónico.

Recientemente, Gonzalo-Alvarado *et al.*<sup>54</sup> han reportado la formación de ensamblajes cristalinos en forma de canales generados a través del autoensamble de aductos N→B en conjunto con moléculas ricas en densidad electrónica (v.g. benceno, tolueno y o-xileno), las cuales son relevantes en la industria petroquímica. El confinamiento de los huéspedes se logró a través de las interacciones complementarias tipo  $\pi$ - $\pi$  con el anfitrión derivado del éster fenilcatecolato para la formación del aducto N→B como se refleja en la **Figura 15**. Los canales se conforman por un arreglo cristalino que comprende pares de aductos en forma de T, que en cuya cavidad están contenidas dos moléculas de benceno (**Figura 15A**). Los huéspedes ocupan el 25% del volumen de la celda unitaria y presentan interacciones C-H... $\pi$  y contactos de van der Waals entre el fragmento arilo del aducto N→B y el benceno (**Figura 15B**). Los huéspedes distribuidos en los canales a lo largo del eje *a* se ilustran en la **Figura 15C**.



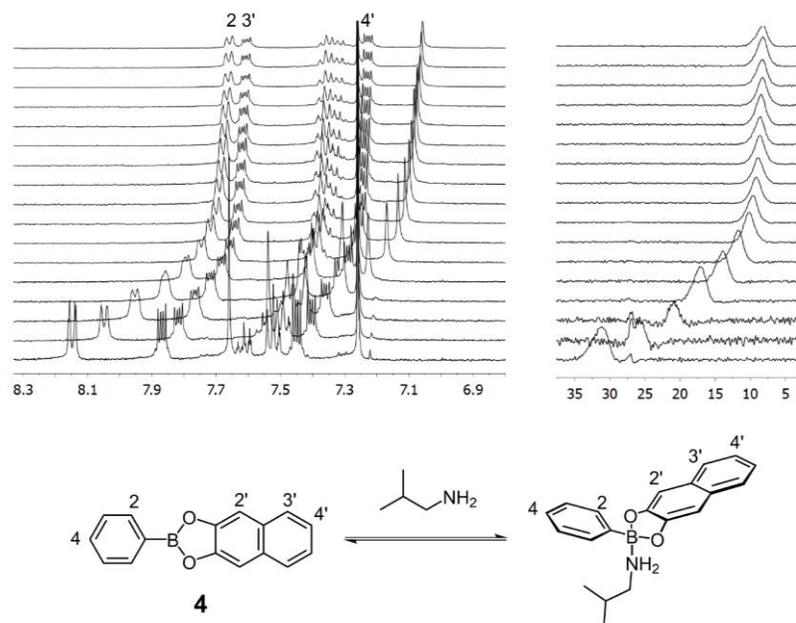
**Figura 15.** A) Fragmentos de la estructura de rayos X del complejo huésped-anfitrión, mostrando el huésped aromático entre los aductos N $\rightarrow$ B en forma de T. B) Contactos  $\pi$ - $\pi$  en el plano  $bc$ , y C) formación de canales a lo largo del eje  $a$ .<sup>54</sup>

Entre las investigaciones más recientes en nuestro grupo de investigación de Höpfl y Morales-Rojas se encuentra un estudio sistemático acerca de la estabilidad termodinámica de aductos N $\rightarrow$ B en solución, usando un grupo de 6 ésteres borónicos en combinación con una variedad de monoaminas y diaminas alifáticas y aromáticas (**Figura 16**).<sup>55</sup>



**Figura 16.** Ésteres borónicos **1-6** usados para la formación de aductos  $N \rightarrow B$  entre diversas monoaminas y diaminas alifáticas y aromáticas con el fin de analizar su estabilidad en solución. <sup>55</sup>

Parte de la investigación consistió en analizar el efecto del cambio sistemático de los grupos arilos unidos al átomo de boro (**1-6**). Se llevaron a cabo titulaciones de RMN de  $^1H$  y  $^{11}B$  en  $CDCl_3$  a 25 °C usando las aminas IBA (isobutilamina) y 13DAP (1,3-diaminopropano), como se muestra en la **Figura 17**. Para las titulaciones de RMN  $^1H$  de **4** se observaron desplazamientos químicos de las señales de los protones 2, 3' y 4' hacia campo alto. Estos desplazamientos son consistentes con el cambio en el ambiente químico de los protones del grupo arilo debido a la asociación de la amina con el átomo de boro, porque se pierde la planaridad en el éster borónico. Así mismo, se observó en la titulación de RMN  $^{11}B$  que la señal de **4** se desplazó a de 32 ppm en ausencia de amina hacia 8 ppm al final de la titulación, indicando el cambio esperado de la geometría de coordinación trigonal  $sp^2$  del átomo de boro a la tetraédrica con hibridación  $sp^3$ , a causa de la formación del enlace dativo  $N \rightarrow B$ .<sup>52</sup> Los datos obtenidos para las constantes de asociación  $K_1$  y  $K_2$  fueron convertidas a energías libres de Gibbs a partir de la ecuación estándar  $\Delta G = -RT \ln K$ , y se muestran en la **Tabla 4**.



**Figura 17.** Cambios en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  (izquierda) y RMN  $^{11}\text{B}$  (derecha) al adicionar a una solución de **4** (5-10 mM) isobutilamina (IBA) ( $5 \times 10^{-3}$ - $2.5 \times 10^{-2}$  M) en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$  (concentración de IBA aumenta de abajo hacia arriba).<sup>55</sup>

El cálculo de las constantes de asociación ( $K_1$  y  $K_2$ ) se realizó a través del ajuste no lineal de los datos obtenidos a partir del análisis de 3 o 4 señales de RMN- $^1\text{H}$  vs la concentración de la amina empleada, haciendo uso del análisis global de la rutina *fitting program*. Se encontró que las pequeñas diferencias en las constantes de asociación 1:1 ( $K_1$ ) de **1-3** con las monoaminas indican que el cambio del grupo fenilo en **1** por naftilo o pirenilo tiene una mínima influencia en la acidez del átomo de boro. De manera similar, las energías de Gibbs para los aductos 1:1 entre 13DPA y B-catecolatos **1-3** tuvieron el mismo orden de magnitud (de  $-18.6$  a  $-19.7$   $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Por su parte la energía de Gibbs de la asociación 1:1 de IBA y 13DPA con el B-naftilato **4** fue mayor que su isómero **2**, indicando que la acidez del boro es promovida por el cambio estructural de B-catecolato a B-naftilato. Para los casos de aductos con 13DPA, los datos en la **Tabla 4** muestran que la segunda constante de asociación  $K_2$  (2:1) es menos favorable que  $K_1$  con energías de Gibbs en el rango de  $-7.2$  a  $-18.6$   $\text{kJ mol}^{-1}$ . Los parámetros de interacción de  $\alpha < 0.05$  indican una cooperatividad negativa.<sup>55</sup>

**Tabla 4.** Energías libres de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) para la asociación de los ésteres borónicos **1-4** con IBA y 13DPA, obtenidos por las titulaciones RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Éster	IBA	13DAP <sup>[b]</sup>		
		(1:1)	(2:1)	$\alpha$ <sup>[c]</sup>
<b>1</b>	-13.1	-19.1	-7.2	0.0075
<b>2</b>	-13.2	-18.6	-11.4	0.0555
<b>3</b>	-11.1	-19.7	-12.2	0.0500
<b>4</b>	-18.4	-28.5	-18.6	0.0184

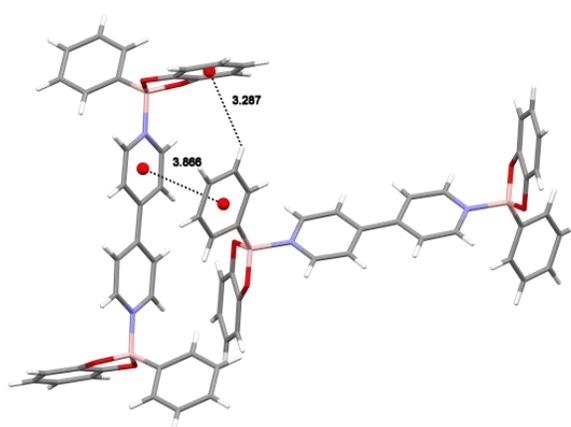
[a] El error de los datos fue de  $\pm 10\%$ . [b] Para el cálculo de  $\Delta G$  con 13DPA, una estimación del equilibrio microscópico fue tomado en cuenta. [c] El parámetro de interacción  $\alpha = 4K_2/K_1$  indica cooperatividad positiva si  $\alpha > 1$ , cooperatividad negativa si  $\alpha < 1$ , y no cooperativo si  $\alpha=0$ .

Página intencionalmente en blanco

### 3 Justificación

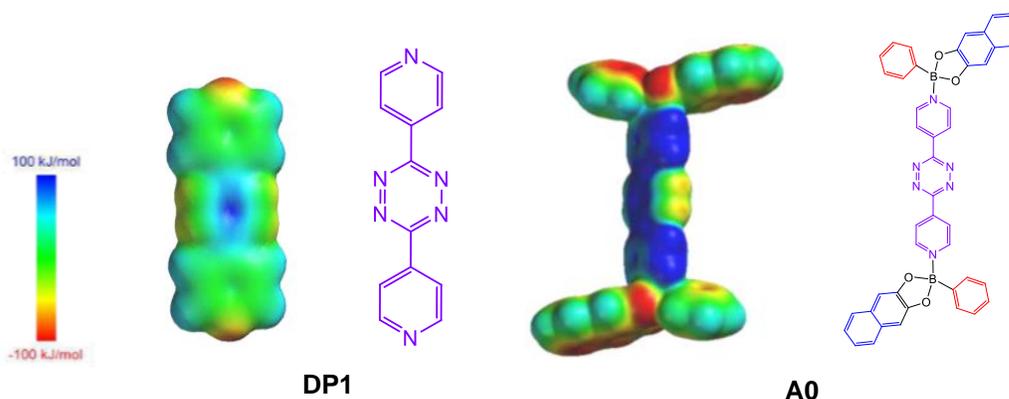
La formación de aductos de Lewis nitrógeno-boro ( $N \rightarrow B$ ) como producto del ensamble entre ésteres arilborónicos con diaminas en una proporción 2:1 (éster-diamina) se ha estudiado recientemente en los grupos de investigación de Höpfl, Morales-Rojas y MacGillivray con el objetivo de obtener moléculas con características estructurales y electrónicas que les permiten funcionar como anfitriones tipo doble-pinza de huéspedes aromáticos.

En el análisis cristalográfico de estos aductos  $N \rightarrow B$  se ha observado que el fragmento arilborónico en el éster presenta contactos intermoleculares con la diamina espaciadora tal y como se observa en el **Esquema 13** para el aducto **A1** formado entre el éster fenilborónico y la 1,2-di(4-piridil)etilendiamina (DPE).<sup>56</sup> Se puede sugerir que esta interacción se establece debido a la complementariedad en las características de la densidad electrónica en estos fragmentos, que guarda similitudes a una interacción por CT, siendo electrodonadora el fenilo en **A1** y electrodeficiente el grupo piridilo en la diamina al coordinarse a los átomos de boro para formar la doble-pinza. De esta forma, resulta de interés realizar una modificación sistemática de los fragmentos arilo del éster borónico que permita modular las características de esta interacción con el fin de observar cambios en sus propiedades ópticas y sus características en el empaquetamiento cristalino .



**Esquema 13.** Representación del ensamble entre aductos  $N \rightarrow B$  formados entre el éster fenilborónico y la 1,2-di(4-piridil)etilendiamina (**A1**) en el estado sólido. La distancia entre contactos específicos del fragmento electrodonador (fenilo en **A1**) y el fragmento electroaceptor (piridilo en la diamina) se encuentra indicada en Angstroms.

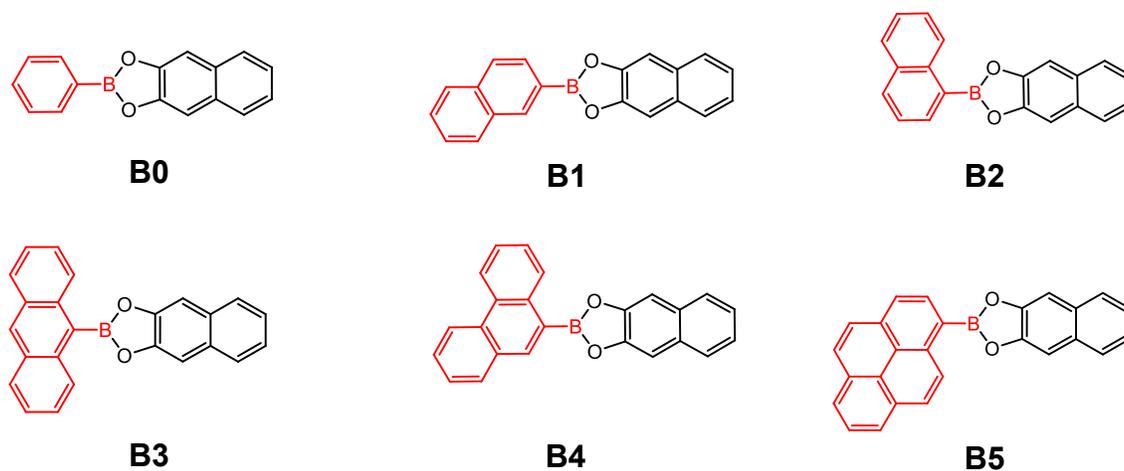
En esta línea de investigación, el uso de la diamina 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) ha sido de gran interés por sus propiedades únicas del tipo que pueden ser ideales en la búsqueda de nuevos aductos N→B. Uno de sus atributos más destacables es que cuenta con una longitud N-N de 11.08 Å, siendo una de las diaminas con mayor longitud utilizadas en el grupo de investigación. Esta diamina ha mostrado la capacidad para formar aductos N→B en trabajos previos como el ilustrado en **la Figura 18**.<sup>57</sup> Adicionalmente, en el mapa de potencial electrostático de la diamina **DP1**, se aprecia una mayor electrodeficiencia en comparación con otras diaminas usadas en el grupo de investigación debido a la presencia del grupo tetrazina. Se ha observado que la formación de los aductos tipo doble pinza pueden intensificar la electrodeficiencia de las diaminas tal como sucede con el aducto **A0**, lo que puede sugerir que la inclusión de moléculas aromáticas podría ser factible.



**Figura 18.** Superficies de potencial electrostático calculadas a nivel DFT/B3LYP/6-31G\* con el programa Wavefunction Spartan 2014®.<sup>57</sup>

Si bien, la modificación de las propiedades optoelectrónicas por CT se han estudiado primordialmente en cocristales orgánicos, es factible proponer la modulación de estas propiedades en el autoensamble de una sola especie molecular que contenga fragmentos complementarios electroaceptores y electrodonadores. Para ello, en la **Figura 19** se presentan los ésteres borónicos **B0-B5** que se proponen sintetizar y que contienen fragmentos aromáticos policíclicos a partir de su ácido arilborónico correspondiente. La formación del aducto N→B se

realizará en combinación con la diamina 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**), la cual tiene el grupo tetrazina como fragmento electrodeficiente.



**Figura 19.** Ésteres borónicos propuestos para formar aductos  $N \rightarrow B$  con modificaciones en el fragmento arilborónico.

## 4 Hipótesis

El cambio sistemático del fragmento aril borónico en aductos  $N \rightarrow B$  tipo doble pinza puede modificar las características ópticas y el empaquetamiento cristalino a través de la modulación de la transferencia de carga promovida por la asociación del fragmento arilo con la diamina espaciadora, cuando se generan complejos en el estado sólido.

## 4.1 Objetivo general

Obtener nuevos aductos tipo doble pinza molecular al combinar la 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) con ésteres borónicos modificados en el fragmento arilborónico para estudiar el efecto de este cambio sistemático en la formación de complejos de transferencia de carga en el estado sólido, así como su uso en la formación de complejos anfitrión-huésped con hidrocarburos policíclicos aromáticos.

## 4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar los ésteres borónicos **B0-B5** por medio de una reacción de condensación entre el 2,3-dihidroxi-naftaleno y ácidos arilborónicos con el grupo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 9-antracenoilo, 9-fenantrenoilo y 1-pirenilo, respectivamente.
2. Obtener y caracterizar los aductos nitrógeno-boro ( $N \rightarrow B$ ) a partir de la combinación de la 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) con cada uno de los respectivos ésteres borónicos sintetizados previamente.
3. Elucidar y analizar la estructura molecular y cristalina de los aductos  $N \rightarrow B$  en el estado sólido mediante la difracción de RX en monocristales.
4. Analizar el efecto que tiene la modificación del fragmento arilborónico en el ensamble supramolecular en el estado sólido y examinar su relación con las propiedades ópticas.
5. Estudiar la formación de potenciales complejos anfitrión huésped con los aductos  $N \rightarrow B$  obtenidos previamente.

Pagina intencionalmente en blanco

## 5 Metodología

### 5.1 Reactivos e instrumentación

Todos los reactivos y disolventes se adquirieron de Sigma-Aldrich® y se utilizaron sin purificación previa.

Los espectros de IR se obtuvieron con un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 6700 Thermo Scientific, empleando la técnica de ATR. Los análisis de UV-vis se realizaron en los espectrofotómetros Varían Cary 50 (líquidos, dicloroetano) y Cary 100 (sólidos). Los experimentos de fluorescencia se realizaron en el espectrófotómetro PerkinElmer LS 55. Los experimentos homonucleares de  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$  en solución ( $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-d}_6$ ) se realizaron en los espectrómetros Bruker AVANCE III HD 500MHz y Varian Mercury de 200 MHz. Los análisis de difracción de rayos X de polvos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un intervalo  $2\theta$  de  $5\text{-}45^\circ$  en un difractómetro marca Bruker-D8 Advance equipado con detector LynxEye ( $\lambda\text{Cu-K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ), monocromador de germanio). Los experimentos de análisis elemental se realizaron en un analizador elemental CE440 fabricado por Exeter Analytical. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un instrumento TA SDT Q600. Aproximadamente 1.5 mg de cada sólido fueron empleados y analizados en un intervalo de temperatura de  $30$  a  $450^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y usando una corriente de  $100 \text{ mL}/\text{min}$  de nitrógeno como purga de gas inerte. La difracción de rayos X en monocristales se realizó con un difractómetro Bruker D8 Quest equipado con un detector de área CMOS photon 100 usando radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ ).

### 5.2 Síntesis de los ésteres aril borónicos y diamina DP1

La síntesis de los ésteres aril borónicos se realizó de acuerdo a lo reportado en el grupo de investigación de Morales-Rojas <sup>7,57</sup> en donde un equivalente de ácido fenilborónico (**B0**) se hizo reaccionar con dos equivalentes de 2,3-dihidroxinaftaleno empleando acetonitrilo como disolvente a reflujo por 15 minutos. El precipitado fue aislado mediante filtración a vacío y el producto se obtuvo con un rendimiento del 59 %. La caracterización se realizó por medio de

RMN de  $^1\text{H}$ , DRXP, IR, EA y se observaron las señales reportadas para este compuesto. **B0**  
RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.46 (dd,  $J = 6.3, 3.3$  Hz, 2H), 7.53 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.62 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.66 (s, 2H), 7.87 (dd,  $J = 6.3, 3.3$  Hz, 2H), 8.15 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057, 1602, 1471, 1369, 1326, 1230, 1066, 1020. . Anal. calcd. para  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BO}_2$  : C, .10; H, 4.51. Encontrado: C,77.28; H,4.19.

**Síntesis del éster aril borónico B1.** Se disolvieron 100 mg (0.581 mmol) del ácido 1-naftilborónico en 5 mL de acetonitrilo a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron 93 mg (0.581 mmol) de 2,3-dihidroxinaftaleno y se agitó a reflujo por 15 minutos. El precipitado fue aislado mediante filtración a vacío y el producto se obtuvo con un rendimiento del 56 %. RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.47 (dd,  $J = 6.2, 3.1$  Hz, 2H), 7.58 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.62 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.70 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.74 (s, 2H), 7.90 (dd,  $J = 6.2, 3.2$  Hz, 2H), 7.94 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 8.09 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 8.50 (d,  $J = 6.65$  Hz, 1H), 9.00 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H). RMN- $^{11}\text{B}$  (128.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 32.4. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1239, 1323, 1055, 3053. Anal. calcd. para  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BO}_2$  : C, 81.12; H, 4.42. Encontrado: C, 83.28; H, 4.11.  $2\theta$  / $^\circ$  7.7, 15.47, 18.9, 22.1, 23.3, 24.4, 25.5, 27.1, 27.5.

**Síntesis del éster aril borónico B2.** Se disolvieron en 100 mg (0.581 mmol) del ácido 2-naftilborónico 5 mL de acetonitrilo a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron 93 mg de 2,3-dihidroxinaftaleno (0.581 mmol) y se agitó a reflujo por 15 minutos. El precipitado fue aislado mediante filtración a vacío y el producto se obtuvo con un rendimiento del 75.6 %. RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.46 (dd,  $J = 6.2, 3.1$  Hz, 2H), 7.57 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.61 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.88 (dd,  $J = 6.2, 3.2$  Hz, 2H), 7.91 (d,  $J = 8$  Hz, 1H), 7.97 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 8.00 (d,  $J = 8$  Hz, 1H), 8.14 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 8.73 (s, 1H). RMN- $^{11}\text{B}$  (128.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 32.9. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1238, 1328, 1058, 3056. Anal. calcd. para  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BO}_2$  : C, 81.12; H, 4.42. Encontrado: C, 83.81; H, 4.07.  $2\theta$  / $^\circ$  15.3, 15.6, 25.5.

**Síntesis del éster aril borónico B3.** Se disolvieron 100 mg (0.450 mmol) del ácido 9-antracencilborónico y 72 mg (0.450 mmol) de 2,3-dihidroxinaftaleno en un 18 mL de tolueno. Posteriormente la solución se calentó a reflujo usando una trampa Dean-Stark por 3 horas. La solución se dejó a cristalizar por un día y el sólido obtenido fue aislado mediante filtración a vacío y el producto se obtuvo con un rendimiento del 74%. RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)

7.52 (dd,  $J = 6.3, 3.2$  Hz, 2H), 7.54 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.60 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.95 (dd,  $J = 6.2, 3.3$  Hz, 2H), 8.08 (d,  $J = 8.36$  Hz, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.70 (d,  $J = 8.77$  Hz, 2H). RMN- $^{11}\text{B}$  (128.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 34.4. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1221, 1367, 1070, 3051. Anal. calcd. para  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BO}_2$ : C, 83.27; H, 4.37. Encontrado: C, 83.81; H, 4.07.  $2\theta/^\circ$  10.4, 19.3, 20.9, 24.8, 26.7.

**Síntesis del éster aril borónico B4.** Se disolvieron 100 mg (0.450 mmol) del ácido 9-fenantraceniilborónico en 5 mL de acetonitrilo a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron 93 mg (0.450 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno y se agitó a reflujo con por 15 minutos. El precipitado fue aislado mediante filtración a vacío y el producto se obtuvo con un rendimiento de 46.5 %. RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.48 (dd,  $J = 6.2, 3.1$  Hz, 2H, ), 7.67 (t,  $J = 7.40$  Hz, 1H), 7.74 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.77 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.78 (t,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.91 (dd,  $J = 5.9, 3.1$  Hz, 2H), 8.0 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 8.7 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 8.80 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 8.82 (s, 1H), 9.05 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H). HRMN- $^{11}\text{B}$  (128.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 32.95. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1243, 1336, 1078, 3053. Anal. calcd. para  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BO}_2$ : C, 83.27; H, 4.37. Encontrado C, 83.53; H, 4.16.  $2\theta/^\circ$  5.1, 5.7, 10.2, 10.4, 18.6, 18.6, 19.1, 19.3, 22.0, 24.5, 25.2, 25.9.

**Síntesis del éster aril borónico B5.** Se disolvieron 100 mg (0.406 mmol) del ácido 1-pirenililborónico en 5 mL de acetonitrilo a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron 93 mg (0.406 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno y se agitó a reflujo por 15 minutos. Se procedió a aislar el precipitado obtenido mediante filtración al vacío y se obtuvo el producto con un rendimiento del 78 %. RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.48 (dd,  $J = 6.3, 3.2$  Hz, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.93 (dd,  $J = 6.3, 3.3$  Hz, 2H), 8.07 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 8.13 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 8.20 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 8.26 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 8.27 (d,  $J = 7.56$  Hz, 1H), 8.28 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 8.31 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 8.89 (d,  $J = 7.56$  Hz, 1H), 9.29 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H). RMN- $^{11}\text{B}$  (128.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 33.2. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1236, 1343, 1071, 3048. Anal. calcd. para  $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{BO}_2$ : C, 84.35; H, 4.08. Encontrado: C, 83.01; H, 4.18.  $2\theta/^\circ$  6.1, 12.2, 14.4, 14.7, 15.7, 17.1, 19.4, 20.1, 21.2, 21.6, 22.8, 22.9, 23.1, 23.7, 24.6, 24.7, 26.0, 26.7, 28.8, 29.

La síntesis de la diamina 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura.<sup>58</sup> 26.4 mmoles de 4-cianopiridina en conjunto con 13 mL de hidrazina monohidratada, 2.5 mL de HCl y 3 mL de H<sub>2</sub>O desionizada fueron puestos a reflujo por 4 horas. Posteriormente el sólido naranja obtenido se dejó enfriar y fue recolectado por filtración al vacío. Después, 100 mL de ácido acético glacial fueron añadidos seguido por una solución de 18 mL 30% HNO<sub>3</sub> gota a gota. El sólido café obtenido fue aislado por filtración al vacío y recristalizado con piridina dando como resultado un sólido púrpura con un rendimiento del 28 %. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>3</sub>CH): 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<sup>-1</sup>): 3034, 1588, 1558, 1410, 1236, 1054. 2Theta/° 16.87 (79.09), 18.73 (14.36), 24.04 (13.81), 25.0 (17.6), 25.44 (18.18), 27.34 (22.72), 29.92 (14.9).

### 5.3 Síntesis de aductos

#### Síntesis del aducto A0

Metodología a. Se añadió 1 mL de cloroformo a 12 mg (0.050 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) y se agitó a temperatura ambiente por 15 minutos. Posteriormente se agregó 25 mg (0.101 mmol) de éster fenil borónico a la solución y se agitó a temperatura ambiente por 15 minutos. El precipitado obtenido se aisló por medio de filtración (23 mg 62 %). Anal. calcd. para C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: C,72.56 ; H,4.15 ; N,11.54 . Encontrado: C,72.68; H,3.89 ; N, 11.0 DRXP, 2Theta/° 8.0,12.7,13.2,14.9,16.8,19.7, 20.4, 22.9, 24.3, 27.4. IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1250 ,1388,1050, 1630,1464.

Metodología b. 24.4 mg (0.2 mmol) de ácido fenilborónico, 32 mg (0.2 mmol) de 2,3dihidroxinaftaleno y 24 mg (0.1 mmol) de la 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) fueron adicionados a 3 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto se aisló por filtración al vacío (24 mg, 62.7 %). Anal. calcd. para C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> : C,72.56 ; H,4.15 ; N,11.54 . Encontrado:

C,72.12; H,3.76 ; N, 11.25 DRXP, 2Theta/° 8.0, 12.6,13.2,14.9,16.8,19.7,20.4,24.3,27.4. IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1251, 1385,1064,1629,1462.

### Síntesis del aducto A1

Metodología a. Se añadió 1 mL de cloroformo a 9 mg (0.040 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) y se agitó a temperatura ambiente por 15 minutos. Posteriormente se agregaron 25 mg (0.080 mmol) de **B1** a la solución y se agitó a temperatura ambiente por 15 minutos. El precipitado obtenido se aisló por medio de filtración al vacío ( 27 mg 85.53 %) .DRXP, 2Theta/°8.3, 19.5, 19.1, 19.3, 22.0, 24.1. Anal. calcd. Para C<sub>52</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> : C,67.16 ; H,3.72 ; N, 11.54 . Encontrado: C,66.40; H,3.50 ; N, 9.17. IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1246, 1387, 1065, 1630, 1463.

Metodología b. 34 mg (0.2 mmol) de ácido 1-naftil borónico, 32mg (0.2 mmol) de 2,3dihidroxinaftaleno y 24 mg (0.1 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) fueron adicionados a 3 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto se aisló por filtración a vacío (38mg 46%). Anal. calcd. Para C<sub>52</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> : C,75.39 ; H,4.14 ; N,11.54 . Encontrado: C,72.97; H,3.85 ; N, 11.17 DRXP, 2 Theta/° 6.1, 6.8, 6.9, 7.4, 8.7, 9.6, 13.9, 16.3, 16.6, 22.3, 23.4. IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1248, 1390, 1052, 1629,1460.

### Síntesis del aducto A2

Metodología a. Se añadió 1 mL de cloroformo a 9 mg (0.040 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) y se agitó a temperatura ambiente 15 minutos. Posteriormente se agregó 25 mg (0.080 mmol) de **B2** a la solución y se agitó a temperatura ambiente por 15 minutos. El precipitado obtenido se aisló por medio de filtración a vacío. DRXP, 2Theta/°5.1, 5.3, 7.9, 8.3, 16.7, 24.4, 24.8, 28.05. Anal. calcd. Para C<sub>52</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> : C,75.39 ; H,4.14 ; N,10.54 . Encontrado: C, 75.14; H,3.48 ; N, 11.00. IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 1264, 1391, 1056, 1629, 1461.

