



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“ESTUDIO DE LA COCRISTALIZACIÓN DE ADUCTOS DINUCLEARES BORO-
NITRÓGENO Y SU USO EN LA REMOCIÓN ADSORTIVA DE COMPUESTOS
ORGANOAZUFRADOS REFRACTARIOS”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA:

ALAIN DAVID CELIS VILLEGAS

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. HUGO MORALES ROJAS

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 dirección del Dr. Hugo Morales Rojas. Durante su realización se contó con el financiamiento del CONACyT a través del proyecto A1-S-21143 que lleva por nombre “Síntesis de Cocristales Orgánicos Bajo un Enfoque Integral de Interacciones Intermoleculares” y el apoyo de una beca CONACyT como estudiante de posgrado en el periodo del 1 de febrero 2021 al 31 de enero 2023 (No. registro 791795).

Dedicado a Martha

(Q.E.P.D)

AGRADECIMIENTOS

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

A mi padre 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 10 años desde el nivel medio superior hasta este momento, y por brindarme las herramientas para obtener una formación de calidad. Este proyecto de Maestría no hubiera sido posible sin el apoyo económico otorgado por CONACyT.

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 del Centro de Investigaciones Químicas, soy muy afortunado de haber contado con todo su conocimiento. En especial a los Dres. Carolina Godoy y Jorge Guerrero, miembros del comité tutorial por sus valiosas aportaciones a mi proyecto de tesis. Agradezco a los Dres. Karina, Ángel, Tlahuex y Herbert por sus observaciones y correcciones para mejorar este escrito.

Agradezco profundamente a los Dres. Reynaldo Salaz, Christian Rodríguez y Marina Ortega, quienes me asesoraron durante mi estancia en el laboratorio; les agradezco su paciencia y confianza para compartir todos sus conocimientos conmigo. Me siento muy afortunado de haber tenidos grandes compañeros y amigos en el laboratorio que hicieron más disfrutable mi estancia. Saludos a Itzamali, Brenda, Alejandro, Ema, Sheyla, Fran, Mariana y Alondra.

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, Mitzi, Sergio. 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. Especialmente, quero agradecer a Yami por todo su cariño y apoyo incondicional en esta etapa de mi vida, soy muy afortunado de tenerte.

Índice general

.....	1
1 Introducción	1
2 Antecedentes.....	4
2.1 Ingeniería de cristales.....	4
2.1.1 Cocristales orgánicos	5
2.1.2 Métodos de preparación de cocristales	5
2.2 Aductos dinucleares nitrógeno-boro.....	7
2.3 Procesos de desulfurización	14
2.3.1 Hidrodesulfurización.....	15
2.3.2 Desulfurización oxidativa.....	18
2.3.3 Desulfurización adsortiva	21
2.4 Cristales adaptativos no porosos.....	24
2.4.1 Cristales adaptativos no porosos cíclicos	24
2.4.2 Cristales Adaptativos no porosos acíclicos.....	28
2.5 Materiales adsortivos basados en aductos B←N	30
3 Justificación	39
4 Hipótesis	42
5 Objetivos.....	42
6 Metodología	43
6.1 Reactivos y disolventes.....	43
6.2 Metodología de síntesis	44
6.2.1 Síntesis de ésteres arilborónicos	44
6.2.2 Síntesis de BipyTz.....	45
6.2.3 Síntesis de aductos B←N	45
6.2.4 Síntesis de cocristales con huéspedes organoazufrados y obtención de monocristales	47
6.3 Solubilidad de A1 en líquidos modelo de combustible	48
Curvas de calibración.....	48
6.4 Monitoreo de soluciones individuales de huéspedes conteniendo a A1 por espectroscopía Uv-vis	49
Curvas de calibración y porcentaje de remoción	49
6.5 Cuantificación de huéspedes organoazufrados por HPLC-UV.....	49
6.5.1 Experimentos de remoción competitiva con A1	50

6.5.2	Curvas de calibración.....	50
6.6	Cálculos teóricos.....	50
7	Resultados y discusión.....	52
7.1	Síntesis y caracterización de aductos binucleares B-N.....	52
7.2	Análisis Estructural por DRXM.....	61
7.2.1	Análisis de las superficies de Hirshfeld de los aductos B-N A0, A1•xCHCl ₃ y A2·2(CHCl ₃).....	68
7.3	Síntesis y caracterización de cocristales.....	73
7.3.1	Caracterización por difracción de rayos X de polvos.....	74
7.3.2	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.....	76
7.3.3	Caracterización por Espectroscopía de Absorción de Infrarrojo.....	81
7.3.4	Caracterización por análisis térmico.....	83
7.3.5	85
7.3.6	Caracterización por Espectroscopía Uv-vis.....	85
7.4	Estudios de remoción de compuestos organoazufrados en combustibles líquidos.....	86
7.4.1	Estabilidad de la fase A1 en disolventes de baja polaridad.....	86
7.4.2	Determinación de la solubilidad de las fases sólidas A1 A1@4MDBT y A1@DMDBT.....	89
7.4.3	Ensayos de remoción competitiva con A1 hacia los huéspedes organoazufrados.....	97
8	Conclusiones.....	106
9	Perspectivas.....	108
10	Apéndices.....	109
11	Referencias.....	122

Índice de figuras

Figura 1. Estructuras de los aductos B←N doble pinza molecular con modificaciones en el fragmento aril borónico (rojo). ^{21,22}	3
Figura 2. Ejemplos de homosintón de ácidos carboxílicos (I); heterosintón entre un ácido carboxílico y una amida (II); homosintón de amidas (III). ²⁶	4
Figura 3. Principales metodologías en la preparación de cocrisales. ³²	6
Figura 4. Diagrama del cambio de hibridación sp ² a sp ³ del átomo de boro con compuestos donadores de pares de electrones. ³⁷	7
Figura 5. Esterificación entre un diol y un ácido borónico. ³⁸	8
Figura 6. Componentes empleados para la formación de cocrisales con aductos B←N y los HPA estudiados. ¹⁶	8
Figura 7. Estructura de rayos X del cocrystal AH1@ANT desde dos perspectivas diferentes. ¹⁶	9
Figura 8. Estructura de AH2@PIR (izquierda). Apilamiento DADA a lo largo del eje c, la molécula de pireno se muestra en amarillo (derecha). ¹⁷	10
Figura 9. (Izquierda) Estructura del solvato con benceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la bipiridina. (Derecha) Estructura del solvato con tolueno de un anfitrión tipo doble-pinza. ¹⁴	11
Figura 10. Ensamble Pinza: huésped extraído de la estructura cristalina de AH2@PIR. El huésped de estudio se presenta en gris, y forma dos contactos con dos pinzas diferentes. ¹⁷	12
Figura 11. Superposición de la pinza AH2 presente en los compuestos AH2@PIR, AH2@TTF AH2@4DCE. ¹⁷	13
Figura 12. (Izquierda) Estructura de rayos X de BEA@TTF. (Derecha) Estructura de rayos X de BEA@PIR. ¹⁹	14
Figura 13. Estructuras de resonancia de tiofeno y dibenzotiofeno. ⁴⁵	15
Figura 14. Orden de dificultad en la conversión de compuestos azufrados. ⁴⁵	16
Figura 15. DSO de compuestos azufrados representativos extraídos con solventes en base a la diferencia de polaridad de los productos oxidado. ⁴⁵	19
Figura 16. Relación entre la densidad electrónica en el átomo de azufre de diferentes compuestos y sus constantes de velocidad de reacción en el sistema H ₂ O ₂ /ácido fórmico. ⁵¹	20
Figura 17. a) Mecanismo DSO catalizado por ácidos carboxílicos convencionales y b) Mecanismo para la oxidación de DBT con grafeno. ⁵⁶	21
Figura 18. Fotografía del carbono activado CHAS-1. Capacidad de adsorción de CHAS-1 en 3 solventes diferentes durante 3 ciclos. Cinética de adsorción de CHAS-1. ⁶⁰	22
Figura 19. (Izquierda) Estructuras cristalinas de a) MOF-177 b) MOF-5 c) UMCM-150 d) HKUST-1 e) MOF-505 con una molécula de DBT. (Derecha) Isotermas de adsorción de los diferentes MOF's. ⁶¹	24

Figura 20. (Izquierda) Monocristal de calixareno antes (arriba) y después de colocarlo en bromuro de vinilo (abajo). A) Estructura de rayos x con sistema monoclinico (P112 ₁ /n) antes de la transformación y B) estructura de rayos x con sistema tetragonal (P4/n) después de la transformación. ⁶⁴	25
Figura 21. (a) Representación esquemática de H6. (b) Representación esquemática de H6a como un adsorbente para la separación de piridina y tolueno. ⁷²	26
Figura 22. A) Estructura de BrP[5]L. B) Patrones de DRXP de BrP[5]L (I), (izquierda) 2-BPR⊂BrP[5]L (II), 1-BPR⊂BrP[5]L (III) y (derecha) 2-BBU⊂BrP[5]L, 1-BBU⊂BrP[5]L. C) Cinética de cada pareja de bromoalcanos. ⁶⁶ ..	27
Figura 23. Transformación estructural de BrP[5]L al remover selectivamente 1-BPR y 1-BBU. ⁶⁶	28
Figura 24. a) Representación del proceso de captura de para-xileno por diferentes metodologías. b) Cinética de competencia en disolución de para y orto xileno monitoreado por CG. c) Cinética de competencia en fase gas de los 3 isómeros monitoreado por CG. ⁷³	29
Figura 25. Estructuras del complejo M con (izquierda) para-xileno, (centro) orto-xileno y (derecha) meta-xileno. ⁷³	30
Figura 26. a) Diagrama de flujo de la formación de los cristales y los experimentos de separación. b) Estructura de DRXM del complejo FJU-233. c) Transformación geométrica promovida por los huéspedes MX, OX y PX. ⁷⁴ ...	31
Figura 27. Fotodimerización SCSC de (pbe)·(pte) a 2(pbe)·(4p2tcb). ⁷⁵	32
Figura 28. Transformación SCTSC en el estado sólido de (pbe)·(pte) hacia 2(pbe)·(4p2tcb) por medio de una reacción de fotodimerización [2+2]. ⁷⁵	32
Figura 29. Representación de la estructura de 2(1)·(ht-ppcb) empleado para la remoción de tiofeno y benceno. Porcentaje de remoción en cada ciclo realizado. ²⁰	33
Figura 30. Síntesis de cocrisales con la doble pinza B←N AH1 y diversos huéspedes aromáticos. BT: benzotiofeno, DBT: dibenzotiofeno, DMDBT: 4,6 dimetilidibenzotiofeno, NAPH: naftaleno, FLUO: fluoreno. ⁷⁷	34
Figura 31. Porcentajes de remoción de BT, DBT, DMDBT, NAPH and FLUO. ⁷⁷	35
Figura 32. Ilustración de los pasos principales de la transformación de fase mediada por solución que posibilita la conversión de AH1 a AH1⊃DBT. ⁷⁷	36
Figura 33. Autoensamble [6+3+2] de FPBA, DAP y HHTP para dar la caja 2 basado en los trabajos del grupo de Nitschke. ^{78,79}	37
Figura 34. a) Estructura molecular de HFP·4.63NB·3.87CHCl ₃ con huéspedes de ACN. b) Mapa de potencial electrostático de HFP calculado por DFT en un nivel de teoría B3LYP/6-31G*. ⁷⁹	38
Figura 35. a) Cambio de color de HFP·4ACN expuesto a vapores de NB. b) Cambio de color de HFP·4ACN·4HNB expuesto a vapores de ACN. c) Espectro de absorción Uv-vis de HFP·4ACN y HFP·7NB en estado sólido. ⁷⁹	38
Figura 36. (Izquierda) Proceso de remoción de tiofeno en una mezcla con benceno. (Derecha) Proceso de remoción de DBT en ciclohexano. ^{20,77}	40
Figura 37. Estructuras de las diaminas DPE y BipyTz y mapas de potencial electrostático a nivel de teoría DFT B3LYP/ 6-31G*.....	41
Figura 38. Ésteres aril borónicos y sus mapas de potencial electrostático (DFT B3LYP/ 6-31G*).	41
Figura 39. Esquema general de síntesis de los aductos A0, A1 y A2. Se muestra una imagen de A1 como producto de la reacción para ilustrar un ejemplo.....	52

Figura 40. Patrones de DRXP de A) A1; B) B1; C) A1NB; D) DHN y E) BipyTz.....	53
Figura 41. Espectro de RMN- ¹ H de A1 en DMSO-d ₆ a 600 MHz.....	54
Figura 42. Esquema de disociación de A1 en sus componentes iniciales, donde se representa la hidrólisis del éster B1.....	55
Figura 43. Espectros de RMN- ¹¹ B MAS del Éster B1 y el aducto binuclear A1.....	56
Figura 44. Espectro de absorción IR-ATR de A1 en comparación con B1 y sus materiales de partida.....	57
Figura 45. Análisis de TGA/DSC de A1.....	59
Figura 46. Estructuras de los aductos B←N obtenidas en nuestro grupo de investigación. ^{21,22}	61
Figura 47. Estructura de A1•xCHCl ₃ y sus distancias intramoleculares B··B y naftilo (diol)-naftilo(arilo).....	63
Figura 48. Representación de la unidad asimétrica de A1•xCHCl ₃ longitudes de enlace, ángulos entorno al átomo de boro y centroides.....	64
Figura 49. (Izquierda) Crecimiento estructural de A1•xCHCl ₃ en forma de “espina de pescado”. (Derecha) Contactos π··π y CH··π dentro del ensamble.....	64
Figura 50. Representación para el análisis de los aductos N←B con 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 naftalato; d) piridilo del espaciador. ⁹⁴	65
Figura 51. Fragmentos arilo de A0 (AFB), A1•xCHCl ₃ (A1NB) y A2·2(CHCl ₃) (A2NB).....	66
Figura 52. Parámetros geométricos β _{pi,naftil} , β _{naftil,ari} y β _{pi,ari} , definidos por Severin de A0, A1•xCHCl ₃ y A2·2(CHCl ₃). ⁹⁴	67
Figura 53. Superposición de los aductos A0(azul), A1•xCHCl ₃ (verde) y A2·2(CHCl ₃) (morado) en torno al anillo de la tetrazina.....	67
Figura 54. Superposición de los aductos A0 (azul), A1•xCHCl ₃ (verde) y A2·2(CHCl ₃) (morado) en torno al átomo de boro.....	68
Figura 55. Superficie de Hirshfeld de A0 obtenido por Celymar-Ortiz de León. ²¹	69
Figura 56. Superficie de Hirshfeld de A1•xCHCl ₃ desde dos perspectivas diferentes. Escala de la distancia de los contactos con relación a los radios de Van der Waals.....	70
Figura 57. Huella digital y superficie de Hirshfeld uno de los contactos C··H de A1•xCHCl ₃	71
Figura 58. Huella digital y superficie de Hirshfeld del contacto Cl··O de A2·2(CHCl ₃).....	71
Figura 59. Esquema general de síntesis de cocrystal con huéspedes organoazufrados.....	73
Figura 60. Patrones de difracción de A) A1-DMDBT; B) A1; C) B1; D) A1NB; E) DHN; F) BipyTz G) DMDBT.....	74
Figura 61. Patrones de difracción de A) A1-4MDBT; B) A1-DMDBT; C) A1-DBT en MeCN; D) A1; E) A1-DBT en CHCl ₃ ; F) A1 solvatado con CHCl ₃	75
La integración experimental se contrastó con los valores esperados para cada fragmento (Tabla 10). El análisis sugiere que el sólido presenta una relación estequiométrica 2:2:1:1 A1NB: DHN: BipyTz: DMDBT (Figura 64). Con los resultados analizados se propone que la fase analizada se trata del cocrystal A1@DMDBT. Resultados similares se obtuvieron con A1@4MDBT (Ver Apéndice).....	78

Figura 64. Esquema de disociación de A1@DMDBT en sus componentes de partida.....	78
Figura 65. Espectro de RMN 13C CP-MAS de A1@DMDBT (arriba) y DMDBT (abajo).....	79
Figura 66. Celda unitaria de DMDBT conteniendo el dímero que genera dos grupos metilo no equivalentes en la estructura de rayos X de DMDBT. ^{99,100}	80
Figura 69. Espectro de A1@DMDBT y sus materiales de partida.	82
Figura 70. Termogramas de los sólidos A1@DMDBT (arriba) y A1@4MDBT (abajo).	84
Figura 71. Fotografías de las coloraciones de los sólidos aislados.....	86
Figura 72. Espectros de Uv-vis en el estado sólido.	86
Figura 73. Patrones de DRXP de A) A1-Bz; B) A1-Cx, C) A1 agitado en <i>i</i> -octano; D) A1.	87
Figura 74. Termograma de A1 agitado por 24 horas en ciclohexano, A1-Cx.	88
Figura 75. Termograma de A1 agitado por 24 horas en benceno, A1-Bz.	89
Figura 76. Equilibrio de solubilidad entre el sólido A1 y sus componentes en solución B1 y BipyTz.	90
Figura 77. Curva de calibración de B1 en <i>i</i> -octano, $\lambda = 322$ nm.....	91
Figura 78. Espectro de absorción de Uv-vis de A1 en DCM e <i>i</i> -octano.	92
Figura 79. Esquema general de la metodología del análisis de los productos en el experimento de remoción... ..	93
Figura 80. Patrones de DRXP A) sólido aislado con 4MDBT; B) A1@4MDBT; C) sólido aislado con DMDBT; D) A1@DMDBT; E) sólido aislado con DBT; F) A1.	94
Figura 81. Espectros de Uv-vis de DMDBT (izquierda) y 4MDBT (derecha) de las soluciones 2.5×10^{-3} M en la presencia del aducto A1. La relación molar A1: Huésped es de (1:1.25).	95
Figura 82. Porcentaje de remoción de los huéspedes organoazufrados contra el tiempo en la presencia del aducto A1.....	95
Figura 83. Espectros de RMN- ¹ H de las suspensiones de A1 agitadas 120 minutos en soluciones 2.5×10^{-3} M, relación mol 1:1.25 A1: Huésped. en DMSO- <i>d</i> ₆ , 200 MHz.	96
Figura 84. Esquema general de remoción con los equilibrios presentes en la solución.....	97
Figura 85. Metodología general para estudiar la selectividad de A1 en una solución equimolar de huéspedes organoazufrados.....	98
Figura 86. Cromatograma de los huéspedes organoazufrados DBT, 4MDBT y DMDBT con el método CLAR-UV establecido, $\lambda = 256$ nm.....	98
Figura 87. Curva de calibración de DMDBT en MeOH HPLC, $\lambda = 256$ nm.	99
Figura 88. Cromatograma obtenido del experimento de remoción competitiva en 6 horas.	100
Figura 89. Resultados de remoción competitiva de DBT, 4MDBT y DMDBT, usando una solución equimolar en <i>i</i> -octano (0.012 mmol de cada huésped), logrado después de la adición de 0.012 mmol de A1 (1 equivalente) en 6 y 12 horas a 25 °C. (n = 3 \pm SD).....	101
Figura 90. Esquema de los pasos principales de la transformación de fase mediada por la solución que basado en el cocrystal con DBT. La simulación de la morfología del cristal fue realizada usando un molido BFDH implementado en Mercury V.3.10.2. ⁷⁷	102

Figura 91. Superficies de potencial electrostático de los huéspedes organoazufrados calculadas en SPARTAN '14 por DFT a un nivel de teoría B3LYP/6-31G* $\rho(r) = 0.002 \text{ e } \text{Å}^{-3}$	103
Figura 92. Contribuciones de las energías de interacción obtenidas por Herrera-España, a un nivel de teoría CE-B3LYP implementado en <i>CrystalExplorer</i> . ^{17,40}	104

Índice de esquemas

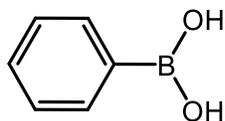
Esquema 1. Diagrama que ilustra la composición de 3 vertientes principales de sólidos multicomponentes. ²⁸ ..5	
Esquema 2. Reacción general del proceso de hidrodesulfurización. ⁴³	16
Esquema 3. Mecanismo paralelo propuesto para la HDS de DBT. ⁴⁴	17

Índice de tablas

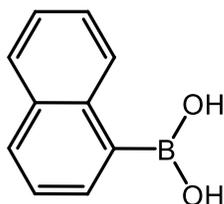
Tabla 1. Contribuciones energéticas de interacción (kJ/mol) de los ensamblajes Pinzas:Huésped. ¹⁷	11
Tabla 2. Constantes de velocidad de primer orden para la hidrodesulfurización de DBT, 4MDBT y DMDBT obtenidas por Kabe et al. ⁴⁹	17
Tabla 3. Comparación de la integración esperada y encontrada de los fragmentos de A1.....	55
Tabla 4. Datos de IR para enlaces selectos de los aductos A0, A1 y A2.	57
Tabla 6. Análisis Elemental de los aductos B←N.....	60
Tabla 7. Datos cristalográficos de A1•xCHCl ₃	62
Tabla 8. Parámetros geométricos de los aductos B←N	65
Tabla 9. Izquierda) Gráficos de huella-dactilar de contactos entre los átomos específicos correspondientes a A0, A1•xCHCl ₃ y A2•2(CHCl ₃). Los porcentajes indican la contribución de cada contacto de la promolécula.	72
Tabla 11. Datos espectroscópicos de IR-ATR de los cocristales	82
Tabla 12. Datos del análisis de DSC y TGA.....	85
Tabla 13. Equivalentes calculados correspondientes a las pérdidas experimentales.....	89

Lista de estructuras químicas

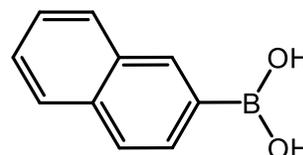
Ácidos aril borónicos



AFB

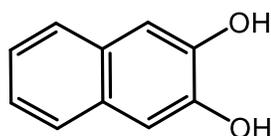


A1NB

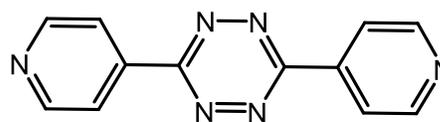


A2NB

Diol aromático y diamina

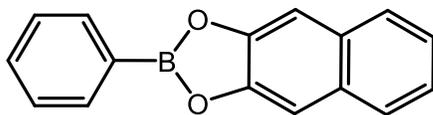


DHN

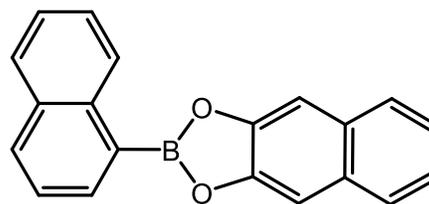


BipyTz

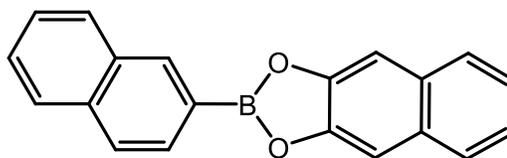
Ésteres aril borónicos



B0

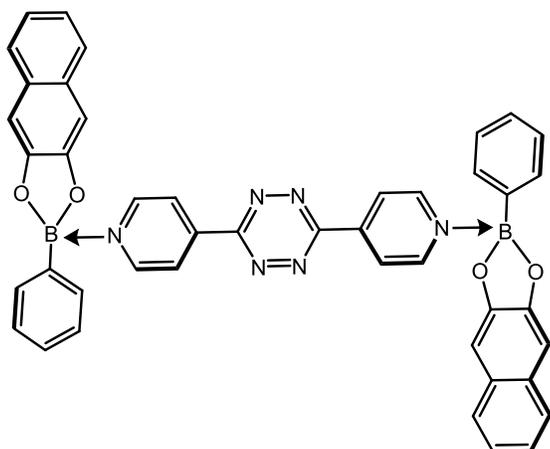


B1

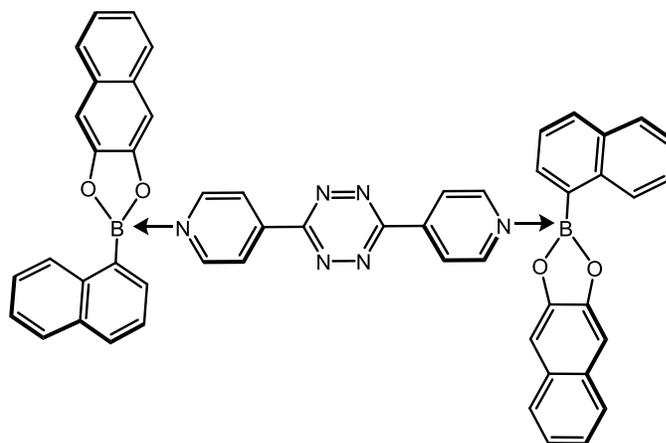


B2

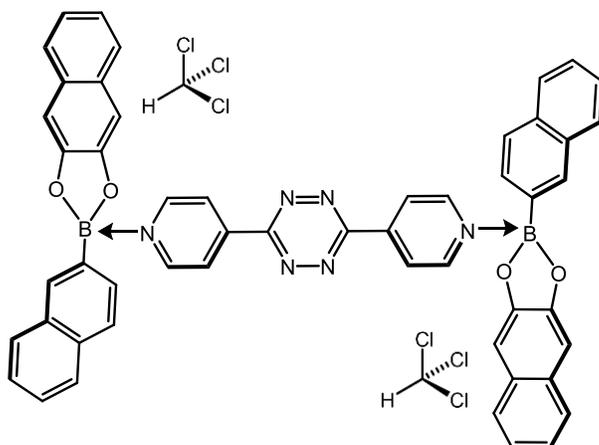
aductos dinucleares B←N



A0

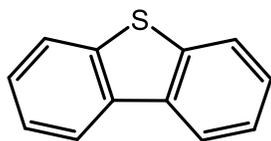


A1·x(CHCl₃)

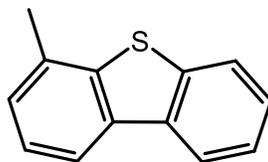


A2·2(CHCl₃)

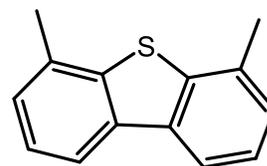
Huéspedes organoazufrados



DBT



4MDBT



DMDBT

Resumen

En los últimos años se ha explorado la formación de solvatos y cocristales con huéspedes aromáticos de gran relevancia en la industria petroquímica, como los isómeros de xilenos o hidrocarburos policíclicos aromáticos. En nuestro grupo de investigación, se han empleado aductos N←B tipo doble pinza molecular que poseen la capacidad de precipitar en presencia de estos huéspedes. Recientemente, los compuestos organoazufrados refractarios han tomado una gran relevancia debido al gran problema medioambiental y de salud que representa su combustión en los combustibles fósiles. Se han reportado ensambles basados en N←B capaces de remover huéspedes organoazufrados como el dibenzotiofeno (**DBT**) por medio de la formación de cocristales con dichos compuestos, sin embargo, todavía es un reto la remoción de los derivados alquilados como el 4-metildibenzotiofeno (**4MDBT**) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (**DMDBT**).