Metodología b. 34 mg (0.2 mmol) de ácido 2-naftil borónico, 32mg (0.2 mmol) de 2,3dihidroxinaftaleno y 24 mg (0.1 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) fueron

adicionados a 3 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. La dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto se aisló por filtración a vacío (47 mg 56%) DRXP, 2Theta/° 8.8,9.7,10.0,16.9,17.8, 20.9,24.7,24.9. Anal.calcd. Para  $C_{52}H_{34}B_2N_6O_4$  : C,75.39 ; H,4.14 ; N,10.54 Encontrado: C, 75.00; H,3.85 ; N, 11.02 IR (ATR  $cm^{-1}$ ): 1248, 1388, 1069, 1628, 1463.

### Síntesis del aducto A3

Metodología a. Se añadió 1 mL de cloroformo a 13 mg (0.055 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) y se agitó a temperatura ambiente por 5 minutos. Posteriormente se agregó 25 mg (0.11 mmol) de **B3** a la solución y se agitó a temperatura ambiente por 15 minutos. La solución se dejó cristalizar por un día y el sólido obtenido se aisló por medio de filtración a vacío ( 17 mg 33.3 %). DRXP, 2Theta/°16.0, 25.3, 26.2, 27.8 .Anal. calcd. Para  $C_{60}H_{38}B_2N_6O_4$  : C, 77.60; H, 4.12; N, 9.05 . Encontrado: C, 76.58; H,3.74 ; N, 19.62. IR (ATR  $cm^{-1}$ ): 1249 1389,1062,1603,1455.

Metodología b. 44 mg (0.2 mmol) de ácido antracencilborónico, 32mg (0.2 mmol) de 2,3dihidroxinaftaleno y 24 mg (0.1 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) fueron adicionados a 3 mL de cloroformo. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto se aisló por filtración a vacío ( 28 mg 30.1%). DRXP, 2Theta/° 8.3, 13.3, 16.8, 24.9, 25.4 Anal. calcd. Para  $C_{60}H_{38}B_2N_6O_4$  : C, 77.60; H, 4.12; N, 9.05 . Encontrado: C, 77.96; H,3.61 ; N, 7.58. IR (ATR  $cm^{-1}$ ): 1249,1388,1056,1629 1464.

### Síntesis del aducto A4

Metodología a. Se añadió 1 mL de cloroformo a 8 mg (0.035 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) y se agitó a temperatura ambiente por 5 minutos. Posteriormente se agregó 25 mg (0.070 mmol) de **B4** a la solución y se agitó a temperatura ambiente por 15 minutos. El

precipitado obtenido se aisló por medio de filtración al vacío ( 24 mg 73.8 %). DRXP, 2Theta/° 6.7, 10.9. Anal. calcd. Para  $C_{60}H_{38}B_2N_6O_4$  : C, 77.60; H, 4.12; N, 9.05 . Encontrado: C, 76.05; H, 3.87 ; N, 8.68. IR (ATR  $cm^{-1}$ ): 1247, 1389, 1061, 1630, 1466.

Metodología b. 44 mg (0.24 mmol) de ácido fenantranilborónico, 32mg (0.24 mmol) de 2,3dihidroxinaftaleno y 24 mg (0.12 mmol) de ,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) fueron adicionados a 3 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto se aisló por filtración a vacío (107 mg 96 %). DRXP, 2Theta/° 5.2, 11.0, 14.2, 14.4, 15.2, 15.4, 17.2. Anal. calcd. Para  $C_{60}H_{38}B_2N_6O_4$  : C, 77.60; H, 4.12; N, 9.05 . Encontrado: C, 76.23; H, 3.71 ; N, 8.73. IR (ATR  $cm^{-1}$ ): 1247, 1389, 1060, 1629, 1467.

### Síntesis del aducto A5

Metodología a. Se añadió 1 mL de cloroformo a 8 mg (0.029 mmoles) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) y se agitó a temperatura ambiente por 15 minutos. Posteriormente se agregó 25 mg (0.067 mmol) de **B5** a la solución y se agitó a temperatura ambiente por 15 minutos. El precipitado obtenido se aisló por medio de filtración a vacío (21 mg 71.6 %). DRXP, 2Theta/° 8.8, 9.7, 15.3, 25.2. Anal. calcd. Para  $C_{64}H_{38}B_2N_6O_4$ : C, 78.71; H, 3.92; N, 8.60. Encontrado: C, 77.71; H, 3.64 ; N, 8.40. IR (ATR  $cm^{-1}$ ): 1251, 1387, 1062, 1131, 1465.

Metodología b. 50 mg (0.2 mmol) de ácido pirenilnilborónico, 32mg (0.2 mmol) de 2,3dihidroxinaftaleno y 24 mg (0.1 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**DP1**) fueron adicionados a 3 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto se aisló por filtración al vacío (84 mg 86 %). DRXP, 2Theta/° 7.9, 11.4, 15.9, 17.3, 23.6, 24.6, 24.8, 27.7. Anal. calcd. Para  $C_{64}H_{38}B_2N_6O_4$  : C, 78.71; H, 3.92; N, 8.60. Encontrado: C, 77.27; H, 3.78 ; N, 9.44. IR (ATR  $cm^{-1}$ ): 1252, 1384, 1056, 1627, 1465.

## 5.4 Síntesis de complejos huésped-anfitrión y obtención de monocristales

### Síntesis de A1@Pireno

Se añadió en un vial de vidrio ácido 1-naftilborónico (8 mg ,0.04 mmoles), 2,3-dihidroxi-naftaleno (7 mg,0.04 mmoles) , la diamina **DP1** (5 mg ,0.02 mmoles) y pireno (20 mg,) y se disolvió en 3 mL de MeCN. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto obtenido se aisló por filtración al vacío. DRXP,2Theta/° 9.3,13.6,15.3,16.9,17.3, 19.7. Anal.calcd para C<sub>68</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: C;79.24, N;8.15, H;4.30. Encontrado: C;79.11, N;8.19, H; 4.01. IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 3044,1632,1466, 1253, 1062, 946, 847, 784.

### Síntesis de A1@Perileno

Se añadió en un vial de vidrio ácido 1-naftilborónico (8 mg ,0.04 mmoles), 2,3-dihidroxi-naftaleno (7 mg,0.04 mmoles) , la diamina **DP1** (5 mg ,0.02 mmoles) y perileno (20 mg,) y se disolvió en 3 mL de CHCl<sub>3</sub>. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto obtenido se aisló por filtración al vacío. DRXP,2Theta/° 6.7,10.5,13.3,14.9,17.0,19.6,21.2, 23.6 Anal.calcd para C<sub>72</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: C;80.01 , N;7.78, H; 4.29. Encontrado: C;79.22, N;7.78, H; 3.94. IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 3050, 1626, 1467, 1255, 1060, 947, 851, 784.

### Síntesis de A2@Pireno

Se añadió en un vial de vidrio ácido 2-naftilborónico (8 mg ,0.04 mmoles), 2,3-dihidroxi-naftaleno (7 mg,0.04 mmoles) , la diamina **DP1** (5 mg ,0.02 mmoles) y pireno (20 mg,) y se disolvió en 3 mL de MeCN. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto obtenido se aisló por filtración al vacío. DRXP,2Theta/° 26.8,13.6,16.3,16.8,18.0,20.5,25.7 Anal.calcd para C<sub>68</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: C;79.24, N;8.15 , H;4.30 Encontrado: C;79.07, N;8.26, H;4.01. IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 3108, 1633, 1428, 1278, 1065, 930, 822, 766.

### Síntesis de A2@Perileno

Se añadió en un vial de vidrio ácido 2-naftilborónico (8 mg ,0.04 mmoles), 2,3-dihidroxi-naftaleno (7 mg,0.04 mmoles) , la diamina **DP1** (5 mg ,0.02 mmoles) y perileno (20 mg,) y se disolvió en 3 mL de CHCl<sub>3</sub>. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 30 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto obtenido se aisló por filtración al vacío. DRXP,2Theta/° 13.0,13.8,15.3,16.2,18.1,19.7,23.5 Anal.calcd para C<sub>72</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> : C;80.01, N;7.78, H;4.29 . Encontrado: C;73.59, N;8.32, H;3.78. IR (ATR cm<sup>-1</sup>): 3047, 1628, 1463, 1249, 1063, 939, 854, 773.

### Cristalización de A2·(CHCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Una mezcla de ácido 2-naftilborónico (8 mg ,0.04 mmoles), 2,3-dihidroxi-naftaleno (7 mg,0.04 mmoles) y de la diamina **DP1** (5 mg ,0.02 mmoles) se disolvió en 4 mL de CHCl<sub>3</sub>. La solución fue calentada en un vial cerrado a temperatura de ebullición por 30 minutos hasta que las materias primas se disolvieron. El vial se dejó enfriar y se mantuvo cerrado por 24 horas y se lograron obtener monocristales rojos aptos para difracción.

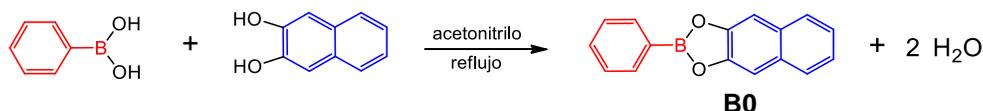
### Cristalización de B5

Una mezcla de la diamina **DP1** (6mg,0.025 mmoles), ácido pirenilborónico (12 mg,0.05 mmoles) y 2,3-dihidroxi-naftaleno (8 mg,0.05 mmoles) se disolvió en 2 mL de CHCl<sub>3</sub>. La solución fue calentada en un vial cerrado a temperatura de ebullición por 30 minutos hasta que las materias primas se disolvieron. El vial se dejó enfriar y se mantuvo cerrado por 24 horas y se lograron obtener monocristales aptos para difracción.

## 6 Resultados y discusión

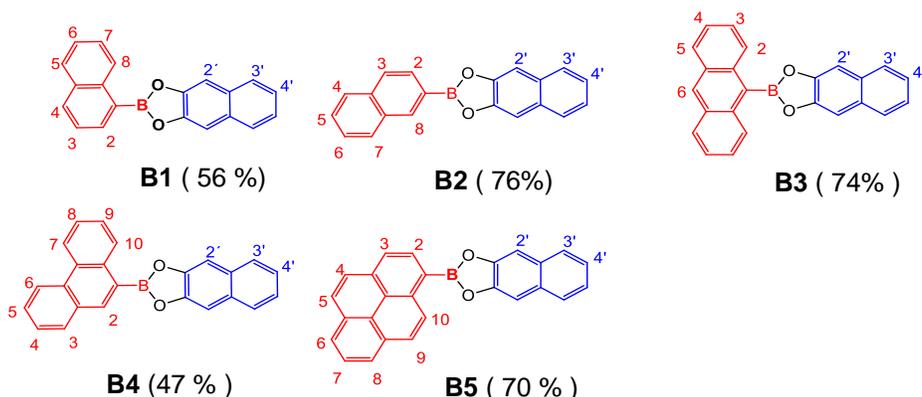
### 6.1 Síntesis y Caracterización de los ésteres arilborónicos B0-B5

La preparación de los aductos N→B requiere la síntesis y caracterización de los ésteres arilborónicos por medio de la reacción planteada en el **Esquema 14**, donde se muestra como ejemplo la condensación entre el ácido fenilborónico (**AFB**) y 2,3-dihidroxi-naftaleno (DHN) para obtener el éster fenilborónico con un rendimiento del 59%, el cual ya se ha reportado en una investigación previa.<sup>53</sup> Los sólidos ilustrados en la **Figura 20** fueron sintetizados a través de una reacción de condensación entre un ácido arilborónico y el 2,3-dihidroxi-naftaleno en una relación equimolar y se llevó a cabo a reflujo en acetonitrilo (MeCN).



**Esquema 14.** Condensación entre el ácido fenilborónico y 2,3-dihidroxi-naftaleno dando como producto el éster fenilborónico (**B0**) y 2 moléculas de agua.

En base al resultado anterior se planteó la formación de los ésteres arilborónicos provenientes de los ácidos borónicos que contienen a los fragmentos de 1-naftilo (**A1NB**), 2-naftilo (**A2NB**), antraceno (**AAB**), fenantrano (**AFEB**) y pireno (**APB**), respectivamente. En su mayoría los productos de reacción son sólidos que precipitan en MeCN, por ello, fueron aislados por medio de filtración al vacío con un rendimiento entre el 46-75%. Cabe mencionar que los productos **B3** y **B5** fueron los únicos que presentaron una coloración amarilla mientras que **B1**, **B2** y **B4** son sólidos blancos.



**Figura 20.** Ésteres arilborónicos con las modificaciones en el fragmento aril borónico que se estudiaron en esta tesis en combinación con la diamina **DP1**. Entre paréntesis se indica el rendimiento.

Hasta este momento, no se ha encontrado reporte en la literatura de los ésteres arilborónicos obtenidos en este trabajo de tesis. La caracterización de los ésteres borónicos se realizó a través de las técnicas espectroscópicas de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$ , FT-IR, UV-vis y por análisis elemental. La caracterización completa de los seis ésteres se incluye en el apéndice ( Ver Apéndice 9.1). La asignación de los ésteres arilborónicos se basó en los compuestos de B-catecolatos y B-naftilato reportados que contenían los grupos **A2NB**, **APN** y **AFB (B0)**, respectivamente.<sup>56</sup> Además, la multiplicidad, y la influencia del átomo de boro otorgaron información para la asignación de la señales. Como ejemplo, se describe la caracterización del éster **B1**. En la **Figura 21** se presenta el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de **B1**, donde se observa una señal doble en 9.00 ppm ( $^2J = 8.5$  Hz) que corresponde al hidrógeno de la posición 2 del fragmento de naftilo, así como otra señal doble en 8.50 ppm ( $^2J = 6.65$  Hz) para el hidrógeno de la posición 8. Adicionalmente, se observan dos señales dobles en 8.09 ppm ( $^2J = 8.2$  Hz) y 7.94 ppm ( $^2J = 8.3$  Hz) para los hidrógenos en las posiciones 4 y 5, de igual manera se detectan tres señales triples en 7.70 ppm ( $^2J = 7.6$  Hz) , 7.62 ppm ( $^2J = 7.7$  Hz) y 7.58 ppm ( $^2J = 7.5$  Hz) que pertenecen a los hidrógenos posicionados en 3, 6 y 7, respectivamente. Para el fragmento de naftaleno se muestra una señal simple en 7.74 ppm que corresponde a la

posición 2', al igual que las señales de los hidrógenos ubicados en 3' a 7.90 ppm (dd,  $^2J = 6.2$ , 3.2 Hz) y 4' a 7.47 ppm (dd,  $^2J = 6.2$ , 3.1 Hz). Por otra parte, el espectro de RMN- $^{11}\text{B}$  mostró una señal a 33.3 ppm, característica de un átomo de boro tricoordinado. También, se observa una señal menos intensa en 30.6 ppm que pertenece al boro del **A1FB** debido a la baja estabilidad que presenta el éster en solución. (Figura 22).<sup>52</sup>

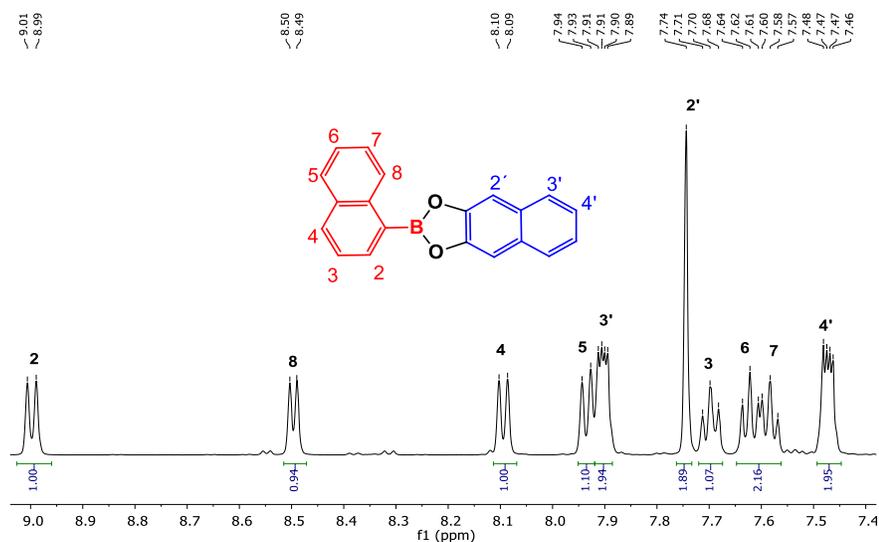


Figura 21. Espectro de RMN- $^1\text{H}$ , 500 MHz de **B1** en  $\text{CDCl}_3$ .

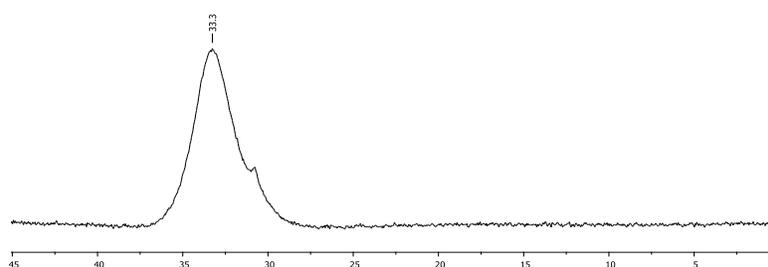
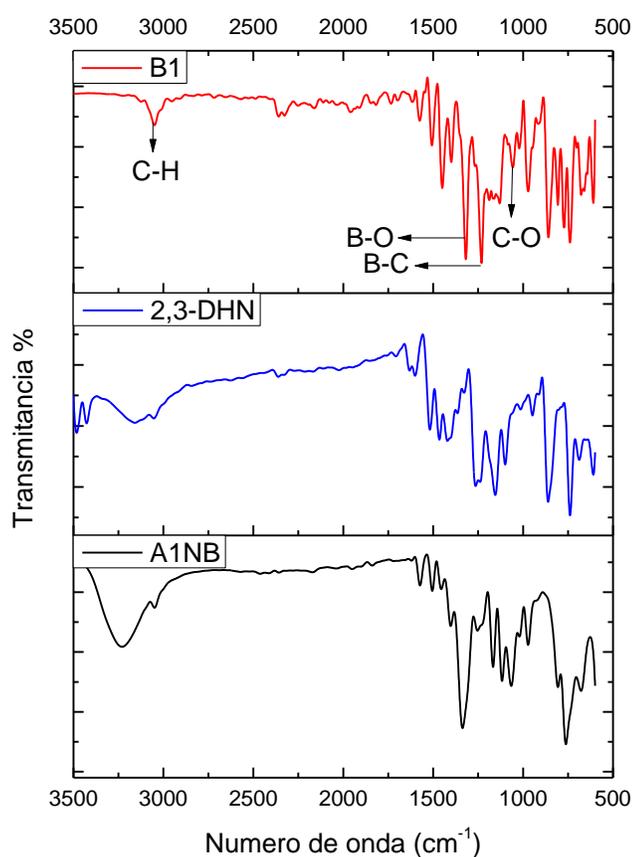


Figura 22. Espectro de RMN- $^{11}\text{B}$ , 128 MHz, en  $\text{CDCl}_3$  de **B1**.

A través de la espectroscopía de infrarrojo se identificaron las bandas de estiramiento de los del compuesto **B1**. Para el enlace B–C se asignó la banda intensa en  $1239\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>57</sup> mientras que para la banda del enlace B–O se identificó la banda en  $1323\text{ cm}^{-1}$ .<sup>57</sup> Por último, en  $1075\text{ cm}^{-1}$  se asignó la banda perteneciente al enlace C–O<sup>59</sup> y la banda del enlace C–H<sup>59</sup> en  $3053\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 23**). En la **Tabla 5** se presentan asignaciones similares para las bandas en el IR de los compuestos **B0-B5**. Al contrastar el espectro de IR del sólido **B1** con los espectros de las materias primas, se observó la ausencia de la banda característica del enlace O–H alrededor de  $3200\text{ cm}^{-1}$  en el producto de reacción, lo que sugiere que la reacción de condensación se llevó a cabo, formando el éster borónico. Resultados similares se observaron para el resto de los ésteres arilborónicos (Ver apéndice 9.1)



**Figura 23.** Espectro de Infrarrojo de **B1** en comparación con las materias primas 2,3-DHN y A1NB.

**Tabla 5.** Bandas de IR representativas de los compuestos **B0-B5**.

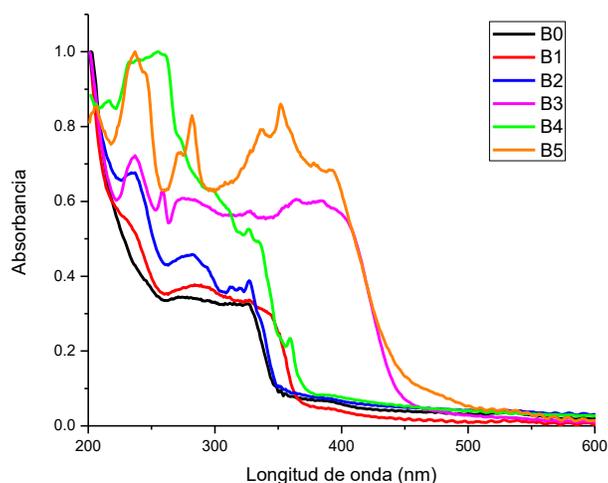
Asignación de bandas en IR ( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ )				
Compuesto	B-C <sup>57</sup>	B-O <sup>57</sup>	C-O <sup>59</sup>	C-H <sup>59</sup>
<b>B0</b>	1232	1343	1067	3049
<b>B1</b>	1239	1323	1075	3053
<b>B2</b>	1238	1328	1058	3056
<b>B3</b>	1221	1367	1070	3051
<b>B4</b>	1243	1336	1078	3053
<b>B5</b>	1236	1343	1071	3048

En la **Tabla 6** se condensan los resultados del análisis elemental realizados a los compuestos **B0-B5**. Se puede observar que para **B1**, el experimento arrojó un contenido de carbono del 83.28 % y para el hidrógeno 4.11 %. Estos datos experimentales se acercan a los valores esperados de 81.12 % y 4.42 % para el carbono e hidrógeno, para un compuesto con la fórmula mínima  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BO}_2$ , pero no se encuentran en los límites de precisión aceptados para el elemento carbono. Resultados similares se obtuvieron para los ésteres **B0**, **B2** y **B5**, en donde se observan ligeras desviaciones del valor calculado. Esto ha sido un problema recurrente en compuestos de boro que ya ha sido reportado en la literatura,<sup>53,60</sup> y se debe a la formación de residuos incombustibles que no son detectados por el equipo. No obstante, en algunos casos como los ésteres **B3** y **B4**, los valores observados si se encuentran dentro de los límites aceptados calculado.

**Tabla 6.** Datos de análisis elemental para **B0-B5**.

Éster arilborónico	Fórmula química	Análisis calculado (%)	Análisis encontrado (%)
<b>B0</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BO}_2$	C, 78.10; H, 4.51	C, 77.28 ; H 4.19
<b>B1</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BO}_2$	C, 81.12; H, 4.42	C, 83.28; H, 4.11
<b>B2</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BO}_2$	C, 81.12; H, 4.42	C, 83.81; H, 4.07
<b>B3</b>	$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BO}_2$	C, 83.27; H, 4.37	C, 83.53; H, 4.15
<b>B4</b>	$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BO}_2$	C, 83.27; H, 4.37	C, 83.53; H, 4.16
<b>B5</b>	$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{BO}_2$	C, 84.35; H, 4.08	C, 83.01; H, 4.18

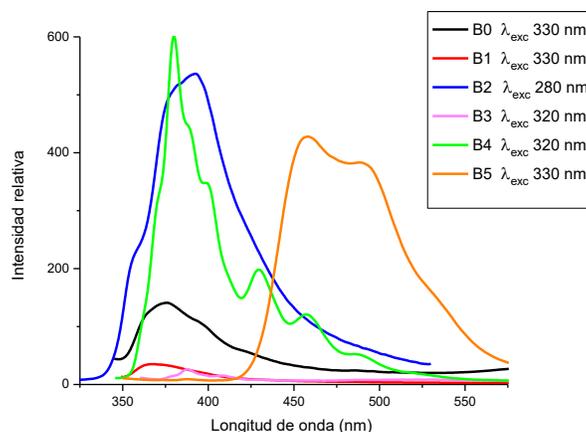
Por medio de la espectroscopía UV-vis en el estado sólido se determinó el intervalo donde los ésteres aril borónicos exhiben bandas de absorción características. En este estudio se ratificó que los ésteres **B0**, **B1**, **B2** y **B4**, los cuales contienen los cromóforos fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo y fenantranilo, respectivamente, presentan bandas de absorción en la región del UV en el intervalo de 330 a 350 nm, por lo que carecen de coloración. Por su parte, los ésteres **B3** y **B5** contienen los cromóforos antraceno y pirenilo, respectivamente. Son los únicos compuestos que absorben en un intervalo de 400 nm a 430 nm, lo que les confiere un color amarillo pálido (**Figura 24**).



**Figura 24.** Espectro de UV-vis en el estado sólido de los ésteres arilborónicos **B0-B5**.

El estudio de fluorescencia en el estado estacionario fue realizado para complementar la caracterización de las propiedades ópticas de los ésteres aril borónicos. Para ello, se preparó una solución  $2.0 \times 10^{-3}$  M de cada éster arilborónico en dicloroetano y se agregó una alícuota de 25  $\mu$ L en una celda de cuarzo con 0.250 mL del mismo disolvente. Se observa en la **Figura 25** que los ésteres borónicos presentan bandas de emisión en la región del UV en el intervalo de 360 nm a 400 nm, a excepción del éster **B5**, el cual presenta una banda de emisión en la región visible alrededor de 460 nm. La emisión del éster **B4** con el fragmento fenantranilo muestra la intensidad relativa más grande dentro de esta familia de compuestos, además es valioso notar

que el sólido **B2** muestra una emisión intensa a pesar de que es un isómero de **B1**, el cual exhibe una intensidad muy reducida.



**Figura 25.** Espectros de emisión de los ésteres aril borónicos **B0-B5** ( $2.0 \times 10^{-3}$  M) en solución.

### 6.1.1 Análisis estructural del éster arilborónico **B5**

Mediante la cristalización por enfriamiento lento de una solución saturada en cloroformo del éster borónico **B5**, se lograron obtener cristales adecuados para análisis por difracción de rayos X en monocristal (DRXM). Los monocristales presentaron una tonalidad amarilla. En la **Figura 26** se presenta la estructura en estado sólido, el cual cristalizó en el grupo espacial ortorrómbico  $Pca2_1$ . En la estructura molecular de **B5** se percibe al átomo de boro tricoordinado como resultado de la condensación entre el ácido pirenilborónico y el 2,3-dihidroxinaftaleno. Los datos cristalográficos, así como algunos parámetros geométricos para la descripción de la estructura se resumen en la **Tabla 7** y **Figura 26**, respectivamente.

Tabla 7. Datos cristalográficos de **B5**.

<b>B5</b>	
Fórmula	C <sub>26</sub> H <sub>15</sub> B O <sub>2</sub>
PM (g/mol)	1067.24
Temperatura (K)	138(2)
Grupo espacial	Pca2 <sub>1</sub>
Sistema cristalino	Ortorrómbico
<i>a</i> (Å)	12.1217(3)
<i>b</i> (Å)	4.99719(10)
<i>c</i> (Å)	28.6848(87)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1737.53(7)
<i>Z</i>	4
mm <sup>-1</sup>	0.69
Pcalc	1.415
R	0.0469
wR <sub>2</sub>	0.1158
Goof	1.039

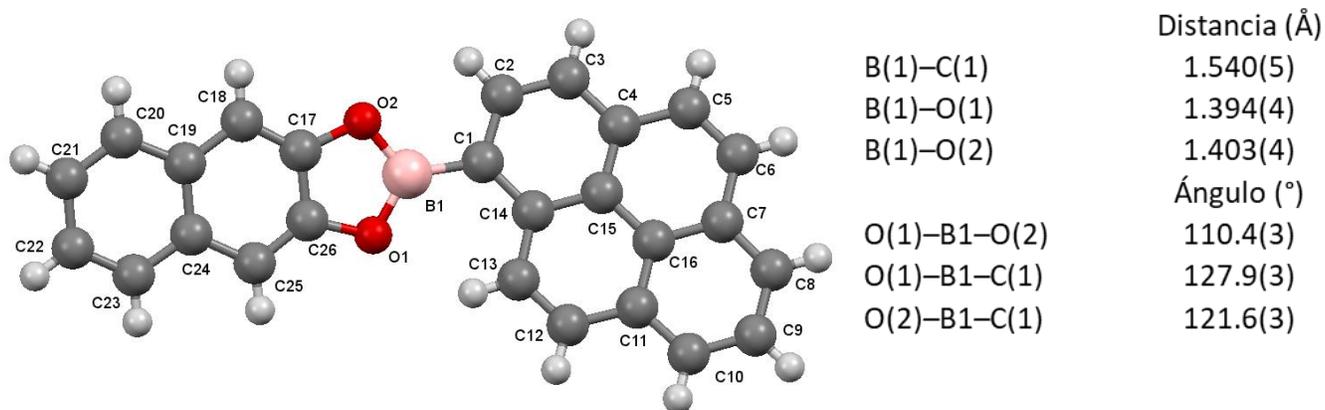
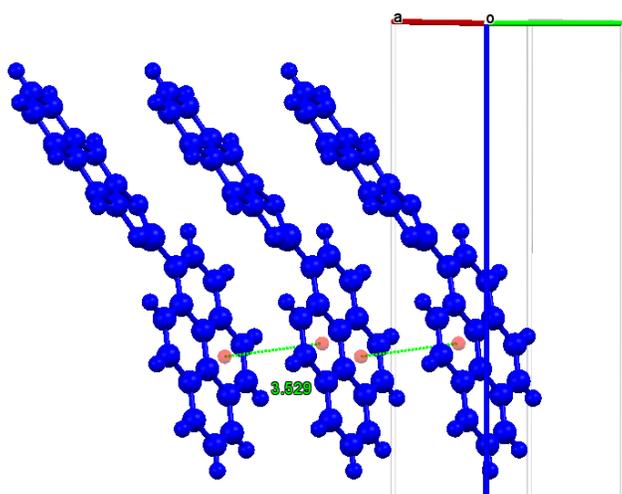


Figura 26. Estructura de rayos X de monocristal del éster borónico **B5**, y longitudes, así como ángulos de enlace entorno al átomo de boro.

La estructura de **B5** presenta un ángulo diedro de  $22.88^\circ$  entre el plano del fragmento pirenilo y el plano del grupo naftilato. Se puede observar apilamiento  $\pi\cdots\pi$  entre los fragmentos pirenilo con una distancia centroide $\cdots$ centroide [Cg(3) $\cdots$ Cg(2)] de 3.529 Å. Estas interacciones  $\pi\cdots\pi$  son responsables del crecimiento cristalino a lo largo del eje *b* (**Figura 27**).



**Figura 27.** Interacciones  $\pi\cdots\pi$  presentes en la estructura cristalina de **B5**.

Los átomos O(2) y H(25) constituyen un enlace de hidrógeno débil en la red cristalina. Esta interacción presenta una distancia H $\cdots$ A de 2.567 Å y forma un ángulo C(25)–H(25) $\cdots$ O(2) de  $148.9^\circ$ . En la **Figura 28** se indican con el mismo color las moléculas que son equivalentes debido a un plano de deslizamiento con vector de traslación paralelo al eje *c*.

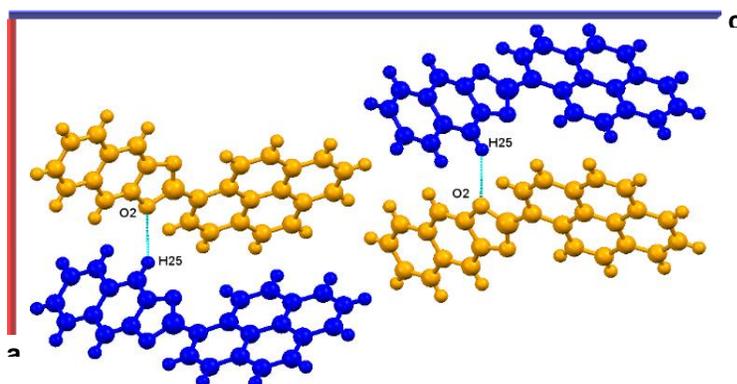
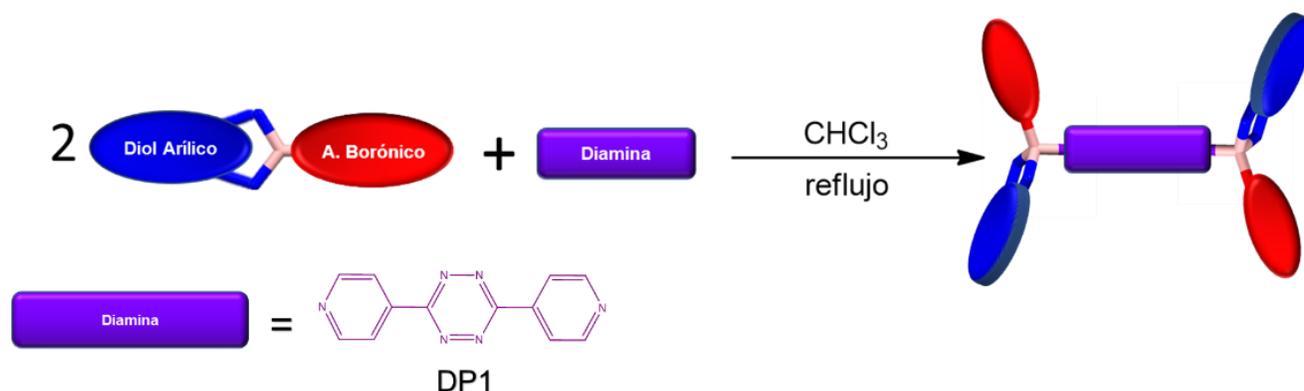


Figura 28. Enlaces de hidrógenos en la red cristalina de **B5**.

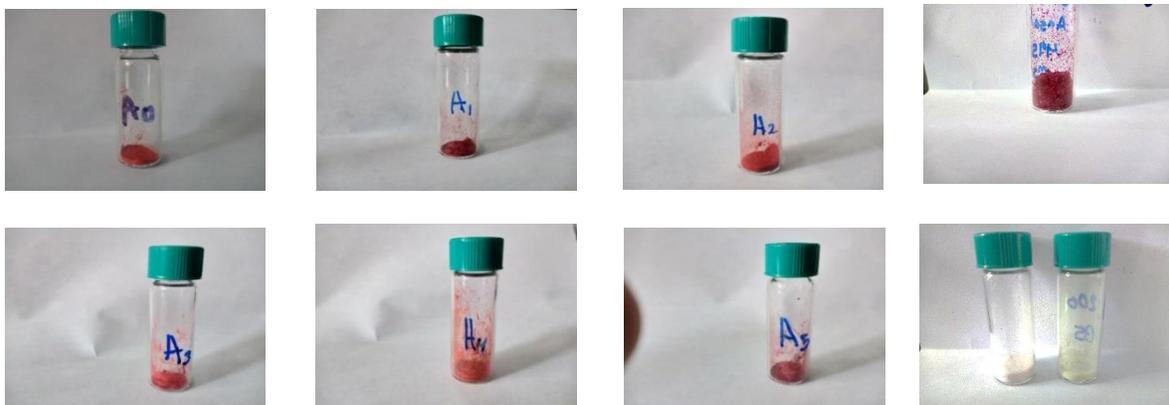
## 6.2 Síntesis y caracterización de aductos N→B

La formación de los aductos (**A0-A5**) se exploró usando la metodología descrita en trabajos previos del grupo de investigación, como se ilustra en el **Esquema 15**. Se hace reaccionar un equivalente de la diamina **DP1** con dos equivalentes del éster arilborónico correspondiente (**B0-B5**), en una solución de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) a reflujo por 15 minutos.



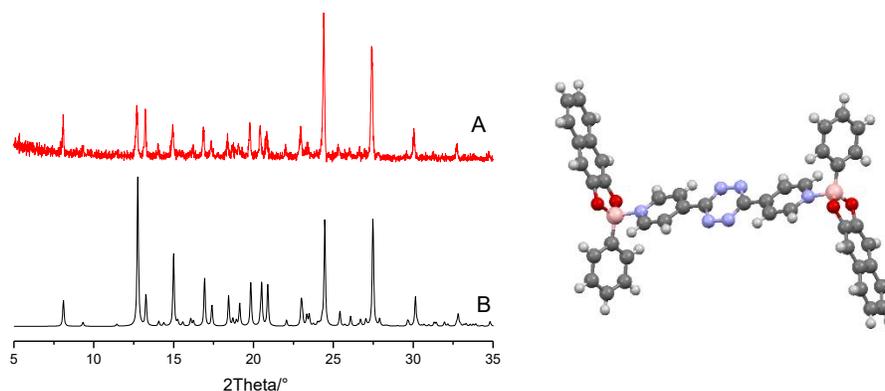
**Esquema 15.** Metodología para la formación del aducto nitrógeno-boro entre un éster arilborónico y la diamina **DP1**.

Todas las reacciones generaron un sólido que fue aislado mediante filtración en rendimientos del 33 al 85%. Cabe destacar que los sólidos precipitados tienen una coloración rojiza (**Figura 29**) en contraste con las materias primas que presentan un color morado (**DP1**) y blanco (ésteres borónicos). Todos los productos de reacción se caracterizaron por las espectroscopías de UV-vis, FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H al igual que con difracción de rayos x en polvos (DRXP), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis elemental (AE).



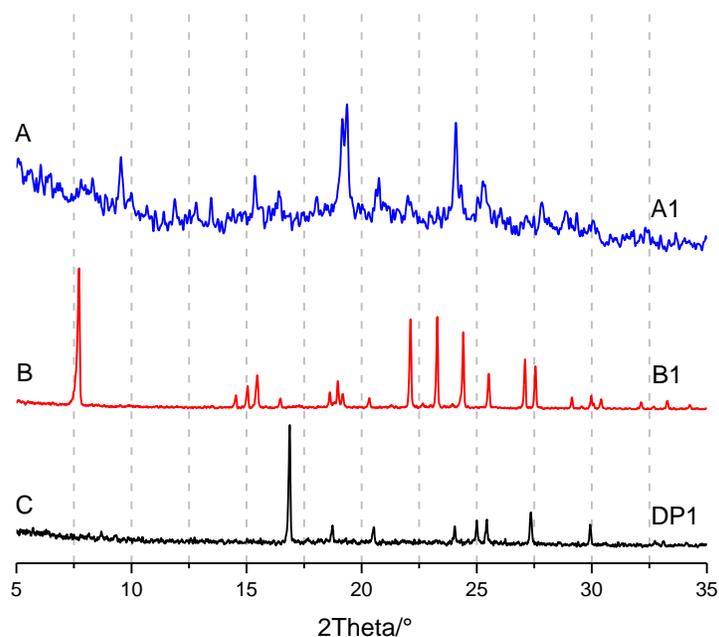
**Figura 29.** Fotografías de los sólidos **A0-A5** obtenidos de la reacción entre la diamina **DP1** y los ésteres borónicos.

El patrón de DRXP experimental del compuesto **A0** obtenido en este estudio, se comparó con el patrón de difracción simulado de la estructura de RX de monocristal del aducto **A0**, la cual fue obtenida previamente en el grupo de investigación<sup>57</sup>. Se observa en la **Figura 30** que los picos de difracción de **A0** más intensos localizados en 12.7 (18.9), 14.9 (1.8), 24.3 (100) y 27.4 (70.44) pueden visualizarse también en el patrón de DRXP de **A0**. Esto es indicativo de que el arreglo cristalino en el sólido aislado en este trabajo es el mismo que el presente en el monocristal y confirma que con la metodología planteada en el **esquema 15**, se puede promover la formación de aductos N→B con resultados reproducibles.



**Figura 30.** Patrón de DRXP de A) **A0** y B ) **A0** simulado a partir del monocristal.

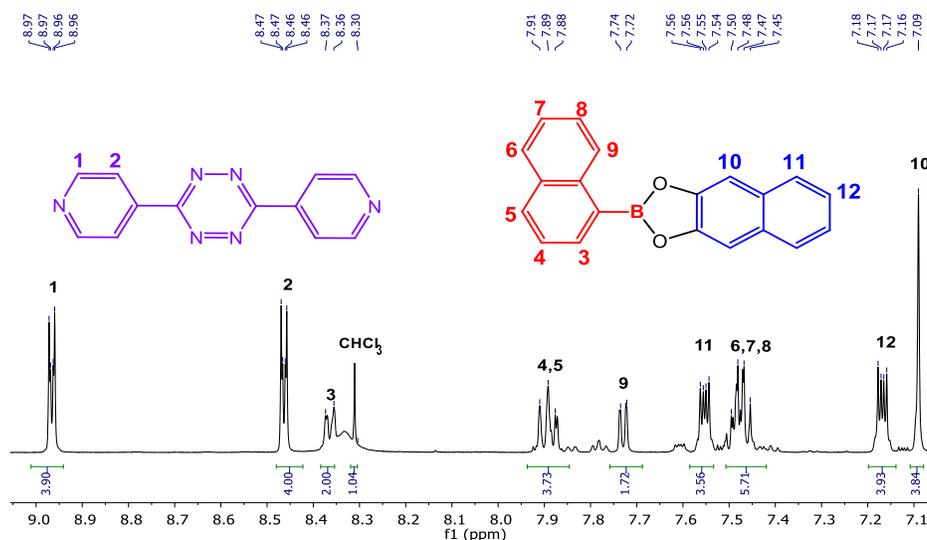
A continuación, se presenta como ejemplo la caracterización del producto **A1**. Para este sólido, que proviene de la reacción entre **DP1** y dos equivalentes del éster **B1**, se puede apreciar en la **Figura 31** que la fase es considerablemente amorfa y diferente al presentado por los precursores **B1** y **DP1**. Se pueden visualizar picos de difracción con ángulos  $2\theta$  en 9.5 (33.3), 19.2 (58.3), 19.4 (100.0) y 24.1 (66.7). Cabe mencionar que los productos **A2-A5** también presentaron patrones de difracción diferentes y amorfos de los materiales de partida (Ver Apéndice 9.1).



**Figura 31.** Patrones de DRXP de A) **A1**; B) **B1** (éster 1-naftilborónico); C) **DP1**.

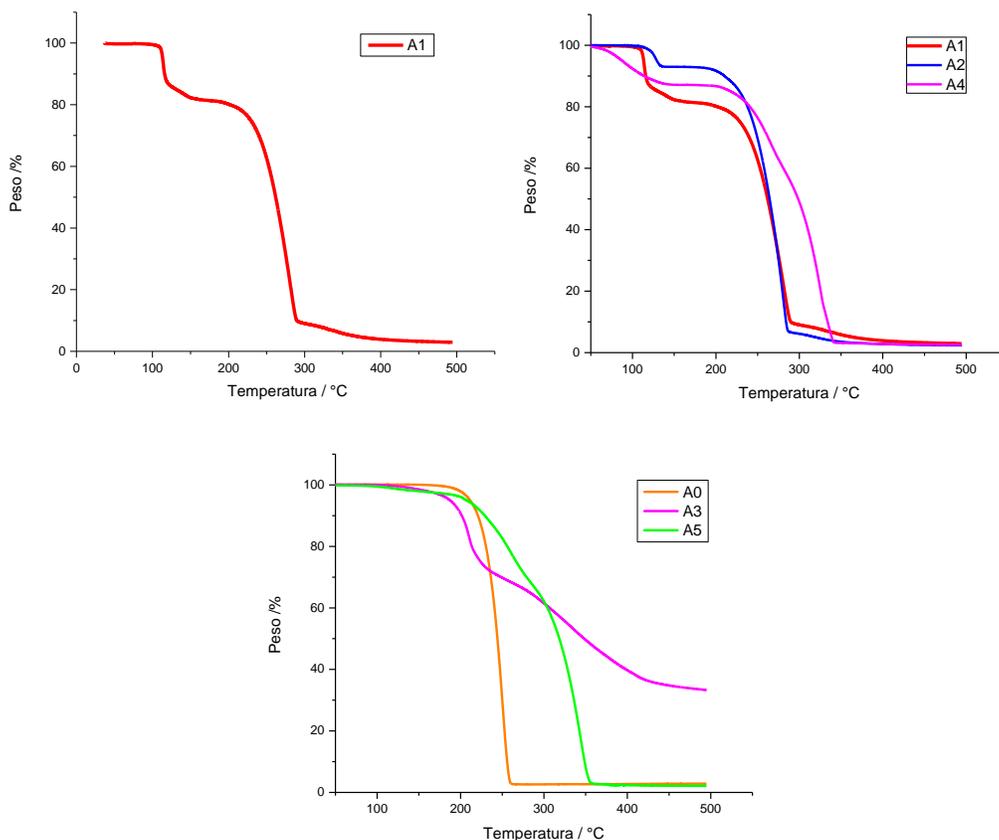
El sólido **A1** obtenido en el autoensamble de **B1** y **DP1** se sometió a un análisis por RMN- $^1\text{H}$  en DMSO- $d_6$  dando como resultado el espectro de la **Figura 32**. La elección de este disolvente se basó en su capacidad de disociar el aducto  $\text{N}\rightarrow\text{B}$  debido a su alta polaridad; lo que permite la cuantificación de los materiales de partida (**B1** y **DP1**). Este método analítico ya ha sido reportado en la literatura para reconocer la composición de aductos  $\text{N}\rightarrow\text{B}$  con huéspedes aromáticos.<sup>54</sup> Las señales de **A1** se contrastaron con las del éster arilborónico **B1** que fueron previamente asignas en la sección 6.1, mientras que las señales de la diamina **DP1** se compararon con la asignación reportada.<sup>57</sup> Los desplazamientos químicos de las señales de **A1** y **B1** (ver **Figura 21**) se contrastaron y se observó un desplazamiento a campo alto de las señales de **A1**, lo que sugiere un cambio en el ambiente químico respecto a las materias primas.<sup>55</sup> En el espectro de **A1** se observa la presencia de las señales de la diamina **DP1** en 8.97 y 8.47 ppm y todas las señales correspondientes al fragmento **B1** en 8.40 – 7.10 ppm. La integración de las señales correspondientes a los fragmentos seleccionados permite establecer que se encuentran en una relación estequiométrica 2:1 para **B1:DP1**. Cabe mencionar que se aprecia la señal en 8.3 ppm del espectro de RMN- $^1\text{H}$  que corresponde al disolvente de

cloroformo. Todos los sólidos **A0-A5** presentaron la misma proporción entre el éster y la diamina; sugiriendo la formación de los aductos N→B (ver Apéndice 9.2).



**Figura 32.** Espectro parcial de RMN-<sup>1</sup>H de **A1** en DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz.

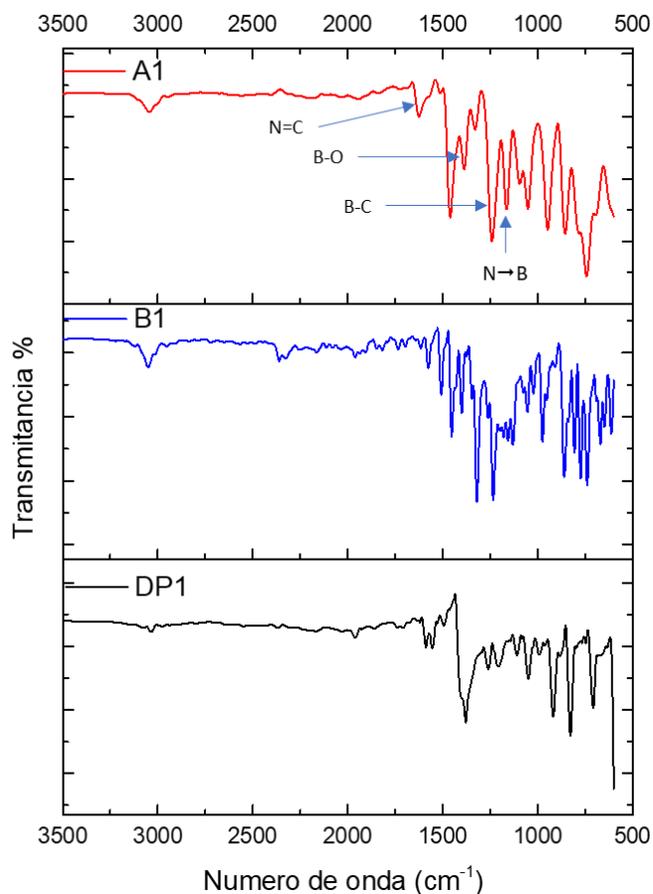
La estabilidad térmica del sólido **A1** fue corroborada por análisis termogravimétrico donde mostró una pérdida de peso a los 108 °C que se adjudica a la desolvatación de 1.5 equivalentes molares de CHCl<sub>3</sub>. Sumado a esto, se detectó una segunda pérdida de peso que corresponde a la descomposición del sólido remanente en 207 °C (**Figura 33**). Los sólidos **A2** y **A4** resultaron también solvatados y presentaron una descomposición en dos etapas; en la primera tiene lugar una pérdida de peso de 6.97 % (0.5 equivalente molar de CHCl<sub>3</sub>) en 121°C para **A2**, y 11.53 % (1 equivalente molar de CHCl<sub>3</sub>) en 60 °C y para **A4**. Posteriormente los sólidos se descomponen a 213 °C y 212 °C. Por otra parte, **A0**, **A3** y **A5** presentaron un termograma distinto a los casos ya citados. Por ejemplo, el sólido **A3** descompone a partir de 191°C con un remanente del ~30% hasta los 500 °C que se midió el experimento. En cambio, **A0** y **A5** descomponen a 212 y 213 °C, sin dejar residuos.



**Figura 33.** Análisis termogravimétrico de los aductos **A0-A5**.

Por medio de la espectroscopía de infrarrojo se contrastaron las bandas de estiramiento del compuesto **A1** con los precursores **B1** y **DP1**. Para la vibración del enlace B–C se asignó la banda intensa en  $1246\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda de **B1** aparece en  $1232\text{ cm}^{-1}$ . Para el enlace B–O se identificó la banda en  $1387\text{ cm}^{-1}$  y la banda perteneciente a **B1** se asignó en  $1323\text{ cm}^{-1}$ . En  $1065\text{ cm}^{-1}$  se asignó la banda perteneciente al enlace C–O para **A1** mientras que para **B1** se asignó la banda en  $1075\text{ cm}^{-1}$ . También se asignó la banda localizada en  $1630\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace C=N. La banda en  $1160\text{ cm}^{-1}$  se puede adjudicar al enlace dativo N–B<sup>61</sup> (**Figura 34**). Por último, se pueden observar bandas comunes entre **A1** y las materias primas; como las asignadas en  $945\text{ cm}^{-1}$ ,  $850\text{ cm}^{-1}$  y  $750\text{ cm}^{-1}$  que son características de sistemas aromáticos.<sup>62</sup> La banda intensa alrededor de  $1460\text{ cm}^{-1}$  de **A1** y **B1** pertenece a la vibración del

enlace C=C<sup>62</sup>. Los sólidos restantes (**A0-A5**) mostraron bandas de IR similares que se encuentran condesadas en la **Tabla 8**.

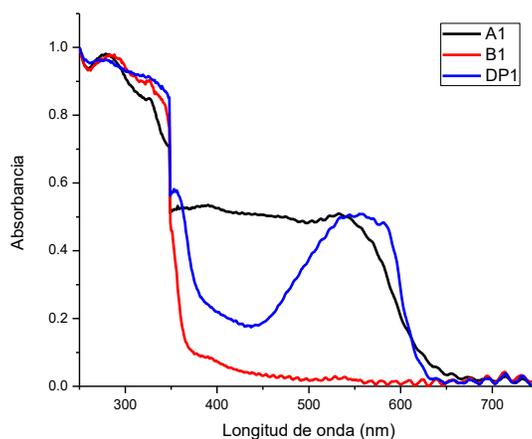


**Figura 34.** Espectro de Infrarrojo de **A1**.

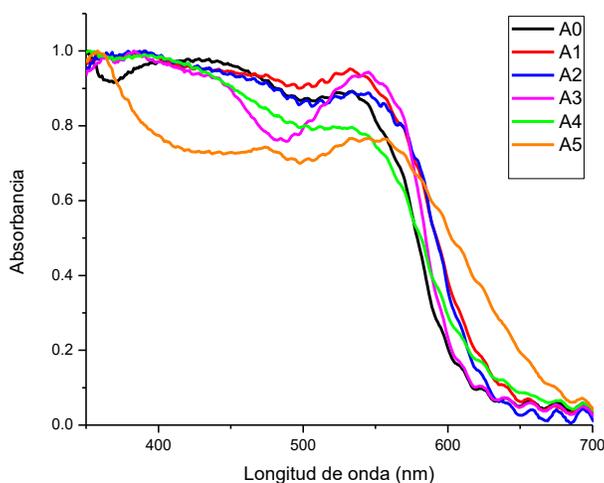
**Tabla 8.** Bandas de IR representativas de los compuestos **A0-A5**.

Asignación de bandas en IR ( $\nu, \text{cm}^{-1}$ )					
Compuesto	B-C <sup>57</sup>	B-O <sup>57</sup>	C-O <sup>59</sup>	N=C <sup>59</sup>	N→B <sup>61</sup>
<b>A0</b>	1250	1388	1050	1630	1162
<b>A1</b>	1246	1387	1065	1630	1160
<b>A2</b>	1264	1391	1056	1629	1159
<b>A3</b>	1249	1389	1062	1603	1165
<b>A4</b>	1247	1389	1061	1630	1161
<b>A5</b>	1251	1387	1062	1631	1161

En la literatura, se ha reportado el uso de la espectroscopía de UV-vis en el estado sólido para corroborar la formación de materiales con propiedades optoelectrónicas novedosas. Autores como Wang y Hu destacan el uso de esta técnica para corroborar la formación de complejos CT entre especies moleculares donadoras y aceptoras.<sup>20,63,64</sup> En el espectro de UV-vis de **A1** en estado sólido se visualiza el desplazamiento al rojo que sufre la banda de absorción respecto a **B1** (**Figura 35**). Si bien no existe un desplazamiento notable respecto a la banda de absorción de la diamina **DP1**, se puede distinguir que la banda **A1** muestra un intervalo de absorción más amplio, lo cual se ha observado en distintos complejos CT reportados en la literatura.<sup>65,66</sup> Este comportamiento se observa en todos los sólidos **A0-A5**, en donde sus bandas presentan un intervalo de absorción entre 350 nm a 600 nm. Los espectros revelan que no existe una diferencia tan pronunciada en los valores de absorbancia, y, por el contrario, se puede apreciar que siguen una tendencia similar (**Figura 36**).



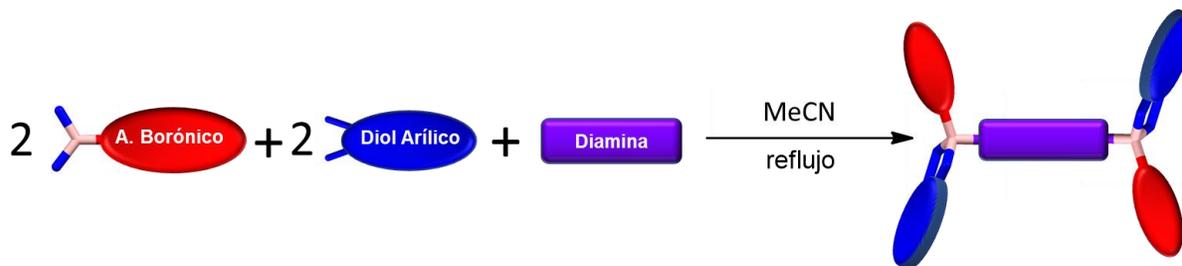
**Figura 35.** Espectros de Uv-vis en estado sólido de **A1** respecto a **B1** y **DP1**.



**Figura 36.** Espectros de UV-vis en estado sólido para **A0-A5**.

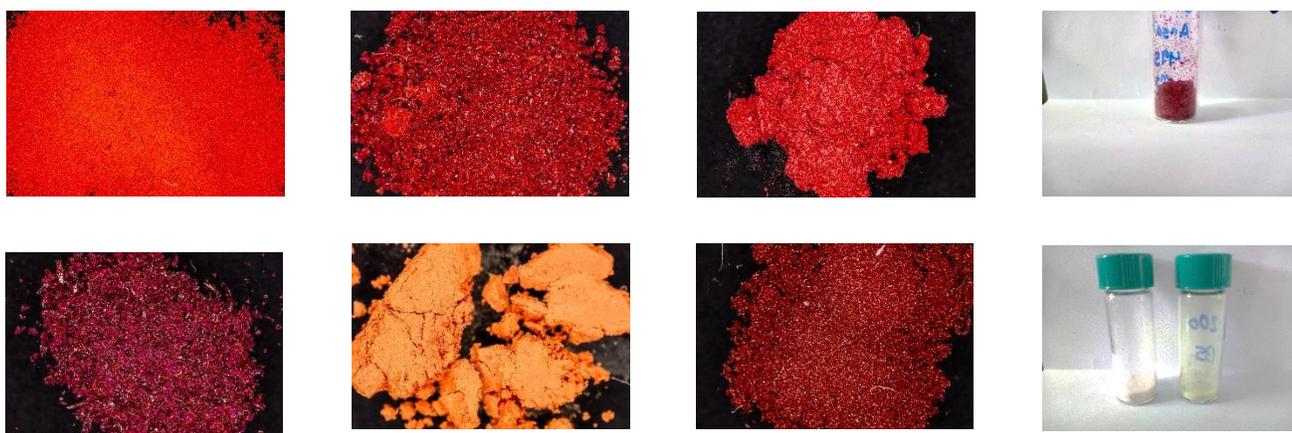
### 6.2.1 Síntesis y caracterización de aductos anhídros

Con la metodología de síntesis descrita anteriormente (**Esquema 15**), la mitad de los sólidos que se aislaron presentaron disolvente ( $\text{CHCl}_3$ ), como lo indicó el análisis por TG (ver **Tabla 9** abajo). Por ello, se exploró un segundo método de síntesis a partir de una reacción multicomponente entre el ácido arilborónico, el diol y la diamina, empleando acetonitrilo (MeCN) como disolvente como se ilustra en el **Esquema 16**.