En este trabajo se realizó la síntesis de los aductos dinucleares **A0**, **A1** y **A2** por medio de una reacción multicomponente entre dos equivalentes de ácido arilborónico (*i.e.*, fenilborónico **AFB**, 1-naftilborónico **A1NB** y 2-naftilborónico **A2NB**), dos equivalentes del diol 2,3-dihidroxinaftaleno (**DHN**) y un equivalente de la diamina 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) en acetonitrilo. Los aductos presentan un patrón de difracción de rayos X distinto con una diamina unida a dos ésteres arilborónicos por enlaces dativos N←B. Se analizaron las estructuras de difracción de rayos X de **A0**, **A1·xCHCl₃**, **A2·2(CHCl₃)**, las cuales presentan una conformación *anti* y se encontró que **A0** y **A1·xCHCl₃** muestran parámetros geométricos similares entre sí, respecto **A2·2(CHCl₃)**. Las superficies de Hirshfeld de las estructuras revelaron contactos en los fragmentos piridilos y naftalatos; debido a la autoasociación de los aductos en el sólido. Además, **A0** mostró una mayor contribución de contactos π-π y CH···π.

Se exploró la formación de cocristales con los compuestos organoazufrados **DBT**, **4MDBT** y **DMDBT** y mediante una síntesis multicomponente se obtuvieron los sólidos cristalinos **A1@4MDBT** y **A1@DMDBT**. Los sólidos naranjas precipitados se caracterizaron por diferentes técnicas espectroscópicas y físicas como RMN-¹H, RMN-¹¹B, IR-ATR y DRXP, mostrando patrones de difracción que corresponden a sistemas isoestructurales. La composición de ambos cocristales fue 2:2:1:1 Ácido:Diol:Diamina:Huésped que es congruente con la formación del

cocrystal entre el aducto y un equivalente del huésped. Empleando a **DBT**, no se obtuvieron patrones de difracción que indicara la formación de un cocrystal. De manera similar, los ensayos con **A0** y **A2** empleando los tres huéspedes solo mostraron los patrones de difracción correspondientes a los aductos, por lo que no se formaron nuevas entidades químicas.

Se estudió la estabilidad en solución de **A1** en tres modelos de combustibles fósiles; benceno, ciclohexano e iso octano (*i*-octano). En este último, se observó que se mantiene como un sólido cristalino puro con una solubilidad de 1.33×10^{-6} M, por lo que se considera “prácticamente insoluble” y con un gran potencial como material adsorbente. Por otra parte, disolventes como benceno y ciclohexano promovieron la solvatación del sólido, ya que se identificó un patrón de difracción inédito. El análisis por TGA/DSC mostró una composición de 1:2 **A1**:ciclohexano y 1:1.5 **A1**:benceno. A partir de estos resultados se seleccionó al *i*-octano como modelo de combustible.

Se realizaron ensayos de remoción individual de los huéspedes organoazufrados empleando **A1** como potencial material adsorbente. Las soluciones de los huéspedes se monitorearon por espectroscopía Uv-vis, donde se observó la remoción del 76.3% de **DMDBT** en dos horas. En esta ventana de tiempo la remoción de **4MDBT** fue del 1%. Los sólidos aislados de estos experimentos se analizaron por RMN-¹H donde el espectro mostró la señal del metilo correspondiente a **DMDBT**. En experimentos de remoción a 24 horas los patrones de difracción indican la formación de tanto **A1@DMDBT** como **A1@4MDBT**, lo que sugiere que el proceso de remoción de **4MDBT** es más lento. Cuando se emplea **DBT**, los patrones de difracción solo muestran los picos correspondientes a **A1**, lo que indica que no se forma un cocrystal.

Se estableció un método cromatográfico para la cuantificación de los huéspedes organoazufrados. Los ensayos de remoción competitiva consistieron en añadir un equivalente de **A1** en una solución equimolar de **DBT**, **4MDBT** y **DMDBT** en *i*-octano y agitar la mezcla en condiciones de temperatura y presión ambiente. Los sólidos obtenidos se analizaron por HPLC-UV y se observó que **A1** muestra una selectividad termodinámica en el orden **DMDBT** > **4MDBT** > **DBT**, con una conversión mayor al 90 % del sólido **A1** hacia los cocristales. Se propone que el mecanismo de remoción está basado en una transformación de fase mediado por la solución, en donde la selectividad de **A1** por **DMDBT** se debe a una mayor superficie accesible del

huésped en donde la contribución de la energía de dispersión a la interacción total sería predominante.

1 Introducción

La química supramolecular, definida etimológicamente como *la química más allá de la molécula*, trata de la organización intermolecular de dos o más especies químicas a través de diversas interacciones no covalentes siendo la fuerza motriz que proveen a la nueva especie supramolecular de propiedades muy diferentes a la de sus componentes individuales.¹ Esta disciplina estudia el fenómeno de auto-ensamble, que da lugar a sistemas auto-organizados con la información estructural intrínseca de los componentes moleculares y/o iónicos, así como los factores cinéticos y termodinámicos que gobiernan la asociación de los sistemas.² En la actualidad, se han desarrollado sistemas supramoleculares más complejos en diversas áreas relacionadas con máquinas moleculares; absorción de gases, nanoreactores, catálisis química y liberación de fármacos.³

En los grupos de investigación de Höpfl, MacGillivray y Morales-Rojas se han empleado ésteres organoborónicos y ligantes piridilo donadores que forman aductos dinucleares B←N. Los ensamblajes han mostrado ser eficientes en la separación de derivados de benceno,^{14,15} remoción de hidrocarburos policíclicos aromáticos dañinos (PAH, por sus siglas en inglés)^{16,17}, así como en la generación de materiales luminiscentes¹⁸ y semiconductores.¹⁹ Por otra parte, los complejos B←N han sido plataformas para explorar transformaciones de fase en el estado sólido, como las reacciones de fotocicloación [2+2] que resultan en ciclobutanos estereoquímicamente puros.²⁰

Recientemente, Herrera-España *et al.*³ reportaron una estrategia de remoción de compuestos organoazufrados usando una transformación de fase *crystal* a *cocrystal* mediada por el combustible líquido bajo condiciones de presión y temperatura ambiente. En este sistema el cristal está constituido por un anfitrión acíclico B←N, cuya estructura tipo doble pinza se adapta al huésped, de forma similar a los cristales adaptativos no-porosos.⁴

En el presente trabajo se explora la capacidad de nuevos aductos dinucleares tipo doble pinza **A0**, **A1** y **A2** (**Figura 1**) para formar cocristales con huéspedes organoazufrados, principales

contaminantes en los combustibles fósiles. En especial, se exploró la capacidad de **A1** para actuar como un material adsorbente en un modelo de combustible en condiciones ambientales, mostrando una alta estabilidad y una selectividad hacia los huéspedes organoazufrados metilados.

La tesis se encuentra organizada de la siguiente manera:

En la sección de **antecedentes**, se exponen ejemplos recientes de solvatos y cocrisales formados con aductos dinucleares B←N mostrando su conformación en el estado sólido y sus contribuciones energéticas. Se muestran los principales procesos de desulfurización, así como sus características principales. Por último, se presentan ejemplos de cristales adaptativos no porosos y materiales adsorptivos basados en aductos B←N.

En la **justificación**, se expone que los métodos de desulfurización convencionales no son eficientes y se propone que el uso de materiales adsorptivos pueden ser una alternativa viable al gasto excesivo de energía. Se analizan las características electrónicas y estéricas de los aductos obtenidos proporcionadas por la diamina espaciadora con un fragmento tetrazina y los ésteres arilborónicos, y se contrastan con sistemas similares que han logrado reconocer huéspedes organoazufrados.

En la **hipótesis**, se plantea que las características de los aductos B←N son relevantes para lograr la remoción de huéspedes organoazufrados en modelos de combustibles en condiciones ambientales.

En el **objetivo general y particulares**, se presentan las metas planteadas en este proyecto de investigación que comprenden la formación de cocrisales con huéspedes organoazufrados y el estudio de los aductos como materiales adsorptivos.

En la **metodología**, se presentan los reactivos y las técnicas utilizadas en la caracterización de los aductos, cocrisales y monocristales, así como los estudios de estabilidad de **A1**. Se describen los procedimientos y condiciones de los estudios de remoción individual y en mezclas de los huéspedes organoazufrados.

El capítulo de **resultados y discusión** está dividido en cuatro secciones. Las dos primeras secciones muestran la síntesis y caracterización de los aductos dinucleares B←N, así como el análisis de las estructuras de rayos X y las superficies de Hirshfeld. Posteriormente se describe la síntesis de los cocristales y su caracterización por diferentes técnicas físicas y espectroscópicas. Finalmente se explora la capacidad de **A1** de actuar como un material adsorbente en *i*-octano y se presentan los estudios de remoción individual y mezclas de los huéspedes organoazufrados que muestran una selectividad a los derivados metilados.

En las **conclusiones**, se postula el conocimiento al que se llegó con base en los descubrimientos obtenidos, y la información generada en trabajos previos para sustentar la selectividad hacia los huéspedes organoazufrados metilados.

En las **perspectivas**, se plantea un estudio de viabilidad e implementación del sistema **A1** como un material absorbente en muestras reales, y un estudio de su reciclabilidad bajo las condiciones estudiadas.

Finalmente, en la sección de **apéndices** se muestra la caracterización de los compuestos obtenidos, así como las curvas de calibración implementadas para los estudios en solución.

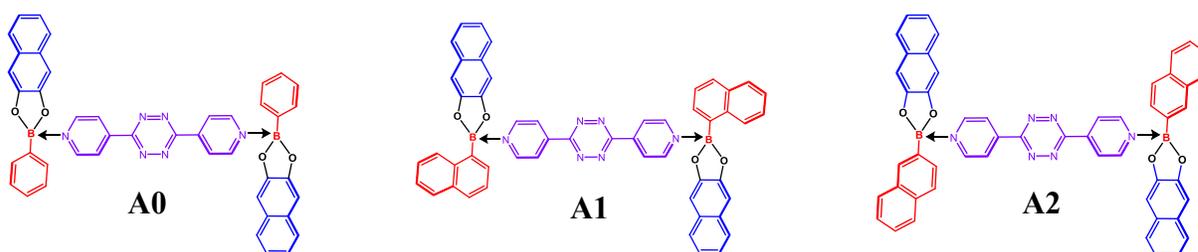


Figura 1. Estructuras de los aductos B←N doble pinza molecular con modificaciones en el fragmento aril borónico (rojo).^{21,22}

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.^{23,24} El concepto *sintón* fue introducido por Corey en 1967 en términos de la química orgánica sintética.²⁵ Este concepto se ha adaptado a la química supramolecular. Así, los *sintones supramoleculares* son unidades estructurales, las cuales contienen información electrónica y estérica para formar interacciones entre moléculas. Existen dos tipos de sintones, los homosintones y heterosintones. Los primeros se conforman de grupos funcionales idénticos como dos ácidos carboxílicos (I) o dos amidas (III); los segundos están conformados de grupos funcionales diferentes (II). En los tres casos se observa la complementariedad entre los donadores (azul) y aceptores (rojo) de enlace de hidrógeno (**Figura 2**).²⁶

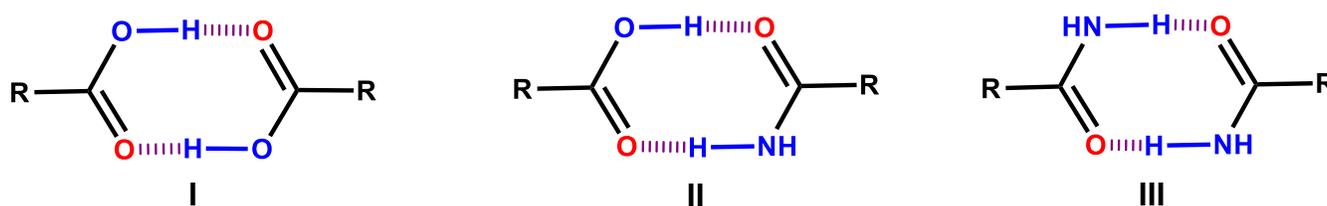
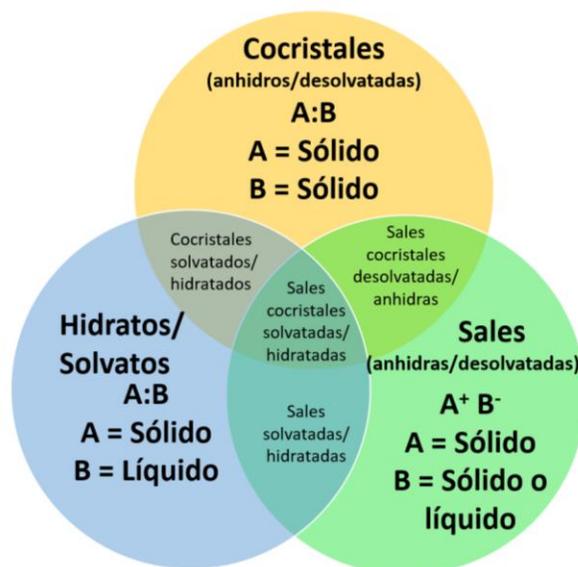


Figura 2. Ejemplos de homosintón de ácidos carboxílicos (I); heterosintón entre un ácido carboxílico y una amida (II); homosintón de amidas (III).²⁶

La ingeniería de cristales ha abierto nuevas puertas hacia la formación de materiales entre moléculas discretas por medio de interacciones no covalentes como los enlaces de hidrógeno, interacciones de van der Waals, interacciones aromáticas π - π y electrostáticas.⁴ La contribución de las diferentes fuerzas de atracción, su direccionalidad y su dependencia con la distancia minimizan el espacio requerido para que las moléculas interactúen entre sí y se encuentren, generalmente, confinadas en un empaquetamiento denso y altamente ordenado.^{5,6}

2.1.1 Cocrisales orgánicos

Dentro de la ingeniería de cristales se pueden destacar a los cocrisales como nuevos materiales orgánicos funcionales.²⁷ Su definición ha sido objeto de discusión entre los especialistas de la ingeniería de cristales, como Gautam R. Desiraju.²⁸ Aun así, la definición más aceptada es que son sólidos cristalinos que conforman una fase con dos o más compuestos moleculares sólidos a temperatura ambiente unidos por interacciones no covalentes, conformados en una proporción estequiométrica. La clasificación de estas fases sólidas ha sido un tema de debate por el aumento de cocrisales involucrando ingredientes farmacéuticos activos en su forma clorohidratada.²⁹ Como ejemplo se puede mencionar a la fluoxetina (Prozac[®]), que puede formar un cocrystal con el ácido fumárico, mejorando su solubilidad y su velocidad de disolución (**Figura 2**).³⁰ Como este, pueden existir sólidos multicomponentes que se clasifiquen en un subgrupo como sales cocrystalinas o cocrisales solvatados, como se observa en el **Esquema 1**.



Esquema 1. Diagrama que ilustra la composición de 3 vertientes principales de sólidos multicomponentes.²⁹

2.1.2 Métodos de preparación de cocrisales

Una gran parte de los cocrystalos orgánicos pueden prepararse por medio de la cocrystalización en solución, molienda y deposición por vapor (**Figura 3**).^{31,32,33} El primer método se basa en el auto-ensamble de los componentes iniciales, los cuales interactúan en el disolvente y da lugar un precipitado debido a la baja solubilidad del cocrystal. Entre sus principales ventajas es que no se necesitan grandes volúmenes de disolvente, puede ser monitoreado *in situ* y puede ser fácilmente escalable. Por otro lado, la molienda ha llamado la atención por no necesitar calor/vacío y tampoco disolvente. Esta técnica se ha empleado para obtener cocrystalos semiconductores y farmacéuticos en dos vertientes principales. En la molienda en seco, los componentes son mezclados manualmente (usando pistilo y mortero) o mecánicamente (con un molino). Por su parte, la molienda asistida con disolvente procede con un mínimo de disolvente, lo que favorece el contacto entre los reactivos y aumenta la velocidad de reacción. Aunque este método puede dar buenos rendimientos y buena cristalinidad, se podrían obtener morfologías irregulares y baja pureza de fase. Finalmente, en la deposición por sublimación los componentes iniciales se introducen al inicio de un tubo de cuarzo de alta temperatura, donde co-subliman y son transportados a través del tubo con un flujo de gas inerte hacia una locación con menor temperatura, donde se deposita el cocrystal. La principal desventaja de este método es que se pueden formar múltiples fases de diferente composición.³²

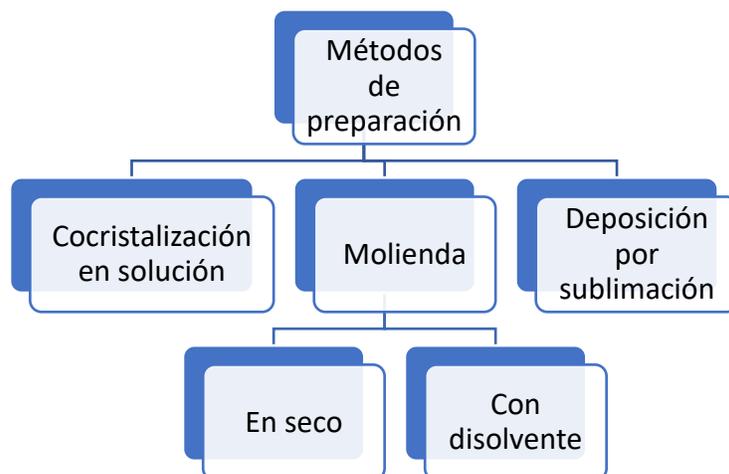


Figura 3. Principales metodologías en la preparación de cocrystalos.³²

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.⁷ Aun así, la formación de cocrisales orgánicos todavía se encuentra en desarrollo, porque se requiere entender variables como el método utilizado, la geometría interna las contribuciones de las fuerzas intermoleculares que dan estabilidad al cocrystal.

2.2 Aductos dinucleares nitrógeno-boro

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.³⁴ Un ácido de Lewis representativo puede ser una molécula conteniendo un átomo de boro tricoordinado. La presencia de este átomo con hibridación sp^2 y un orbital p vacío permite la asociación con un fragmento que contenga un átomo como base de Lewis, logrando el octeto para el átomo de boro tetracoordinado (**Figura 4**). La presencia de disolventes coordinantes puede favorecer la disociación del aducto $B \leftarrow N$ sin alterar la naturaleza del ácido y la base de Lewis. Aun así, la energía de enlace dativo se encuentra en un amplio rango dependiendo de su carácter covalente o de dispersión (-52 a -152 kJ/mol).^{35,36}

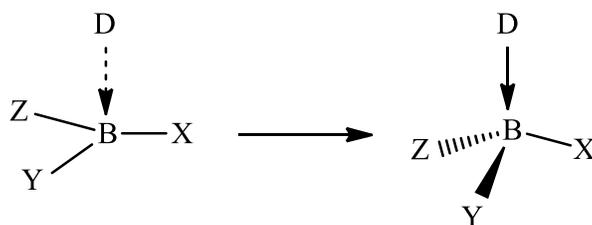


Figura 4. Diagrama del cambio de hibridación sp^2 a sp^3 del átomo de boro con compuestos donadores de pares de electrones.³⁷

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 actúen como receptores supramoleculares sintéticos (**Figura 5**). La reacción puede favorecerse hacia el producto si se elimina el contenido de agua del medio o si el producto formado es menos

soluble. Los ésteres arilborónicos pueden actuar como ácidos de Lewis en presencia de diaminas alifáticas y aromáticas.³⁸

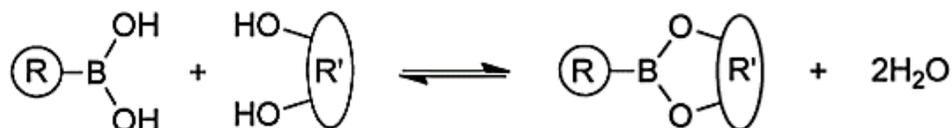


Figura 5. Esterificación entre un diol y un ácido borónico.³⁸

En los grupos de investigación de Höpfl, Morales-Rojas y MacGillivray se han estudiado aductos B←N formados a partir de ésteres borónicos con diaminas en una proporción 2:1 y 1:1 (éster borónico/diamina).^{16,14,15,17} En esta línea de investigación, Herrera-España estudió la formación de diferentes aductos tipo doble pinza molecular que fueron empleados como receptores moleculares para hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) como antraceno o pireno (Figura 6). Los productos pueden ser catalogados como cocristales al provenir de reactivos sólidos a temperatura ambiente, los cuales pueden ser obtenidos en condiciones ambientales por medio de reacciones multicomponente.¹⁶

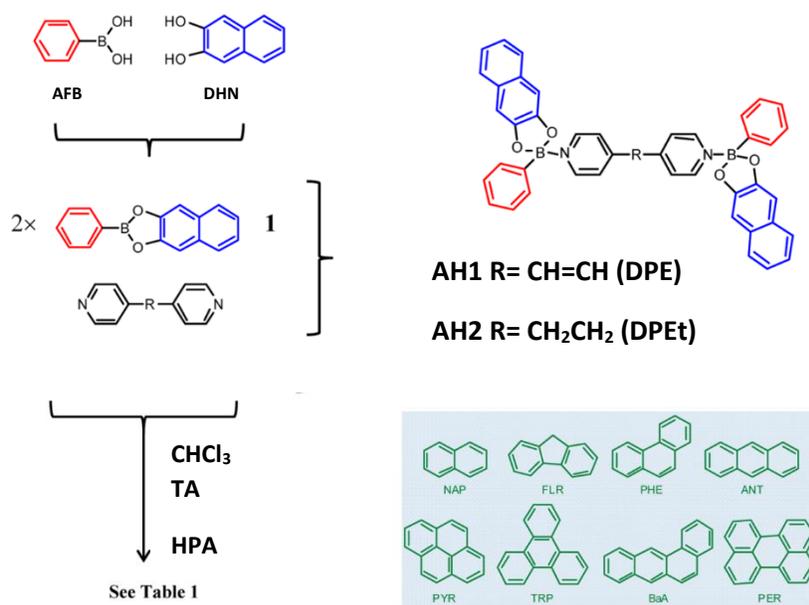


Figura 6. Componentes empleados para la formación de cocristales con aductos B←N y los HPA estudiados.¹⁶

Un resultado destacable de esta investigación es la obtención del cocrystal **AH1@ANT**. El análisis estructural por difracción de rayos X de monocristal reveló una característica notable; la molécula de antraceno de alta densidad electrónica no solo interactúa con la diamina (**DPE**) deficiente en densidad electrónica por contactos π - π , sino que los fragmentos de los ésteres borónicos estabilizan el ensamble por medio de interacciones $\text{CH}\cdots\pi$. Esto provoca que cada molécula de antraceno quede rodeada por cuatro pinzas, como se observa en la **Figura 7** desde dos perspectivas diferentes.