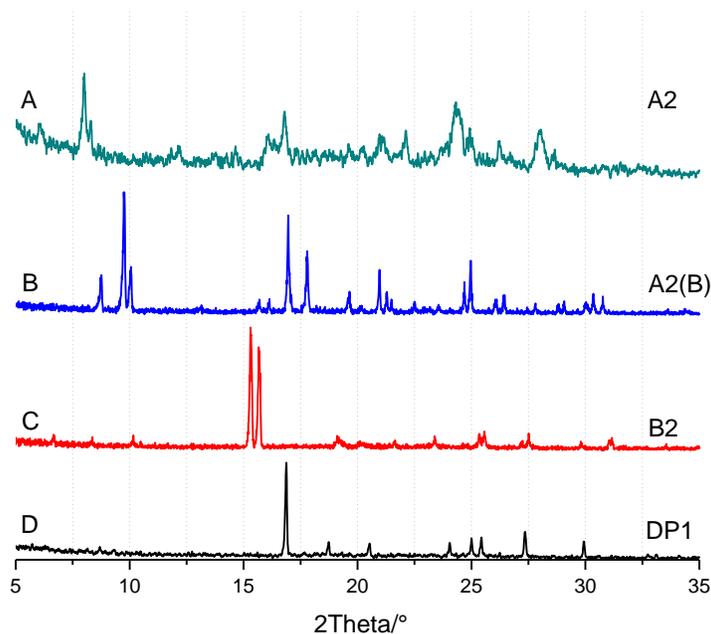


**Esquema 16.** Metodología B para la formación de los aductos  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ .

Para esta reacción se añadieron dos equivalentes del ácido arilborónico correspondiente, dos equivalentes de **2,3DHN** y un equivalente de **DP1** en una solución de acetonitrilo que se agitó a reflujo por 30 minutos. Los sólidos resultantes fueron aislados mediante filtración, y presentaron una coloración rojiza (**Figura 37**). Los productos obtenidos se sometieron a un análisis de DRXP y los datos fueron contrastados con los patrones de DRXP de los precursores. Se pueden resaltar los picos de difracción intensos en 8.8 (33.2), 9.7 (100), 10.1 (39.3), 17.8 (52), 20.9 (36.8), 24.9 (44.3) para el producto **A2(B)** (**Figura 38**). Es valioso notar que el patrón de difracción de **A2(B)** contiene un pico de difracción en 16.9 (81.2) que se puede adjudicar a un residuo de la diamina **DP1**. Cabe resaltar que el difractograma de **A2(B)** difiere considerablemente del sólido **A2** solvatado con  $\text{CHCl}_3$  al igual que de los patrones de los precursores. Resultados similares se observaron en los difractogramas de la serie **A1(B)-A5(B)** (ver Apéndice 9.2).

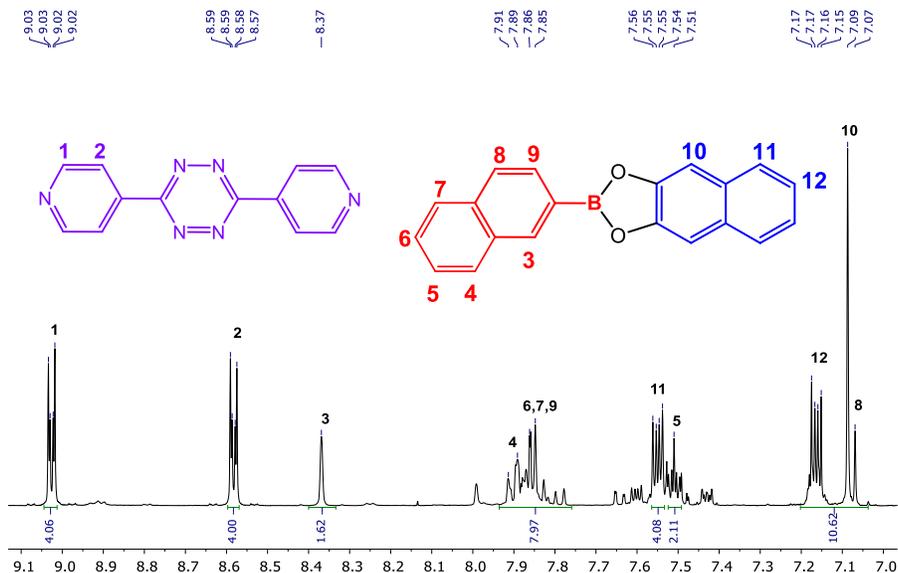


**Figura 37.** Fotografías bajo luz blanca de los sólidos **A0(B)-A5(B)** obtenidos con los precursores **DP1** y los ésteres borónicos **B0-B5** en una reacción multicomponente en MeCN.



**Figura 38.** Patrones de DRXP A) **A2**; B) **A2(B)**; C) **B2** (éster 2-naftilborónico); D) **DP1**.

Para corroborar la composición de este nuevo sólido, el producto de reacción **A2(B)** se disolvió en DMSO- $d_6$ , lo que favorece la disociación del aducto  $N \rightarrow B$  y permite conocer la proporción de sus precursores.<sup>54</sup> La caracterización por RMN- $^1H$  de **A2(B)** se basó en la asignación de las señales características de **B2** (ver Apéndice 9.1) y las señales reportadas de la diamina **DP1**.<sup>57</sup> Los desplazamientos químicos de las señales de **A2(B)** y **B2** se contrastaron y se observó un desplazamiento a campo alto de las señales de **A(2)**, lo que sugiere un cambio en el ambiente químico respecto a las materias primas.<sup>55</sup> En el espectro de la **Figura 39**, se observa la presencia de las señales correspondientes a **B2** en 8.4 – 7.10 ppm, y las señales para la diamina **DP1** en 9.03 y 8.58 ppm. La integración de las señales correspondientes a los fragmentos seleccionados permite establecer que se encuentran en una relación estequiométrica 2:1 para **B2:DP1**.



**Figura 39.** Espectro parcial de RMN- $^1\text{H}$  de **A2(B)** en DMSO- $\text{d}_6$ , 500 MHz.

Por medio del análisis de IR se identificaron las vibraciones de los enlaces más sobresalientes de **A2(B)** y se contrastaron sus bandas respecto a la de los materiales de partida (**B2** y **DP1**). Para el enlace B–C se atribuyó la banda intensa en  $1248\text{ cm}^{-1}$  mientras que las bandas asignadas a los enlaces B–O y N=C es de  $1388\text{ cm}^{-1}$  y  $1628\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (**Figura 40**). Respecto al sólido **A2(B)**, las bandas de vibración guardan una gran similitud con las de **A2**. La banda asignada al enlace dativo N→B se encuentra en  $1160\text{ cm}^{-1}$  para ambos compuestos. De igual manera a **A2**, se pueden observar bandas asignadas en el intervalo de  $945\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  que son características de sistemas aromáticos.<sup>62</sup> La banda intensa alrededor de  $1460\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la vibración del enlace C=C. Los sólidos **A0-A5** mostraron bandas de IR características condensadas en la **Tabla 9** donde se aprecia la similitud entre sus valores.

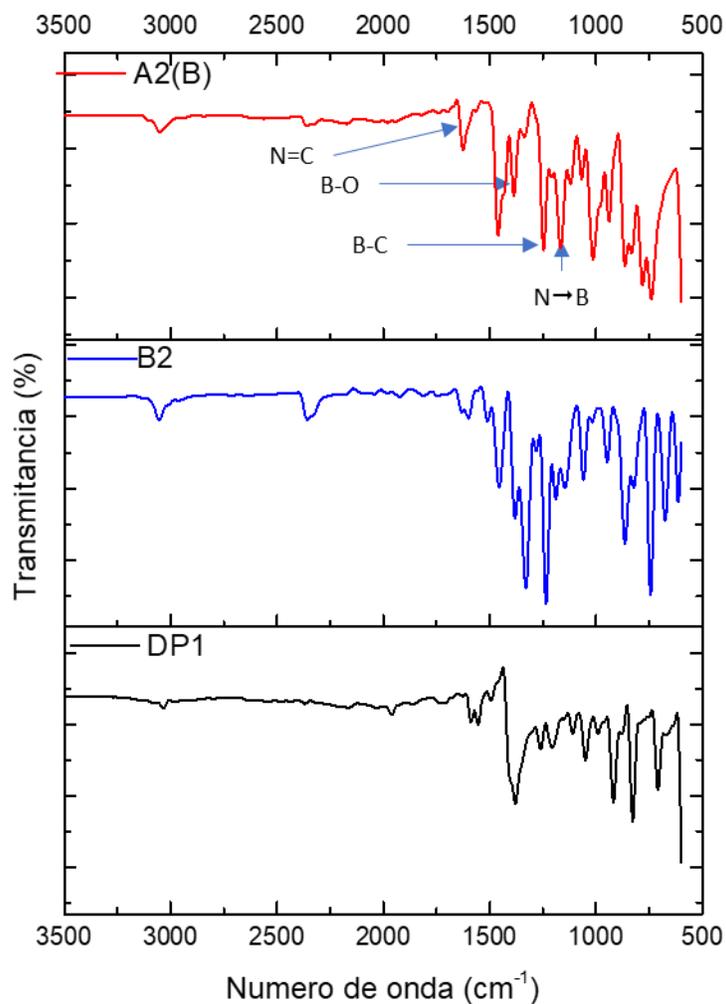
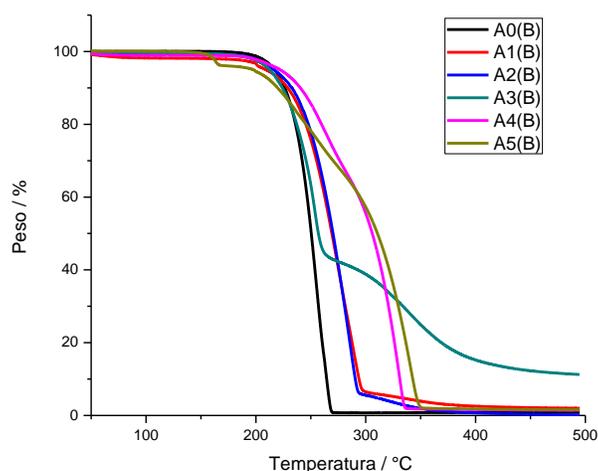


Figura 40. Espectro de Infrarrojo de **A2(B)**.

Tabla 9. Bandas de IR representativas de las compuestos **A0(B)-A5(B)**.

Compuesto	Asignación de bandas en IR ( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ )				
	B-C <sup>57</sup>	B-O <sup>57</sup>	C-O <sup>59</sup>	N=C <sup>59</sup>	N→B <sup>61</sup>
<b>A0(B)</b>	1251	1385	1064	1629	1164
<b>A1(B)</b>	1248	1390	1052	1629	1160
<b>A2(B)</b>	1248	1388	1069	1628	1160
<b>A3(B)</b>	1249	1388	1056	1629	1161
<b>A4(B)</b>	1247	1389	1060	1629	1162
<b>A5(B)</b>	1252	1384	1056	1627	1162

La estabilidad de estos sólidos fue analizada a través de un análisis de TG. Se presentan los termogramas **A1(B)-A5(B)** en la **Figura 41**. En general, los sólidos aislados presentaron temperaturas de descomposición entre los 205 y 211 °C, indicando la ausencia de disolvente en la red cristalina, con la excepción de **A5(B)** que pierde el 5% de peso a 155 °C, correspondiente a 1 equivalente de MeCN. Cabe mencionar que **A3(B)** descompone a 213 °C dejando un remanente del ~15%, que es un comportamiento similar al de **A3**. Los datos de los TG en los sólidos aislados por ambas metodologías se agrupan en la **Tabla 10**. Las pérdidas de masa registradas corresponden a la desolvatación de los sólidos que predomina en la serie **A0-A5**. El número de equivalentes de disolvente se calculó en base a la proporción de moléculas de disolvente ( $\text{CHCl}_3$  o MeCN) que se pierden en los sólidos. Un análisis más detallado del proceso de desolvatación se puede consultar posteriormente en la sección 6.2.4. En base en estas observaciones se sugiere que los compuestos obtenidos por la metodología A tienden a presentarse como sólidos solvatados mientras que con la metodología B se favorece la obtención de sólidos anhídros.



**Figura 41.** Análisis termogravimétrico de los sólidos **A0(B)-A5(B)**.

**Tabla 10.** Datos termogravimétricos de los compuestos **A0-A5** y **A0(B)-A5(B)**.

Compuesto	Metodología A <sup>1</sup>			Metodología B <sup>2</sup>		
	Pérdida de masa exp. (%)	Pérdida de masa calc. (%)	T.de Onset °C	Pérdida de masa % exp.	Pérdida de masa % calc.	T. de Onset°C
<b>A0</b>	-	-	212	-	-	212
<b>A1</b>	18.44 (108 °C)	17.77 (1.5 CHCl <sub>3</sub> )	218	-	-	214
<b>A2</b>	6.97 (121 °C)	6.72 ( 0.5 CHCl <sub>3</sub> )	213	-	-	213
<b>A3</b>	-	-	191	-	-	213
<b>A4</b>	11.53 (60 °C)	11.39 ( 1 CHCl <sub>3</sub> )	212	-	-	214
<b>A5</b>	-	-	213	4.98 (155°C)	4.2 (1 MeCN)	212.

<sup>1</sup> cloroformo , <sup>2</sup>Acetonitrilo por bloques , (-) no se registraron pérdidas.

Con el fin de corroborar las propiedades ópticas de los compuestos **A0(B)-A5(B)**, se realizó un análisis de UV-vis para los sólidos. Se observa en los espectros que estos sólidos absorben en un intervalo amplio de la región visible, lo que concuerda con la coloración roja observada para esta serie de compuestos. (**Figura 42**). Se observa en la **Figura 43** que los sólidos obtenidos no muestran una banda de emisión a diferencia de los ésteres borónicos (ver sección 6.1) , debido a que la transferencia de carga desfavorece el fenómeno de fluorescencia. Este fenómeno ha sido observado por Wang *et al.*<sup>67</sup> en compuestos que muestran una absorción en la región del infrarrojo, lo que favorece el proceso de conversión fototermal.

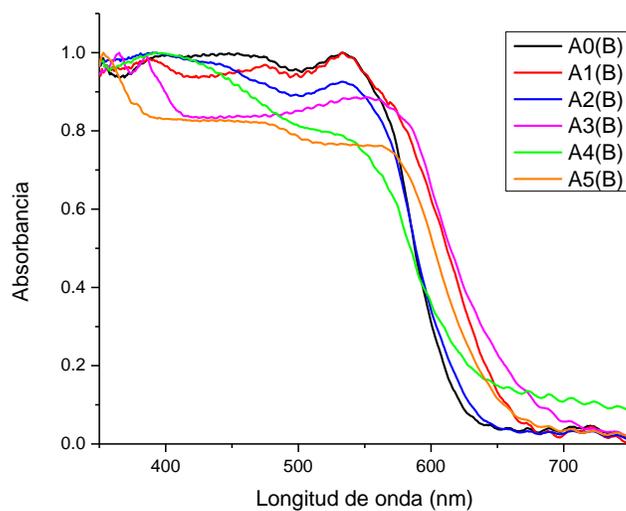


Figura 42. Espectros de UV-vis en estado sólido para **A0(B)-A5(B)**.

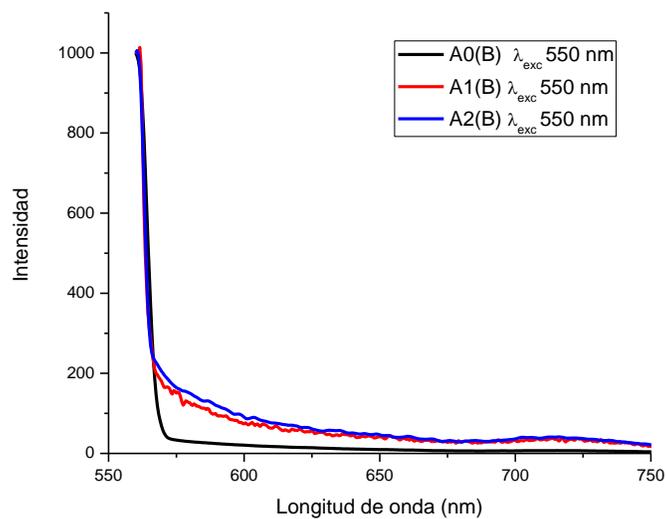
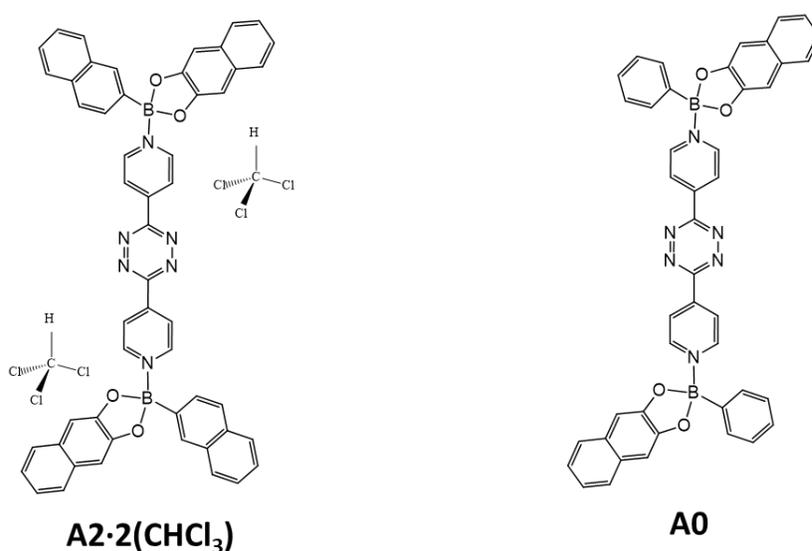


Figura 43. . Espectros de emisión en estado sólido para **A0(B)-A2(B)**.

### 6.2.2 Análisis estructural de aductos N→B en estado sólido

Hasta este momento, hemos obtenido las estructuras de **A0** anhídrido y **A2** solvatado. En esta sección se analizarán la estructura obtenida por DRXM del aducto 2:1 (éster:diamina) **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**. En este análisis se tomará como referencia al aducto **A0**, conformado por el éster fenilborónico **B0** y la diamina **DP1** que fue obtenido y analizado en un trabajo previo del grupo de investigación, <sup>57</sup> para poder comparar el efecto sobre el ensamble cristalino, debido al cambio en el fragmento arilborónico. La comparación de las dos especies químicas se ilustra a continuación en la **Figura 44**.



**Figura 44.** Estructuras químicas de los aductos N→B descritos en esta sección.

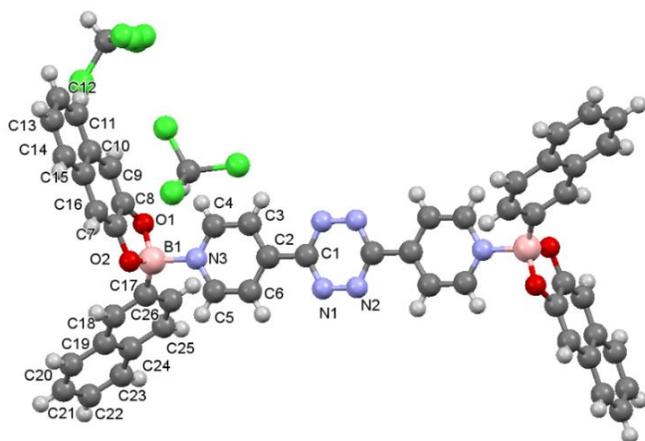
En la **Tabla 11** se muestran los datos cristalográficos de la estructura **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**.

**Tabla 11.** Resumen de los datos cristalográficos de **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**

<b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b>	
Fórmula	C <sub>52</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ·(CHCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
PM (g/mol)	1067.24
Temperatura (K)	137
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Sistema cristalino	Monoclínico
<i>a</i> (Å)	13.2202(5)
<i>b</i> (Å)	13.2554(5)
<i>c</i> (Å)	16.9781(6)
<i>α</i> (°)	90
<i>β</i> (°)	102.138(2)
<i>γ</i> (°)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2908.71
<i>Z</i>	2
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.056
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.491
<i>R</i>	0.0483
wR2	0.1224
GooF	1.041

Los cristales del aducto **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** con una tonalidad rojiza adecuados para su análisis por difracción de rayos X en monocristal (DRXM) se obtuvieron mediante la evaporación lenta de una solución saturada en cloroformo. En la **Figura 45** se presenta la estructura molecular del aducto con simetría molecular 2/m, mismo que cristalizó en el grupo espacial P2<sub>1</sub>/n. En el aducto N → B presente en la celda unitaria se observan ambos átomos de boro tetraordinados

como resultado de la formación de enlaces dativos  $N \rightarrow B$  entre una molécula de **DP1** y dos moléculas de **B2**, cuya distancia es de 1.654(4) Å. El aducto posee un carácter tetrahédrico (THC, por sus siglas en inglés) del 75.2 %.



Distancia (Å)	<b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b>	<b>A0</b>
B(1)–N(3)	1.654(4)	1.679(2)
B(1)–O(1)	1.481(5)	1.471(2)
B(1)–O(2)	1.481(4)	1.470(2)
Ángulo(°)	<b>A2·2(CHCl<sub>3</sub>)</b>	<b>A0</b>
O(1)–B(1)–O(2)	105.4(3)	106.6(1)
O(1)–B(1)–N(3)	106.5(3)	104.7(1)
O(1)–B(1)–C(7)	112.4(3)	114.9(1)
O(2)–B(1)–C(7)	116.3(3)	116.6(1)
O(2)–B(1)–N(3)	105.0(3)	106.9(1)
C(7)–B(1)–N(3)	110.5(3)	106.3(1)

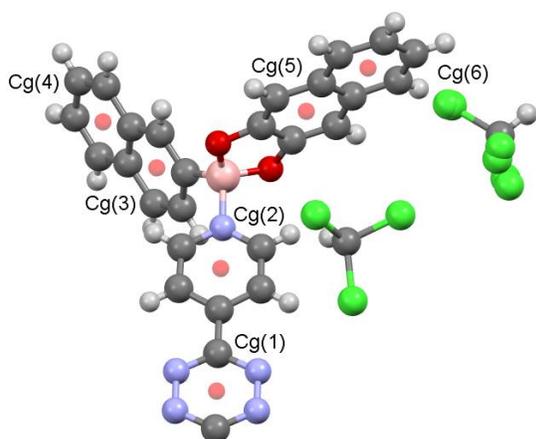
**Figura 45.** Estructura molecular obtenida por difracción de rayos X de monocristal del aducto **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**, longitudes de enlace, así como ángulos entorno al átomo de boro.

Entre las diferencias más resaltables, se puede apreciar que la distancia  $N \rightarrow B$  es menor que en el aducto **A0** al igual que su carácter tetrahédrico, siendo 71% para **A0** y 75.2 % para **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**.<sup>57</sup> Ambas estructuras cuentan con una conformación syn. No existen diferencias tan marcadas entre los seis ángulos formados alrededor del boro tetracoordinado a excepción del ángulo C(7)–B(1)–N(3), el cual es ligeramente mayor para la estructura de **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**.

En la **Tabla 12** se resumen los parámetros geométricos de las interacciones presentes en la estructura cristalina del aducto **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**. En la **Figura 46** se definen los centroides presentes en la estructura del aducto.

**Tabla 12.** Parámetros geométricos para las interacciones supramoleculares en la red cristalina de **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**.

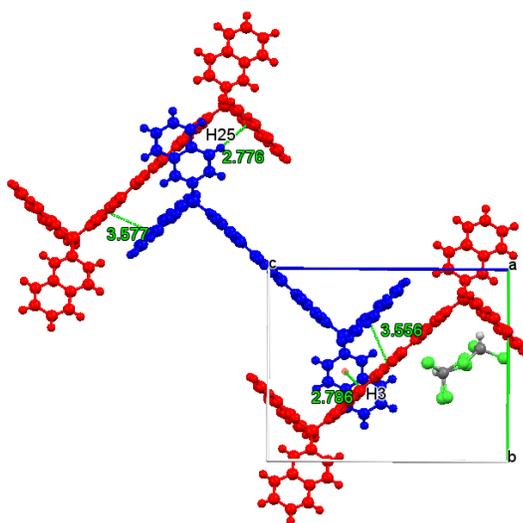
Interacciones	D–H (Å)	D…A (Å)	H…A (Å)	< DHA (°)	Operador de simetría
C(13)–H(13)…Cl(2)	0.95	3.784	2.905	155.31	1/2+x,1/2-y,1/2+z
C(22)–H(22)…Cl(1)	0.95	3.727	2.936	141.45	2.5-x,1/2+y,2.5-z
C(27)–H(27)…O(2)	1.02	3.154	2.183	163.5	3/2-x,-1/2+y,3/2-z
C(25)–H(25)…Cg(5)	0.95	3.630	2.776	149.78	3/2-x,1/2+y,3/2-z
C(28)–H(28)…Cg(3)	1.01	3.521	2.544	156.58	-1+x,y,z
C(3)–H(3)…Cg(3)	0.95	3.423	2.786	125.28	3/2-x,-1/2+y,3/2-z
	D–X (Å)	D…A (Å)	X…A (Å)	< DXA (°)	
C(51)–Cl(2)…O(1)	1.76	4.638	2.880	176.50	x,y,z
C(51)–Cl(3)…Cl(5A)	1.75	5.023	3.324	159.86	x,y,z
	Cg…Cg (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	
Cg(1)…Cg(5)	3.556(15)	4.52(13)	21.21	24.92	3/2-x,-1/2+y,3/2-z
Cg(2)…Cg(6)	3.577(18)	5.24(15)	24.29	19.63	1/2+x,1/2-y,1/2+z



<b>Cg(1)</b>	N(2), C(1), N(1), C(1a), N(1), N(2)
<b>Cg(2)</b>	C(3), C(4), C(5), N(3), C(6), C(2)
<b>Cg(3)</b>	C(24), C(18), C(25), C(26), C(19), C(17)
<b>Cg(4)</b>	C(24), C(22), C(23), C(20), C(21), C(19)
<b>Cg(5)</b>	C(10), C(7), C(8), C(9), C(16), C(15)
<b>Cg(6)</b>	C(13), C(14), C(10), C(12), C(11), C(15)

**Figura 46.** Centroides conformados por los átomos presentes en la estructura cristalina de **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**. Se omite parte de la molécula por claridad.

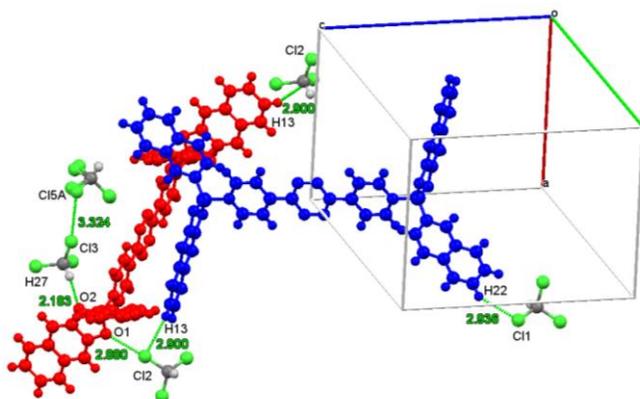
El aducto **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** presenta un ángulo de torsión de 0.13° formado por el plano del anillo de la 1,2,4,5 tetrazina respecto al plano de los anillos piridilo del grupo espaciador. Esto es un cambio notable respecto al aducto **A0**, el cual posee un ángulo de torsión de 13.62° y, por lo tanto, el grupo espaciador de **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** resulta ser más plano. El crecimiento de la red cristalina sobre el eje *c*, ilustrado en la **Figura 47**, es a través de interacciones  $\pi\cdots\pi$  entre la pared aromática del fragmento naftilo, Cg(6), de un aducto (azul) y un fragmento de piridilo (rojo) con una distancia centroide $\cdots$ centroide de 3.577 Å. Se observan contactos  $\pi\cdots\pi$  entre el anillo de tetrazina Cg(1) del aducto rojo con el grupo naftilo Cg(5) de un aducto azul, con una distancia de 3.556 Å. Se puede observar una interacción tipo CH $\cdots\pi$  entre el hidrógeno H25 del fragmento arílico de un aducto (azul) y el centroide Cg(5) de otra molécula (rojo) con una distancia CH $\cdots$ centroide de 2.776 Å. Una segunda interacción CH $\cdots\pi$  se encuentra perpendicular al plano *cb* formado por el hidrógeno H3 del aducto rojo en conjunto con el centroide Cg(3) del grupo arilo, con una distancia de 2.786 Å.



**Figura 47.** Interacciones  $\pi\cdots\pi$  y CH $\cdots\pi$  presentes en la estructura cristalina de **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**.