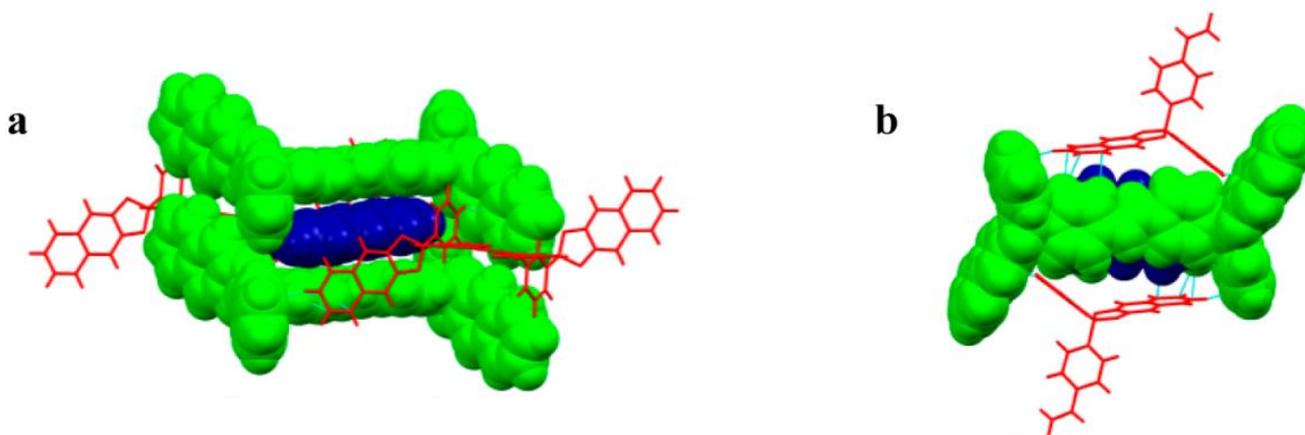


Figura 7. Estructura de rayos X del cocrystal **AH1@ANT** desde dos perspectivas diferentes. ¹⁶

En un trabajo más reciente, se logró aislar un cocrystal entre el aducto **AH2** y el **HPA** pireno. A diferencia de **AH1**, esta pinza molecular muestra una conformación *syn* debido a la misma orientación de los ésteres borónicos (**Figura 8**)¹⁷. Esta orientación es predominante en las primeras pinzas moleculares desarrolladas por Whitlock and Klärner.³⁹ La molécula de pireno presenta contactos por tres partes diferentes de la pinza; a través de contactos π - π con la diamina **DPEt**, y por interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ con los grupos fenilos y naftolatos. Estos contactos propician un crecimiento del cristal a través del eje *c* que se da por apilamiento donador (pireno)-aceptor (diamina).

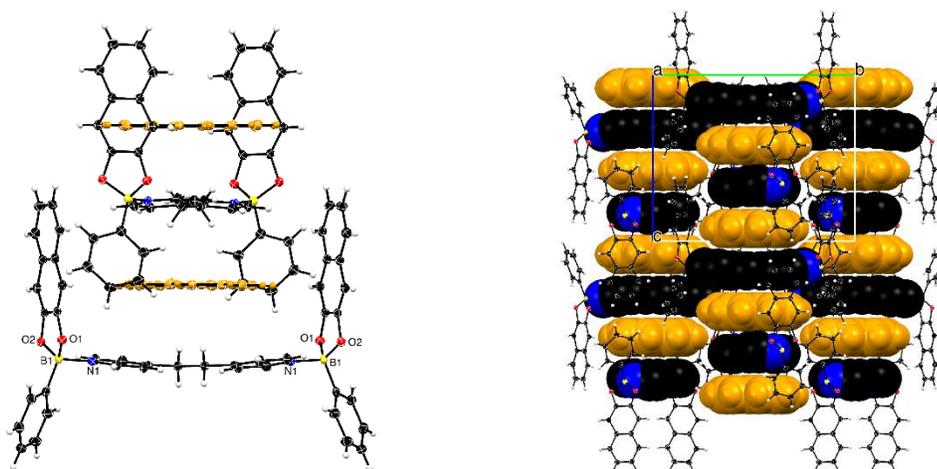


Figura 8. Estructura de AH2@PIR (izquierda). Apilamiento DADA a lo largo del eje c, la molécula de piene se muestra en amarillo (derecha).¹⁷

Campillo-Alvarado *et al.*¹⁴ reportaron la inclusión de diversas moléculas de menor tamaño como benceno y tolueno empleando el aducto **AG**, conformado por dos ésteres borónicos difluorados unidos a una bipyridina mediante enlaces B←N (**Figura 9**). Empleando disolventes de baja polaridad como benceno y tolueno se lograron obtener los solvatos **AG@BEN** y **AG@TOL**. La **Figura 9** muestra la estructura cristalina donde se observa que la molécula de benceno está rodeada de cuatro pinzas moleculares formando una caja que estabiliza al huésped por medio de interacciones π-π, de manera similar a **AH1@ANT**. Además, en el caso de **AG@TOL** se puede observar la relevancia del grupo fenilo difluorado, ya que los átomos de flúor forman enlaces con los hidrógenos del tolueno.

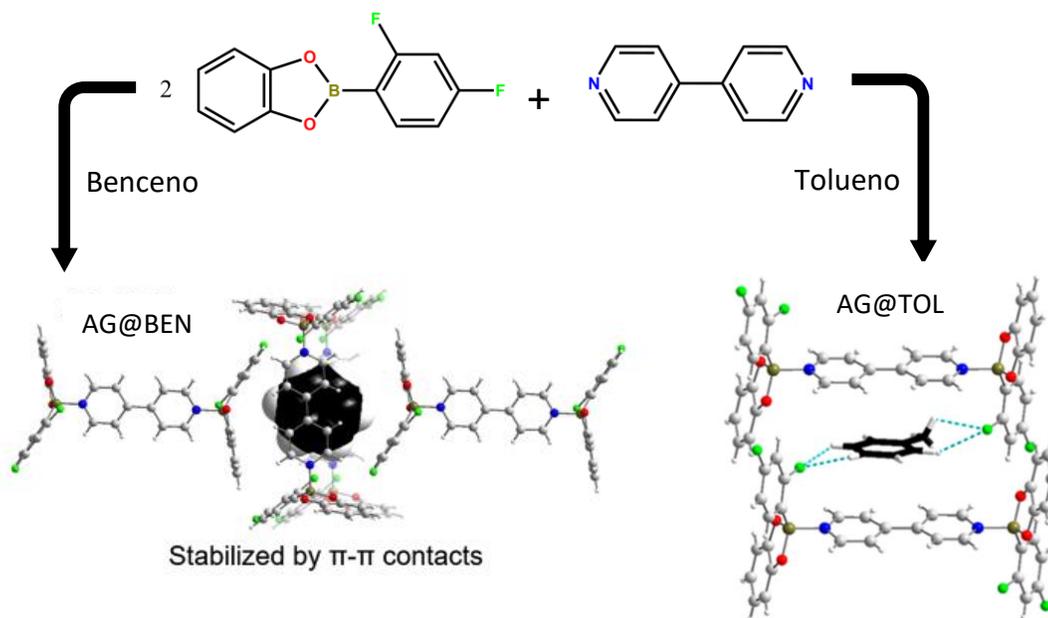


Figura 9. (Izquierda) Estructura del solvato con benceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la bipyridina. (Derecha) Estructura del solvato con tolueno de un anfitrión tipo doble-pinza.¹⁴

Los cocrisales y solvatos descritos anteriormente presentan una organización supramolecular similar que es guiada por contactos π - π e interacciones $\text{CH}\cdots\pi$. Estas interacciones fueron evaluadas computacionalmente para los compuestos **AG@BEN**, **AH1@ANT** y **AH1@ANT** usando la aproximación de Spackman con el programa *CrystalExplorer*.^{40,41} Las energías de interacción calculadas se presentan en la **Tabla 1**. Para realizar el cálculo de las contribuciones se tomó como punto de referencia una sola molécula huésped. A partir del huésped, se construyeron los ensambles incluyendo las pinzas moleculares más cercanas.¹⁷

Tabla 1. Contribuciones energéticas de interacción (kJ/mol) de los ensambles Pinzas:Huésped.¹⁷

Estructura cristalina	Par	E_{elec}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
AG@BEN	I	-11.5	-4.4	-41.8	25.9	-35.8
	II	-2.5	-0.5	-15.4	7.7	-11.7
	III	0.7	-0.3	-6.4	1.9	-3.8
AH1@ANT	IV	-17	-6.6	-75.5	42.7	-62.3
	V	-6.4	-1.9	-30.9	17.9	-24.1
AH2@PIR	VI	-25	-14.4	-100.7	52.5	-92.4
	VII	-22.1	-10.7	-84.2	43.2	-77.9

Las energías de interacción fueron calculadas usando un modelo de energía CE-B3LYP implementado

en *CrystalExplorer*.⁴¹ La energía de interacción total es la suma de los componentes energéticos escalados de acuerdo con la ecuación $E_{tot} = 1.057E_{ele} + 0.74 E_{pol} + 0.871 E_{dis} + 0.618 E_{rep}$.⁴⁰

Como ejemplo, el ensamble **AH2@PIR** presenta dos contactos principales con dos pinzas simétricamente independientes (rojo VI, verde VII). La energía de interacción total (E_{tot}) del par VI fue de -92.4 kJ/mol, mientras que en el par VII la contribución fue de -77.9 kJ/mol (**Figura 10**). Se puede observar que **AH2@PIR** presenta la mayor E_{tot} de los tres ensambles (**Tabla 1**), indicando que la complementariedad estérica y electrónica son factores relevantes en la asociación anfitrión-huésped. Se puede destacar que al aumentar el tamaño del huésped aumenta la E_{tot} en el orden benceno < antraceno < pireno, lo que podría explicarse debido a la mayor contribución de las interacciones de dispersión (E_{dis}), superando en todos los casos a las energías de repulsión (E_{rep}). Cabe destacar que las contribuciones electrostáticas y de polarización aumentan siguiendo la misma tendencia.

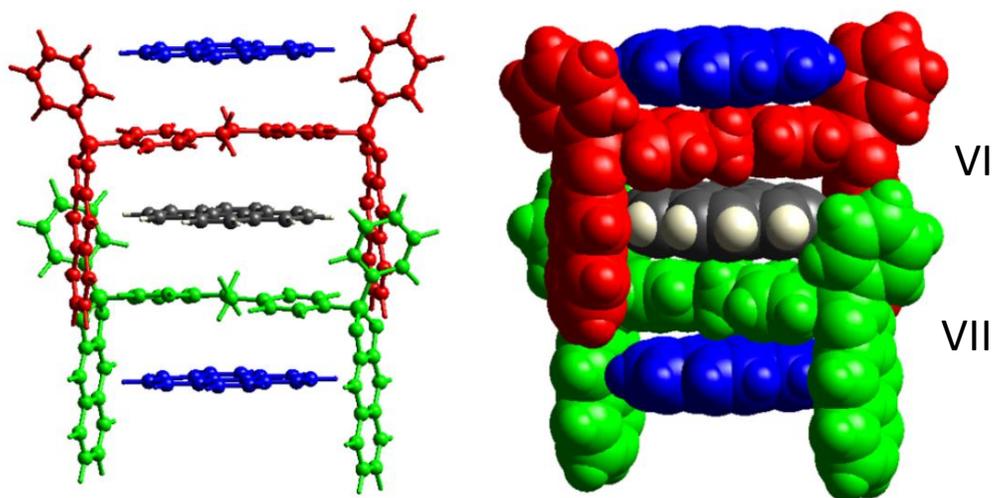


Figura 10. Ensamble Pinza: huésped extraído de la estructura cristalina de AH2@PIR. El huésped de estudio se presenta en gris, y forma dos contactos con dos pinzas diferentes.¹⁷

Una característica sobresaliente de las dobles pinzas es su adaptabilidad conformacional hacia huéspedes de diversas características. Así, en la **Figura 11** se presenta la superposición de la pinza AH2 extraída de los cocristales **AH2@PIR**, **AH2@TTF** (tetrafulvaleno) y el solvato **AH2@4DCE** (4 moléculas de dicloroetano). La pinza puede cambiar de una conformación anti en el solvato con DCE (rojo), a una conformación escalonada en presencia de TTF (verde), y una conformación syn perfecta cuando interactúa con pireno (azul).¹⁷

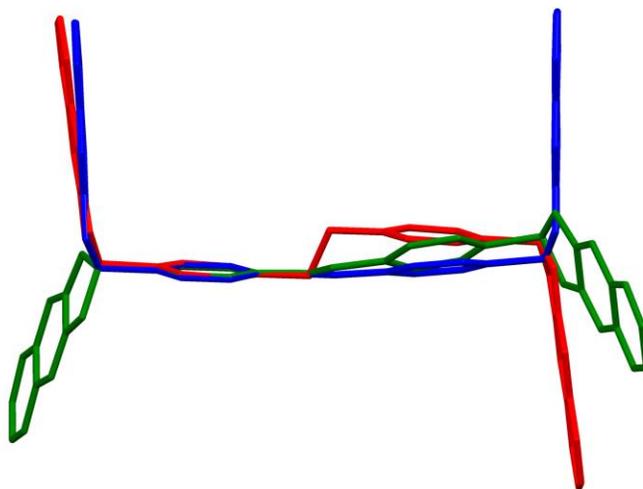


Figura 11. Superposición de la pinza AH2 presente en los compuestos **AH2@PIR**, **AH2@TTF** **AH2@4DCE**.¹⁷

El grupo de investigación de MacGillivray demostró recientemente que los ensamblajes basados en aductos B←N pueden actuar como materiales semiconductores (**Figura 12**).¹⁹ Esto se logra al formar cocristales con el aducto **BEA** que actúa como anfitrión para tetrafulvaleno (TTF) y pireno (**PIR**). La presencia de estos huéspedes mejora las propiedades de conducción al presentar apilamientos cara-cara π-π y cara-borde con la pared aromática del aducto (**Figura 9**). Se encontró que los cocristales tenían energías de band gap menores (**BEA@TTF** 2.5 eV, y **BEA@PIR** 3.1 eV) respecto a **BEA** (3.3 eV), las cuales fueron calculadas por reflectancia difusa. Se determinaron las movilidades de carga para **BEA@TTF** y **BEA@PIR**, las cuales fueron $(25.6 \pm 3.1) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{VS}$ y $(3.5 \pm 0.7) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{VS}$, respectivamente, lo que indican estos resultados es 7 veces una mejor conducción eléctrica con TTF respecto a **PIR**. Por su parte, **BEA** no mostró conducción eléctrica dentro del límite de detección, lo que implica un

comportamiento aislante debido a su apilamiento tipo “espina de pescado”. De acuerdo con los autores, **BEA@TTF** y **BEA@PYR** representan los primeros cocristales basados en aductos B←N que muestran un comportamiento de semiconducción.

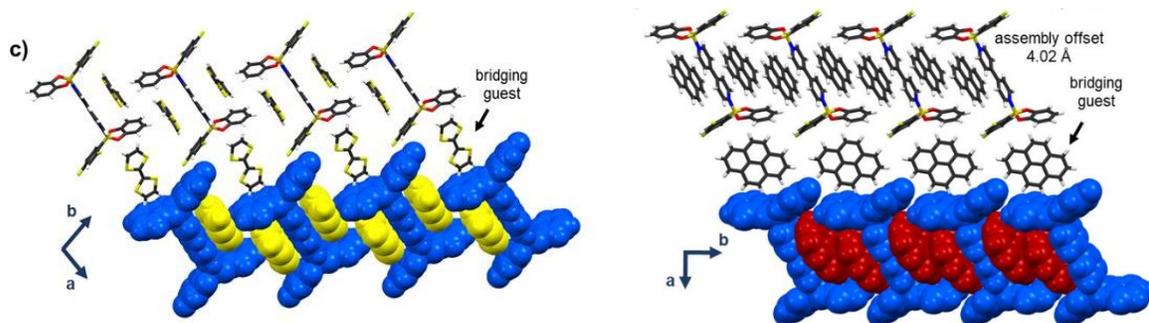


Figura 12. (Izquierda) Estructura de rayos X de **BEA@TTF**. (Derecha) Estructura de rayos X de **BEA@PIR**.¹⁹

2.3 Procesos de desulfurización

La mayoría de los compuestos orgánicos de azufre en el medio ambiente se producen de forma natural, como consecuencia del hecho de que los aminoácidos cisteína y metionina contienen este elemento, los cuales son esenciales para la vida.⁴²

Los compuestos organoazufrados pueden entenderse como contaminantes aromáticos que deben eliminarse del gas natural antes de los usos comerciales, de las chimeneas y de las ventilaciones antes de la descarga.⁴³ En este contexto, los compuestos organoazufrados propician la lluvia ácida sulfurosa por estar presentes en los procesos de combustión que dan lugar a óxidos de azufre dentro de los combustibles fósiles más comunes, como gasolina y diesel.⁴⁴

Los electrones de no enlace ubicados en el átomo de azufre, sufren deslocalización en los anillos aromáticos, creando estructuras de resonancia que otorgan una estabilidad superior a

los compuestos de tiofeno y dibenzotiofeno (**Figura 13**).⁴⁵ La resonancia otorga una energía de estabilización de -120 a -130 kJ/mol, que es relativamente menor al de benceno (-160 a -170 kJ/mol) y además, la resonancia en estos compuestos provoca que las energías de los enlaces C-C y C-S sean muy similares, lo que reduce su selectividad al momento de reaccionar. Esto ha motivado el estudio de diferentes metodologías para lograr la desulfurización de compuestos organoazufrados como se describe a continuación.

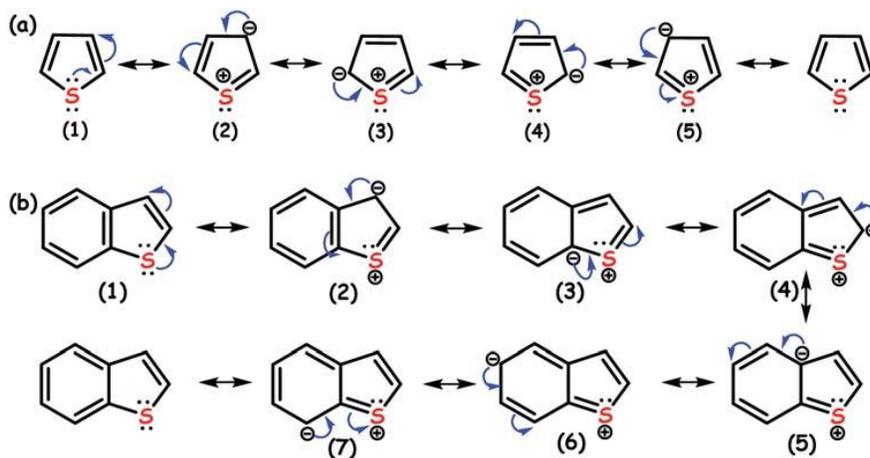
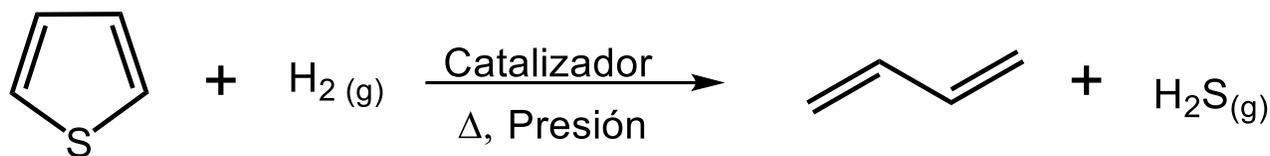


Figura 13. Estructuras de resonancia de tiofeno y dibenzotiofeno.⁴⁵

2.3.1 Hidrodesulfurización

La hidrodesulfurización (HDS) es un proceso por el cual el azufre es removido de compuestos azufrados a través de una reacción con hidrógeno, usando catalizadores como Co/Mo/Al₂O₃ y Ni/Mo/Al₂O₃. El H₂S resultante de la reacción de hidrogenación es subsecuentemente absorbido haciéndolo reaccionar con ZnO para formar ZnS y de esta forma, se remueve el azufre de la mezcla de hidrocarburos. Su reactividad depende del ambiente local del átomo de azufre en la

molécula, y la estructura general del compuesto. En general, la reacción HDS es operada en temperaturas de 300-350 °C y usando presiones de 50 a 100 atm (**Esquema 2**).⁴⁶



Esquema 2. Reacción general del proceso de hidrodesulfurización.⁴⁶

En las dos últimas décadas se han realizado estudios sobre el mecanismo de la reacción HDS para conocer la eficiencia de desulfurización sobre diferentes sustratos. Se ha identificado que los compuestos más susceptibles a reaccionar son aquellos que contienen grupos funcionales como enlaces disulfuros y tioles. No obstante, se ha encontrado que los derivados de benzotiofeno y dibenzotiofeno muestran una baja conversión de desulfurización, por lo que se les ha categorizado como compuestos organoazufrados refractarios.⁴⁵ La eficiencia de remoción de los derivados de dibenzotiofeno decrece por la alta estabilidad que otorga la resonancia de los anillos aromáticos y la obstaculización de los grupos metilo (**Figura 14**).

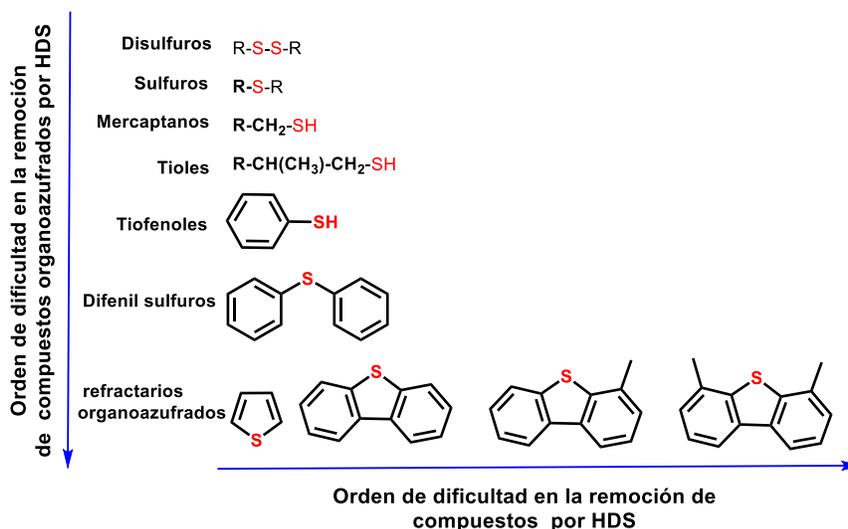
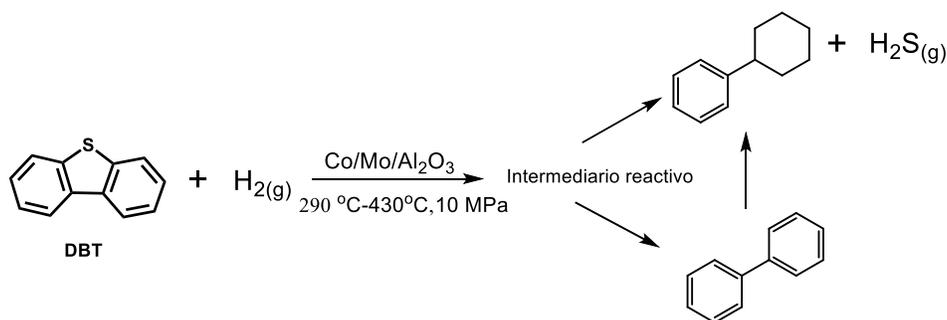


Figura 14. Orden de dificultad en la conversión de compuestos azufrados.⁴⁵

En diversos estudios, se ha reportado la formación de bifenilo (BIF) y ciclohexilbenceno (CHB) como productos en la reacción de HDS con dibenzotiofeno (**DBT**). Con base en sus estudios, Singhal et al.⁴⁷ y Houalla⁴⁸ proponen un mecanismo paralelo donde se puede llegar al producto final por dos caminos; el principal es a través de un intermediario reactivo que da lugar a CHB y el segundo camino menos favorecido, es por la hidrogenación de bifenilo (**Esquema 3**).