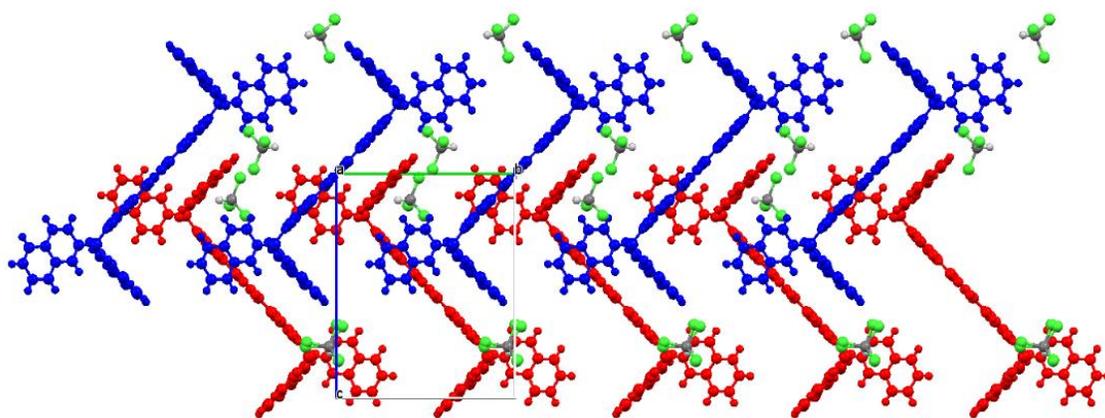
Debido a la presencia de moléculas de cloroformo, es posible encontrar interacciones por enlace de halógeno en la red cristalina. En la **Figura 48** se observa una interacción entre el oxígeno O1 y el cloro Cl2 a lo largo del eje *b* con una distancia de 2.880 Å. Así mismo, se distingue la presencia de un contacto Cl $\cdots$ Cl con una longitud de 3.324 Å, que es menor a la

suma de sus radios de van der Waals de 3.5 Å.<sup>68</sup> Adicionalmente, se logran detectar interacciones por enlace de hidrógeno, como el conformado por el hidrógeno H13 y el cloro Cl2, el cual cuenta con una distancia de 2.900 Å, y finalmente se observa la interacción H...Cl con los átomos H22 y Cl1 con una longitud de 2.936 Å.



**Figura 48.** Interacciones por enlace de hidrógeno y de por enlace de halógeno presentes en **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**.

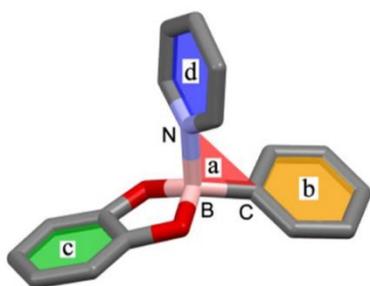
En la **Figura 49** se observa el crecimiento de la red cristalina perpendicular al eje *b* y se puede hacer énfasis en la disposición de las moléculas de cloroformo, las cuales se encuentran cerca de los aductos perpendicular al eje *a*, y son estabilizadas por interacciones de hidrógeno y halógeno como se mostró en la **Figura 48**.



**Figura 49.** Vista de la red cristalina de **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** desde el plano *bc*.

### 6.2.3 Análisis comparativo de las estructuras de los aductos $N \rightarrow B$ **A0** y **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** en el estado sólido

Para analizar las diferencias entre los aductos **A0** y **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** de manera más profunda, se comparan algunos parámetros geométricos característicos de los aductos  $N \rightarrow B$  ilustrados esquemáticamente en la **Figura 50**, propuestos por el grupo de Severin.<sup>69</sup> Los autores describen los ángulos formados entre los planos del ligante piridilo (plano azul, d); del anillo arilboronato (plano naranja, b) y del diol aromático (plano verde, c) con respecto a un plano de referencia formado por los átomos N–B–C (plano rojo, a).



$\alpha_{py}$  : < entre planos d–a

$\alpha_{ari}$  : < entre planos b–a

$\alpha_{naftilo}$  : < entre planos c–a

**Figura 50.** Representación esquemática de los planos definidos para los fragmentos aromáticos alrededor del átomo de boro. a) Plano de referencia definido por los enlaces N–B–C; b) arilboronato; c) grupo naftilo (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>); d) piridilo del espaciador.<sup>69</sup>

Se pueden analizar también parámetros geométricos complementarios que han sido usados por los grupos de Höpfl y Morales-Rojas para examinar la conformación de los aductos.<sup>53</sup>

- I. Los ángulos  $\beta_{pi,naftil}$ ,  $\beta_{pi,ari}$ , y  $\beta_{naftil,ari}$  definidos por Severin se refieren a la intersección de las líneas rectas formadas entre el átomo de boro y los centroides de los respectivos fragmentos aromáticos, mismos que definen el ángulo entre el fragmento naftilo (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) y los grupos arilo, así como la inclinación con relación al eje B···B central del aducto.
- II. Los ángulos de torsión Cg(naftil) ···B···B···Cg(aril) entre los fragmentos aromáticos de las unidades del éster, que evalúan la existencia de una torsión molecular.

El resumen de los datos geométricos de las estructuras moleculares de **A0** y **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** están condensados a continuación.

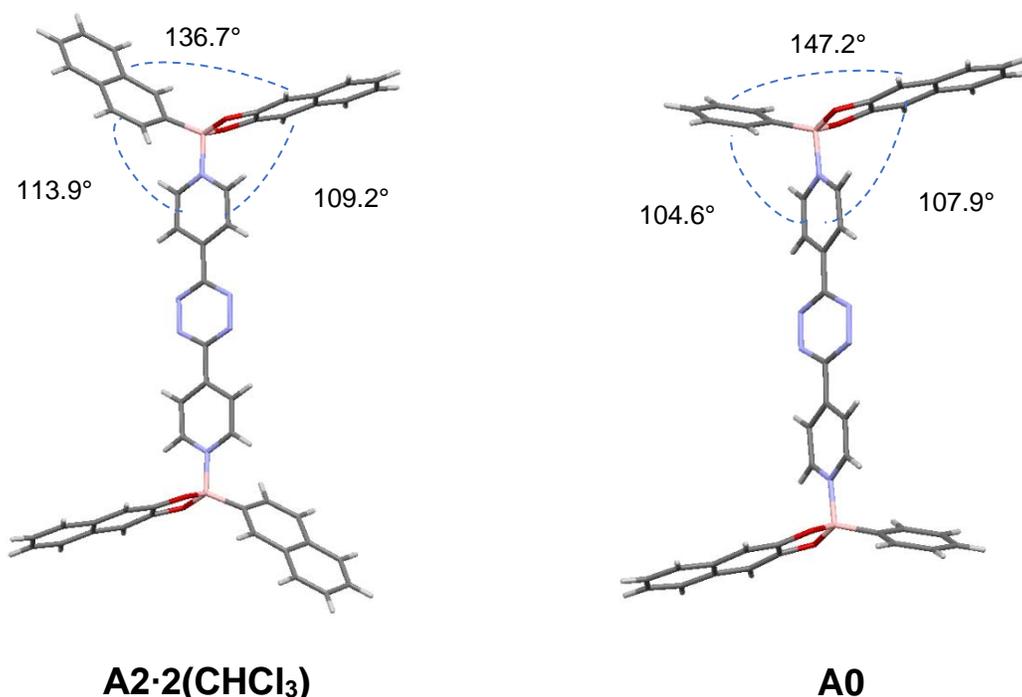
**Tabla 13.** Parámetros geométricos de los aductos N→B tipo doble-pinza molecular.

Ángulo entre planos (°) [a]	A2·2(CHCl <sub>3</sub> )	A0
$\alpha_{\text{aril}}$ (°)	44.05	66.18
$\alpha_{\text{naftil}}$ (°)	85.87	88
$\alpha_{\text{pi}}$ (°)	40.19	55
$\beta_{\text{pi,naftil}}$ (°)	109.21	107.93
$\beta_{\text{pi,ari}}$ (°)	113.96	104.63
$\beta_{\text{naftil,ari}}$ (°)	136.7	147.29
ari–B–B'–ari (°)	180	180
ari–B–B'–naftilo (°)	-2.18	3.93
naftilo–B–B'–naftilo (°)	-180	180

[a] Los planos usados para el cálculo de  $\alpha$  y  $\beta$ , atraviesan los anillos de tetrazina (tz) y piridilo (pi) que conforman al ligante, al anillo aromático boro–sustituido (ari) y a la pared aromática del naftilo (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>).  $\alpha_{\text{pi}}$ ,  $\alpha_{\text{ari}}$  y  $\alpha_{\text{diol}}$  son los ángulos entre los planos de los anillos aromáticos en el aducto y un plano de referencia definido por los átomos de N, B y C, como se ilustra en la **Figura 45**.<sup>69</sup>  $\beta_{\text{pi,naftil}}$ ,  $\beta_{\text{pi,ari}}$ , y  $\beta_{\text{naftil,ari}}$  son los ángulos entre el átomo de boro y los centroides mencionados. ari y naftil representan los centroides del anillo boro–sustituido (ari) y uno de los anillos del fragmento naftilo (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), respectivamente. B y B' son los átomos de boro presentes en la estructura molecular. ari–B–B'–ari, ari–B–B'–naftilo y naftilo–B–B'–naftilo son ángulos de torsión a lo largo del eje B··B. Tetrazina (tz).

A partir de la **Figura 51** se puede apreciar el anillo central de la diamina espaciadora con los fragmentos de éster borónico orientados de manera antiparalela (*i.e.*, confórmero anti). En cuanto a los ángulos  $\alpha$ , las dos estructuras de **A0** y **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** presentan un ángulo  $\alpha_{\text{naftil}}$  con valores de 88° y 85.7° respectivamente, lo cual es una característica observada en sistemas similares.<sup>53</sup> Se puede notar una diferencia del ángulo  $\alpha_{\text{aril}}$ , de 66.18° para **A0** y 44.05° para

**A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** que provoca una conformación ligeramente distorsionada entre el plano de la diamina y el plano de referencia, de igual manera los valores de  $\alpha_{pi}$  difieren significativamente por 15 °. En la **Figura 51** se observa una diferencia considerable entre los ángulos  $\beta_{py,ari}$  y  $\beta_{diol,ari}$ . Se puede observar que mientras el ángulo  $\beta_{py,ari}$  disminuye de 147.2° a 136.7°, el ángulo  $\beta_{diol,ari}$  aumenta de 104.6° a 113.9°.

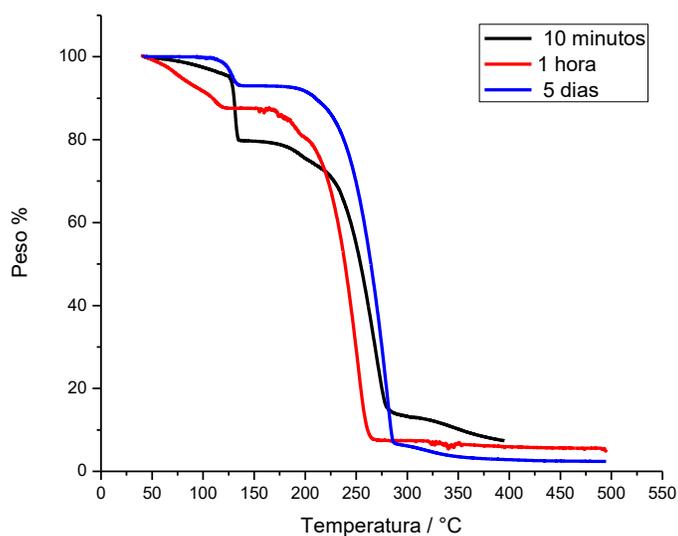


**Figura 51.** Parámetros geométricos  $\beta_{pi,naftil}$ ,  $\beta_{pi,ari}$ , y  $\beta_{naftil,ari}$  definidos por Severin de los aductos **A0** y **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**

Los resultados del análisis comparativo de los parámetros geométricos del aducto **A0** y el reportado en este proyecto, mostraron interacciones no covalentes similares en el arreglo cristalino. El grupo de la tetrazina de la molécula **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** adquiere una conformación plana en relación con los dos fragmentos de piridilo. Ambos aductos N→B presentan interacciones entre el fragmento naftilo (proveniente del diol aromático) y la diamina espaciadora. Sin embargo, la modificación del fragmento arilboronato parece alterar la conformación adoptada por **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** en el empaque cristalino, evidenciado por los cambios en los parámetros geométricos.

### 6.2.4 Desolvatación del aducto $A2 \cdot 2(CHCl_3)$ en el estado sólido

Para corroborar la estabilidad térmica del compuesto y su relación con el proceso de desolvatación de moléculas de solvente en la estructura cristalina, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos que fueron tomados en diferentes tiempos a partir de que se aisló el sólido  $A2 \cdot 2(CHCl_3)$ . En la **Figura 52** se puede apreciar cómo el sólido registró pérdidas de masa a diferentes tiempos (10min., 1hr. y 5 días) antes de los 150 °C, que pueden adjudicarse a la pérdida de moléculas de  $CHCl_3$  de la red cristalina.



**Figura 52.** Análisis de TG del sólido  $A2 \cdot 2(CHCl_3)$  tras diferentes períodos de tiempo desde su obtención.

En la **Tabla 14** se contrastan las pérdidas de masa experimental y calculadas, así como los equivalentes de  $CHCl_3$  del compuesto **A2**. Se observa que los valores calculados son cercanos a los valores reportados experimentalmente. Con esta información se puede establecer que la proporción de moléculas de  $CHCl_3$  presentes en el sólido cambia en función del tiempo en el

que se realice el análisis TG. Adicionalmente, se observa que el proceso de desolvatación ocurre ya minutos después de que el sólido se extrae de la solución.

**Tabla 14.** Pérdidas de masa observadas en experimentos de TG de **A2**

Tiempo de análisis	Pérdida de masa experimental (%)	Pérdida de masa calculado (%) <sup>[a]</sup>	Equivalentes de CHCl <sub>3</sub>
10 minutos	20.26	20.67	1.8
1 hora	12.45	12.6	1
5 días	6.97	6.72	0.5

<sup>[a]</sup> El porcentaje de la pérdida de masa calculada se obtuvo dividiendo la masa molar de CHCl<sub>3</sub> (119.4 g/mol) propuestas entre la suma peso del aducto **A2** (824.5 g/mol) con el peso de las moléculas de CHCl<sub>3</sub> planteadas.

En el análisis cristalográfico del aducto **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**, se observó que las moléculas de CHCl<sub>3</sub> presenta desorden posicional (**Figura 53**), lo que indica que presenta diferentes orientaciones en relación al producto dentro del cristal.<sup>70</sup> Esto puede sugerir que las interacciones no logran sujetar a las moléculas a la red cristalina, por lo que son más susceptibles a ser removidas. La remoción de moléculas de disolvente se ha observado en los trabajos de Sun *et al.*<sup>66</sup> y este fenómeno provoca que los patrones de DRXP muestren una baja cristalinidad que promovida por la formación de defectos cuando el disolvente deja la red cristalina. De manera análoga, la desolvatación que sufre el sólido **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** podría inducir defectos y un patrón de DRXP amorfo. Los patrones de DRXP de los sólidos con diferentes proporciones estequiométricas de disolvente se contrastaron con el patrón de **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** en la **Figura 54**, donde se aprecia la baja cristalinidad de estas fases y la ausencia de picos de difracción en relación al patrón calculado a partir de los datos de DRX de monocristal.

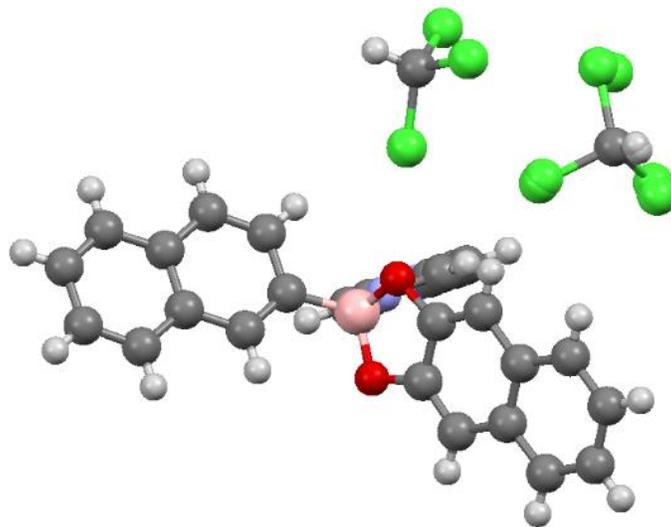


Figura 53. Desorden posicional del  $\text{CHCl}_3$  en el aducto  $\text{A2}\cdot 2(\text{CHCl}_3)$ .

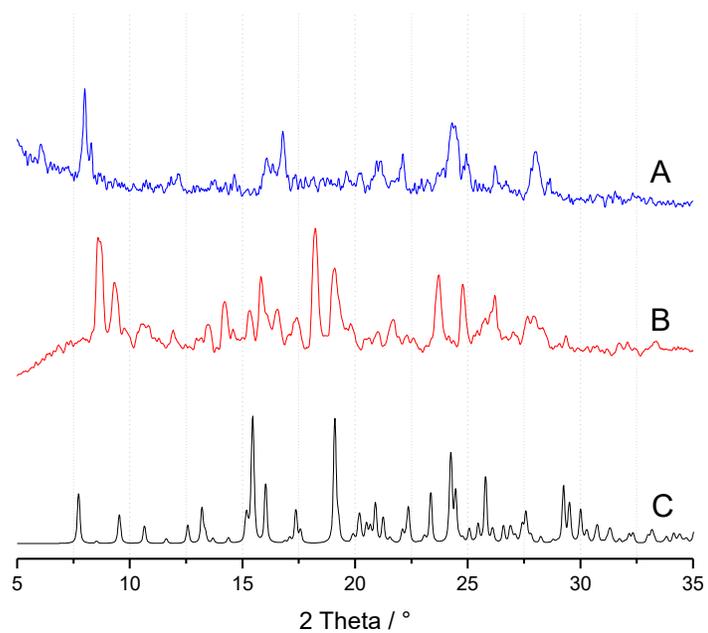
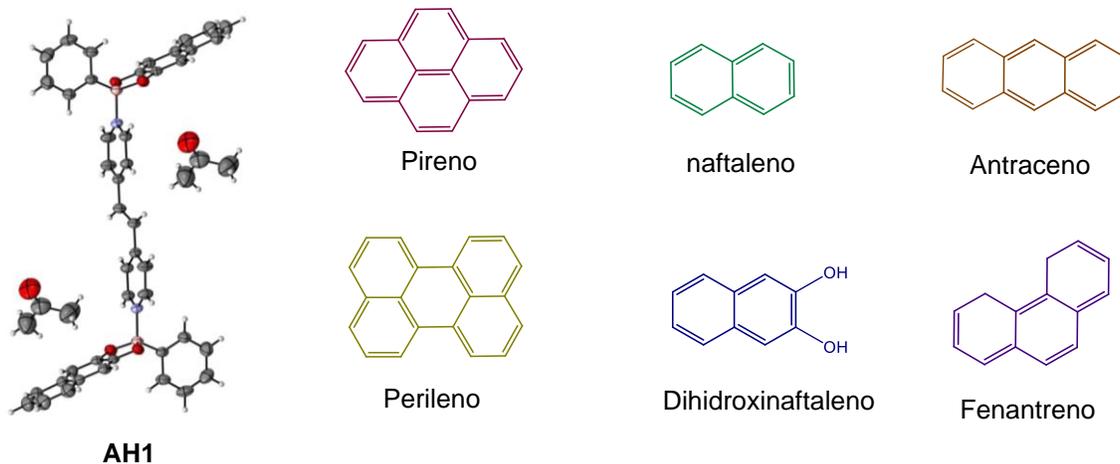


Figura 54. Comparación de los patrones de DRXP de A)  $\text{A2}\cdot 0.5(\text{CHCl}_3)$ ; B)  $\text{A2}\cdot 1.8(\text{CHCl}_3)$  y C)  $\text{A2}\cdot 2(\text{CHCl}_3)$  calculado del monocristal.

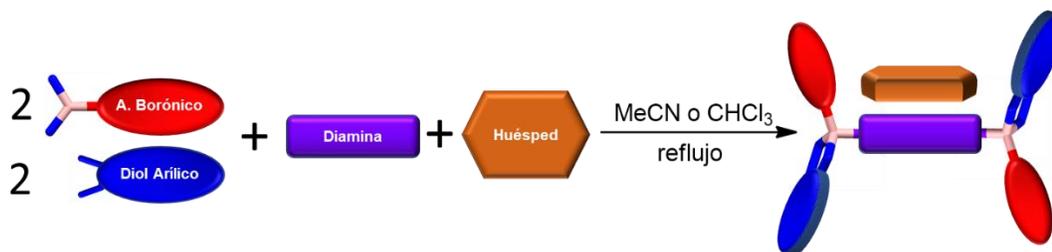
### 6.3 Estudio como potenciales anfitriones para hidrocarburos aromáticos policíclicos en el estado sólido

La formación de complejos anfitrión-huésped se ha explorado en estudios previos del grupo de investigación,<sup>56,57</sup> usando el aducto **AH1** conformado por el éster fenilborónico **B0** y la diamina 1,2-di(4-piridil)etilen **DPE** (**Figura 55**). Herrera-España *et al.* han comprobado la eficacia de este sistema para la inclusión de diversos hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs, por sus siglas en inglés), como los ilustrados en la **Figura 55**, excluyendo al PAH perileno. No obstante, los resultados obtenidos por Del Rosario-Ortíz de León<sup>56</sup> indicaron que la estabilidad del aducto **A0**, del cual se contrastó su estructura con la del aducto **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)**, es tal que no permite la inclusión de hidrocarburos policíclicos aromáticos. En base a lo anterior, resulta de interés realizar una modificación sistemática de los fragmentos arilborónicos para explorar la formación de complejos anfitrión-huésped. Como se mencionó anteriormente, la elección de la diamina se basó en su longitud N...N y su naturaleza electrodeficiente (ver sección 3), por lo que se esperaba formar sistemas con huéspedes con una alta densidad electrónica como pireno o perileno. La elección de pireno se basa en que se trata del PAH con mayor tamaño (largo: 11.66 Å, ancho: 9.280 Å) que se ha podido incorporar como huésped en un anfitrión tipo doble pinza molecular.<sup>7</sup> Por otro lado, la formación de cocristales con el PAH perileno no ha sido demostrada en nuestro grupo de investigación, por lo que resulta de interés explorar la formación de complejos con este huésped aromático.



**Figura 55.** (Izquierda) Estructura molecular del aducto N→B **AH1**. (Derecha) Hidrocarburos aromáticos policíclicos.<sup>7</sup>

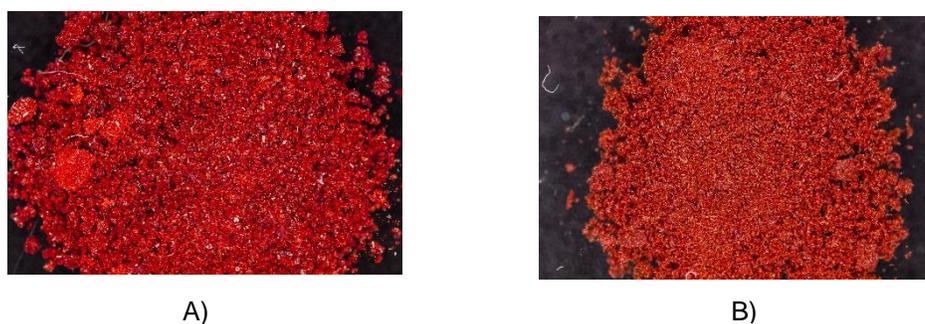
En la búsqueda de obtener complejos anfitrión-huésped con los PAHs mencionados anteriormente, se estableció la metodología de cocrystalización inducida a partir de la mezcla multicomponente en solución, planteada en el **Esquema 17**. La elección de las condiciones empleadas se basó en la evidencia mostrada en secciones previas para formar aducto N→B, y la solubilidad de los PAHs, siendo pireno soluble en MeCN y perileno en CHCl<sub>3</sub>. Para ello, se adicionó el ácido arilborónico correspondiente (1-naftil o 2-naftil), 2,3-dihidroxi-naftaleno, **DP1** y el huésped aromático en una relación estequiométrica 2:2:1:1 dentro de un vial. Después se agregaron 3 mL de disolvente (MeCN o CHCl<sub>3</sub>) y se agitó a reflujo por 30 minutos. Posteriormente el precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó con el disolvente usado para cada caso.



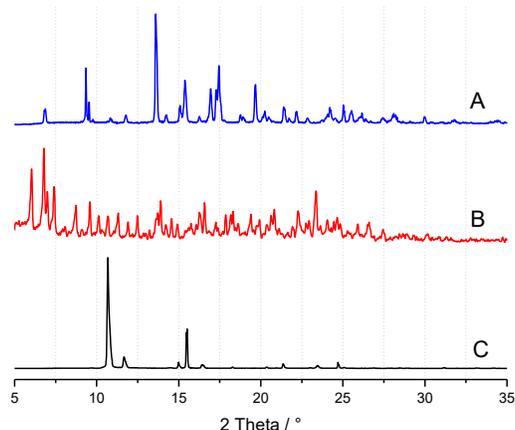
**Esquema 17.** Estrategia sintética empleada en la formación de los potenciales complejos huésped-anfitrión.

### 6.3.1 Ensayos con A1 como potencial anfitrión de PAHs

En primera instancia, se realizó un ensayo empleando al ácido 1-naftilborónico y pireno como huésped aromático. El sólido **A1@PIRENO**, obtenido mediante la metodología establecida (**Esquema 17**), presentó una coloración similar respecto al sólido **A1(B)** (**Figura 56**). Este sólido muestra un patrón de difracción de rayos X de polvos (DRXP) distinto a los materiales de partida, indicando la formación de una nueva fase sólida. Se pueden observar nuevos picos de difracción con ángulos  $2\theta$  en 9.3(51), 13.6(100), 15.3(40), 16.9 (32.3), 17.3 (31.7), 19.7 (36.1) (**Figura 57**).



**Figura 56.** Fotografías ópticas de A) **A1(B)** y B) **A1@PIRENO**.



**Figura 57.** Patrones de DRXP de A) **A1@PIRENO**; B) **A1(B)**; C) **Pireno**.

Para corroborar la composición de esta fase sólida, el producto de reacción **A1@PIRENO** se disolvió en DMSO- $d_6$ , lo que favorece la disociación del cocrystal en sus materiales de partida. La disolución se sometió a un análisis de RMN- $^1H$  donde el espectro confirmó, además de los fragmentos del aducto N $\rightarrow$ B, la presencia de pireno, con las señales características de esta molécula: una señal triple en 8.08 ppm para el protón de la posición 3, una señal doble en 8.31 ppm para el protón 4 y finalmente una señal simple en 8.20 ppm correspondiente al protón en posición 5. La integración de las señales permitió establecer una estequiometría de 2:1:1 para **B1:DP1:PIRENO** (Figura 58). En el espectro de UV-vis de la Figura 59 se distingue que el intervalo de absorción del cocrystal **A1@PIRENO** es similar a la de **A1(B)** (650 nm), lo que les confiere una coloración parecida, como se aprecia en la Figura 56. La composición del cocrystal aislado se corroboró por análisis elemental y espectroscopía de IR (ver sección 5.4). Con la evidencia experimental mostrada y tomando como referencia la definición establecida en secciones previas (ver sección 2.1.1), se puede nombrar a estos sistemas como cocrystal, porque sus componentes son sólidos puros a temperatura y presentan una relación estequiométrica dada.

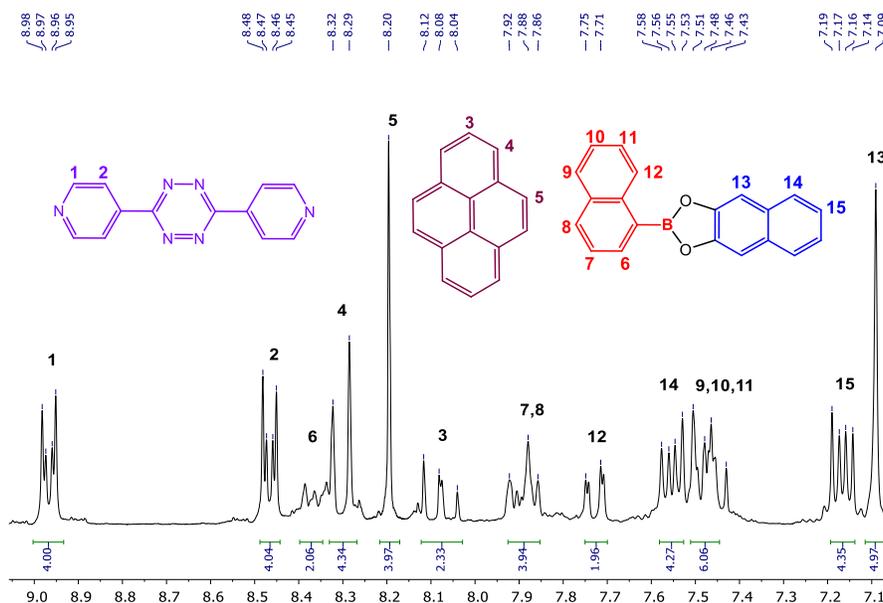
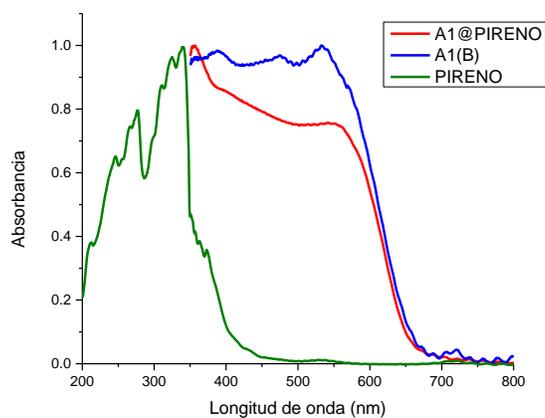


Figura 58. Espectro parcial de RMN- $^1H$  **A1@PIRENO** en DMSO- $d_6$ , 200 MHz.



**Figura 59.** Espectro de Uv-vis del cocrystal **A1@PIRENO** en comparación con sus precursores.

A través de la metodología descrita anteriormente, y haciendo uso de perileno como huésped se aisló un precipitado verde oscuro. El cambio de color de **A1@PERILENO** fue indicativo de la formación de una especie distinta a los precursores utilizados (**Figura 60**).



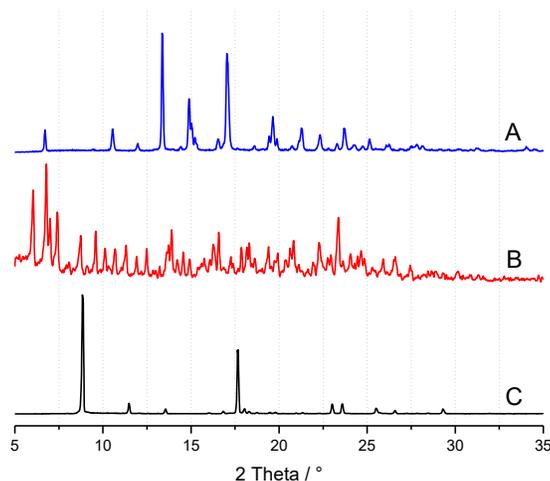
A)



B)

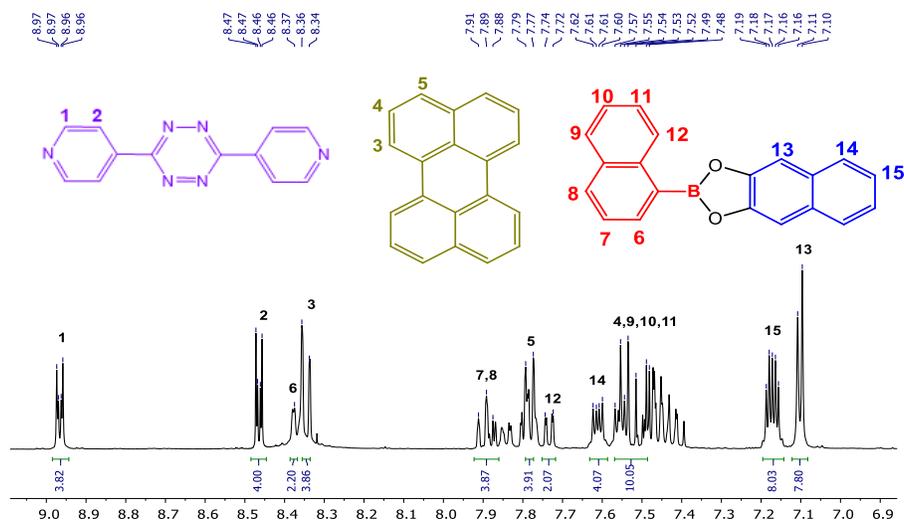
**Figura 60.** Fotografías ópticas de A) **A1(B)** y B) **A1@PERILENO**.

Este sólido se sometió a un análisis de DRXP y el difractograma mostró picos de difracción distintos a los materiales de partida; resultando característicos los picos a  $2\theta$ : 6.7 (18.6), 10.5 (19.5), 13.3 (100), 14.9 (44.8), 17.0 (82.9), 19.6 (29.9), 21.2 (20.3), 23.6 (19.8) (**Figura 61**). De acuerdo con este resultado, se puede establecer que este sólido corresponde a una fase sólida diferente a la de **A1(B)** o perileno.



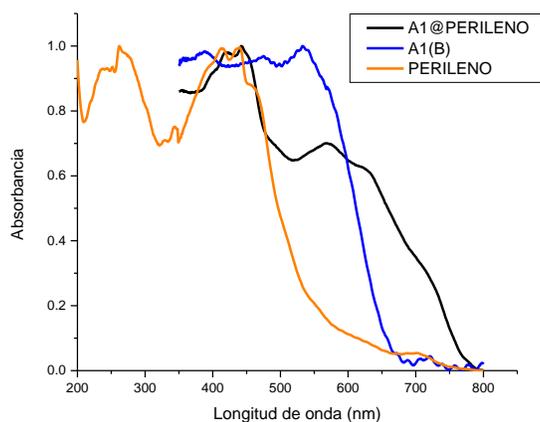
**Figura 61.** Patrones de DRXP de A) **A1@PERILENO**; B) **A1(B)**; C) Perileno.

Para corroborar la composición de esta fase sólida, el producto de reacción **A1@PERILENO** se disolvió en DMSO- $d_6$ , lo que favorece la disociación del cocrystal en sus materiales de partida, provocando el cambio de color de la disolución de negro a rojo. El espectro de RMN- $^1H$  de **A1@PERILENO** mostró las señales características del PAH perileno: una señal doble en 8.35 ppm para el protón de la posición 3, igualmente se detectó una señal triple ubicada en 7.53 ppm perteneciente al protón 4, y por último una señal doble en 7.78 ppm para el protón 5 (**Figura 62**). Esto ayudó a corroborar la presencia de perileno en el sólido. Además, se obtuvo la relación estequiométrica de los componentes, la cual es de 2:1:1 para **B1:DP1:PERILENO**. La composición del cocrystal aislado se corroboró por análisis elemental y espectroscopía de IR (ver sección 5.4).



**Figura 62.** Espectro parcial de RMN-<sup>1</sup>H **A1@PERILENO** en DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz.

En el espectro de UV-vis en estado sólido se puede apreciar que la absorción del cocrystal formado presenta un desplazamiento a mayores longitudes de onda con relación a **A1(B)** (**Figura 63**). Este efecto se ha observado en los trabajos de Usman *et al.*<sup>71</sup> donde se aislaron cocrystal oscuros conformados por derivados de pireno y tetracianobenceno, adjudicando esta coloración a la transferencia de carga, la cual fue evidenciada por la aparición de una banda alrededor de 700 nm. Esto sugiere que la presencia de perileno incrementa el grado de transferencia de carga, a diferencia del huésped pireno, que parece no favorecer esta interacción en presencia del aducto N→B.

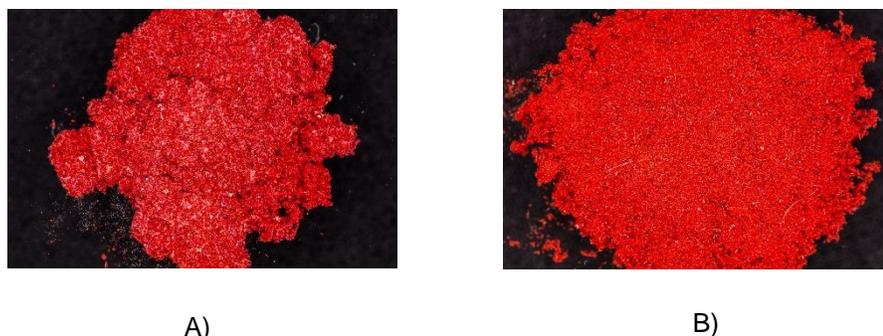


**Figura 63.** Espectro de Uv-vis del cocrystal **A1@PERILENO** en comparación con sus precursores.

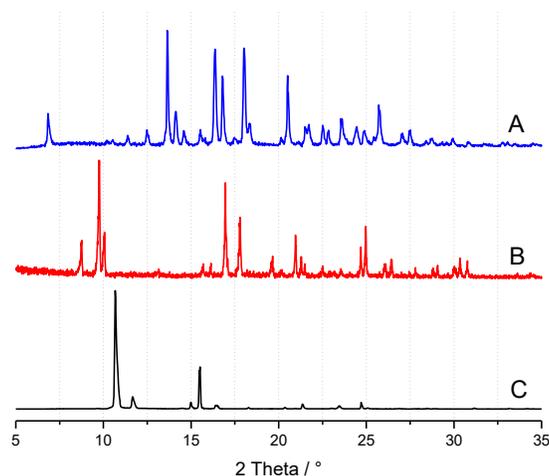
En base a la caracterización realizada por DRXP, RMN-<sup>1</sup>H y la espectroscopía de UV-vis en sólidos, se puede pensar que el cambio del fragmento fenilo por el fragmento 1-naftilo promueve la formación de cocristales con los PAHs pireno y perileno. Cabe resaltar, que esta es la primera vez en nuestro grupo de investigación que se muestra evidencia experimental de la formación de un cocrystal con el PAH perileno, lo que podría sugerir que la modificación del fragmento fenilo por naftilo favorece positivamente la interacción con PAHs de mayor tamaño, como lo es perileno.

### 6.3.2 Ensayos con **A2** como potencial anfitrión de PAHs

Los resultados obtenidos con **A1(B)** motivaron la búsqueda de un nuevo complejo anfitrión-huésped empleando al aducto **A2(B)**, derivado del ácido 2-naftilborónico del cual se analizó su estructura solvatada de rayos X (sección 6.2.2), y al huésped pireno. En base a la metodología descrita, el sólido aislado mostró una coloración similar respecto a **A2(B)** (**Figura 64**). De manera análoga a los sólidos anteriores con **A1(B)**, el patrón de difracción de DRXP presentó picos con ángulos  $2\theta$  distintos a los materiales de partida (**Figura 65**). Se pueden resaltar algunos picos con las siguientes intensidades relativas; 26.8(29.7), 13.6(100), 16.3 (84.0), 16.8 (61.3), 18.0 (85.0), 20.5 (61.7), 25.7 (37.0). Este patrón de difracción demuestra que el producto corresponde a una nueva fase sólida.



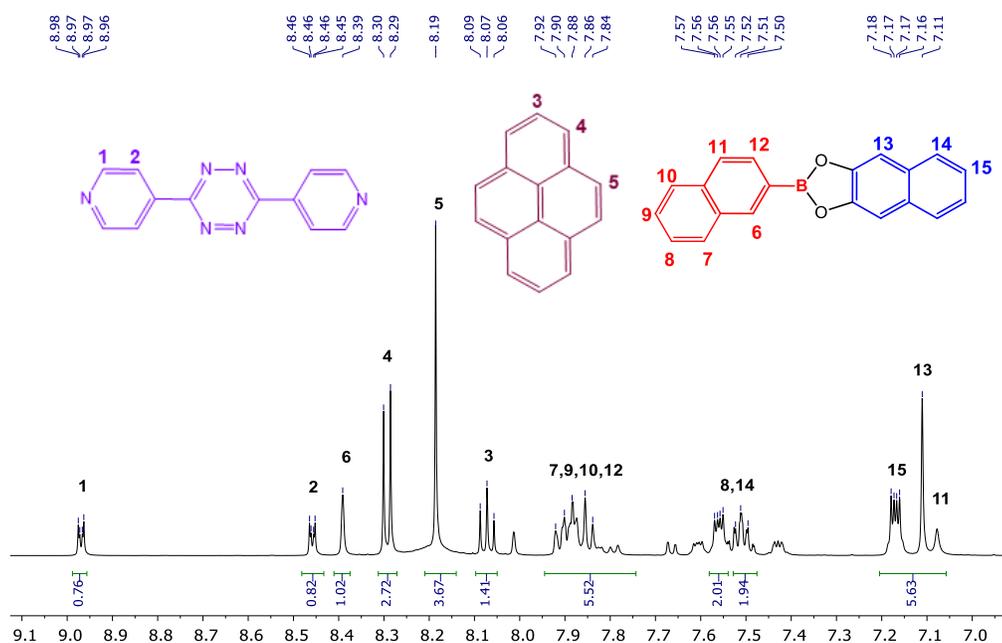
**Figura 64.** Fotografías ópticas de A) **A2(B)** y B) **A2@Pireno**.



**Figura 65.** Patrones de DRXP de A) **A2@PIRENO**; B) **A2(B)**; C) Pireno.

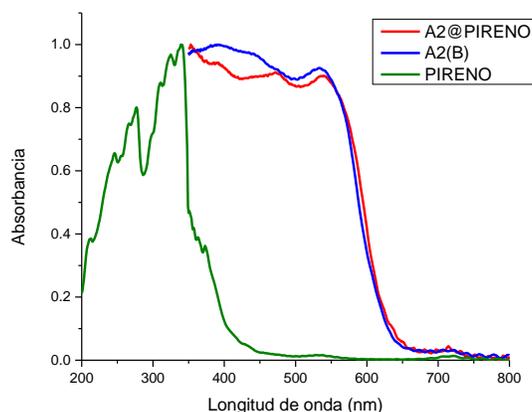
El sólido aislado se sometió a un análisis de RMN-<sup>1</sup>H en solución con DMSO-d<sub>6</sub> para determinar su composición por medio de la disociación de sus componentes. En **la Figura 66** se observan la asignación de las señales del huésped aromático. Por una parte, se observa una señal doble a 8.29 ppm correspondiente al protón 4, una señal simple en 8.19 ppm para el protón 5 y por último se aprecia la señal triple que pertenece al protón 3. Si bien, se logró comprobar la presencia de esta del PAH pireno, la integral relativa de las señales no permite establecer la relación estequiométrica 2:1:1 para **B2:DP1: PIRENO**. Esto puede atribuirse a que una fracción molar de la diamina **DP1** y el éster **B2** no se mantiene en solución, ya que se observó la aparición de un precipitado en el tubo de resonancia que podría corresponder al aducto N→B sin el huésped aromático. Esto concuerda con los valores de las integrales relativas, las cuales

muestran valores mucho menores a los esperados para **DP1** y **B1**. La composición del cocrystal aislado se corroboró por análisis elemental y espectroscopía de IR (ver sección 5.4).



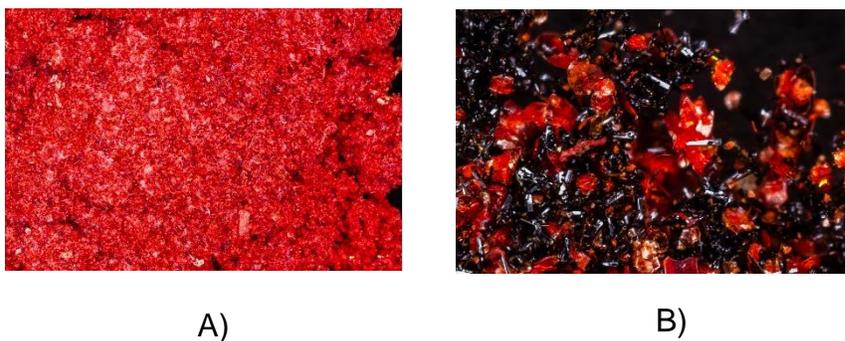
**Figura 66.** Espectro parcial de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  **A2@PERILENO** en  $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz.

En el espectro de UV-vis en estado sólido se observan alrededor de 600 nm bandas de absorción similares entre el cocrystal **A2@PIRENO** y **A2(B)**, esto concuerda con que los dos sólidos tengan una coloración similar (**Figura 67**). A través del estudio de las bandas de absorción de **A1@PIRENO** y **A2@PIRENO** se sugiere que la presencia de pireno en el cocrystal genera una transferencia de carga similar a la aportada por el aducto  $\text{N}\rightarrow\text{B}$  por sí solo.

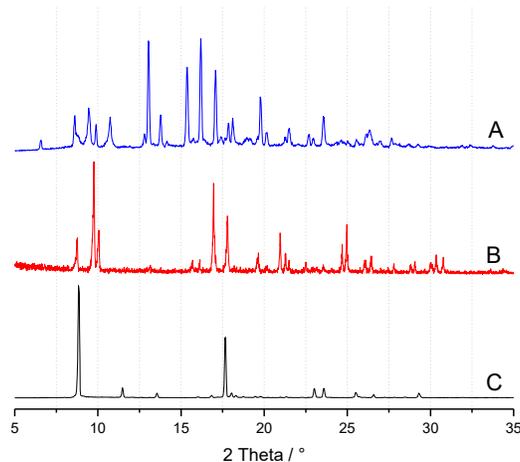


**Figura 67.** Espectro de Uv-vis del cocrystal **A2@PIRENO** en comparación con sus precursores.

Los resultados obtenidos con los sólidos **A1@PERILENO** y **A2@PIRENO** motivaron la búsqueda para obtener un cocrystal usando el ácido 2-naftilborónico, un 2,3-dihidroxinaftaleno, la diamina **DP1** y el PAH perileno. El producto **A2@PERILENO** experimentó un cambio parcial de color respecto al sólido **A2(B)**; en las fotografías ópticas de la **Figura 68** se observan cristales oscuros y cristales con una coloración rojiza. En base a esta observación, es posible pensar en una conversión parcial de las materias primas al cocrystal. De forma análoga a los cocrystal anteriores, el patrón de DRXP de **A2@PERILENO** proyectó nuevos picos de difracción que se encuentran ausentes en los precursores: 13.0 (98.1), 13.8 (32.1), 15.3 (74.6), 16.2 (100), 18.1 (29.2), 19.7 (48.0), 23.5 (30.8) (**Figura 69**). No obstante, los picos de difracción en 8.61(31.5), 9.44 (38.3), 9.91(20.4) y 17.07 (71.9) también se encuentran presentes en el patrón de **A2(B)**, lo que confirma la conversión parcial del cocrystal.

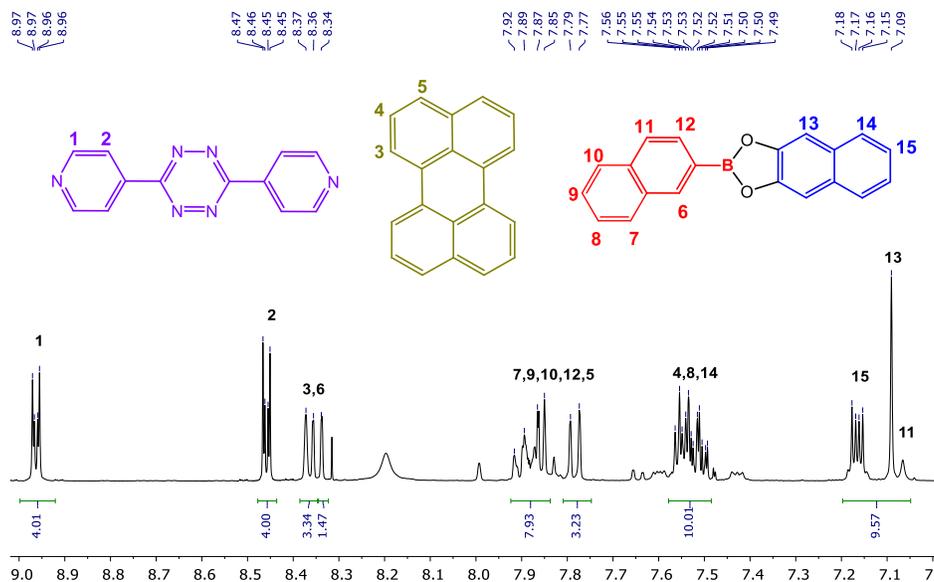


**Figura 68.** Fotografías ópticas de A) **A2(B)** y B) **A2@PERILENO**.



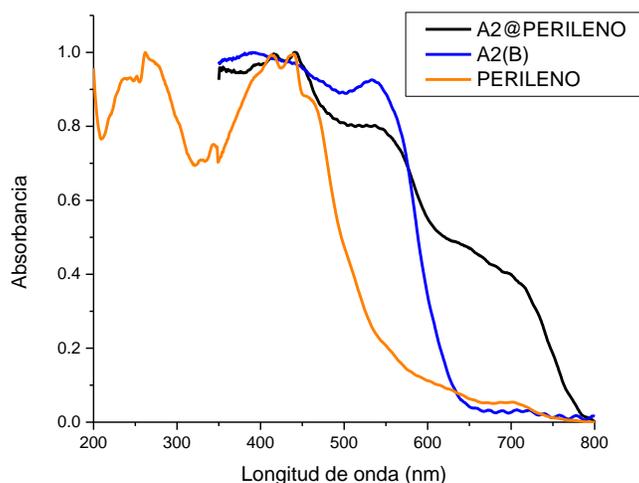
**Figura 69.** Patrones de DRXP de A) **A2@PERILENO**; B) **A2(B)**; C) Perileno.

Para reconocer la naturaleza de este sólido, se realizó un análisis de RMN-<sup>1</sup>H para corroborar la presencia del huésped aromático. Así, se confirmó la presencia del HAP perileno a través de la señal doble en 8.37 ppm perteneciente al protón 3, la señal triple del protón 4, y de igual manera la señal doble en 7.78 ppm que corresponde al protón de la posición 5 (**Figura 70**). Como en casos anteriores, la integral relativa de las señales aportó la relación estequiométrica 2:1:1 para **B2:DP1:PERILENO**, y se puede confirmar la presencia del huésped perileno en el sólido. En base a la evidencia experimental, se establece que el sólido analizado se trata de una mezcla de dos fases sólidas. La composición del cocrystal aislado se corroboró por análisis elemental y espectroscopía de IR (ver sección 5.4). Para lograr una conversión completa del producto **A2@PERILENO** se podría incrementar el tiempo de reacción o agregar dos equivalentes de perileno para favorecer la formación del potencial complejo.



**Figura 70.** Espectro parcial de RMN- $^1\text{H}$  **A2@PERILENO** en DMSO- $\text{d}_6$ , 500 MHz.

De forma comparable al cocrystal **A1@PERILENO**, el espectro de **A2@PERILENO** presenta un intervalo de absorción que empieza en 800 nm (**Figura 71**). En base a las observaciones anteriores, se puede sugerir que la presencia de perileno en ambos arreglos cristalinos incrementa el grado de transferencia de carga en estos sistemas, mientras que el huésped pireno no tiene un efecto significativo sobre esta interacción.



**Figura 71.** Espectro de Uv-vis del sólido **A2@PERILENO** en comparación con sus precursores.

El grupo de datos experimentales mostrados otorgan evidencia sobre la formación de complejos anfitrión-huésped a través de la estrategia sintética planteada. En la **Tabla 15** se condensan algunos aductos N→B que han sido estudiados como potenciales anfitriones de PAH's. El aducto **AH1** aislado por Herrera-España<sup>7</sup> logra reconocer huéspedes con dimensiones similares o menores a las de perileno, sin embargo, las limitantes estéricas de esta doble pinza molecular no permiten reconocer PAH's de mayores dimensiones como perileno. Por lo que en los estudios de Del Rosario-Ortiz de León<sup>57</sup> se diseñó un aducto N→B que integra una diamina espaciadora con características electrónicas y estéricas ideales para reconocer una mayor diversidad de PAH's. No obstante, el aducto **A0** mostró una estabilidad notable debido a la interacción entre el fragmento del éster arilborónico y la diamina espaciadora **DP1**, lo que no permite la inclusión de PAH's. Finalmente en este presente trabajo de tesis, se planteó la modificación sistemática del fragmento arilo para estudiar los diversos cambios en las propiedades de los aductos N→B. El análisis estructural de **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** muestra que la sustitución del grupo fenilo por el grupo 2-naftilo altera la conformación adoptada entre el fragmento del éster arilborónico y la diamina espaciadora respecto a **A0**, lo que podría reducir la complementariedad de los aductos y favorecer el reconocimiento con los HPA's.

**Tabla 15.** Resumen de algunos cocrisales obtenidos en el grupo de investigación

Aducto	$B \leftarrow Py-CH=CH-Py \rightarrow B$	$B \leftarrow Py-Tz-Py \rightarrow B$	$B \leftarrow Py-Tz-Py \rightarrow B$	
	AH1 <sup>a</sup> (fenilo)	A0 <sup>b</sup> (fenilo)	A1 (1-naftilo)	A2 (2-naftilo)
Pireno	✓	✗	✓	✓
Perileno	✗	✗	✓	✓ <sup>c</sup>

<sup>a</sup> El aducto **AH1** reportado por Herrera-España presenta una diamina espaciadora diferente y un grupo fenilo como se puede observar en la **Figura 55**.<sup>7</sup> <sup>b</sup> El aducto **A0** reportado por Del Rosario-Ortiz de León presenta un grupo fenilo como se observa en la **Figura 44**. <sup>c</sup> No se aisló de forma pura, sino que precipitó de forma concomitante con el aducto **A2(B)**.

En base en la evidencia mostrada en este trabajo, se puede resaltar que el diseño y la elección de los componentes de los aductos  $N \rightarrow B$  es fundamental para lograr arquitecturas deseables. Aun así, es necesario complementar este estudio con las estructuras de monocristal de los sólidos obtenidos para corroborar la conformación adoptada en el ensamble cristalino.

## 7 Conclusiones

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

- Se sintetizaron los ésteres arilborónicos **B0-B5** a partir de la reacción de condensación entre el 2,3-dihidroxi-naftaleno y el ácido arilborónico correspondiente, que fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas como RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>11</sup>B, IR y UV-vis, así como por AE y DRXP.
- El análisis de la estructura cristalina del éster borónico **B5** confirmó la presencia del átomo de boro tricoordinado y su empaquetamiento cristalino emplea interacciones del tipo  $\pi \cdots \pi$ , y enlaces de hidrógeno.
- A partir de los ésteres arilborónicos (**B0-B5**), en combinación con la diamina **DP1**, es posible la formación de aductos N→B mediante metodologías que emplean cloroformo y acetonitrilo como disolventes, respectivamente. Éstos compuestos fueron caracterizados por medio de RMN-<sup>1</sup>H, AE, DRXP, IR y UV-vis.
- El uso de cloroformo como disolvente favorece la formación de sólidos cristalinos que incorporan al disolvente en la red (solvatos); estos presentan baja estabilidad debido a la remoción espontánea del solvente a temperatura ambiente. En contraste, el uso de acetonitrilo favorece la obtención de sólidos anhidros.
- La formación de nuevos aductos se confirmó a través de las siguientes observaciones: todos los sólidos obtenidos mostraron picos de difracción diferentes a las materias primas. Los compuestos presentaron la relación estequiométrica 2:1 éster:diamina lo que es confirmado por RMN-<sup>1</sup>H en solución. Además, todos los sólidos presentaron una banda de transferencia de carga en el UV-vis, presumiblemente debido a la interacción entre la diamina espaciadora y el fragmento arilo del éster borónico.
- El análisis por difracción de rayos X confirmó que el sólido **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** contiene al aducto en una conformación tipo doble pinza, integrado por la diamina como grupo

espaciador y dos fragmentos del éster borónico a través del enlace dativos N→B. El átomo de boro presentó un THC de 75.2 %.

- El análisis de la estructura cristalina del compuesto **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** confirmó la presencia del contacto entre el fragmento naftilo como grupo donador y la diamina espaciadora como grupo aceptor, dando lugar al fenómeno de transferencia de carga.
- El análisis comparativo de los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  de las estructuras en estado sólido de los aductos N→B **A0** y **A2·2(CHCl<sub>3</sub>)** mostró diferencias en el arreglo cristalino, adjudicando este fenómeno al cambio del fragmento arilborónico que modifica la conformación adoptada entre este fragmento y la diamina espaciadora.
- A partir de una reacción multicomponente (éster borónico, diamina, PAH), se observó la formación de 4 cocristales cuya composición corresponde a un equivalente molar del PAH (pireno o perileno) para **A1@PIRENO**, **A1@PERILENO**, **A2@PIRENO**, mientras que **A2@PERILENO** no se aisló de forma pura, sino que precipitó de forma concomitante con el aducto **A2(B)**.
- Los cocristales **A1@PERILENO** y **A2@PERILENO** mostraron un cambio de color respecto a los sólidos **A1(B)** y **A2(B)**. El análisis de UV-vis en el estado sólido mostró bandas de absorción desplazadas al rojo cuando se empleó el huésped perileno. La presencia del huésped aromático pireno no modificó las propiedades ópticas de los cocristales **A1@PIRENO** y **A2@PIRENO**.