Esquema 3. Mecanismo paralelo propuesto para la HDS de DBT.⁴⁷

Diversos autores han estudiado el efecto de los sustituyentes metilo en la HDS de dibenzotiofenos. Como ejemplo, Kabe *et al.*⁴⁹ analizaron los niveles de conversión de los compuestos 4-metildibenzotiofeno (**4MDBT**), 4,6-dimetildibenzotiofeno (**DMDBT**) en conjunto con **DBT**. Los resultados obtenidos muestran una disminución de las constantes de velocidad en el orden **DBT**>**4MDBT**>**DMDBT**, lo que indica una disminución de la reactividad hacia los derivados alquilados (**Tabla 2**). Estos resultados han sido explicados en términos de efectos estéricos, debido a que la adsorción del sustrato en la superficie del catalizador vía el átomo de azufre se encuentra obstaculizado por los grupos metilos. Por medio de estudios computacionales, se mostró que la densidad electrónica del átomo de azufre se ve muy afectada por los sustituyentes alquilo en los anillos aromáticos.⁵⁰

Tabla 2. Constantes de velocidad de primer orden para la hidrodesulfurización de DBT, 4MDBT y DMDBT obtenidas por Kabe et al.⁴⁹

DBT (min ⁻¹)	4MDBT (min ⁻¹)	DMDBT (min ⁻¹)
7.1X10 ⁻⁴	6.9X10 ⁻⁵	3.8X10 ⁻⁵

Catalizador: Co/Mo/Al₂O₃ (CoO 3.8 %; MoO₃ 12.5 %)

2.3.2 Desulfurización oxidativa

La desulfurización oxidativa (DSO) es un proceso que remueve compuestos azufrados de mezclas de combustibles a través de una reacción de oxidación con/sin ayuda de un catalizador.⁴⁵ En la DSO, los compuestos azufrados de los combustibles sufren una oxidación secuencial para dar sulfonas como productos finales. Se pueden destacar dos etapas principales en este proceso; la oxidación de los compuestos azufrados en sulfonas y su respectiva extracción de la mezcla de combustibles. Este último paso se favorece por el cambio en la polaridad de las moléculas oxidadas y la reducción de las energías de enlace C-S (5.2 kcal/mol y 11.8 kcal/mol para compuestos azufrados alifáticos y aromáticos respectivamente). Las sulfonas pueden ser separadas a través de una extracción con solventes, adsorción o destilación térmica. Como primer paso, los compuestos azufrados que se encuentran en una fase inicial no-polar se transfieren a la fase polar por medio de agitación (donde se encuentra el agente oxidante). Una vez que se han disuelto en la fase extractiva, los compuestos se oxidan para dar lugar a sulfóxidos que seguirán reaccionando para dar lugar a sulfonas de alta polaridad (**Figura 15**).

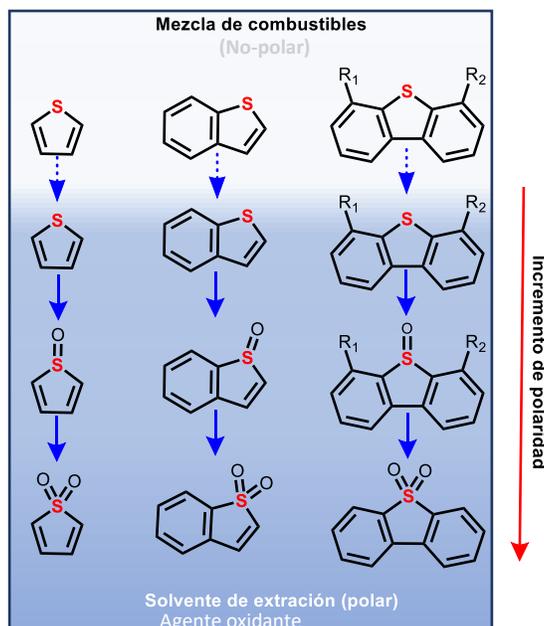


Figura 15. DSO de compuestos azufrados representativos extraídos con solventes en base a la diferencia de polaridad de los productos oxidado.⁴⁵

Los solventes polares deben cumplir ciertas características para su aplicación como; la habilidad de disolver compuestos azufrados; ser inmisible en el combustible a tratar; bajo punto de fusión y diferente densidad para facilitar la separación de sulfonas y la habilidad de mantener las propiedades del combustible sin formar emulsiones. Después de lograr la oxidación, las destilaciones termales logran separar las sulfonas debido a su alto punto de fusión. De esta manera, se pueden colectar las fracciones con bajo punto de fusión, dejando las sulfonas como un residuo.

Una ventaja de la DSO es que muestra una fuerte afinidad del azufre con el oxígeno sin afectar los enlaces C-C y C-S. Otsuki *et al.*⁵¹ calcularon la densidad electrónica del azufre en diferentes compuestos y midieron las constantes de velocidad de pseudo primer orden usando ácido fórmico y H₂O₂. Los compuestos azufrados refractarios (**DBT**, **4MDBT** y **DMDBT**) presentan densidades electrónicas entre 5.758-5.760 eV y las constantes de velocidad de oxidación con H₂O₂/ácido fórmico se encuentran entre 4.60x10⁻²-7.67x10⁻² L/mol·min. Por su parte, moléculas como sulfuro de difenilo presentan una densidad de 5.860 eV, con una constante de velocidad de 1.56x10⁻¹ L/ mol·min. Por último, los átomos de azufre en moléculas de tiofenol y sulfuro de metilfenilo presentan densidades electrónicas de 5.902 y 5.915 eV, y sus constantes de

velocidad fueron 2.70×10^{-1} y 2.95×10^{-1} L/mol·min, respectivamente. Estos resultados sugieren que los compuestos azufrados con una densidad entre 5.696–5.716 eV serán menos susceptibles a la oxidación bajo condiciones suaves (**Figura 16**).

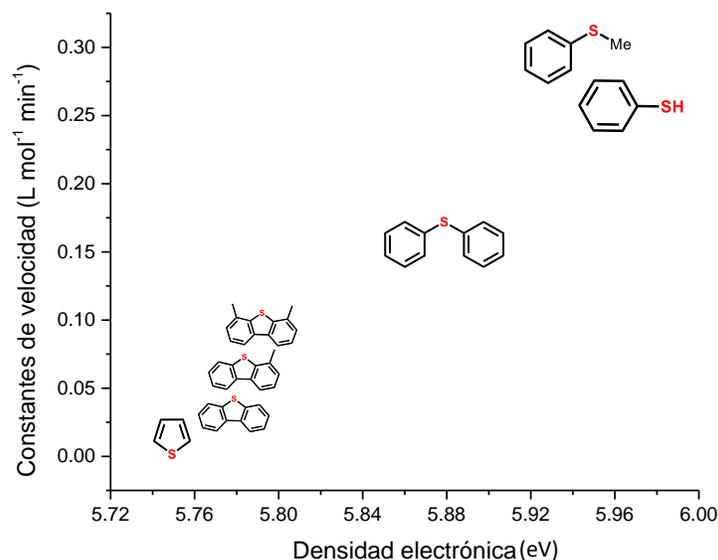


Figura 16. Relación entre la densidad electrónica en el átomo de azufre de diferentes compuestos y sus constantes de velocidad de reacción en el sistema H₂O₂/ácido fórmico.⁵¹

La desulfurización oxidativa puede potenciarse a través del uso de catalizadores para promover selectivamente la oxidación de compuestos azufrados, así como poder operar en condiciones de temperatura y presión ambiente. Entre los catalizadores más destacados, se pueden mencionar los óxidos metálicos,⁴⁴ los tiosilicatos,⁵² polioxometalatos,⁵³ complejos metálicos,⁵⁴ redes metalorgánicas⁵⁵ y catalizadores libres de metales.⁵¹ Estos últimos, se pueden usar para ejemplificar como se promueve la DSO sin el uso de metales costosos y recurrentemente tóxicos. El ácido fórmico es un catalizador probado en presencia de H₂O₂, debido a que dan lugar al ácido perfórmico que oxida a la molécula **DBT** para obtener el sulfóxido y ácido carboxílico como subproducto, y posteriormente el sulfóxido reacciona con una segunda molécula de ácido para obtener la sulfona (**Figura 17a**). Otros ejemplos de catalizadores no metálicos son los materiales basados en carbón como grafeno, nanotubos de carbono y nitruros de carbono. En la **Figura 17b**, se aprecia que el catalizador de grafeno dopado con oxígeno realiza la adsorción de **DBT** promovido por interacciones π-π. Estos catalizadores pueden

poseer grupos carbonílicos que favorecen la activación de O_2 y genera radicales superóxido activos ($O_2^{\cdot-}$). Por último, el compuesto oxidado se separa del medio (e.g., diesel) debido al cambio de su polaridad.⁵⁶

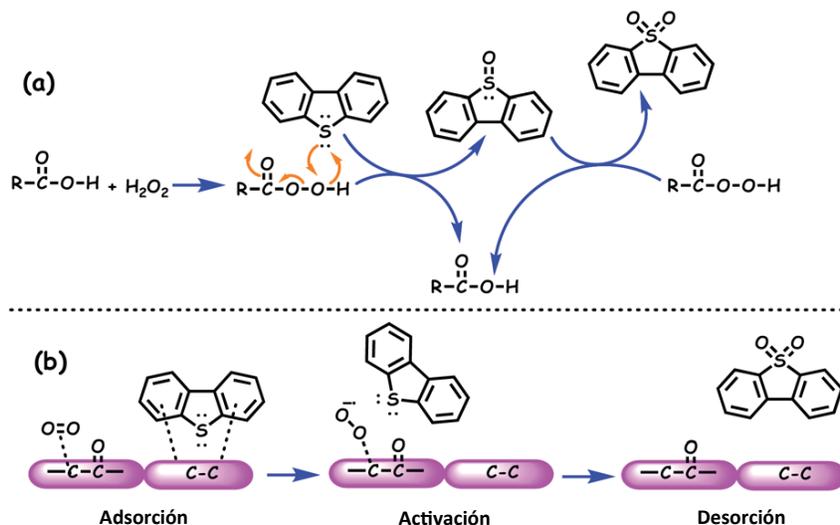


Figura 17. a) Mecanismo DSO catalizado por ácidos carboxílicos convencionales y b) Mecanismo para la oxidación de DBT con grafeno.⁵⁶

Una gran variedad de técnicas de desulfurización están siendo exploradas para reducir el contenido de azufre en los combustibles fósiles. Entre ellas se encuentran la DSO catalizada con bajas temperaturas y asistida con sonicación,⁵⁷ líquidos iónicos⁵⁸ y biodesulfurización usando bacterias o enzimas.⁵⁹ Estas técnicas han mostrado ser efectivas, no obstante, se necesita una amplia investigación para su aplicación a escala industrial.

2.3.3 Desulfurización adsortiva

La desulfurización adsortiva (DSA) es una técnica de remoción que se realiza en condiciones de presión y temperatura ambiente, en donde el material absorbente es mezclado en el combustible que contiene compuestos azufrados. Un material adsorbente adecuado debe ser físico y químicamente estable, ambientalmente benigno, reciclable y que no altere la calidad del combustible.⁴²

En la literatura, los materiales basados en carbono activado se encuentran a la vanguardia en la remoción de compuestos azufrados. En este aspecto, Li y colaboradores sintetizaron un material a base de carbón activado (CA) hecho a partir de asfalto, que es un subproducto de las industrias petroquímicas compuesto por hidrocarburos policíclicos aromáticos, por lo que es abundante y económicamente accesible (**Figura 18**).⁶⁰

Después del proceso químico y físico para obtener el material CHAS-1, se realizaron pruebas de desulfurización con **DBT** a una concentración de 500 mg S/L (mg de **DBT** por litro de combustible), añadiendo 20 mg de **CHAS-1** en 3 mL del modelo de combustible (*i.e.*, *i*-octano, tolueno, para-xileno) agitando por 4 horas. De acuerdo con los autores, CHAS-1 mostró una capacidad de absorción de 44 mg S/g (mg de **DBT** por gramo del material adsorbente **CHAS-1**) de, valor superior a los CA's comercialmente accesibles y algunos MOFs. Este valor es obtenido en *i*-octano, pero se obtuvieron valores cercanos en tolueno y para-xileno. Después de un ciclo de uso, la capacidad de adsorción se reduce a la mitad, mientras que en los otros disolventes la eficiencia no disminuye tan drásticamente. No obstante, **CHAS-1** completa el proceso de remoción en sólo 5 minutos (**Figura 18**). Los autores atribuyen los resultados obtenidos a la estructura microporosa adecuada para la difusión de **DBT** en el material, y a la extensa área superficial de 1568 m²/g.

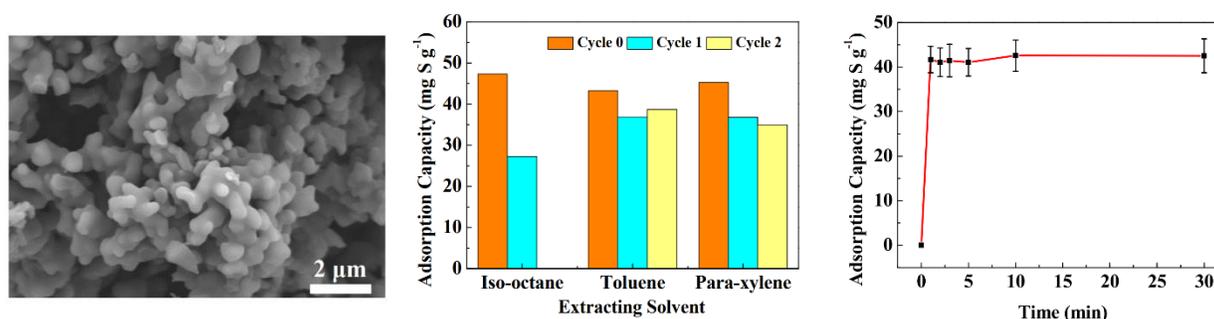


Figura 18. Fotografía del carbono activado CHAS-1. Capacidad de adsorción de CHAS-1 en 3 solventes diferentes durante 3 ciclos. Cinética de adsorción de CHAS-1.⁶⁰

Se pueden encontrar ejemplos más sofisticados para la remoción de compuestos organoazufrados con una alta eficiencia. Se puede mencionar el trabajo de Matzger et al.⁶¹, en donde compara diferentes redes metalorgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) para remover

compuestos azufrados (**BT**, **DBT** y **DMDBT**). Estos materiales se caracterizan por tener una gran área superficial con un tamaño de poro bien definido. Los MOFs necesitan de una activación previa calentando a más de 50 °C por varias horas para su funcionamiento.

La remoción de los compuestos azufrados se realizó en *i*-octano, por medio de agitación (12 h) con una temperatura y presión ambiente. Dentro de este grupo contrastado, el MOF UMCM-150 tuvo la mejor eficiencia de remoción con 41 g S/Kg PMC (gramos del compuesto azufrado **DBT** por kilo del material adsorbente PMC), seguido del MOF-505 con 27 g S/ Kg PMC y finalmente 16 g S/ Kg para HKUST-1 (**Figura 19**). Se ha observado que existe una correlación entre el área superficial o el volumen de poro de los MOFs con la cantidad de gas absorbido (*i.e.*, N₂ y CO₂). Sin embargo, en la absorción en fase líquida no se cumple esta correlación. Por ejemplo, MOF-177 presenta la mayor área superficial (5640 m²/g) y el mayor tamaño de poro (1.86 cm³/g), pero adsorbe la menor cantidad de **DMDBT** (**Figura 19**). Por el contrario, MOF-505 contiene la menor área superficial y menor tamaño de poro (1830 m²/g, 0.71 cm³/g) y presenta una mayor cantidad de **DMDBT** absorbida.

Al analizar las estructuras de los MOFs con **DBT**, los autores establecieron que existe un contacto cercano entre la estructura del material adsorbente y el compuesto sulfurado, lo que explica la alta afinidad de UMCMC-150 y MOF-150. Aun así, el tamaño de poro es un factor gobernante en la capacidad de adsorción. Por ejemplo, MOF-505, muestra su mejor capacidad de adsorción en 300 ppm S para **DBT** (38 g S/ kg), pero la cantidad adsorbida cae a 27 g S/ Kg para **DMDBT**, mostrando que este compuesto no se adapta adecuadamente al tamaño de poro.

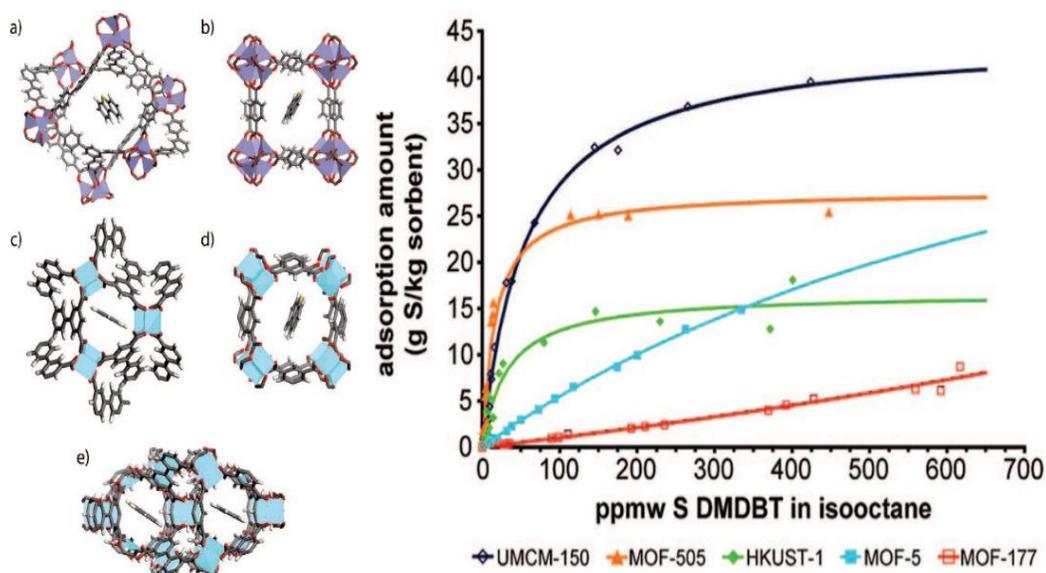


Figura 19. (Izquierda) Estructuras cristalinas de a) MOF-177 b) MOF-5 c) UCMC-150 d) HKUST-1 e) MOF-505 con una molécula de DBT. (Derecha) Isotermas de adsorción de los diferentes MOF's.⁶¹

2.4 Cristales adaptativos no porosos

2.4.1 Cristales adaptativos no porosos cíclicos

Diversos materiales cristalinos orgánicos basados en macrociclos poseen una porosidad aparente debido a la presencia de cavidades en la red cristalina disponibles para huéspedes a pesar de no tener una estructura en forma de canales por donde se difundan.⁶² Los sistemas no son porosos, pero estructuralmente adaptables al cambio, significa que pueden pasar de una fase de alta densidad libre de huéspedes a una versión de baja densidad cuando se exponen a huéspedes específicos.⁶³

Aunque este fenómeno se ha conocido por mucho tiempo, Atwood y Barbour fueron los pioneros en resaltar la transformación de cristal a cristal promovido por la inclusión de un huésped.⁶⁴ Un monocristal de *p*-But-calix[4]areno fue sumergido en bromuro de vinilo por 15 minutos a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Figura 20**). Posteriormente, el monocristal fue analizado por rayos X para corroborar su transformación de fase. Originalmente, el compuesto cristaliza en el sistema monoclinico (grupo

espacial $P112_1/n$) donde las moléculas de calixareno se apilan en cuatro capas ABCD lo largo del eje c (**Figura 20A**). Cuando se incorpora el bromuro de vinilo en la red, ocurre una ligera traslación de las capas, formando un nuevo apilamiento $ABAB$ (**Figura 20B**). En consecuencia, el cristal pasa de una estructura monoclinica a una estructura tetragonal ($P4/n$).

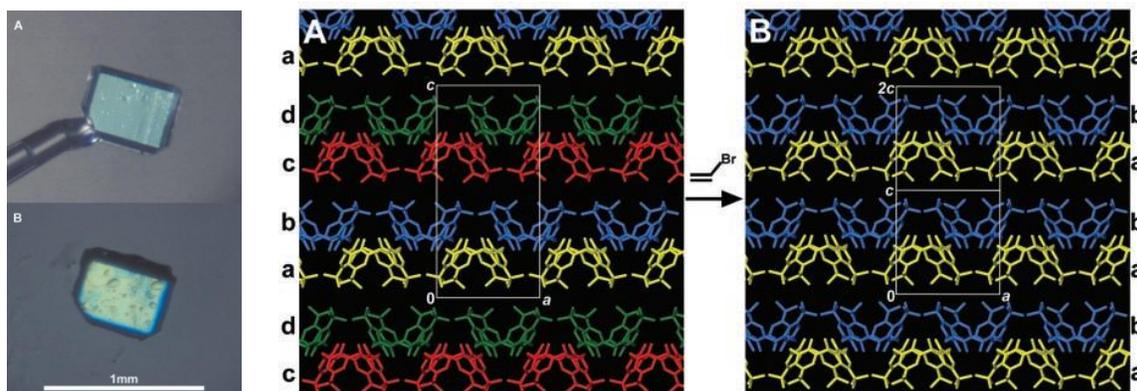


Figura 20. (Izquierda) Monocristal de calixareno antes (arriba) y después de colocarlo en bromuro de vinilo (abajo). **A)** Estructura de rayos x con sistema monoclinico ($P112_1/n$) antes de la transformación y **B)** estructura de rayos x con sistema tetragonal ($P4/n$) después de la transformación.⁶⁴

En la literatura, se pueden encontrar sistemas supramoleculares cíclicos como pilararenos,^{65,66} geminiarenos^{67,68} y tiararenos⁶⁹ que pueden funcionar como materiales adsorbentes en el estado sólido. A diferencia de los MOFs,^{70,71} en estos materiales no existen canales por donde las moléculas se puedan difundir a través del material.⁶ Recientemente Kim *et al.*⁷² descubrieron que los cristales de cucurbit[6]uril (**H6a**) pueden servir como materiales efectivos en la separación de una mezcla de tolueno/piridina (tol/pir), sin importar si el proceso se lleva a cabo en fase de adsorción sólida-vapor o sólida-líquida (**Figura 21a**). Cuando el compuesto **H6a** se expone a una mezcla (1:1 v/v) de (tol/pir), los cristales absorben selectivamente piridina, resultando en una transición estructural de **H6a** a una forma cargada del huésped (**Py \supset H6**). Un análisis por cromatografía de gases mostró una pureza de piridina de casi 100 % cuando se liberaba de (**Py \supset H6**). Cabe resaltar que la pureza del disolvente piridina se mantuvo al 93 %, incluso cuando la proporción de la mezcla tol/pir fue de 100:1 (v/v). Además, calentando **Py \supset H6** se remueve la piridina contenida del sólido convirtiéndolo en **H6a**, el cual puede ser reutilizado múltiples ciclos sin pérdidas de rendimiento (**Figura 21b**).

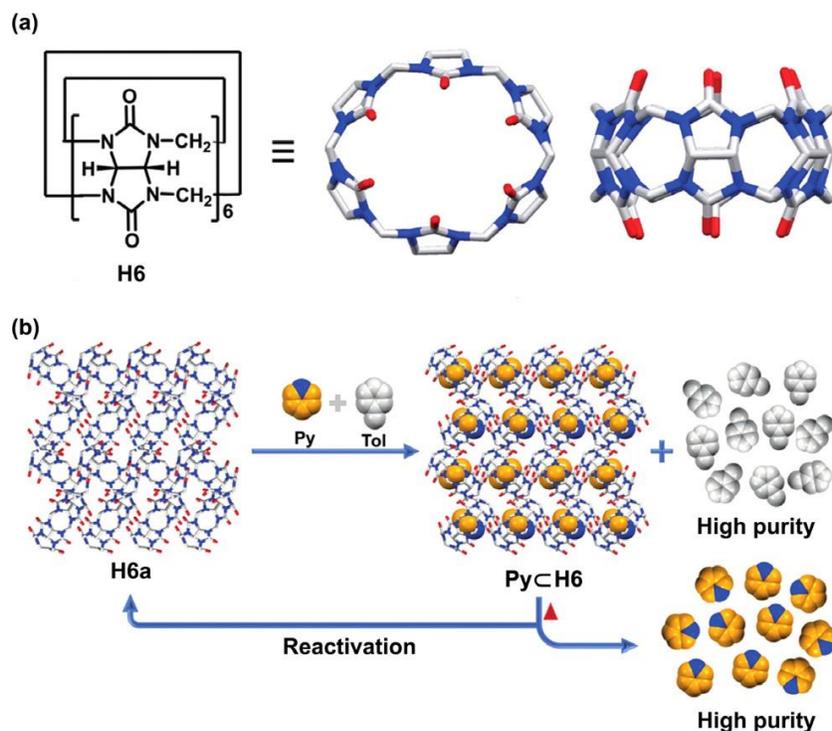


Figura 21. (a) Representación esquemática de H6. (b) Representación esquemática de H6a como un adsorbente para la separación de piridina y tolueno.⁷²

Un trabajo reciente de un material adaptativo no poroso fue presentado por Yang y colaboradores, donde demuestran una transformación de fase amorfa hacia una fase cristalina promovida por la absorción de bromoalcanos.⁶⁶ Los autores presentaron el material adsorbente **BrP[5]L** basado en una estructura de pilarareno de cinco miembros con sustituyentes bromo como se observa en la **Figura 22a**. Para lograr la activación de este material, los cristales de **BrP[5]L** se sometieron a vacío a 110 °C para obtener una fase amorfa. **BrP[5]L** presentó un área superficial baja de 3.83 m²/g, indicando su propiedad no-porosa. El material amorfo de **BrP[5]L** se expuso a vapores de bromo alcanos (*i.e.*, 1-bromopropano (**1-BPR**), **2BRP**, 1-bromobutano (**1-BBU**) y **2-BBU**) de forma individual por 6 horas a 25 °C. Los 4 sólidos se analizaron por DRXP y cada uno presentó un patrón con diversos picos de difracción, lo que indica que el material amorfo libre de huésped se transforma en una nueva estructura cristalina debido a la estabilidad adicional que otorgan los bromo alcanos (**Figura 22b**). Adicionalmente, se realizaron cinéticas de adsorción con cada pareja de bromo alcanos y se observó que

BrP[5]L se saturaba solamente con **1-BPR** y **1-BBU** en 2 y 5 horas respectivamente, pero no así con **2BRP** y **2-BBU** (Figura 22c).