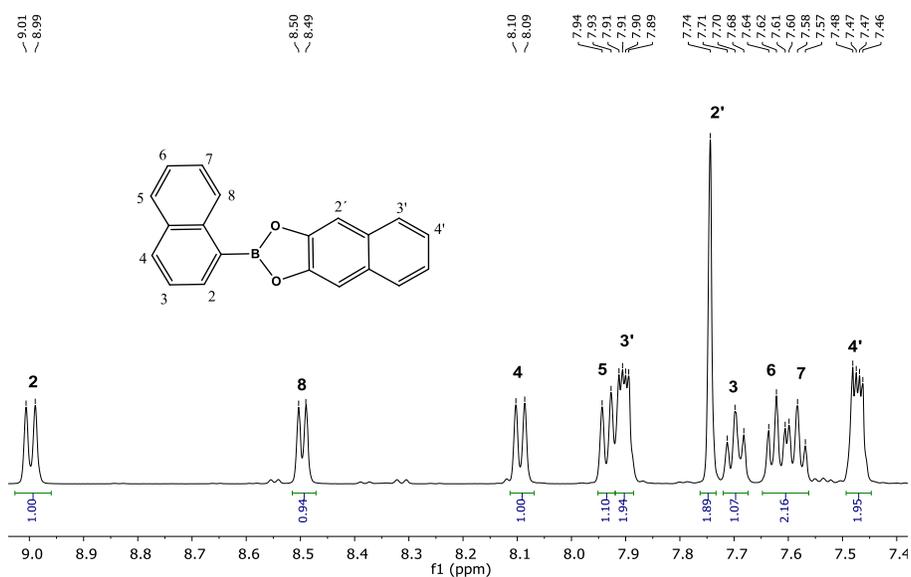
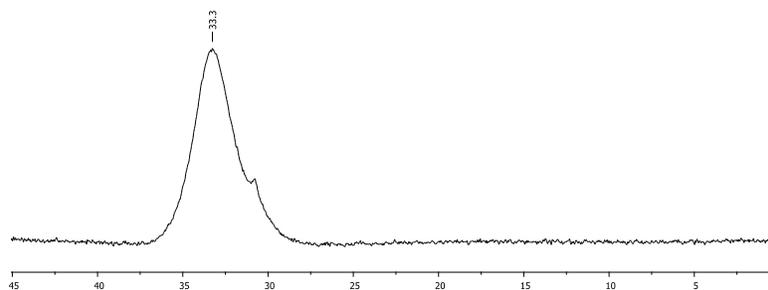
## 8 Perspectivas

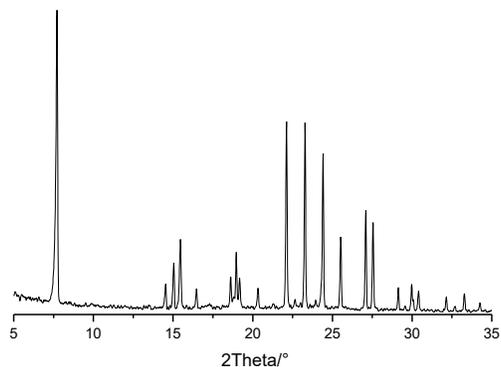
- Si es posible, obtener las estructuras de DRX de monocristal de los aductos N→B, obtener el sólido **A2@PERILENO** con un mayor grado de pureza.
- Si es posible, obtener las estructuras de los potenciales complejos anfitrión-huésped mediante DRXM; lo anterior permitiría establecer el tipo de interacciones entre las moléculas aromáticas y el aducto, y brindaría la oportunidad de explicar porque se favorece la inclusión de los huéspedes aromáticos empleados en este proyecto de tesis.

## 9 Apéndices

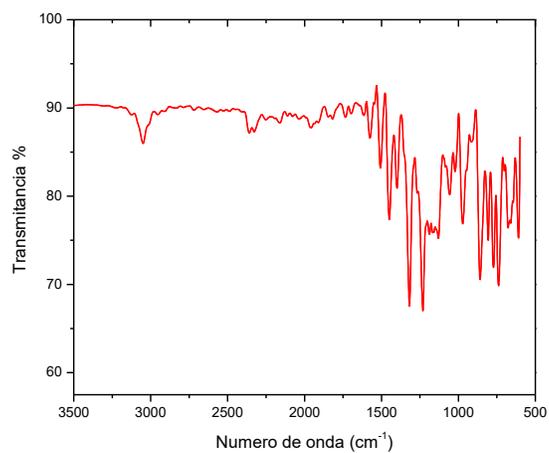
## 9.1 Síntesis y caracterización de ésteres aril borónicos.

## B1.

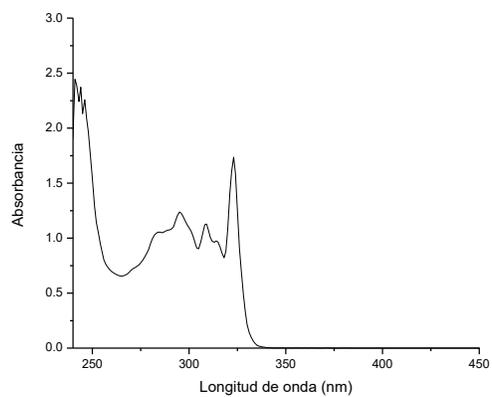
A1. Espectro parcial de RMN-<sup>1</sup>H, 500 MHz, de B1 (éster 1-naftil borónico), en CDCl<sub>3</sub>.A2. Espectro de RMN-<sup>11</sup>B de B1 (éster 1-naftil borónico).



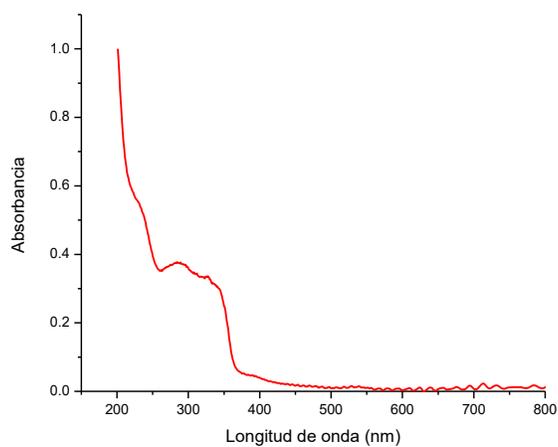
**A3.** Patrón de DRXP de B1(éster 1-naftil borónico).



**A4.** Espectro de infrarrojo para B1.

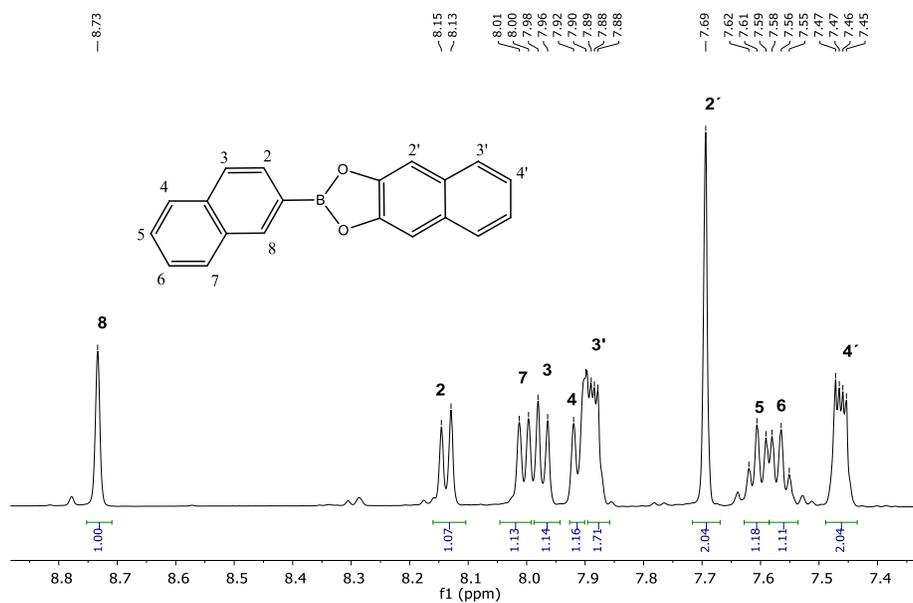


**A5.** Espectro de uv-vis en solución para B1 ( $\lambda$  max: 324 nm).

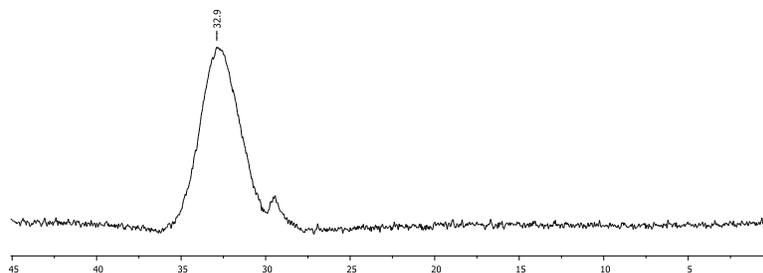


A6. Espectro de uv-vis en el estado sólido para B1 ( $\lambda$  max: 330 nm).

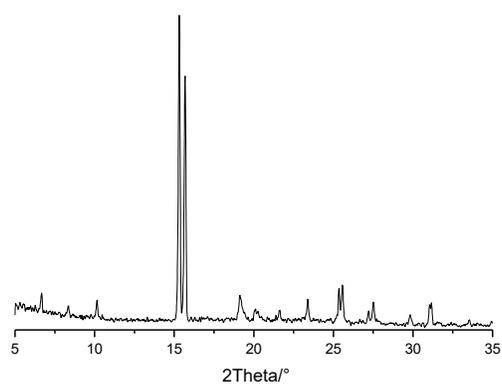
## B2.



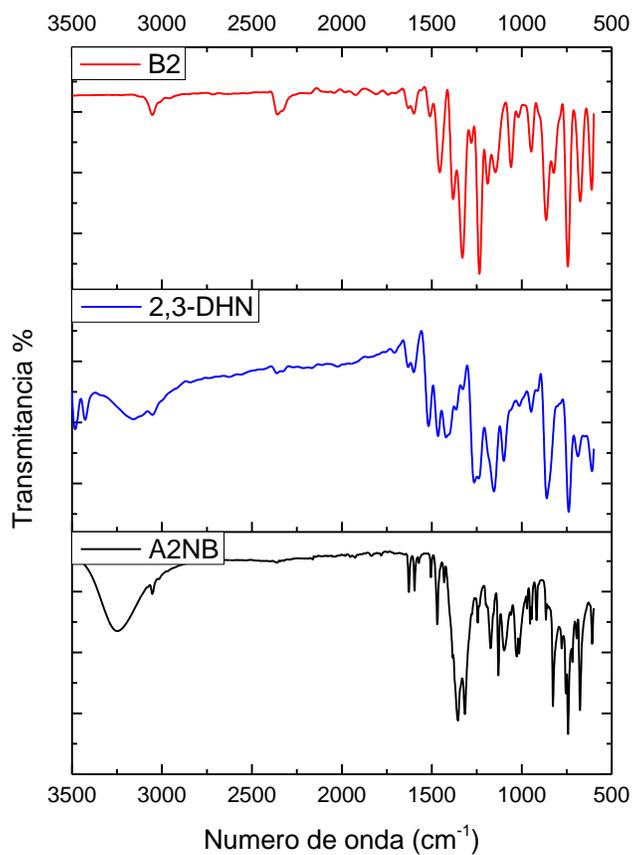
A7. Espectro parcial de RMN- $^1\text{H}$ , 500 MHz, de B2 (éster 2-naftil borónico), en  $\text{CDCl}_3$ .



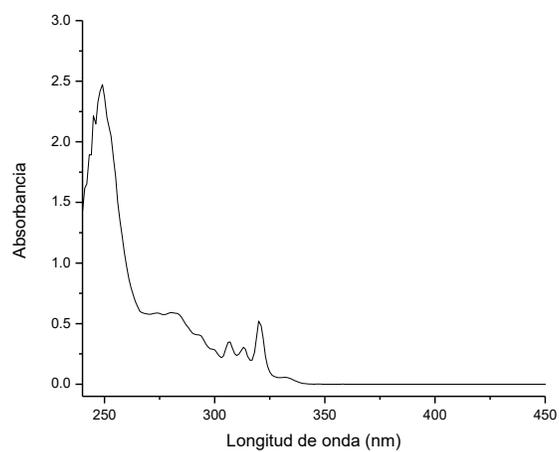
**A8.** Espectro de RMN-<sup>11</sup>B de B2 (éster 2-naftil borónico).



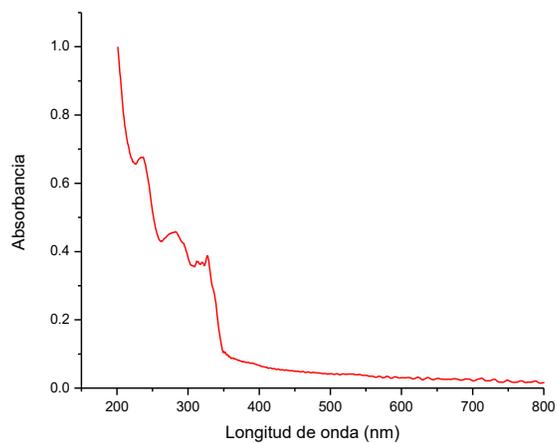
**A9.** Patrón de DRXP **B2** (éster 2-naftil borónico)



**A10.** Espectro de infrarrojo para **B2** .

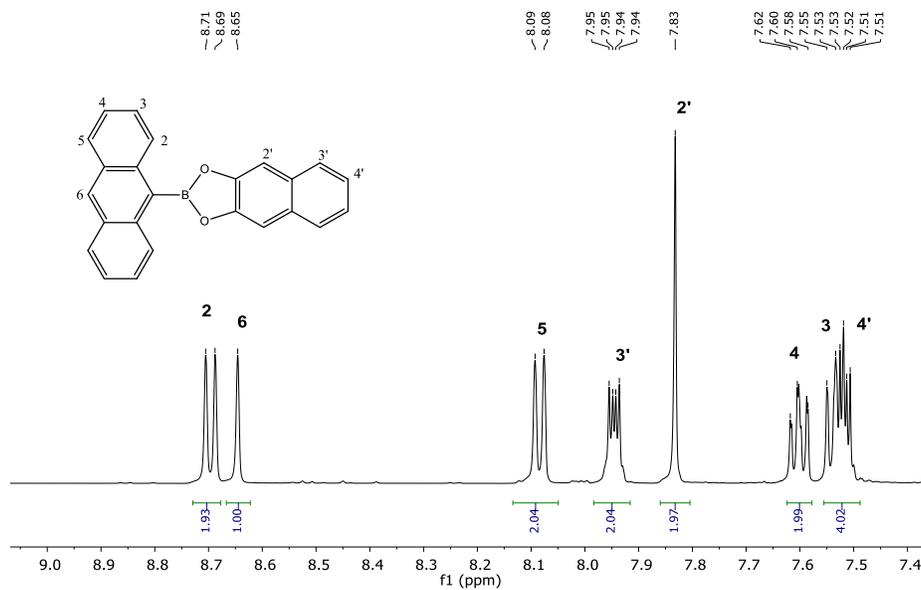


**A11.** Espectro de uv-vis en solución para **B2** ( $\lambda$  max: 320 nm).

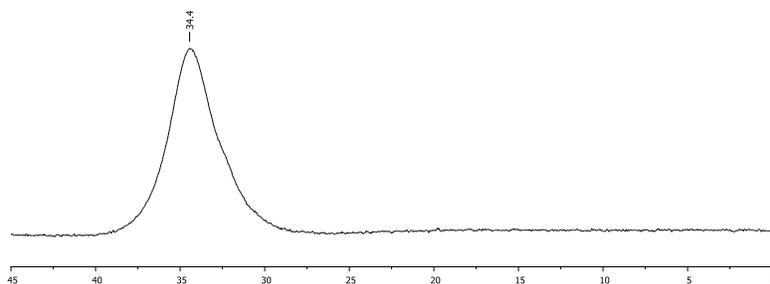


**A12.** Espectro de uv-vis en el estado sólido para **B2** ( $\lambda$  max: 333 nm).

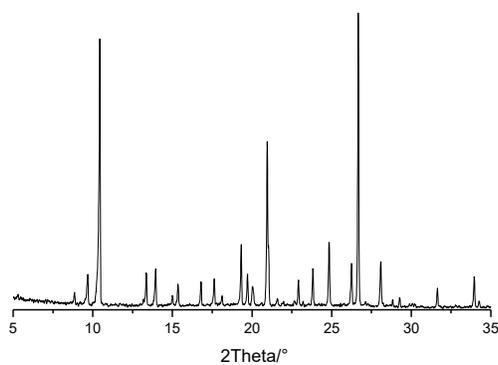
**B3.**



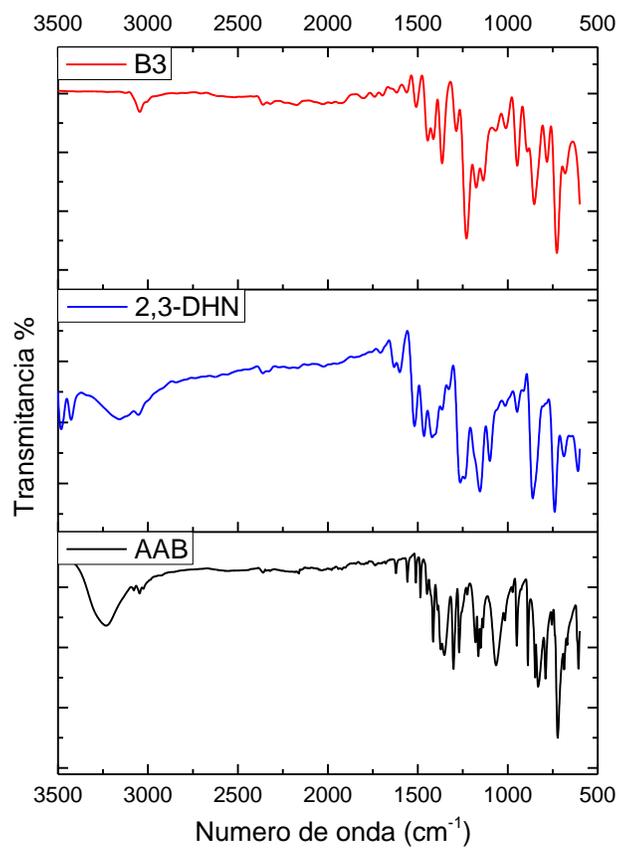
**A13.** Espectro parcial de RMN- $^1\text{H}$ , 500 MHz, de **B3** (éster antraceniilborónico), en  $\text{CDCl}_3$ .



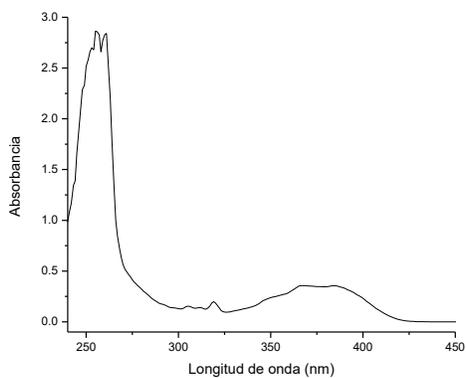
**A14.** Espectro de RMN- $^{11}\text{B}$  de **B3** (éster antraceniilborónico).



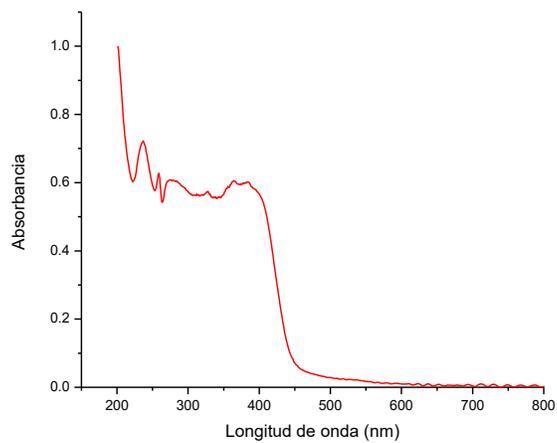
**A15.** Patrón de DRXP de **B3** (éster antraceniilborónico)



A16. Espectro de infrarrojo para B3.

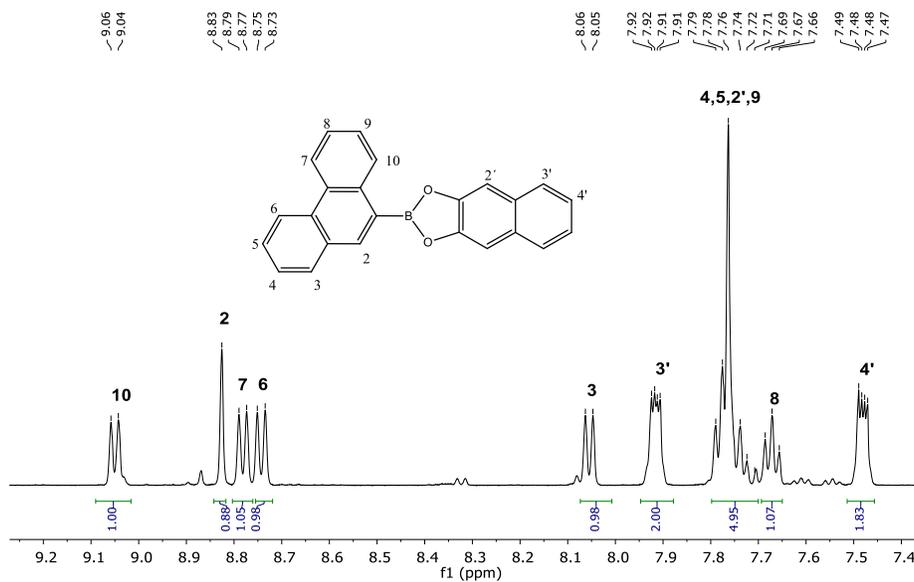


A17. Espectro de uv-vis en solución para B3 ( $\lambda$  max: 385 nm).

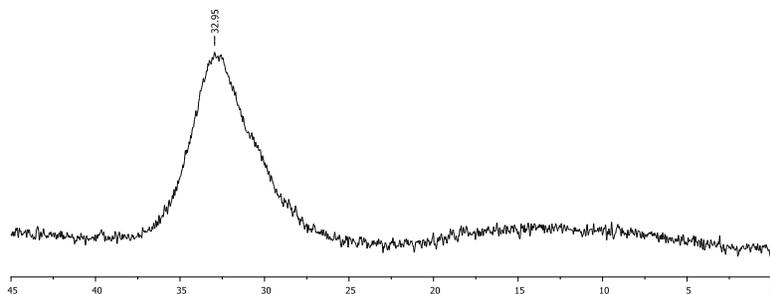


A18. Espectro de uv-vis en el estado sólido para **B3** ( $\lambda$  max: 380 nm).

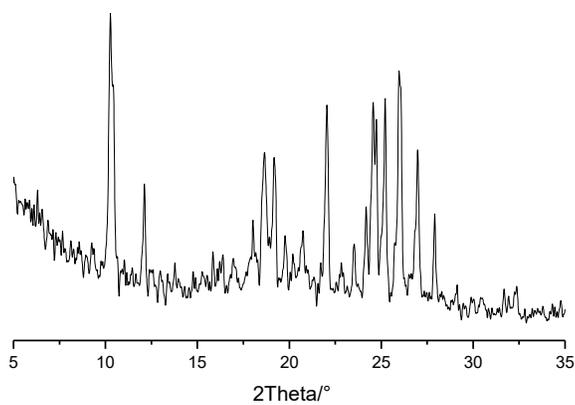
**B4.**



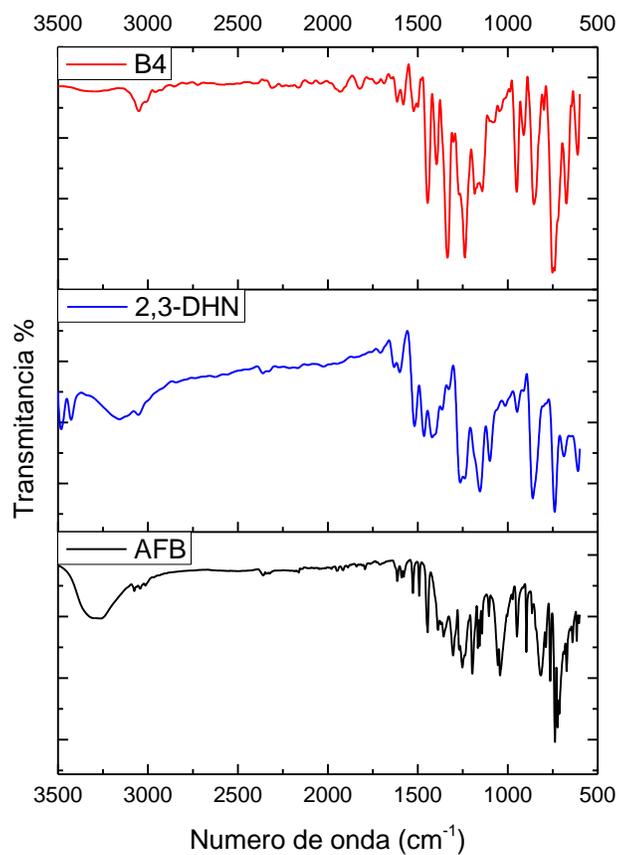
A19. Espectro parcial de RMN- $^1\text{H}$ , 500 MHz, de **B4** (éster fenantranilborónico), en  $\text{CDCl}_3$ .



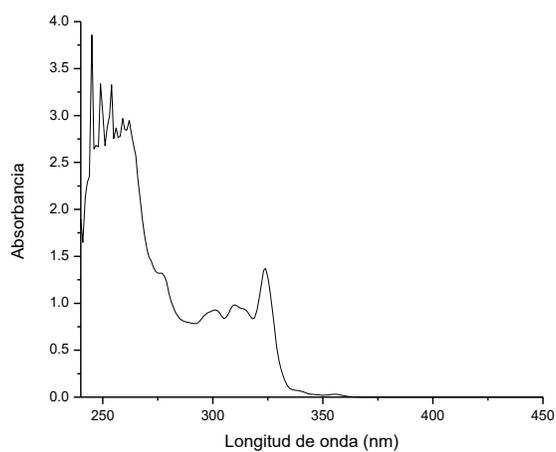
**A20.** Espectro de RMN-<sup>11</sup>B de **B4** (éster fenantranilborónico).



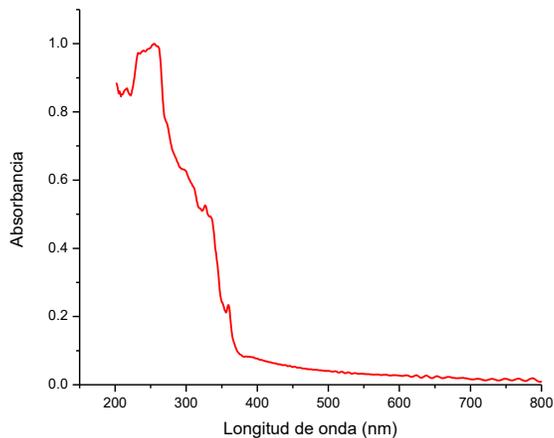
**A21.** Patrón de DRXP de **B4** (éster fenantranilborónico)



**A22.** Espectro de infrarrojo para **B4**.

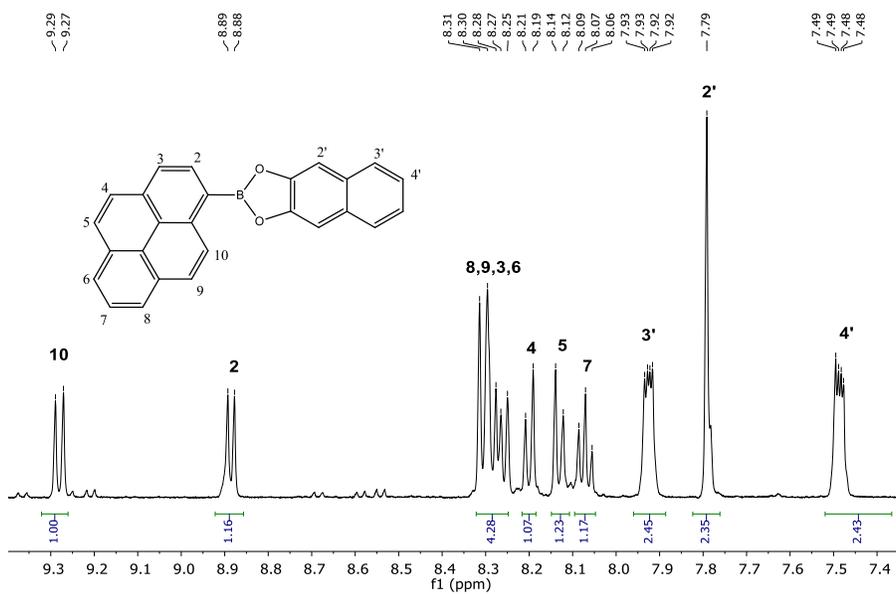


**A23.** Espectro de uv-vis en solución para **B4** ( $\lambda$  max: 326 nm).

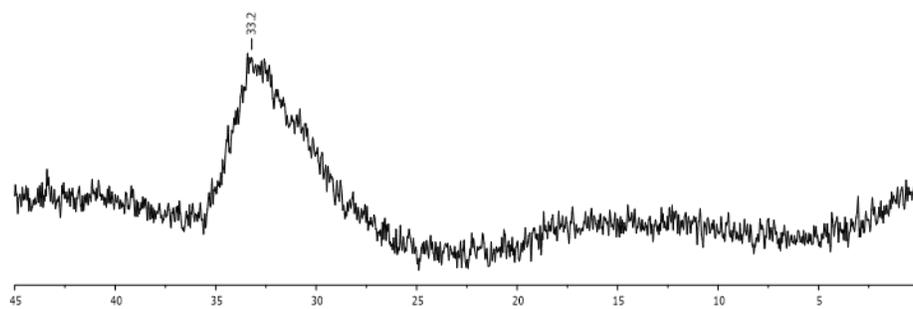


A24. Espectro de uv-vis en el estado sólido para **B4** ( $\lambda$  max: 262, 298 nm).