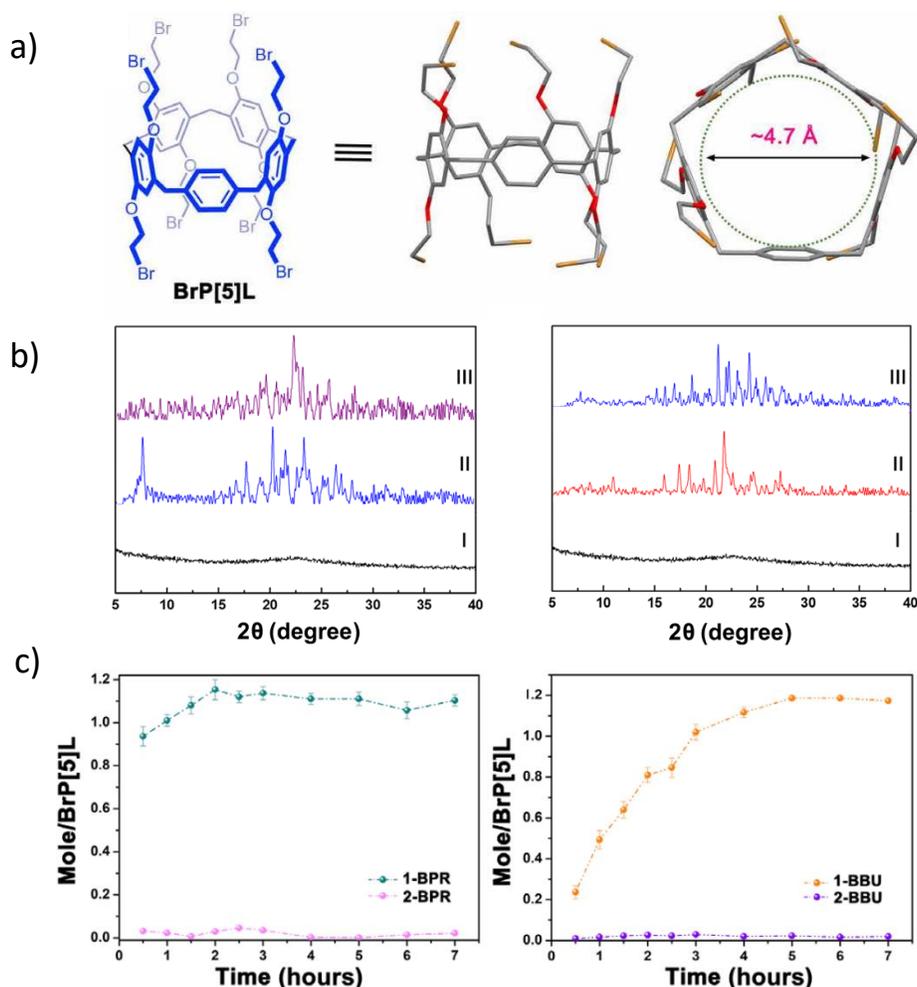


Figura 22. A) Estructura de BrP[5]L. B) Patrones de DRXP de BrP[5]L (I), (izquierda) 2-BPR-BrP[5]L (II), 1-BPR-BrP[5]L (III) y (derecha) 2-BBU-BrP[5]L, 1-BBU-BrP[5]L. C) Cinética de cada pareja de bromoalcanos.⁶⁶

La composición de los sólidos solvatados fue corroborada por cromatografía de gases, donde se encontró que la cantidad de **1-BPR** absorbida fue del 98.1 %, mientras que para **1-BBU** fue del 99.0 %, confirmando su alta selectividad por cada una de las especies (Figura 23). Al realizar el análisis cristalográfico, se encontró que las moléculas de pilararenos se empaquetan en forma de “espina de pescado” sin presencia de canales. La estructura de **1-BPR-BrP[5]L**

revela que el bromoalcano se aloja en la cavidad del anfitrión formando una apilamiento en forma de “panal”. Este arreglo con enlaces de hidrógeno e interacciones CH... π , otorga una estabilidad superior al del complejo pristino, así lo reveló un estudio por técnicas calorimétricas.

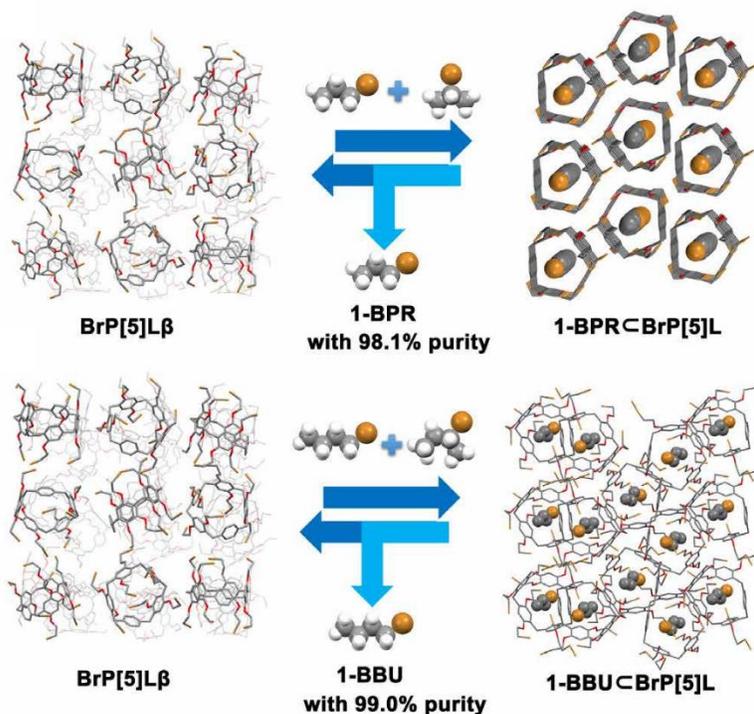


Figura 23. Transformación estructural de BrP[5]L al remover selectivamente 1-BPR y 1-BBU.⁶⁶

2.4.2 Cristales Adaptativos no porosos acíclicos

En la literatura científica son escasos los ejemplos de sistemas adaptativos con estructuras acíclicas, hasta el momento de esta revisión solo se puede destacar el trabajo de Zaworotko y colaboradores, donde presentan un material molecular no poroso con una selectividad por el isómero *para*-xileno respecto a *meta*-xileno y *orto*-xileno.⁷³ La estructura del material se basa en un complejo metálico en forma de “L”, que genera una estructura tipo caja con dos moléculas que rodean al huésped a través de enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas. Ya sea en una solución pura de los tres isómeros o en presencia de un disolvente, el material muestra una alta selectividad hacia *para*-xileno (**Figura 24a**). Se puede observar en la **Figura 24b** una cinética de adsorción del complejo en una solución 1:1 de *para* y *orto*-xileno a 109.8 °C. El porcentaje en peso de ambos isómeros se monitoreo por cromatografía de gases, y se obtuvo

un resultado de 12% hacia *para*-xileno el cual se alcanzó en menos de 2 horas respecto al 0.35% para *orto*-xileno, lo que representa una selectividad 30:1 *para*-xileno: *orto*-xileno (**Figura 24b**). Cuando se expone el material a vapores de los tres isómeros en la misma proporción por 24 horas a 25 °C, también se observa una afinidad por *para*-xileno (**Figura 24c**). Los autores destacan que el material puede reciclarse a través de secado al vacío por 12 horas, sin una pérdida notable del rendimiento de adsorción en cinco pruebas realizadas.

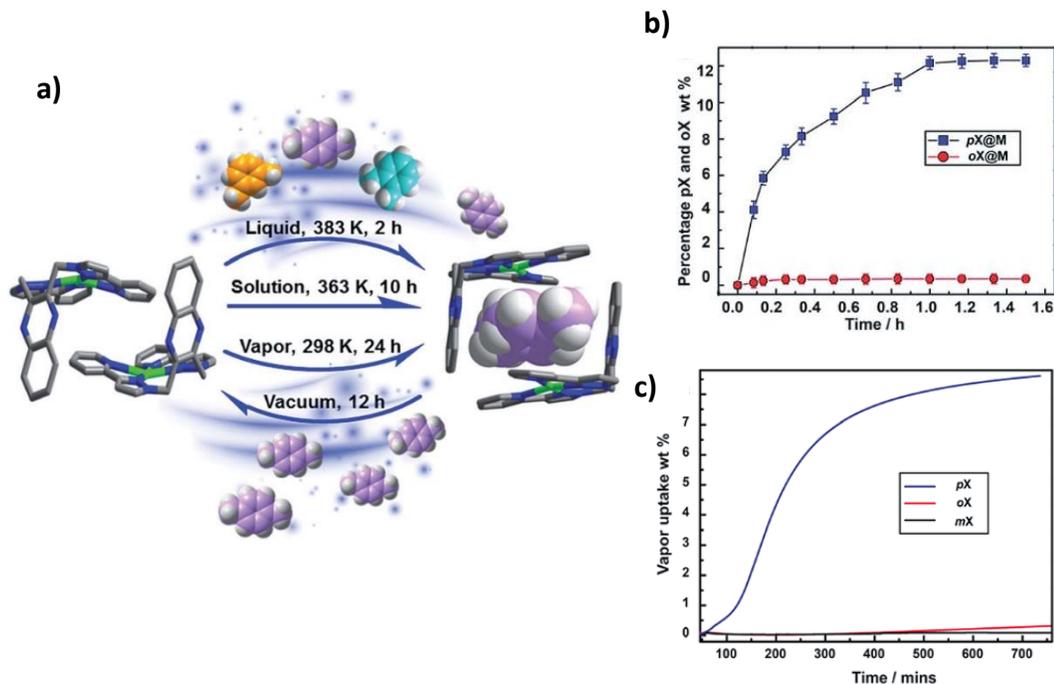


Figura 24. a) Representación del proceso de captura de *para*-xileno por diferentes metodologías. b) Cinética de competencia en disolución de *para* y *orto* xileno monitoreado por CG. c) Cinética de competencia en fase gas de los 3 isómeros monitoreado por CG.⁷³

Para dar una explicación a la selectividad encontrada, los autores realizaron un análisis de las tres estructuras solvatadas con xilenos (**Figura 25**). La estructura del complejo M con *para*-xileno contiene contactos C–H···N con una distancia menor (2.57 Å) respecto a *meta* y *orto* xileno (2.64 y 2.76 Å). De igual manera, los contactos entre los anillos de benceno y el metal Ag son menores para el solvato con *para*-xileno (3.06 Å) comparado con los dos solvatos restantes (3.5 Å, 3.65 Å). Las diferencias en los contactos se atribuyen a la conformación de los tres xilenos dentro del complejo; siendo *para*-xileno el que logra una mejor distribución de los grupos metilos colocándose en dirección de las “ventanas” de la caja supramolecular. Además,

se realizaron cálculos DFT donde se encontró que la energía de interacción para el solvato con *para*-xileno es superior (34.61 kcal/mol comparándolo con *meta* y *orto* xileno (31.05 y 32.99 kcal/mol). Los autores destacan que estos resultados son consistentes con los estudios cinéticos realizados y podría ser la principal razón de la alta selectividad del complejo hacia *para*-xileno.

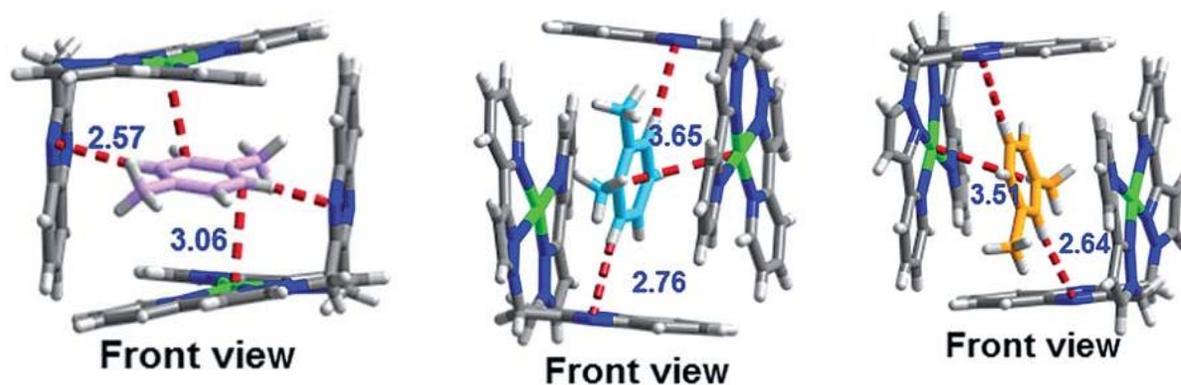


Figura 25. Estructuras del complejo M con (izquierda) *para*-xileno, (centro) *orto*-xileno y (derecha) *meta*-xileno.⁷³

2.5 Materiales adsortivos basados en aductos B←N

Existen ensamblajes por enlaces dativos B←N que logran el reconocimiento de huéspedes por medio de transformaciones de fase. En la literatura, podemos encontrar los trabajos de Xiang *et al.*⁷⁴ donde logran separar de manera selectiva el isómero *meta*-xileno (**MX**) respecto a los isómeros *orto*-xileno (**OX**) y *para*-xileno (**PX**). Para ello, sintetizan el material mezclando el diboroéster **BDBB** con la diamina **PBE** en una proporción 1:1 por medio de molienda y calentando el sólido a 120 °C. La separación tiene lugar en fase líquida donde se incorpora el aducto B←N en una solución con los tres isómeros en diferentes proporciones **MX: PX:OX** (1:1:1, 0.4:1:1, 0.25:1:1) (**Figura 26a**). Posteriormente, cada solución es sonicada y calentada a 65 °C. En todos los ensayos, el material muestra una selectividad mayor de **MX** respecto a **PX** y **OX**. El material con **MX** presentó el patrón de DRXP simulado del complejo **FJU-233**, el

cual ya había sido obtenido previamente a través de una reacción solvotermal (**Figura 26b**). Estos resultados también se observan en fase gas a través de la exposición prolongada del aducto B←N en vapor de **MX**. Los autores sugieren que la alta selectividad puede ser atribuida a la estructura *trans* que presenta **FJU-233** con **MX** que favorece las interacciones entre el aducto B←N y el huésped (**Figura 26c**).

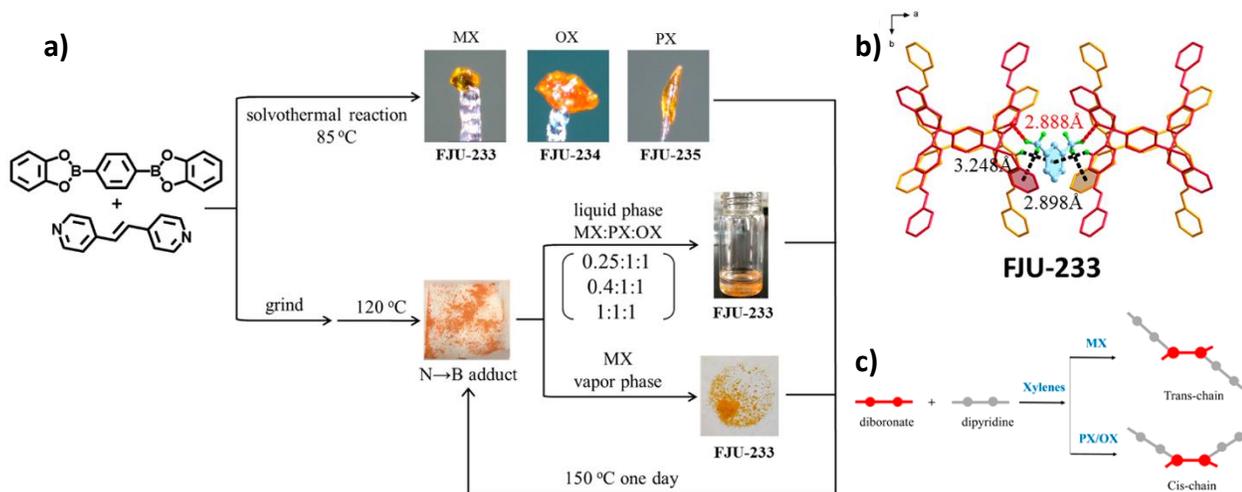


Figura 26. a) Diagrama de flujo de la formación de los cristales y los experimentos de separación. b) Estructura de DRXM del complejo FJU-233. c) Transformación geométrica promovida por los huéspedes MX, OX y PX.⁷⁴

Los aductos B←N también han servido como plataformas para llevar a cabo reacciones de fotodimerización [2+2] en el estado sólido. Así lo han demostrado Campillo-Alvarado *et al.* a través de una transformación cristal hacia cristal (SCSC, por sus siglas en inglés) del aducto monotópico (**pbe**)·(**pte**) al ciclobutano 2(**pbe**)·(**4p2tcb**) ditópico que ocurre de manera regio- y estereoselectiva, alterando así la geometría del átomo de boro de trigonal plana a tetraédrica. (**Figura 27**).⁷⁵

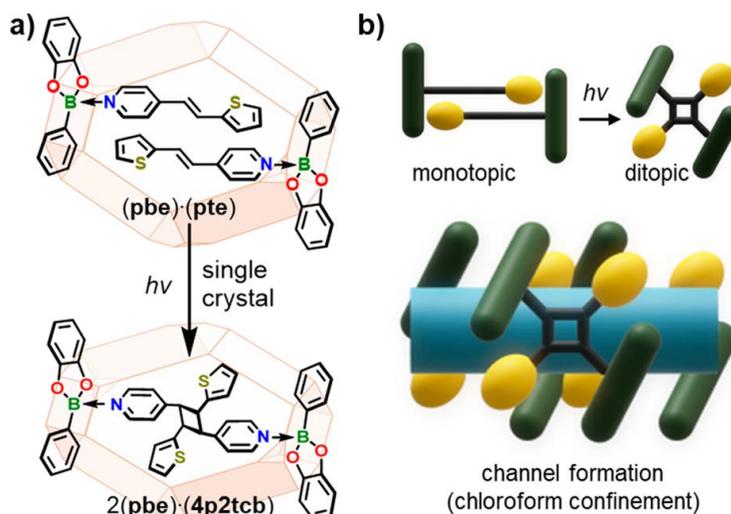


Figura 27. Fotodimerización SCSC de $(pbe) \cdot (pte)$ a $2(pbe) \cdot (4p2tcb)$.⁷⁵

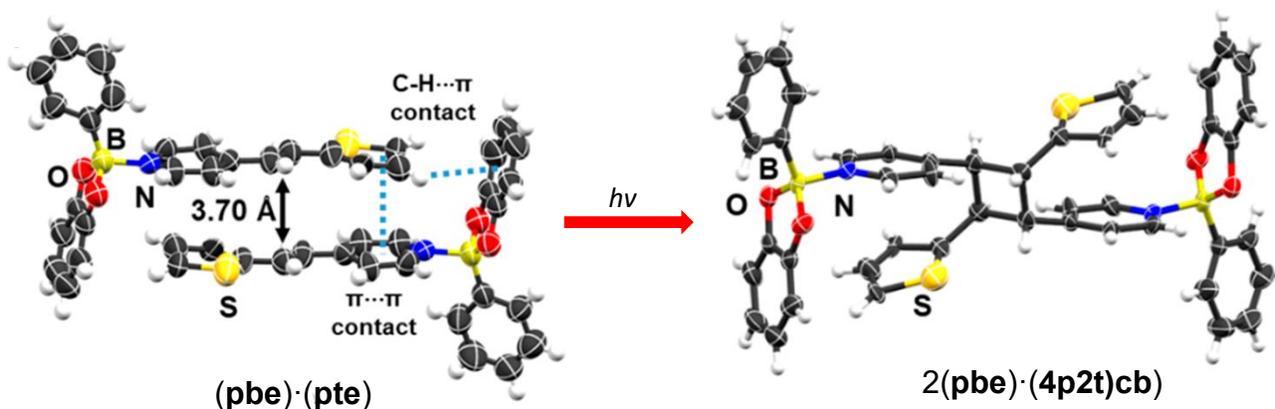


Figura 28. Transformación SCTSC en el estado sólido de $(pbe) \cdot (pte)$ hacia $2(pbe) \cdot (4p2tcb)$ por medio de una reacción de fotodimerización $[2+2]$.⁷⁵

Para promover la reactividad en el estado sólido, los autores lograron obtener el aducto $B \leftarrow N$ combinando el ácido fenilborónico catecol éster (**pbe**) con trans-1-(4-piridil)-2-(2-tienil)etileno (**pte**) en acetonitrilo. Los monocristales de $(pbe) \cdot (pte)$ se analizaron por difracción de rayos X, donde se revela que la unidad asimétrica consiste en un aducto en forma de T. Entre las características más resaltables, los anillos piridilo y tieneno adoptan una conformación casi coplanar (ángulo de torsión 6.3°) y dos moléculas $(pbe) \cdot (pte)$ se autoensamblan en dímeros discretos *head-to-tail* (Figura 27). Los alquenos se apilan con una distancia $C \cdots C$ de 3.7 Å, lo cual satisface el criterio para una reacción de fotocicloaddición $[2+2]$.⁷⁶ Posteriormente, los

cristales aislados de **(pbe)·(pte)** fueron expuestos a radiación UV por 2 horas y se analizaron por espectroscopía de RMN ^1H y se detectaron las señales del fragmento ciclobutano. De igual manera los cristales difractados muestran la formación del ciclobutano, corroborando la reacción de fotodimerización (**Figura 28**). El carácter tetraédrico es mayor en **2(pbe)·(4p2tcb)** (75 %) en comparación con **(pbe)·(pte)** (68%), lo que es indicativo de una coordinación $\text{B} \leftarrow \text{N}$ fuerte. Los mismos autores reportaron una bis-pinza muy similar, en donde se sustituyó los anillos tiofenilo por grupos fenilo, nombrada **2(pbe)·(ht-ppcb)** (**Figura 29**).²⁰ Este ensamble se empleó para estudiar la separación de tiofeno en benceno. Esto se logró disolviendo **2(pbe)·(ht-ppcb)** en una solución de benceno:tiofeno (1:1), después de dos días el compuesto precipitó en forma de cristales. Después de 5 ciclos de remoción, la composición dentro del sólido fue 94:6 tiofeno:benceno, la cual fue determinada por RMN- ^1H .

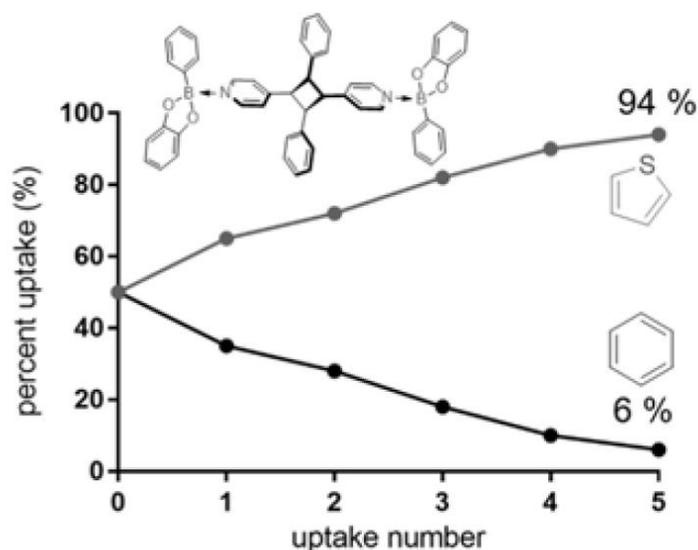


Figura 29. Representación de la estructura de **2(1)·(ht-ppcb)** empleado para la remoción de tiofeno y benceno. Porcentaje de remoción en cada ciclo realizado.²⁰

Recientemente Herrera-España *et al.*⁷⁷ reportaron una estrategia de remoción de compuestos organoazufrados a través de una transformación de cristal a cocrystal en condiciones de presión y temperatura ambiente. En este trabajo se hace uso del aducto $\text{B} \leftarrow \text{N}$ (**AH1**) como anfitrión para

estudiar la selectividad, capacidad de remoción y reciclabilidad en presencia de diversas moléculas huésped que se muestran en la **Figura 30**. La formación de cocristales (**AH1**⊃**Huésped**) se puede llevar a cabo a través de dos métodos; en el primero se hace reaccionar dos equivalentes del éster fenilborónico (**1**) con un equivalente de la diamina (**DPE**) en CHCl_3 a temperatura ambiente por 1 hr. Una vez obtenido **AH1**, se agrega un equivalente del huésped aromático; este es el método usado por los autores en este trabajo. El segundo método es formar el cocrystal *in-situ* bajo las mismas condiciones de reacción.

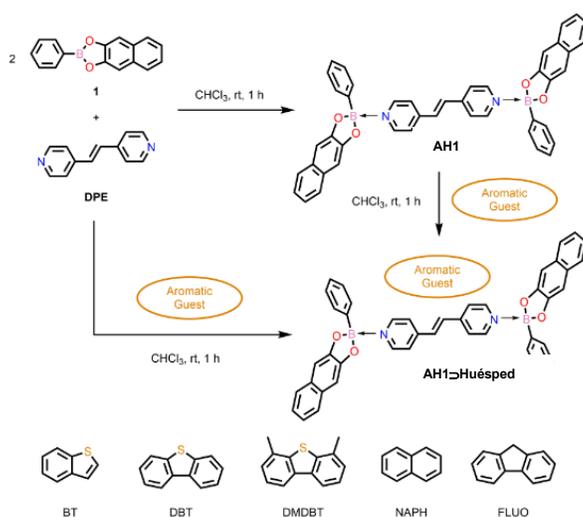


Figura 30. Síntesis de cocristales con la doble pinza B←N AH1 y diversos huéspedes aromáticos. BT: benzotiofeno, DBT: dibenzotiofeno, DMDBT: 4,6 dimetildibenzotiofeno, NAPH: naftaleno, FLUO: fluoreno.⁷⁷

Para corroborar la selectividad de remoción, se realizaron ensayos de desulfurización competitivos añadiendo el huésped **AH1** a 3 mL de una solución equimolar de los huéspedes en ciclohexano y agitando la mezcla por 12 horas a 25 °C. Los compuestos aromáticos removidos de la mezcla por **AH1** fueron cuantificados por HPLC-UV después de disolver los cocristales resultantes en metanol. Los autores observaron una alta conversión de **AH1** hacia

los cocrisales hasta en $95.4 \pm 3.8\%$. La selectividad de la absorción de los compuestos de azufre y sin azufre tuvieron el siguiente orden: **DBT** > **FLUO** > **NAPH** > **BT** > **DMDBT** (**Figura 31**).

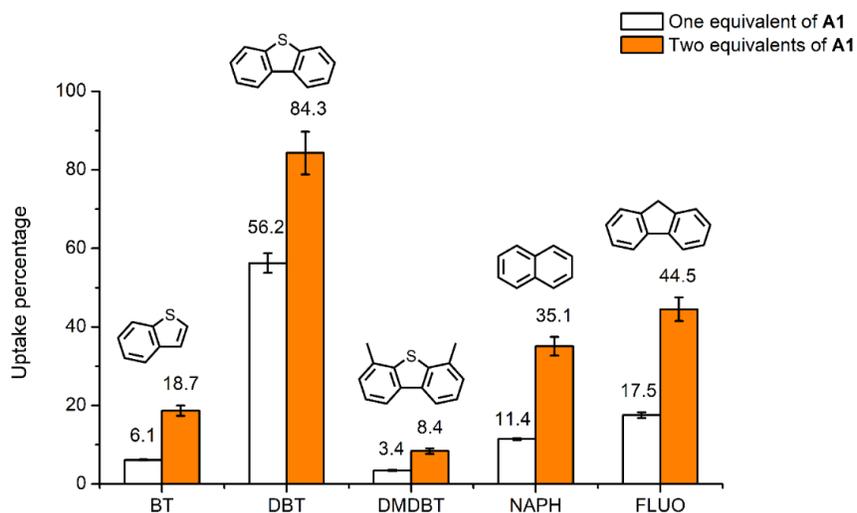


Figura 31. Porcentajes de remoción de BT, DBT, DMDBT, NAPH and FLUO.⁷⁷

Para explicar el mecanismo por el cual el aducto B←N doble pinza logra reconocer al huésped aromático **DBT**, los autores proponen que **AH1** parece llevar a cabo una transformación de fase mediada por la solución (SMPT, por sus siglas en inglés) hacia el cocrystal **AH1**⊃**DBT**. Este mecanismo involucra tres pasos esenciales: la disolución del sólido metaestable, el autorreconocimiento del componente molecular (**DBT**) para nuclear una fase sólida más estable, y el crecimiento cristalino de la nueva fase. Dado que **AH1** es prácticamente insoluble en ciclohexano, los autores proponen que la transformación de cristal a cocrystal se favorece por el reconocimiento anfitrión-huésped en diversas caras de la superficie del cristal **AH1** [e.g., (0 0 1), (0 -1 1), (0 1 -1) o (0 -1 - 1)] como se ilustra en la simulación de la morfología del cristal Bravais-Friedel-Donnay-Harker (BFDH) (**Figura 32**). Posteriormente, tiene lugar la supersaturación Huésped-Anfitrión a través del proceso de nucleación heteronuclear en la superficie, resultando en el crecimiento del cocrystal **AH1**⊃**DBT**.

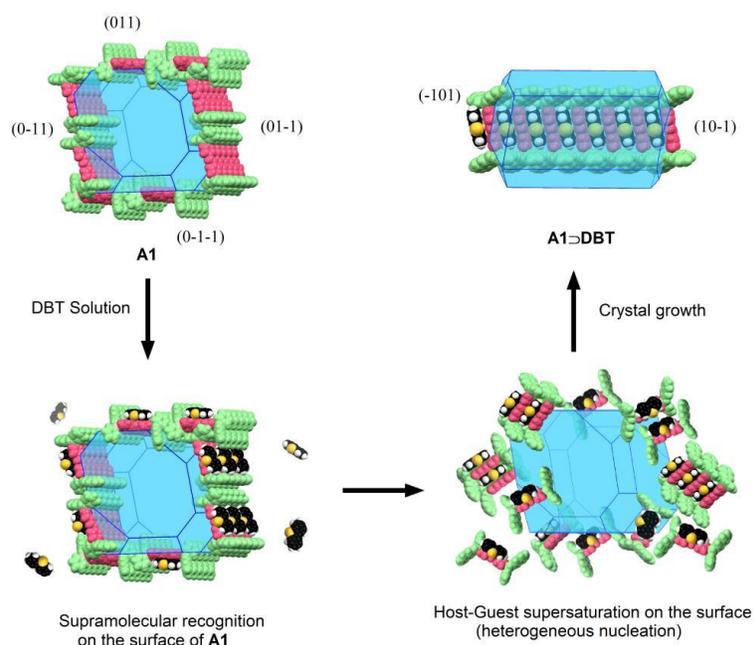


Figura 32. Ilustración de los pasos principales de la transformación de fase mediada por solución que posibilita la conversión de AH1 a AH1⊃DBT.⁷⁷

En otro trabajo reciente, Herrera-España exploró una metodología para crear una caja orgánica (**HFP**) por medio de una reacción dinámica covalente usando 11 bloques de construcción.⁷⁸ Esta estrategia de síntesis, se basa en el autoensamble de motivos de ésteres iminoboronatos de acuerdo al trabajo de Nitschke *et al*,⁷⁹ La reacción de **HFP** se realizó añadiendo a dos equivalentes de hexahidroxitriifenileno (**HHTP**) disuelto en acetonitrilo, seis equivalentes de ácido formilfenilborónico (**FPBA**) y 1,3-diaminopropano (**DAP**) previamente disueltos en metanol usando reflujo por 2 horas (**Figura 33**). Con referencia a los autores, el éxito de la reacción depende de la diamina espaciadora, ya que otras diaminas de mayor longitud como 1,4-diaminobutano y 1,5-diaminopentano dan como resultado sólidos insolubles amorfos, además, no se emplearon diaminas aromáticas porque no se favorece una conformación *syn* de los ésteres iminoboronatos.¹⁶

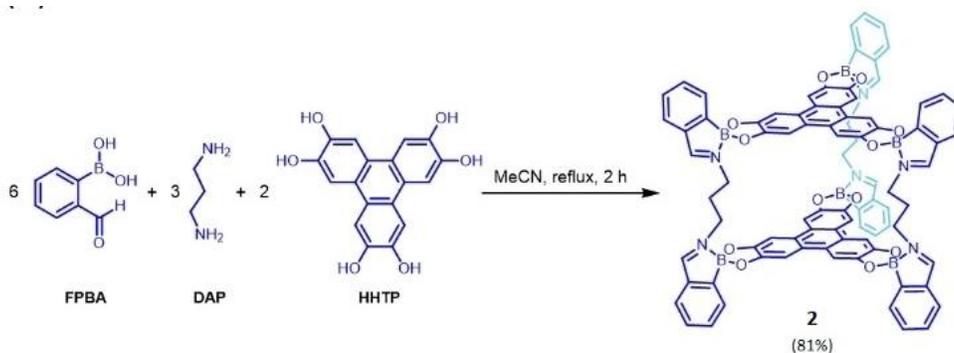


Figura 33. Autoensamble [6+3+2] de FPBA, DAP y HHTP para dar la caja 2 basado en los trabajos del grupo de Nitschke.^{78,79}

El compuesto **HFP**, cristalizó como un solvato de composición **HFP**·4.63NB·3.87CHCl₃. En la **Figura 34a** se muestra la estructura molecular trigonal prismática distorsionada con longitudes de enlace B–N en el intervalo de 1.633(4)-1.655 (4) Å. Los seis átomos de boro presentan una hibridación sp³ con carácter tetraédrico de 57.8 a 69.9 %. Estos valores reducidos se deben principalmente a la restricción que imponen la formación de los anillos de cinco miembros a los ángulos N-B-C, los cuales adoptan valores de ~97°. Las plataformas de trifenileno están conectadas por tres DAP y están separadas por ~7.1 Å, lo que es una distancia ideal para la inclusión de huéspedes aromáticos via apilamientos π-π. La cavidad interna de la caja está ocupada por una molécula de nitrobenceno (NB), la cual está apilada entre las paredes de trifenilenos con distancias centroide-centroide de 3.643 y 3.799 Å. Adicionalmente, cada plataforma de trifenileno interactúa con una molécula de nitrobenceno en dos maneras distintas en la periferia de la caja. Esto es congruente con el mapa de potencial electrostático calculado, donde las plataformas de trifenileno presentan una alta densidad de carga (**Figura 34b**).

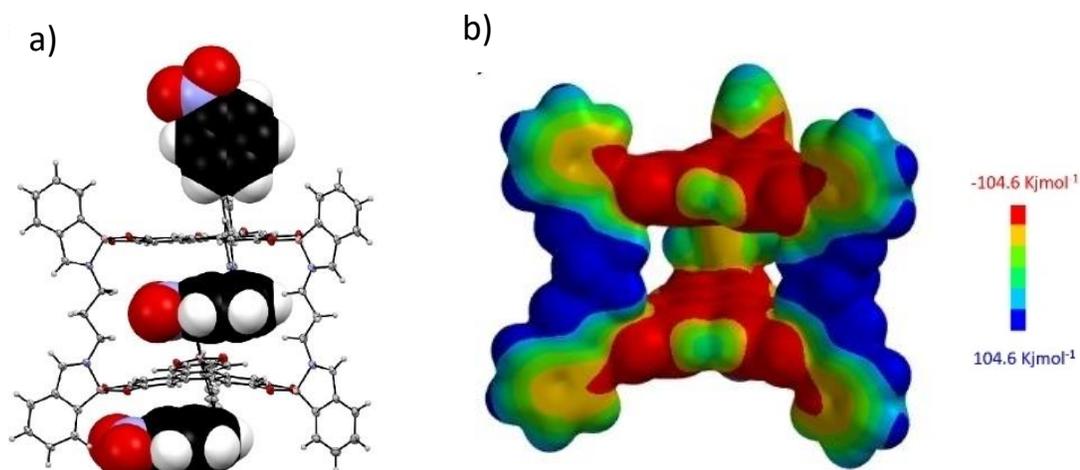


Figura 34. a) Estructura molecular de HFP-4.63NB-3.87CHCl₃ con huéspedes de ACN. b) Mapa de potencial electrostático de HFP calculado por DFT en un nivel de teoría B3LYP/6-31G*.⁷⁹

El sólido precipitado de la caja se obtuvo como un solvato con cuatro moléculas de acetonitrilo (**HFP-4ACN**), el cual presentó un color amarillo intenso. El compuesto **HFP-4ACN** se expuso a vapores de **NB** por 6 horas y se observó un cambio paulatino a naranja que corresponde al solvato con siete moléculas de **NB**. También, se realizó el experimento inverso donde se expuso el compuesto **HFP-7NB** en vapores de **ACN** y en sólo 5 minutos el sólido retomó una coloración amarilla (**Figura 35a**). El espectro de Uv-vis del solvato **HFP-7NB** presenta un desplazamiento hacia el rojo, lo que sugiere una interacción de transferencia de carga entre la caja y las moléculas de **NB** (**Figura 27b**). Los autores proponen que la interacción reversible de las moléculas **NB** con **HFP-4ACN** ocurre en la superficie del cristal, resultando en un cambio de color sin modificar su arreglo cristalino interno.

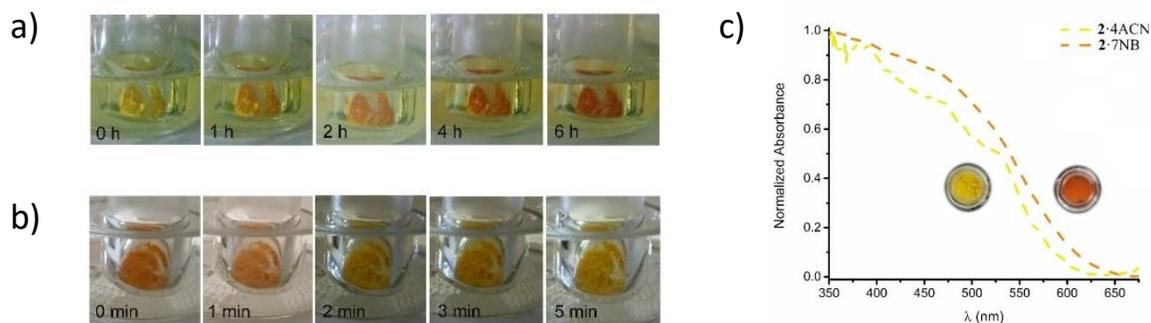


Figura 35. a) Cambio de color de HFP-4ACN expuesto a vapores de NB. b) Cambio de color de HFP-4ACN-4HNB expuesto a vapores de ACN. c) Espectro de absorción Uv-vis de HFP-4ACN y HFP-7NB en estado sólido.⁷⁹

3 Justificación

La separación de productos petroquímicos por medio de destilaciones térmicas tradicionales consume el 10%–15% de la energía a nivel global.⁸ En una refinería típica, 200.000 barriles de petróleo crudo pasan por columnas de 50 metros de alto para separar miles de compuestos según sus puntos de ebullición. Sumado a esto, el gasto energético se ve exacerbado por los procesos de refinación requeridos para lograr la calidad deseada en los derivados de petróleo. Dentro de la amplia gama de contaminantes que reducen la calidad de los combustibles fósiles se encuentran los derivados de azufre, ya que la combustión de estos compuestos genera óxidos de azufre (SO_x) que provoca un gran daño ambiental y está correlacionado con algunas enfermedades como cáncer de pulmón.⁴⁵ El alto contenido de azufre proviene principalmente de compuestos organoazufrados refractarios, los cuales presentan una alta resistencia a los procesos de remoción convencionales, como la hidrodeshulfurización catalizada con metales y la desulfurización oxidativa. La desulfurización adsortiva, puede ser una alternativa viable al gasto excesivo de energía para remover estos compuestos. En la literatura científica se pueden encontrar diversos materiales adsortivos como carbono activado, polímeros, zeolitas, sílica mesoporosa y MOFs con estas propiedades. Estos materiales tienen la ventaja de extraer compuestos organoazufrados en condiciones de presión y temperatura ambiente debido a su gran área superficial y un tamaño de poro adecuado. No obstante, algunos de estos materiales requieren una desgasificación y/o activación por medio de calentamiento y vacío a altas temperaturas para su funcionamiento óptimo.⁴²

En la búsqueda de nuevos materiales para la separación adsortiva de compuestos organoazufrados refractarios, se pueden mencionar a los cristales adaptativos no porosos (NACs, por sus siglas en inglés).⁶² Estos materiales orgánicos han llamado la atención porque a pesar de no contar con una porosidad intrínseca permanente, su estructura cristalina es capaz de adaptarse a la inclusión de diferentes moléculas huésped en solución o en presencia de vapores. El estudio de estos sistemas se ha enfocado en la separación de isómeros químicos con relevancia en la industria petroquímica.⁸ En ese contexto, se han implementado sistemas supramoleculares basados en aductos B←N para la remoción de compuestos organoazufrados.

Un primer acercamiento fue estudiado por Campillo-Alvarado donde logró la separación de tiofeno en presencia de benceno con la bis-pinza **2(pbe)·(ht-ppcb)**.²⁰ Posteriormente, Herrera-España demostró la remoción de dibenzotiofeno (**DBT**) en un modelo de combustible fósil (*i.e.*, ciclohexano) con la doble pinza **AH1** con una eficiencia comparable con materiales porosos más sofisticados (**Figura 36**).⁷⁷ La baja solubilidad de **AH1** en modelos de combustible (*e.g.*, heptano, ciclohexano e iso octano (*i*-octano) permite que se mantenga como un sólido microcristalino durante la remoción de **DBT**. Esta característica guarda similitud con los NAC's, ya que se observa una transformación de una fase cristalina a una fase cocrystalina mediada por la solución. Además, **AH1** representa uno de los pocos ejemplares de NAC's basado en un anfitrión acíclico dentro de la literatura.

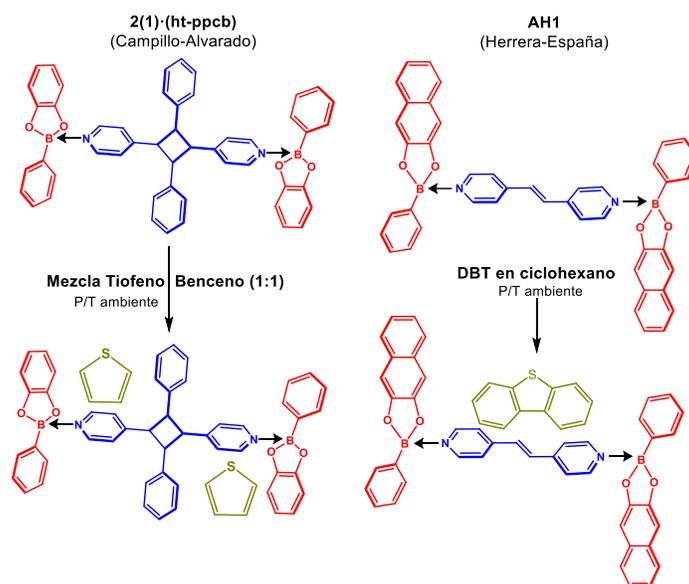


Figura 36. (Izquierda) Proceso de remoción de tiofeno en una mezcla con benceno. (Derecha) Proceso de remoción de DBT en ciclohexano.^{20,77}

En estudios previos, Herrera-España demostró que la doble pinza **AH1** puede reconocer diversos hidrocarburos policíclicos aromáticos, así como benzotiofeno y **DBT**. No obstante, **AH1** no capturó a huéspedes de mayor talla como perileno y **DMDBT**. Estos resultados, nos motivan a explorar la formación de pinzas moleculares con la diamina 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**), la cual presenta una longitud N···N superior y una mayor electrodeficiencia en comparación con la diamina empleada **DPE**, de acuerdo con los mapas de potencial

electrostático calculados (**Figura 37**). Es notable que la formación de aductos B←N provoca una disminución de la densidad electrónica en la diamina espaciadora, favoreciendo la inclusión de huéspedes de alta densidad electrónica.

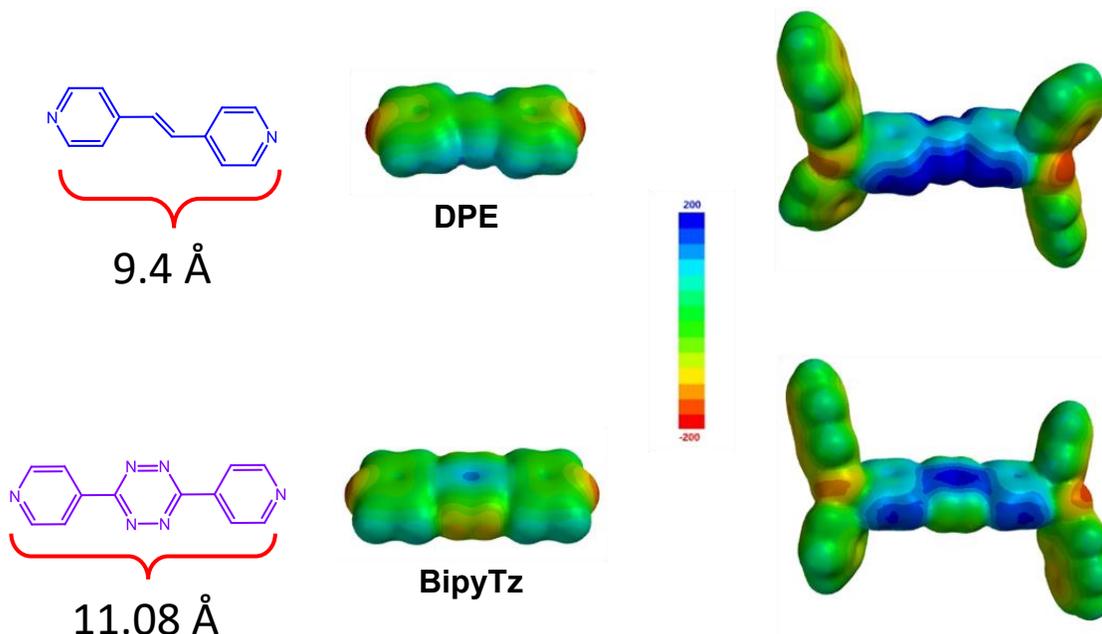


Figura 37. Estructuras de las diaminas DPE y BipyTz y mapas de potencial electrostático a nivel de teoría DFT B3LYP/ 6-31G*.

A partir de este análisis, se propone que nuevas fases sólidas con aductos B←N empleando **BipyTz** en combinación con tres ésteres arilborónicos **B0**, **B1** y **B2** (**Figura 38**) podrían interactuar con huéspedes estéricamente demandantes como los derivados de **DBT** alquilados.

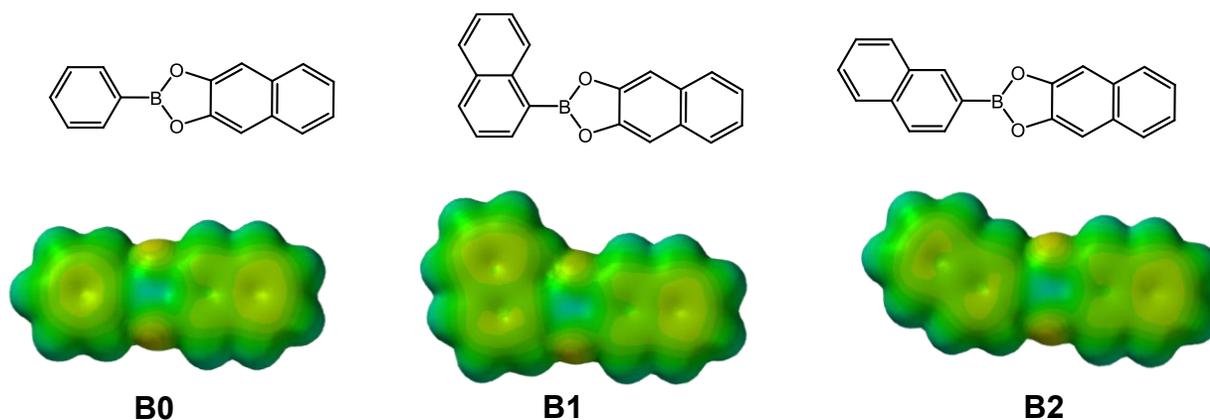


Figura 38. Ésteres aril borónicos y sus mapas de potencial electrostático (DFT B3LYP/ 6-31G*).

4 Hipótesis

Los sólidos cristalinos constituidos por aductos dinucleares B←N con una diamina electrodeficiente y ésteres arilborónicos, pueden actuar como un material absorbente para la remoción de los compuestos organoazufrados refractarios y estéricamente demandantes contenidos en un modelo de combustible líquido bajo condiciones de temperatura y presión ambientales.

5 Objetivos

Objetivo General

Estudiar la formación de cocristales a partir de aductos B←N conteniendo ésteres arilborónicos y la diamina 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) con los compuestos organoazufrados refractarios **DBT**, **4MDBT** y **DMDBT** como materiales para la remoción adsorbtiva bajo condiciones de temperatura y presión ambientales.

Objetivos específicos

1. Explorar la formación de cocristales con los aductos dinucleares boro-nitrógeno **A0**, **A1** y **A2** en combinación con compuestos organoazufrados refractarios como los derivados alquilados del dibenzotiofeno, empleando técnicas de cocrystalización convencionales.
2. Caracterizar los cocristales formados mediante diferentes técnicas físicas tales como la difracción de RX en polvos, la difracción de RX de monocristal y la calorimetría (DSC y TGA), así como por las técnicas espectroscópicas UV-vis, RDS, IR y RMN.
3. Explorar la capacidad de los aductos como materiales adsorbentes de compuestos organoazufrados refractarios disueltos en combustibles líquidos.
4. Realizar estudios de selectividad cinética y termodinámica de los aductos en el proceso de adsorción de compuestos organoazufrados refractarios.