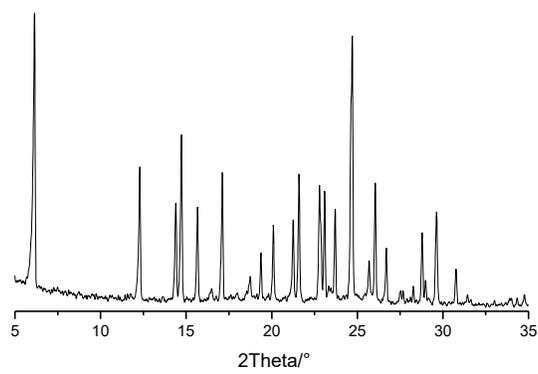
**B5.**



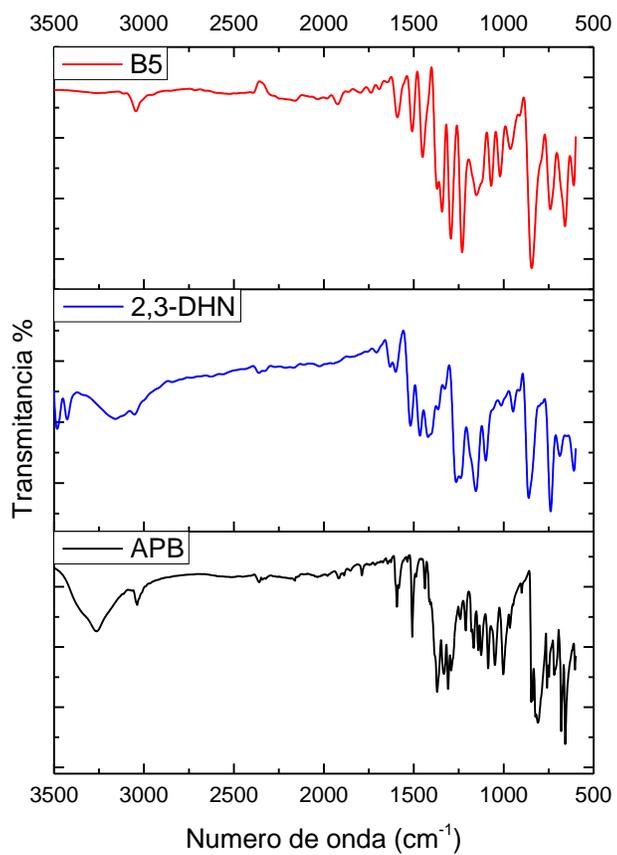
A25. Espectro parcial de RMN- $^1\text{H}$ , 500 MHz, de **B5** (éster pirenilborónico), en  $\text{CDCl}_3$ .



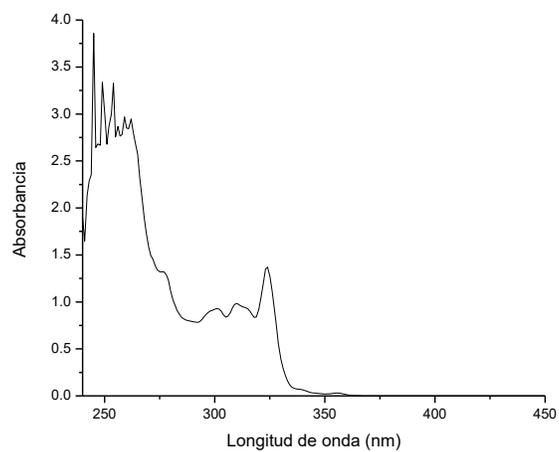
**A26.** Espectro de RMN- $^{11}\text{B}$  de **B5** (éster pirenilborónico).



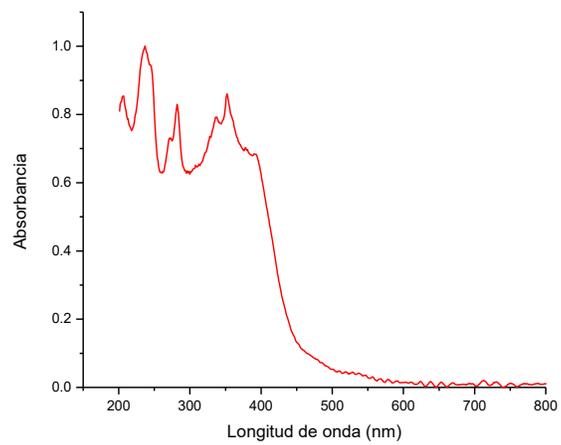
**A27.** Patrón de DRXP de **B5** (éster pirenilborónico).



**A28.** Espectro de infrarrojo para **B5**.

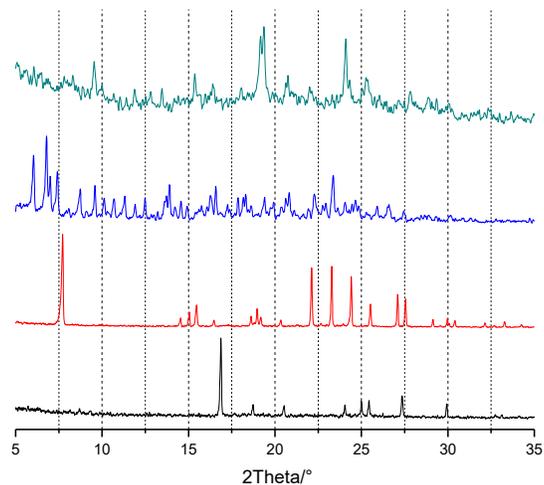


**A29.** Espectro de uv-vis en solución **B5** ( $\lambda$  max: 349 nm).

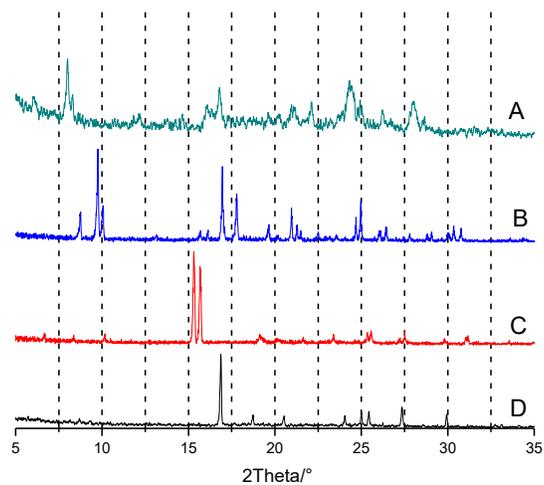


**A30.** Espectro de uv-vis en el estado sólido para **B5** ( $\lambda$  max: 353 nm).

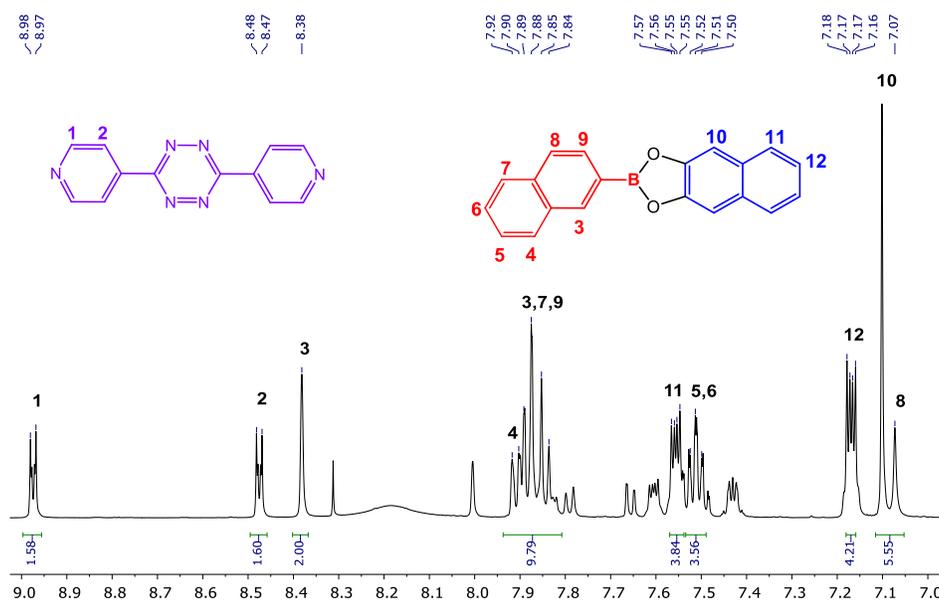
## 9.2 Caracterización de aductos N→B



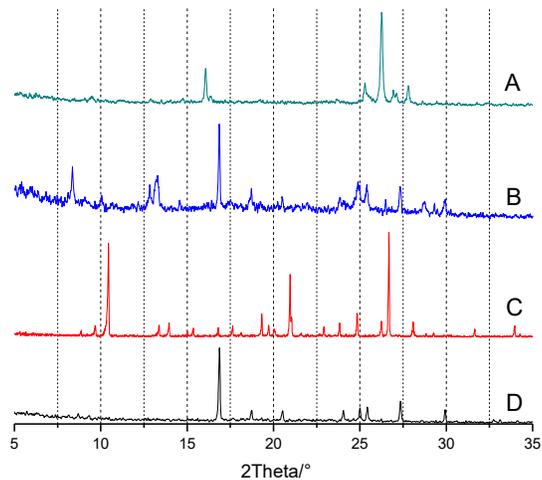
B1. Patrones de DRXP A) A1; B) A1(B); C) B1 (éster 1-naftilborónico) ; D) DP1.



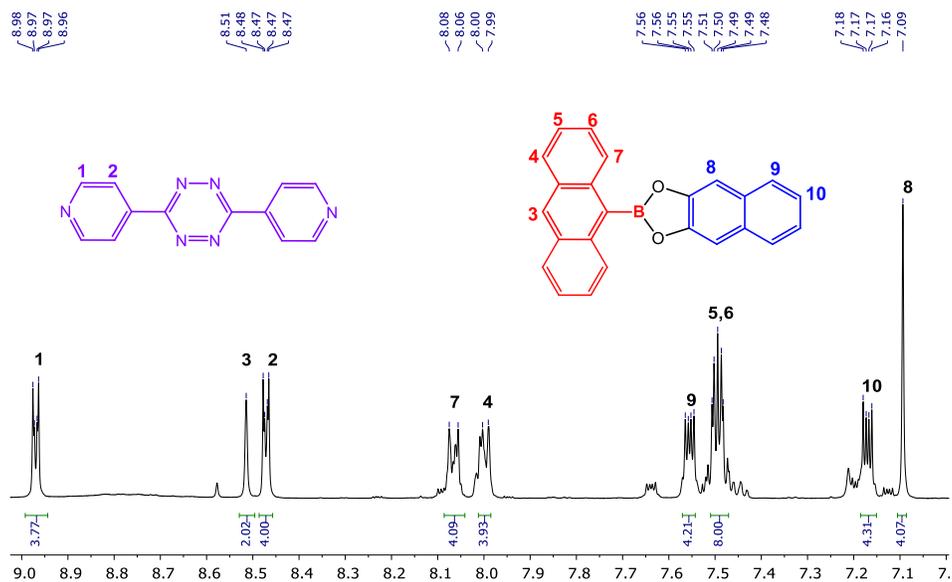
B2. Patrones de DRXP A) A2; B) A2(B); C) B2 (éster 2-naftilborónico) ; y D) DP1.



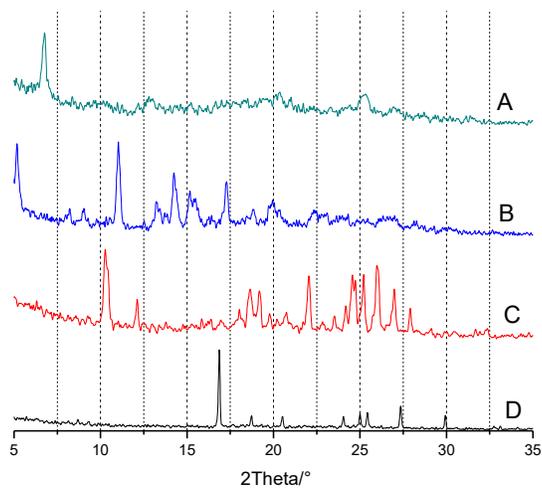
B3. Espectro parcial de RMN-1H de A2 en DMSO-d<sub>6</sub> , 500 MHz



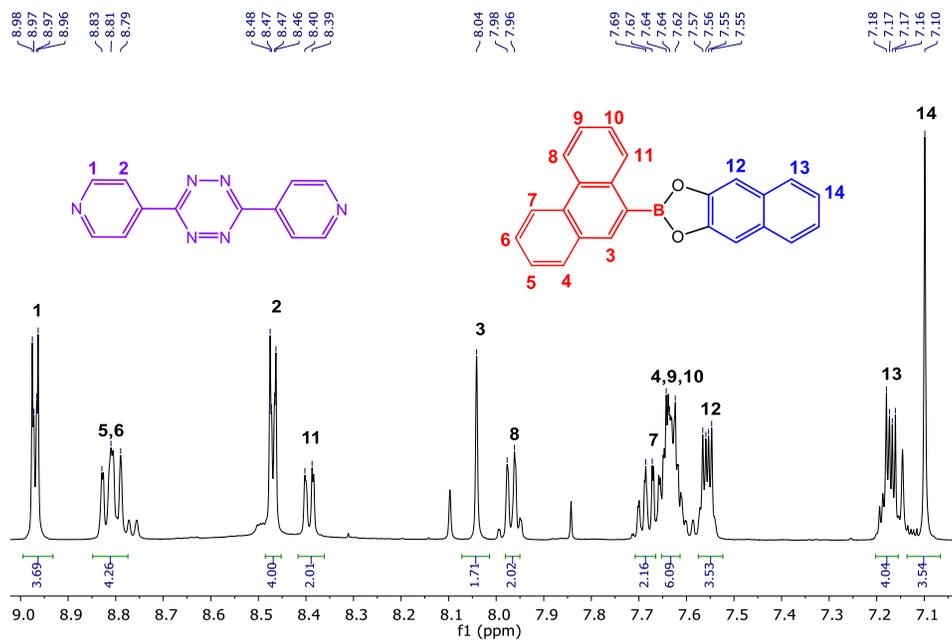
B4. Patrones de DRXP A) A3 ;B) A3(B); C) B3 ( éster antraceniilborónico ) ; y D) DP1.



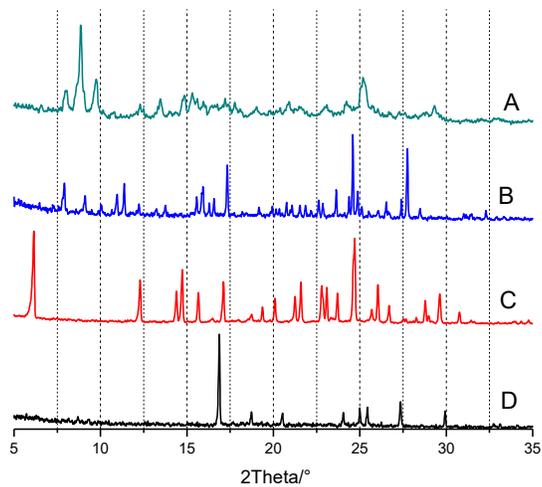
B5. Espectro parcial de RMN-1H de A3 en DMSO-d<sub>6</sub> , 500 MHz



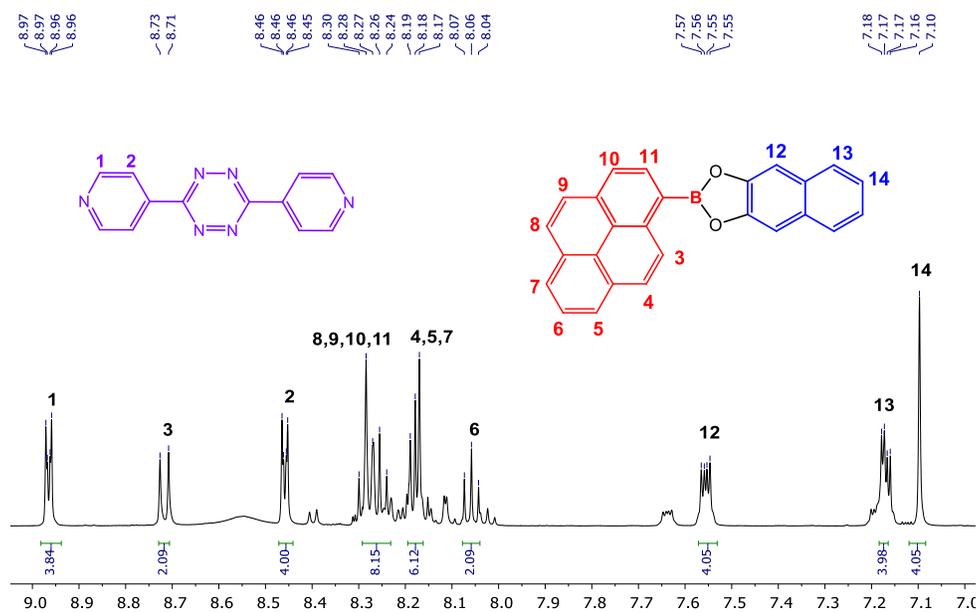
B6. Patrones de DRXP A) A4; B) A4(B); C) B4 (éster fenantranilborónico); y D) DP1.



B7. Espectro parcial de RMN-<sup>1</sup>H de A4 en DMSO-d<sub>6</sub> , 500 MHz.



B8. Patrones de DRXP A) A5(B) A5(B); C) B5 (éster pirenilborónico) ; y D) DP1.



B9. Espectro parcial de RMN-<sup>1</sup>H de A4 en DMSO-d<sub>6</sub> , 500 MHz.

## 10 Bibliografía

1. Ozin, G. A., & Arsenault, A. *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*. Royal Society of Chemistry. (2013).
2. Cram, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed. English* **27**, 1009-1020. (1988).
3. Jonathan, D. R. T., Steed, W. & Wallace, K. J. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanotechnology*. John Wiley & Sons, Ltd (2007).
4. Metrangolo, P., Meyer, F., Pilati, T., Resnati, G. & Terraneo, G. Halogen bonding in supramolecular chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 6114–6127 (2008).
5. Desiraju, G. R., Vittal, J. J., & Ramanan, A. *Crystal engineering: a textbook*. World Scientific (2011).
6. Christinat, N., Scopelliti, R. & Severin, K. A new method for the synthesis of boronate macrocycles. *Chem. Commun.* 1158-1159. (2004).
7. Herrera-España, A. D. *et al.* Selective isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons by self-assembly of a tunable N→B clathrate. *Cryst. Growth Des.* **15**, 1572–1576 (2015).
8. Maginn, S. J. Crystal engineering : the design of organic solids by G. R. Desiraju. *J. Appl. Crystallogr.* **24**, (1991).
9. Desiraju, G. R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2311–2327 (1995).
10. Corey, E. J. General methods for the construction of complex molecules. *Pure Appl. Chem.* **14**, 19–38 (1967).
11. Desiraju, G. R. Crystal engineering: From molecule to crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9952–9967 (2013).
12. Steed, J. W. & Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry: Second Edition*. John Wiley &

- Sons, Ltd* (2009).
13. Wang, Y. *et al.* Organic Cocrystals: New Strategy for Molecular Collaborative Innovation. *Top. Curr. Chem.* **374**, 229–262 (2016).
  14. Desiraju, G. R. Crystal and co-crystal. *CrystEngComm* **5**, 466–467 (2003).
  15. Aitipamula, S. *et al.* Polymorphs, salts, and cocrystals: What's in a name? *Cryst. Growth Des.* **12**, 2147–2152 (2012).
  16. Childs, S. L. *et al.* Crystal engineering approach to forming cocrystals of amine hydrochlorides with organic acids. Molecular complexes of fluoxetine hydrochloride with benzoic, succinic, and fumaric acids. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13335-13342. (2004).
  17. Zhu, W., Dong, H., Zhen, Y. & Hu, W. Challenges of organic “cocrystals”. *Sci. China Mater.* **58**, 854-859. (2015).
  18. Mandal, A., Swain, P., Nath, B., Sau, S. & Mal, P. Unipolar to ambipolar semiconductivity switching in charge transfer cocrystals of 2,7-di-tert-butylpyrene. *CrystEngComm* **21**, 981-989. (2019).
  19. Wang, J. *et al.* Tunable luminescence of a novel organic co-crystal based on intermolecular charge transfer under pressure. *J. Mater. Chem. C* **6**, 8958-8965. (2018).
  20. Ono, T. & Hisaeda, Y. Flexible-color tuning and white-light emission in three-, four-, and five-component host/guest co-crystals by charge-transfer emissions as well as effective energy transfers. *J. Mater. Chem. C* **7**, 2829–2842 (2019).
  21. Narayanan, A. *et al.* Ferroelectric Polarization and Second Harmonic Generation in Supramolecular Cocrystals with Two Axes of Charge-Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9186-9191. (2017).
  22. Desiraju, G. R. A bond by any other name. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 52-59. (2011).
  23. Steiner, T. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 48-76. (2002).
  24. Rajesh Goud, N. & Matzger, A. J. Impact of hydrogen and halogen bonding interactions on the packing and ionicity of charge-transfer cocrystals. *Cryst. Growth Des.* **17**, 328–336

- (2017).
25. Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding. Journal of the American Chemical Society* (1998).
  26. Desiraju, G. R. Hydrogen bridges in crystal engineering: Interactions without borders. *Acc. Chem. Res.* **35**, 565-573. (2002).
  27. Mir, N. A., Dubey, R. & Desiraju, G. R. Strategy and Methodology in the Synthesis of Multicomponent Molecular Solids: The Quest for Higher Cocrystals. *Acc. Chem. Res.* **52**, 2210-2220. (2019).
  28. Guthrie, F. XXVIII.—On the iodide of iodammonium. *J. Chem. Soc.* **16**, 239-244. (1863).
  29. Mukherjee, A., Tothadi, S. & Desiraju, G. R. Halogen bonds in crystal engineering: Like hydrogen bonds yet different. *Acc. Chem. Res.* **47**, 2514–2524 (2014).
  30. Reddy, C. M., Kirchner, M. T., Gundakaram, R. C., Padmanabhan, K. A. & Desiraju, G. R. Isostructurality, polymorphism and mechanical properties of some hexahalogenated benzenes: The nature of halogen···halogen interactions. *Chem. A Eur. J.* **12**, 2222-2234. (2006).
  31. Cavallo, G. *et al.* The halogen bond. *Chem. Rev.* **116**, 2478–2601 (2016).
  32. Kolář, M. H., Deepa, P., Ajani, H., Pecina, A. & Hobza, P. *Characteristics of a  $\sigma$ -hole and the nature of a halogen bond. Topics in Current Chemistry* **359**, (2015).
  33. Politzer, P., Lane, P., Concha, M. C., Ma, Y. & Murray, J. S. An overview of halogen bonding. *J. Mol. Model.* **13**, 305-311. (2007).
  34. Clark, T., Hennemann, M., Murray, J. S. & Politzer, P. Halogen bonding: the  $\sigma$ -hole. *J. Mol. Model.* **13**, 291-296. (2007).
  35. Tothadi, S., Sanphui, P. & Desiraju, G. R. Obtaining synthon modularity in ternary cocrystals with hydrogen bonds and halogen bonds. *Cryst. Growth Des.* **14**, 5293-5302. (2014).
  36. Thakuria, R., Nath, N. K. & Saha, B. K. The Nature and Applications of  $\pi$ - $\pi$  Interactions:

- A Perspective. *Cryst. Growth Des.* **19**, 523-528. (2019).
37. Waters, M. L. Aromatic interactions. *Acc. Chem. Res.* **46**, 873 (2013).
  38. Hunter, C. A. & Sanders, J. K. M. The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525-5534. (1990).
  39. Yao, Z. F., Wang, J. Y. & Pei, J. Control of  $\pi$ - $\pi$  Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals. *Cryst. Growth Des.* **18**, 7-15. (2018).
  40. Tsuzuki, S., Honda, K., Uchimaru, T., Mikami, M. & Tanabe, K. Origin of attraction and directionality of the  $\pi/\pi$  interaction: Model chemistry calculations of benzene dimer interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 104-112. (2002).
  41. Bhandary, S. & Chopra, D. Assessing the Significance of Hexafluorobenzene as a Unique Guest Agent through Stacking Interactions in Substituted Ethynylphenyl Benzamides. *Cryst. Growth Des.* **18**, 3027–3036 (2018).
  42. Sun, L. *et al.* Molecular cocrystals: Design, charge-transfer and optoelectronic functionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 6009–6023 (2018).
  43. Sun, L., Wang, Y., Yang, F., Zhang, X. & Hu, W. Cocrystal Engineering: A Collaborative Strategy toward Functional Materials. *Adv. Mater.* **31**, 1902328. (2019).
  44. Qin, Q., Mague, J. T., Moses, K. Z., Carnicom, E. M. & Cava, R. J. Structure and characterization of charge transfer complexes of benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophene [C 3h-BTT]. *CrystEngComm* **19**, 6355-6364. (2017).
  45. Nanova, D. *et al.* Charge transfer in thin films of donor-acceptor complexes studied by infrared spectroscopy. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **13**, 1237-1244. (2012).
  46. Chappell, J. S. *et al.* Degree of Charge Transfer in Organic Conductors by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2442-2443. (1981).
  47. Zhu, W. *et al.* Revealing the charge-transfer interactions in self-assembled organic cocrystals: Two-dimensional photonic applications. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 6785–6789 (2015).

48. Sun, L. *et al.* Intermolecular Charge-Transfer Interactions Facilitate Two-Photon Absorption in Styrylpyridine–Tetracyanobenzene Cocrystals. *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 7831-7835. (2017).
49. Muller, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry: (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* **66**, 1077-1184. (1994).
50. Nishiyabu, R., Kubo, Y., James, T. D. & Fossey, J. S. Boronic acid building blocks: Tools for self assembly. *Chem. Commun.* **47**, 1124-1150. (2011).
51. Höpfl, H. The tetrahedral character of the boron atom newly defined - A useful tool to evaluate the N → B bond. *J. Organomet. Chem.* **581**, 129-149. (1999).
52. Lavigne, J. J. *Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine.* American Chemical Society (2006).
53. Campillo-Alvarado, G. *et al.* 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.* **18**, 2726–2743 (2018).
54. Campillo-Alvarado, G. *et al.* Channel Confinement of Aromatic Petrochemicals via Aryl–Perfluoroaryl Interactions With a B←N Host. *Front. Chem.* **7**, 1–9 (2019).
55. 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* **85**, 548–560 (2020).
56. Herrera-España, A. D. Formación de aductos nitrógeno-boro y su estudio como anfitriones para huéspedes aromáticos. (Doctorado Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México., 2015).
57. Del Rosario-Ortiz de León, C. Ensamblajes Supramoleculares en Estado Sólido: Síntesis y Análisis Estructural. (Maestría Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México., 2017). doi:Maestría

58. 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. Eur. J.* **21**, 16083-16090. (2015).
59. Höpfl, H. & Farfán, N. New macrocyclic oligoboronates. *J. Organomet. Chem.* **547**, 71–77 (1997).
60. James, T. D., Samankumara Sandanayake, K. R. A. & Shinkai, S. Saccharide sensing with molecular receptors based on boronic acid. *Angew. Chemie (International Ed. English)* **35**, 1910-1922. (1996).
61. Odom, J. D., Barnes, J. A., Hudgens, B. A. & Durig, J. R. Spectra and structure of boron-nitrogen compounds. II. Infrared and Raman spectra of trimethylamine-borane. *J. Phys. Chem.* **78**, 1503–1509 (1974).
62. Pavia, D. L., Lampman, G. M. & Kriz, G. S. Introduction to Spectroscopy third edition. *Thomson Learning, Inc.* (2001).
63. Fang, X., Yang, X., Li, D., Lu, B. & Yan, D. Modification of  $\pi$ - $\pi$  Interaction and Charge Transfer in Ratiometric Cocrystals: Amplified Spontaneous Emission and Near-Infrared Luminescence. *Cryst. Growth Des.* **18**, 6470-6476. (2018).
64. Usman, R., Khan, A., Sun, H. & Wang, M. Study of charge transfer interaction modes in the mixed Donor-Acceptor cocrystals of pyrene derivatives and TCNQ: A combined structural, thermal, spectroscopic, and hirshfeld surfaces analysis. *J. Solid State Chem.* **266**, 112–120 (2018).
65. Khan, A. *et al.* Solid emission color tuning of organic charge transfer cocrystals based on planar  $\pi$ -conjugated donors and TCNB. *J. Solid State Chem.* **272**, 96–101 (2019).
66. Sun, Y., Lei, Y., Dong, H., Zhen, Y. & Hu, W. Solvatochemical Bending of Organic Charge Transfer Cocrystal. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6186–6189 (2018).
67. Wang, Y. *et al.* Cocrystals Strategy towards Materials for Near-Infrared Photothermal Conversion and Imaging. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 3963–3967 (2018).

68. Batsanov, S. S. Van der Waals radii of elements. *Inorg. Mater.* **37**, 871-885. (2001).
69. Luisier, N. *et al.* Crystal Engineering of Polymeric Structures with Dative Boron-Nitrogen Bonds: Design Criteria and Limitations. *Cryst. Growth Des.* **16**, 6600-6604. (2016).
70. Sheldrick, G. M. Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Cryst. Struct. Refinement A Crystallogr. Guid. to SHELXL* **71**, 3-8. (2015).
71. Usman, R., Khan, A., Sun, H. & Wang, M. Study of charge transfer interaction modes in the mixed Donor-Acceptor cocrystals of pyrene derivatives and TCNQ: A combined structural, thermal, spectroscopic, and hirshfeld surfaces analysis. *J. Solid State Chem.* **266**, 112–120 (2018).