6 Metodología

6.1 Reactivos y disolventes

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 en el rango de 4000-400 cm^{-1} . Los análisis de UV-vis se realizaron en el espectrofotómetro Varían Cary 50 (líquidos) y Varian Cary 100 (sólidos). Los experimentos homonucleares de ^1H y ^{11}B en solución (CDCl_3 y DMSO-d_6) se realizaron en los espectrómetros JOEL 600MHz, Bruker Avance III HD 500MHz y Varian Mercury de 200 MHz. Los experimentos en estado sólido se realizaron en el espectrómetro JOEL 600 MHz con una sonda CP-MAS de alta velocidad de 3.2 mm de dos canales. Los análisis de difracción de rayos X en polvos (DRXP) se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker D8-ADVANCE en modo de reflexión equipado con un detector LynxEye ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, monocromador: germanio). El equipo fue operado en 40 kV y 40 mA, y los datos se colectaron a temperatura ambiente en el rango de 15 min y un ángulo $2\theta = 5-40^\circ$. 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 Cu-K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$).

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un instrumento TGA Q50 V20.13. Aproximadamente 1.5 mg de cada sólido fueron empleados y analizados en un intervalo de temperatura de 30 a 450°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y usando un flujo de 100 mL/min de nitrógeno como purga de gas inerte. Los análisis de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un instrumento DSC Q2000 V24.11, pesando aproximadamente 2.5 mg de cada sólido en un intervalo de temperatura de 30 a 450°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y usando una corriente de 100 mL/min de nitrógeno como purga de gas inerte.

La identificación y cuantificación por HPLC-UV se realizó en un equipo Hitachi LaChrom Ultra con un detector de arreglo de diodos y automuestreador.

6.2 Metodología de síntesis

6.2.1 Síntesis de ésteres arilborónicos

La síntesis de los ésteres arilborónicos **B0**, **B1** y **B2** se realizó de acuerdo a lo reportado previamente en el grupo de investigación.^{16,21}

Síntesis del éster aril borónico B0. Se disolvieron 1.5 g (12.33 mmoles) de ácido fenilborónico en 100 mL de acetonitrilo. Posteriormente se añadieron 2.0 g (12.33 mmoles) de 2,3-dihidroxinaftaleno y la mezcla se agitó a reflujo por 1 hora. El precipitado fue aislado mediante filtración a vacío y el producto se obtuvo con un rendimiento del 75 %. La caracterización se realizó por medio de RMN de ¹H, DRXP, IR, EA y se observaron las señales reportadas para este compuesto **B0**. RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): δ (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, cm⁻¹): 3057, 1602, 1471, 1369, 1326, 1230, 1066, 1020. IQ-HRMS calcd. para *m/z* = 247.0930 [M+H]⁺, encontrada *m/z* = 247.0922.

Síntesis del éster aril borónico B1. Se disolvieron 4.0 g (23.25 mmol) del ácido 1-naftilborónico en 125 mL de acetonitrilo a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron 3.72 g (23.25 mmol) de 2,3-dihidroxinaftaleno y la mezcla se agitó a reflujo por 1 hora. El precipitado fue aislado mediante filtración a vacío y el producto se obtuvo con un rendimiento del 76 %. p.f. 215-216 °C. RMN-¹H (500 MHz, CDCl₃): δ (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-¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 148.14, 137.42, 136.80, 133.48, 133.45, 130.64, 128.85, 127.96, 127.84, 127.33, 126.16, 125.25, 124.93, 108.69, 77.32, 77.11, 76.90. RMN-¹¹B (128.3 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 32.4. IR (ATR, cm⁻¹): 1239,1323,1055, 3053. Anal. calcd. para C₂₀H₁₃BO₂: C, 81.12; H, 4.42. Encontrado: C, 83.28; H, 4.11. 2Theta/° 7.7, 15.47, 18.9, 22.1, 23.3, 24.4, 25.5, 27.1, 27.5 FAB-HRMS calcd. para *m/z* = 297.1009, encontrada *m/z* = 297.1061

Síntesis del éster arilborónico B2. Se disolvieron en 2.5 g (14.53 mmol) del ácido 2-naftilborónico en 100 mL de acetonitrilo a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron 2.3 g de 2,3-dihidroxinaftaleno (14.53 mmol) y se agitó a reflujo por 1 hora. El precipitado fue aislado mediante filtración a vacío y el producto se obtuvo con un rendimiento del 75.6 %. p.f. 233-234 °C. RMN-¹H (500 MHz, CDCl₃): δ (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-¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 148.27, 137.53, 135.65, 132.87, 130.54, 129.99, 128.96, 127.92, 127.89, 127.77, 127.73, 126.35, 124.83, 108.55. RMN-¹¹B (128.3 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 32.9. IR (ATR, cm⁻¹): 1238, 1328, 1058, 3056. Anal. calcd. para C₂₀H₁₃BO₂: C, 81.12; H, 4.42. Encontrado: C, 83.81; H, 4.07. 2Theta/° 15.3, 15.6, 25.5 FAB-HRMS calcd. para m/z = 297.1009, encontrada m/z = 297.1093.

6.2.2 Síntesis de BipyTz

La síntesis de la diamina 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) se realizó de acuerdo con lo reportado en la literatura.⁸⁰ 2.7 g (26.4 mmoles) de 4-cianopiridina en conjunto con 13 mL de hidrazina monohidratada (214.6 mmol), 2.5 mL de HCl (60 %) y 3 mL de H₂O 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% HNO₃ gota a gota hasta observar un cambio de color a rosa. El sólido obtenido, fue aislado por filtración al vacío y recristalizado en piridina dando como resultado un sólido púrpura con un rendimiento del 28 %. p.f. 259-261 °C. RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.97 (dd, *J* = 4.5, 1.7 Hz, 4H), 8.52 (dd, *J* = 4.5, 1.7 Hz, 4H). RMN-¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 163.94, 151.45, 138.82, 121.58. IR (ATR cm⁻¹): 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).

6.2.3 Síntesis de aductos B←N

Síntesis del aducto A0

24.4 mg (0.2 mmol) de ácido fenilborónico, 32 mg (0.2 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno y 24 mg (0.1 mmol) de la 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) fueron adicionados a 3 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada 25° C por 1 hora. El sólido rojo precipitado se aisló por filtración al vacío (Rendimiento 62.7 %). p.f no determinado. RMN-¹H (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.99 (d, *J* = 5.8 Hz, 4H), 8.52 (d, *J* = 6.2 Hz, 4H), 7.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.55 (dd, *J* = 6.1, 3.3 Hz, 4H), 7.41 – 7.26 (m, 6H), 7.17 (dd, *J* = 6.2, 3.3 Hz, 4H), 7.09 (s, 4H). RMN-¹¹B (CP-MAS) δ (ppm) 8.86 DRXP, 2Theta/° 8.0, 12.6, 13.2, 14.9, 16.8, 19.7, 20.4, 24.3, 27.4. IR (ATR cm⁻¹): 1251, 1385, 1064, 1629, 1462.

Síntesis del aducto A1

34 mg (0.2 mmol) de ácido 1-naftilborónico, 32 mg (0.2 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno y 24 mg (0.1 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) fueron adicionados a 3 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada a 25° C por 1 hora. El sólido rojo precipitado se aisló por filtración a vacío (Rendimiento 78%). p.f no determinado. RMN-¹H (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.53 (s, 4H), 8.96 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H), 8.46 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H), 8.36 (m, 6H), 7.9 (d, *J* = 8.27 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 7.73 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.55 (dd, *J* = 5.8, 3.2 Hz, 4H), 7.47 (m, 6H), 7.17 (dd, *J* = 6.0, 3.1 Hz, 4H), 7.09 (s, 4H). RMN-¹¹B (CP-MAS) δ (ppm) 8.40. DRXP, 2Theta/° 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⁻¹): 1248, 1390, 1052, 1629, 1460.

Síntesis del aducto A2

34 mg (0.2 mmol) de ácido 2-naftilborónico, 32 mg (0.2 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno y 24 mg (0.1 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) fueron adicionados a 3 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada a 25° C por 1 hora. El sólido rojo precipitado se aisló por filtración al vacío (Rendimiento 66%). p.f no determinado. RMN-¹H (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) 9.57 (s, 4H), 8.95 (d, *J* = 6.0 Hz, 4H), 8.45 (d, *J* = 6.1 Hz, 4H), 8.36 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 7.97 – 7.82 (m, 8H), 7.53 (m, 4H), 7.16 (dd, *J* = 6.2, 3.2 Hz, 4H), 7.09 (s, 4H). RMN-¹¹B

(CP-MAS) δ (ppm) 8.94 DRXP, 2Theta/ $^{\circ}$ 8.8,9.7,10.0,16.9,17.8, 20.9,24.7,24.9. IR (ATR cm^{-1}): 1248, 1388, 1069, 1628, 1463.

Cristalización de A1·x(CHCl₃)

17 mg (0.1 mmol) de ácido 1-naftilborónico, 16 mg (0.2 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno y 12 mg (0.1 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) fueron adicionados a 3 mL de cloroformo. La mezcla resultante fue agitada a 25 $^{\circ}$ C por 30 minutos. El sólido rojo precipitado se aisló por filtración a vacío y la solución saturada de coloración roja se dejó evaporar por dos días hasta obtener cristales aptos para difracción.

Cristalización de A2·(CHCl₃)₂

8 mg (0.04 mmoles) de ácido 2-naftilborónico 7 mg (0.04 mmoles) 2,3-dihidroxi-naftaleno y 5 mg (0.02 mmoles) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) fueron adicionados a 4 mL de CHCl₃. La mezcla resultante fue agitada a punto de ebullición por 30 minutos hasta obtener una solución roja translúcida. El vial se dejó enfriar y se mantuvo cerrado por 24 horas hasta obtener cristales aptos para difracción.

6.2.4 Síntesis de cocristales con huéspedes organoazufrados y obtención de monocristales

Síntesis de A1@4MDBT

88 mg (0.44 mmol) de ácido 2-naftilborónico, 82 mg (0.44 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno, 60 mg (0.25 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) y 50 mg (0.25 mmol) de **4MDBT** fueron adicionados a 4 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 1 hora. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente y el sólido naranja se aisló por filtración a vacío. (Rendimiento 72%). p.f 171-173 $^{\circ}$ C. RMN-¹H (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) 9.52 (s, 4H), 8.96 (d, *J* = 6.0 Hz, 4H), 8.46 (d, *J* = 6.0 Hz, 4H), 8.35 (m, 6H), 8.21 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.08 – 8.01 (m, 1H), 7.94 – 7.84 (m, 4H), 7.73 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.55 (dd, *J* = 6.1, 3.3 Hz, 4H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 7.48 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.37 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.17 (dd, *J* = 5.8, 2.9 Hz, 4H), 7.09 (s, 4H), 2.54 (s, 3H). DRXP, 2Theta/ $^{\circ}$ 7.12, 13.7, 14.25, 15.48, 17.37, 17.5, 19.72. IR (ATR cm^{-1}): 1248, 1390, 1052, 1629,1460.

Síntesis de A1@DMDBT

88 mg (0.44 mmol) de ácido 2-naftil borónico, 82 mg (0.44 mmol) de 2,3-dihidroxi-naftaleno, 60 mg (0.25 mmol) de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**) y 50 mg (0.25 mmol) de **DMDBT** fueron adicionados a 4 mL de acetonitrilo. La mezcla resultante fue agitada a reflujo por 1 hora. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente y el sólido naranja se aisló por filtración a vacío. (Rendimiento 68%). p.f 201-203 °C. RMN-¹H (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.53 (s, 4H) δ 8.96 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H), 8.46 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H), 8.36 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 8.18 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.92 – 7.85 (m, 4H), 7.73 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.55 (dd, *J* = 6.1, 3.3 Hz, 2H), 7.51 – 7.42 (m, 4H), 7.37 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.17 (dd, *J* = 6.2, 3.3 Hz, 4H), 7.09 (s, 2H), 2.56 (s, 3H) RMN-¹¹B (CP-MAS) δ (ppm) 11.15, 9.69 2Theta/° 6.8, 13, 15.1, 15.4, 17.3, 17.5 y 19.7. IR (ATR cm⁻¹): 1248, 1390, 1052, 1629, 1460.

6.3 Solubilidad de A1 en líquidos modelo de combustible

Se dejó agitando 15 mg de **A1** en 3 mL del modelo de combustible (*i*-octano o ciclohexano) por 24 horas. La solución se filtró con papel Whatmann No. 3 y se tomó una alícuota de 30 µL, la cual se diluyó en 2.5 mL del modelo de combustible y se analizó por espectroscopía Uv-vis. El experimento se realizó por triplicado.

Curvas de calibración

Se preparó una solución estándar de **B1**, adicionando 3.0 mg en un matraz volumétrico de 25 mL y aforando con *i*-octano. Posteriormente se adicionaron alícuotas de 15, 30, 45, 60, 75 y 90 µL a una celda con 2.5 mL del modelo de combustible, las concentraciones finales se calcularon con la ecuación 1.

$$C_{\text{en celda}} = \frac{(n15\mu\text{L})(4.18 \times 10^{-4} \text{M})}{(2500\mu\text{L} + n15\mu\text{L})} \quad (1)$$

$$n = \text{No. de alícuota (1,2 ... 6)}$$

6.4 Monitoreo de soluciones individuales de huéspedes conteniendo a A1 por espectroscopía Uv-vis

Se preparó una solución 2.5×10^{-3} M del huésped. Posteriormente se añadió **A1** en una relación molar 1:1.25 **A1**: Huésped y se agitó a 25°C por un intervalo de 120 minutos. Cada 10 minutos se tomó una alícuota de 15 μ L y se diluyó en 2.5 mL de *i*-octano dentro de una celda. Posteriormente la disolución se analizó por espectroscopía Uv-vis.

Curvas de calibración y porcentaje de remoción

Se preparó una solución estándar del huésped 2.5×10^{-3} M, en un matraz volumétrico de 10 mL y aforando con *i*-octano. Posteriormente fueron adicionadas alícuotas de 15, 30, 45, 60, 75 y 90 μ L a una celda con 2.5 mL del modelo de combustible, las concentraciones finales se calcularon con la ecuación 2. El porcentaje de remoción (remoción %) fue calculado usando la ecuación 3 Donde C_0 y C_t son la concentración inicial y la concentración en el tiempo t.

$$C_{f \text{ en celda}} = \frac{(n15\mu L)(2.5 \times 10^{-3} M)}{(2500\mu L + n15\mu L)} \quad (2)$$

$$n = \text{No. de alícuota (1,2 ... 6)}$$

$$\text{Remoción(\%)} = \frac{100 (C_0 - C_t)}{C_0} \quad (3)$$

6.5 Cuantificación de huéspedes organoazufrados por HPLC-UV

Para la identificación y cuantificación de los compuestos organoazufrados DBT, 4MDBT y DMDBT se empleó una columna Zorbax Eclipse XDB-C18 (3mm x 100mm, 3.5 μ m). La columna se mantuvo a 40°C con un flujo de 0.5 mL/min de la fase móvil y un volumen de inyección de

10 μ L. Las longitudes de onda del detector se fijaron en 256, 285 y 326 nm. El sistema de elución isocrático consistió en una mezcla de agua desionizada y metanol HPLC (A,50:50%, v/v) y acetonitrilo HPLC (B) en una relación A:B 35:65 (v/v) por 6.5 minutos.

6.5.1 Experimentos de remoción competitiva con A1

Se preparó una solución 2.5×10^{-3} M de los huéspedes, añadiendo 11.50 mg de **DBT**, 12.40 mg de **4MDBT** y 13.30 mg de **DMDBT** a 25 mL de *i*-octano. Se colocaron 3 mL de esta solución en vial y después se añadió 10.40 mg de **A1** en forma sólida en la misma relación molar (1.25×10^{-6} mol) que los huéspedes. Posteriormente la mezcla se agitó por 6 y 12 horas. La solución se separó del vial, dejando solamente los sólidos, los cuales se dejaron secar por un día. Posteriormente, se tomó 1.8-2.0 mg del sólido y se diluyó en 10 mL de MeOH grado HPLC. La solución se filtró con membrana para su análisis por HPLC-Uv. El experimento se realizó por triplicado.

6.5.2 Curvas de calibración

Se preparó una solución estándar de **DBT**, **4MDBT** y **DMDBT**, colocando 25 mg de cada uno de los compuestos en un matraz volumétrico de 100 mL y aforando con metanol grado HPLC. Posteriormente se añadieron alícuotas de 20, 200, 400, 600, 800 y 1000 μ L a matraces volumétricos de 5 mL que fueron aforados con metanol, para dar las concentraciones finales de 1, 10, 20, 30, 40 y 50 μ g/mL. Alícuotas de estas soluciones fueron añadidas a viales cromatográficos y analizadas según la metodología establecida.

6.6 Cálculos teóricos

Superficies de potencial electrostático y cálculos de frecuencias vibracionales

Las superficies de potencial electrostático del presente trabajo se calcularon a un nivel de teoría DFT utilizando el funcional híbrido B3LYP basado en el funcional de tres parámetros de Becke, incluida la contribución de intercambio de Hartree Fock con una corrección local para el potencial de intercambio propuesto por Becke junto con la corrección local y gradiente para la

energía de correlación proporcionada por Lee. Se utilizó la base 6-31G* para el cálculo de todas las superficies de potencial de las estructuras optimizadas en fase gas. Al mismo nivel de teoría, se realizó el cálculo de frecuencias vibracionales de todas las estructuras optimizadas en fase gas empleando la base 6-31G** sin frecuencias imaginarias. El software empleado para los cálculos fue *Spartan'14 MM*.⁸¹

Superficies de Hirshfeld

Las superficies de Hirshfeld y los gráficos de huella dactilar de las estructuras **A1·xCHCl₃** y **A2·2(CHCl₃)** se calcularon con el software *CrystalExplore21* a partir de los datos cristalográficos.^{41,82}

7 Resultados y discusión

7.1 Síntesis y caracterización de aductos binucleares B-N

La síntesis de los aductos binucleares B←N se realizó a partir de una reacción multicomponente en acetonitrilo (MeCN) a temperatura ambiente (**Figura 39**). Se empleó un equivalente de 3,6-di(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazina (**BipyTz**), dos equivalentes del ácido arilborónico respectivo (*i.e.*, **AFB**, **A1NB**, **A2NB**) y dos equivalentes de 2,3-dihidroxinaftaleno (**DHN**).¹⁶ La elección del disolvente se debe a la alta solubilidad de los reactivos en comparación con la de los productos, lo que favorece la precipitación de sólidos cristalinos que son aislados por filtración al vacío. Empleando MeCN se favorecen sólidos anhidros, en contraste con el uso de otros disolventes como CHCl₃ y benceno.^{14,22}

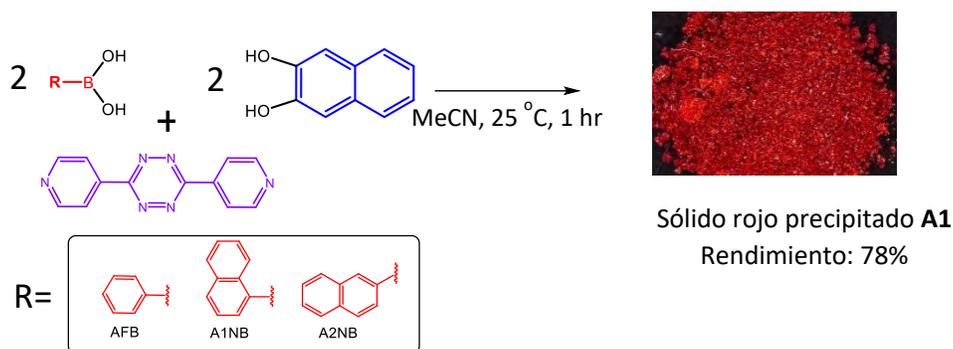


Figura 39. Esquema general de síntesis de los aductos **A0**, **A1** y **A2**. Se muestra una imagen de **A1** como producto de la reacción para ilustrar un ejemplo.

La caracterización de los sólidos **A0**, **A1** y **A2** se realizó empleando técnicas como la difracción de rayos X de polvos (DRXP), IR-ATR, RMN-¹H, RMN-¹¹B CP-MAS y el análisis calorimétrico por TGA y DSC. El procedimiento de síntesis detallado y los resultados de la caracterización de los tres compuestos se puede encontrar en la sección de metodología y el Apéndice (pág.110). A continuación, como ejemplo se describe la caracterización de **A1**. Este sólido se sometió a un análisis de DRXP y su patrón de difracción se contrastó con las materias primas. En la **Figura**

40 se pueden observar picos sobresalientes en ángulos 2θ (% intensidad relativa) de 7.16 (54), 8.07 (26), 9.62 (22), 14.47 (67), 16.12 (100), 19.41 (18) y 23.41 (19). Un posible producto de la reacción es el éster **B1**.²² No obstante, no se observan picos de difracción en el patrón del producto. Además, no se aprecian picos de difracción de las materias primas, **A1NB**, **DHN** y **BipyTz**, indicando la formación de una nueva entidad química. Resultados similares se obtuvieron con los compuestos **A0** y **A2** (Ver Apéndice).

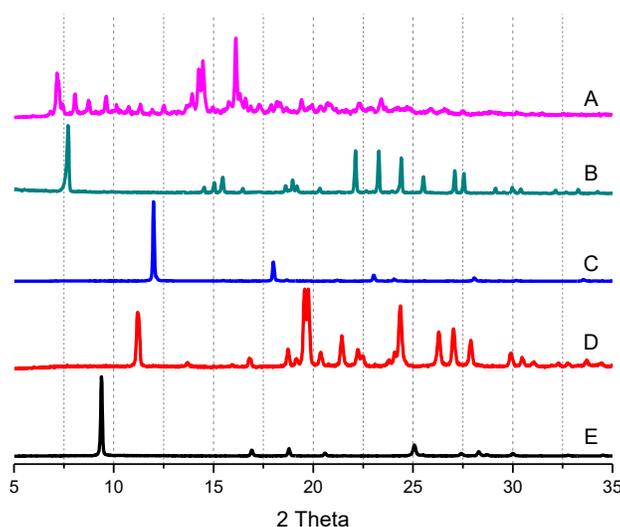


Figura 40. Patrones de DRXP de A) A1; B) B1; C) A1NB; D) DHN y E) BipyTz.

El sólido **A1** precipitado a partir de la mezcla multicomponente de **A1NB**, **DHN** y **BipyTz** se sometió a un análisis por RMN-¹H disuelto en DMSO-*d*₆ y para confirmar su composición. En el espectro de la **Figura 41** se observan señales en 9.53 ppm (s, 4H) y 8.36 ppm (s, 4H) que corresponden a los grupos hidroxilos de **A1NB** y **DHN**, respectivamente, como productos de la hidrólisis del éster **B1**. Cabe destacar que la señal del hidroxilo en 8.36 ppm se empalma con la señal del hidrógeno 3 con una integral de 2. En el espectro también se observan las señales dobles de **BipyTz** en 8.97(d, $J = 4.9$ Hz, 4H) y 8.47 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H) ppm. Para el fragmento **A1NB** se asignan las señales dobles en 7.90 (d, $J = 8.27$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 7.73$ Hz, 2H) y 7.72 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H) ppm que integran para dos protones cada una. Finalmente, las señales en 7.55 (dd, $J = 5.8, 3.2$ Hz, 4H), 7.17 (dd, $J = 6.0, 3.1$ Hz, 4H) y 7.09 (s, 4H) integran para cuatro protones y corresponden al fragmento **DHN**.²² Los valores de integración de las señales que no

se traslapan pueden contrastarse con los valores esperados para cada fragmento (**Tabla 3**). Este análisis permite establecer que **A1** presenta una relación estequiométrica 2:2:1 **A1NB:DHN:BipyTz**, que coincide con los valores esperados para un aducto con una composición 2:1 éster:diamina. El disolvente tiene la capacidad de disociar el aducto B←N e hidrolizar al éster borónico en la presencia de H₂O, debido a su alta polaridad y donicidad, lo que permite la estimación de la relación molar de los fragmentos de partida (**Figura 42**).¹⁴ Resultados similares se obtuvieron con los compuestos **A0** y **A2** (Ver Apéndice).

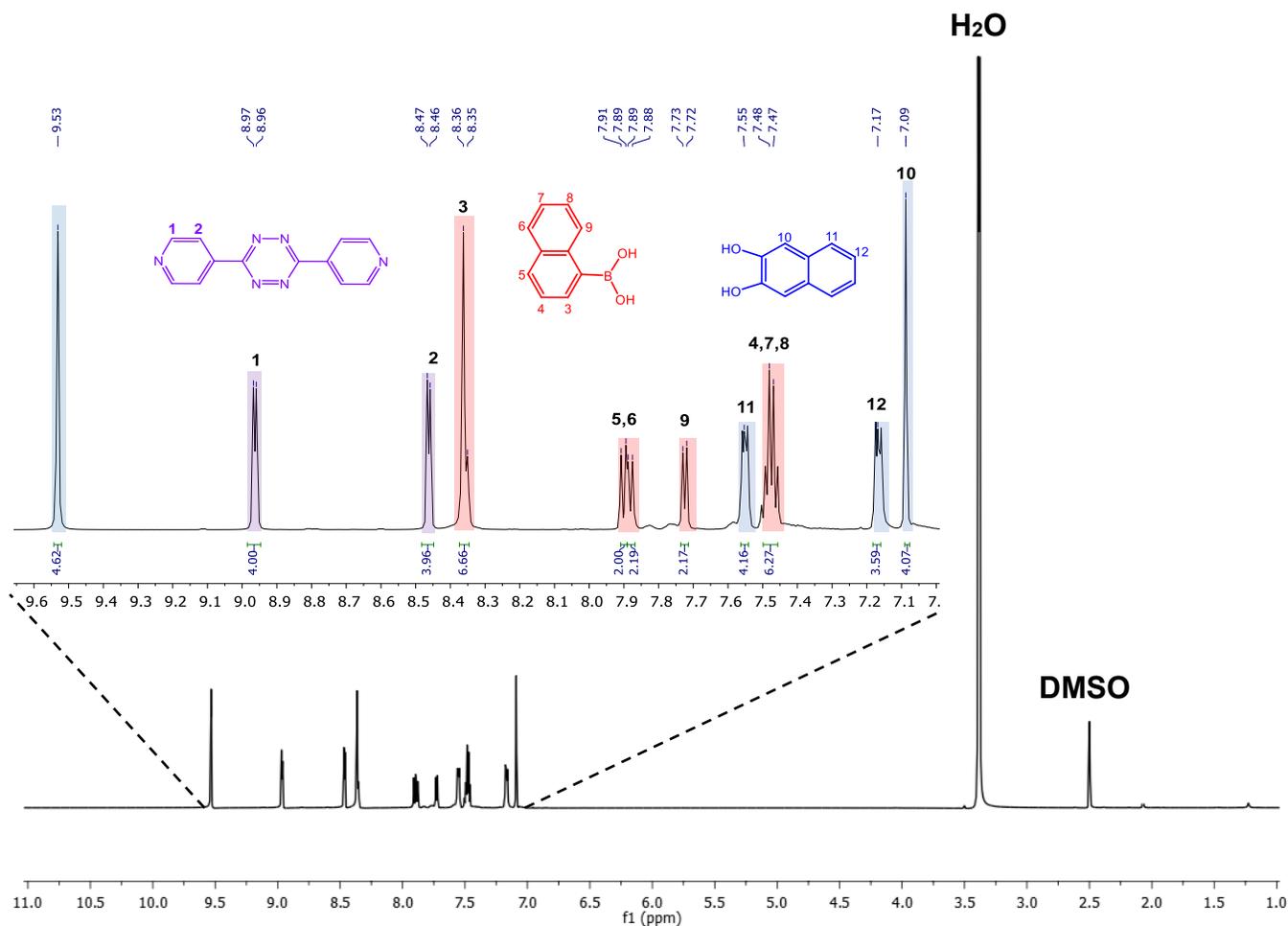


Figura 41. Espectro de RMN-¹H de A1 en DMSO-d₆ a 600 MHz.

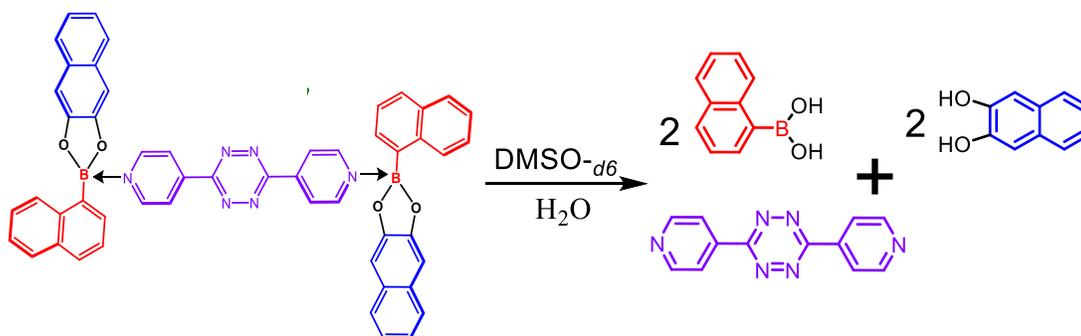


Figura 42. Esquema de disociación de **A1** en sus componentes iniciales, donde se representa la hidrólisis del éster **B1**.

Tabla 3. Comparación de la integración esperada y encontrada de los fragmentos de **A1**.

Fragmento	No. de H	δ (ppm)	Integración esperada	Integración encontrada
BipyTz	1	8.96 (d)	4	4
	2	8.46 (d)	4	3.96
A1NB	5	7.90 (d)	2	2
	6	7.88 (d)	2	2.19
	9	7.73 (d)	2	2.17
DHN	10	7.09 (s)	4	4.07
	11	7.55 (dd)	4	4.16
	12	7.17 (dd)	4	3.59

Adicionalmente, el sólido **A1** y el éster **B1** se sometieron a un análisis de RMN- ^{11}B en el estado sólido para obtener información respecto al ambiente químico del átomo de boro. Por un lado, se observa en el espectro del éster **B1** una señal con una amplitud de 2668.5 Hz entre 30 y 15 ppm y un desplazamiento químico en δ 22.25 ppm (**Figura 43**). La región entre 30-20 ppm es característica para un boro tricoordinado, y su forma irregular puede atribuirse a interacciones cuadropolares que surgen en la fase sólida como se ha observado en borazinas y boronatos.^{83,84} El espectro de **A1** presenta una señal simple con un desplazamiento químico en

δ 8.40 ppm. Este valor es el esperado para un átomo de boro tetraédrico con hibridación sp^3 . Las interacciones cuadrupolares son menores en los átomos de boro tetracoordinados, lo que confiere una señal estrecha y simétrica.^{84,85} El cambio de hibridación del átomo de boro confirma la formación del enlace dativo B←N en el sólido. Resultados similares se obtuvieron con los compuestos **A0** y **A2** (Ver Apéndice).

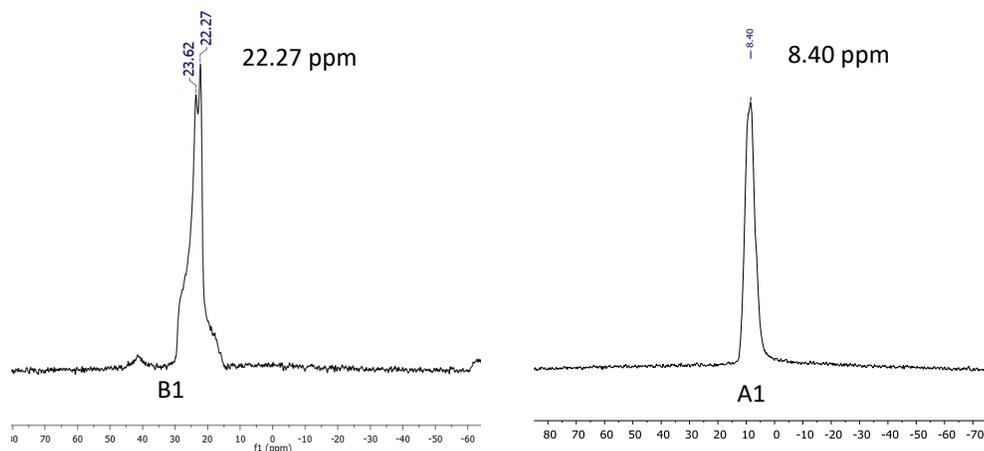


Figura 43. Espectros de RMN-¹¹B MAS del Éster **B1** y el aducto binuclear **A1**.

La espectroscopía de absorción IR-ATR otorga información complementaria por medio de las vibraciones de los enlaces presentes en un sólido. Al contrastar el espectro de **A1** con las materias primas, no se encontró la banda del enlace O-H alrededor de 3200 cm^{-1} en el producto de reacción, indicando la condensación *in situ* del ácido 1-naftilbóronico **A1NB** y del diol aromático **DHN** para formar el éster **B1** (Figura 44).⁸⁶ Adicionalmente, se realizó el cálculo computacional de las estructuras de los aductos optimizadas en fase gas por DFT a un nivel B3LYP/6-31G** para obtener el espectro de IR. Con esta información se identificaron y asignaron bandas en el espectro de IR experimental (Tabla 4). Como ejemplo, para **A1** se asignaron los valores experimentales de 1630 y 1454 cm^{-1} para los enlaces N=C y C=C del fragmento bipyridilo, respectivamente, ya que se identificaron las bandas en 1617 y 1426 cm^{-1} en la estructura calculada. La banda calculada del enlace B-C se encontró en 1277 cm^{-1} , cuyo valor experimental se asignó en 1246 cm^{-1} . Las bandas para los enlaces C-O y B-O se ubicaron en 1196 y 1023 cm^{-1} en el espectro calculado, mientras que sus contrapartes experimentales

se asignaron en 1164 y 1050 cm^{-1} . Resultados similares se obtuvieron para **A0** y **A2** (Los espectros se encuentran en el Apéndice).

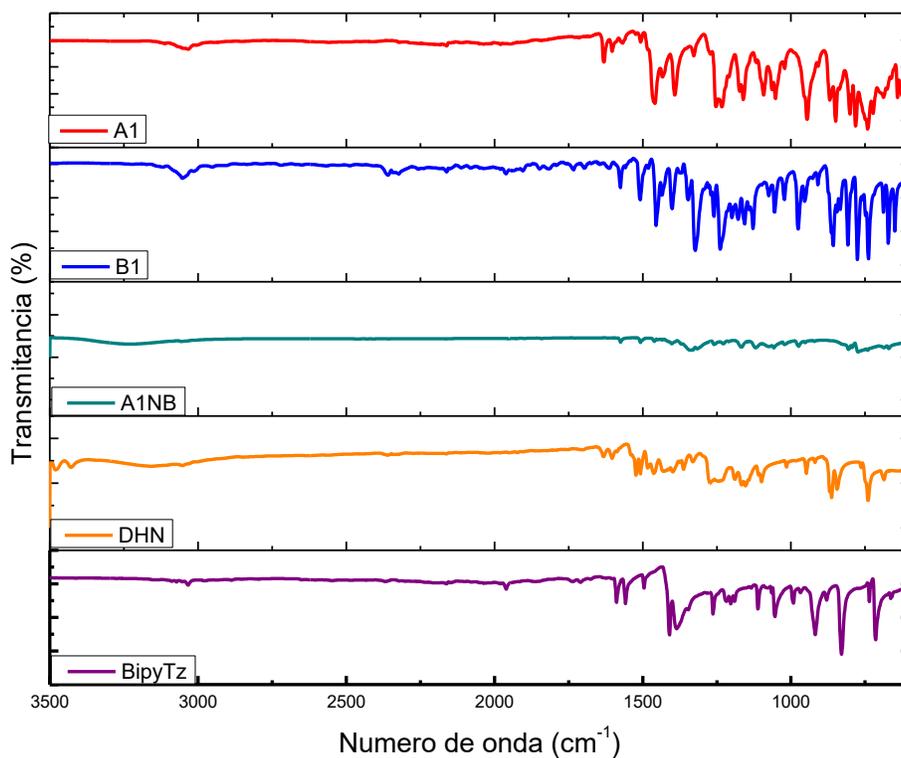


Figura 44. Espectro de absorción IR-ATR de A1 en comparación con B1 y sus materiales de partida.

Tabla 4. Datos de IR para enlaces selectos de los aductos A0, A1 y A2.

Compuesto	Método	N=C	C=C _{py}	B-C	C-O	B-O
A0	Experimental	1630	1460	1248	1160	1058
	Calculado*	1679	1424	1275	1195	1027
A1	Experimental	1630	1454	1246	1164	1050
	Calculado*	1617	1426	1277	1196	1023
A2	Experimental	1629	1456	1243	1171	1062
	Calculado*	1679	1424	1227	1197	1045

*Datos computacionales de IR calculados por DFT a un nivel B3LYP/6-31G**

Con relación a la banda de vibración característica para el enlace B←N, se encontró en 618 cm⁻¹ en el cálculo computacional. Diversos trabajos han reportado que la banda de estiramiento se encuentra en ~1400 cm⁻¹ para compuestos de borazina y nanopartículas de nitruro de boro debido a su carácter covalente.^{87,88} No obstante, estudios sobre el aducto trimetilaminborano muestran que esta banda se encuentra en el intervalo de 600-800 cm⁻¹.⁸⁹ El enlace B←N en este aducto guarda una mayor semejanza a los aductos **A0**, **A1** y **A2**, sin embargo, una asignación de la banda B←N en la región 600-1000 cm⁻¹ es compleja porque no hay forma inequívoca de identificarla en el espectro experimental. No obstante, la formación del enlace B←N podría corroborarse de manera indirecta al comparar los cambios en las vibraciones de los enlaces C-O, B-O, B-C y N-C en el éster y diamina que se encuentran directamente afectados por la formación del aducto.

En la **Tabla 5** se contrastan las bandas asignadas de **A1** respecto a las del éster **B1** y la diamina **BipyTz**. Por un lado, las bandas asignadas a N=C y C-C_{py} en **A1** se desplazan a números de onda mayores ($\Delta\nu = \sim 40$ cm⁻¹) respecto a **BipyTz**. Por otro lado, las bandas de los enlaces B-C, C-O y B-O mostraron valores menores en **A1** con diferencias mayores a 100 cm⁻¹ respecto a **B1**. Los cambios en las bandas podrían explicarse por la formación del nuevo enlace B←N, donde la densidad electrónica se redistribuye, dejando al átomo de boro parcialmente negativo (δ^-) y al nitrógeno parcialmente positivo (δ^+).⁹⁰ Además, se esperaría una disminución de la retrodonación π en los enlaces B-O y B-C al perder la geometría trigonal plana, provocando una menor energía de enlace. Resultados similares se observaron con **A0** y **A2** (Ver Apéndice).

Tabla 5. Comparación de las bandas de IR asignadas experimentalmente de A1 con B1 y BipyTz.

Compuesto	N=C	C-C _{py}	B-C	C-O	B-O
A1	1630	1454	1246	1164	1050
B1	-	-	1398	1264	1188
BipyTz	1590	1410	-	-	-
$\Delta\nu$	40	44	-152	-100	-138

Para complementar el análisis de los aductos binucleares y conocer su estabilidad térmica, los sólidos **A0**, **A1** y **A2** se estudiaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). En la **Figura 45** se muestran estos análisis para el sólido **A1**. El TGA indica que no hay pérdida de masa en el intervalo de 25 a 199 °C. Se aprecia el inicio de la pérdida de masa en $T_{\text{onset}} = 199.8$ °C, y la masa disminuye de forma paulatina hasta 15.6% en 450 °C. En el DSC se pueden observar una serie de eventos térmicos en el intervalo de 120-200 °C que ocurren sin una pérdida de masa (ver TGA). El evento endotérmico en $T_{\text{onset}} = 122.9$ °C y el evento exotérmico en $T_{\text{onset}} = 135.9$ °C son de baja energía y es posible que se deban a transformaciones de fase del sólido inicial.⁹¹ Posteriormente, se observa un evento endotérmico de mayor energía ($\Delta H_{\text{fus}} = 82.7$ kJ/ mol) en $T_{\text{onset}} = 188.6$ °C que corresponde a la fusión del sólido. La forma estrecha y definida del pico es característico de sólidos de alta pureza.⁹¹ Finalmente, se observan otro evento endotérmico en temperaturas superiores a 250 °C, en donde el sólido se descompone y produce residuos incombustibles, como se ha observado en diversos compuestos de boro.^{92,79} Estos residuos incombustibles provocan variaciones mayores del 0.3 % en los resultados del análisis elemental (**Tabla 6**).

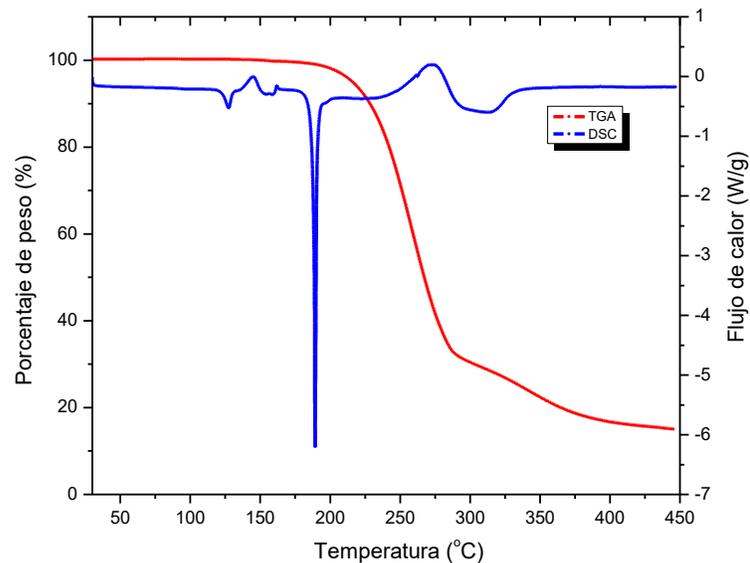


Figura 45. Análisis de TGA/DSC de A1.

Tabla 6. Análisis Elemental de los aductos B←N.

Aducto	Fórmula química	Análisis calculado (%)	Análisis encontrado (%)
A0	$C_{44}H_{30}B_2N_6O_4$	C 72.56	C 72.12
		H 04.15	H 03.76
		N 11.54	N 11.25
A1	$C_{52}H_{34}B_2N_6O_4$	C 75.39	C 72.97
		H 04.14	H 03.85
		N 11.54	N 11.17
A2	$C_{52}H_{34}B_2N_6O_4$	C 75.39	C 75.00
		H 04.14	H 03.85
		N 10.54	N 11.02

7.2 Análisis Estructural por DRXM

En esta sección se analizará la estructura de rayos X de $\mathbf{A1}\cdot x(\text{CHCl}_3)$ y se contrastará con las estructuras $\mathbf{A0}$ y $\mathbf{A2}\cdot 2(\text{CHCl}_3)$ obtenidas previamente en nuestro grupo de investigación (Figura 46).^{21,22}

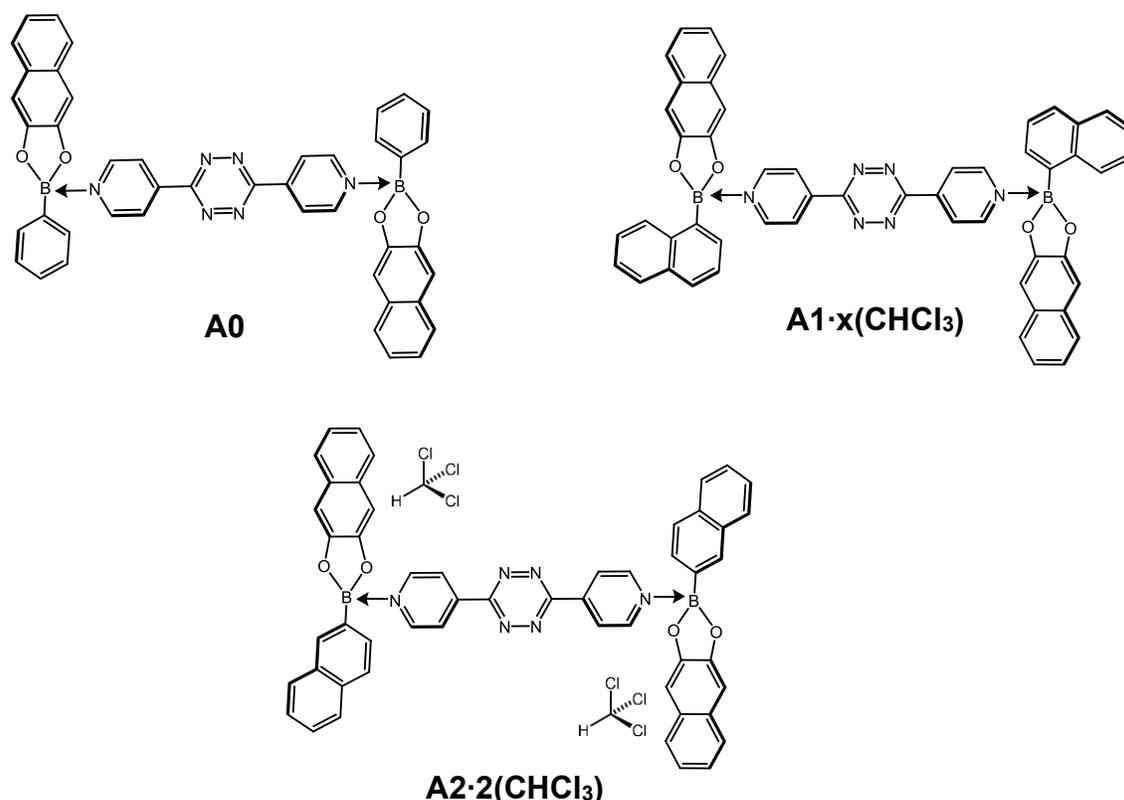


Figura 46. Estructuras de los aductos B←N obtenidas en nuestro grupo de investigación.^{21,22}

Los cristales de $\mathbf{A1}\cdot x\text{CHCl}_3$ 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. La estructura fue refinada por métodos directos y se utilizó el método PLATON SQUEEZE en donde no se considera la densidad residual de las moléculas de CHCl_3 .⁹³ En la **Tabla 7** se presentan los datos cristalográficos de la estructura.

Tabla 7. Datos cristalográficos de $A1 \cdot xCHCl_3$.

$A1 \cdot xCHCl_3$	
Fórmula	C ₅₂ H ₃₄ B ₂ N ₆ O ₄
PM (g/mol)	828.47
Temperatura (K)	130 (2)
Grupo espacial	C2/c
Sistema cristalino	Monoclínico
<i>a</i> (Å)	22.6078 (18)
<i>b</i> (Å)	17.6488 (10)
<i>c</i> (Å)	14.0262 (10)
α (°)	90
β (°)	103.41
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	5443.8 (7)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} (mg/m ³)	1.011
<i>R</i> ₁	0.0649
<i>wR</i> ₂	0.1700
Goof	1.071

En la **Figura 47** se presenta la estructura molecular del aducto dinuclear que cristalizó en el grupo espacial monoclinico C2/c, característico de una estructura centrosimétrica. La estructura presenta ambos átomos de boro tetracoordinados como resultado de la formación de enlaces dativos B←N entre una molécula de **BypiTz** y dos ésteres 1-naftilborónicos (**B1**) en forma *anti*, cuya distancia es de 1.675(3) Å. La distancia B···B es de 14.370(3) Å y la distancia centroide···centroide entre el fragmento arilo y naftilo del diol es de 16.152(3) Å. El carácter tetraédrico (THC, por sus siglas en inglés) calculado fue del 69.1 %.³⁷

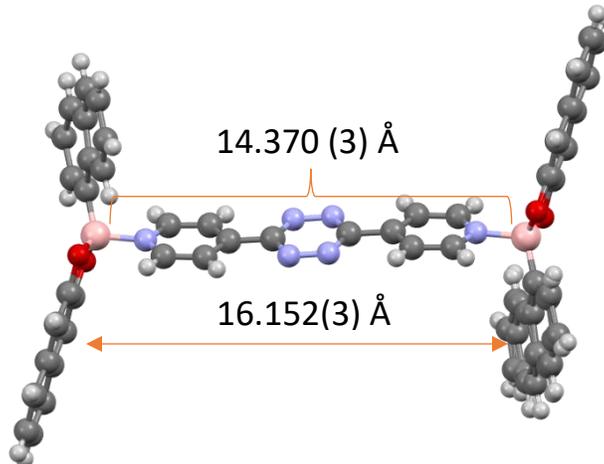
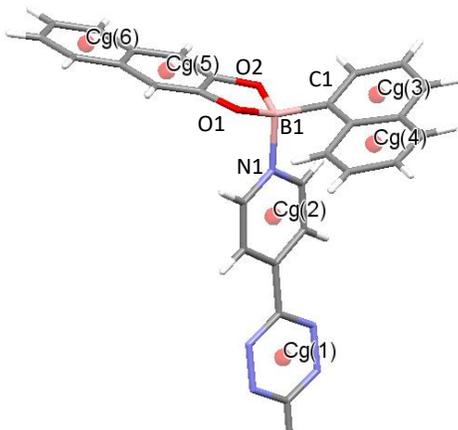


Figura 47. Estructura de $A1 \cdot xCHCl_3$ y sus distancias intramoleculares B...B y naftilo (diol)-naftilo(arilo).

Al realizar un análisis comparativo de las tres estructuras, se puede apreciar que **A0** y **A1·xCHCl₃** presentan longitudes de enlace similares. La distancia B←N decrece en el orden **A0** > **A1·xCHCl₃** > **A2·2(CHCl₃)**. El THC de **A1·xCHCl₃** es menor respecto a **A0** (71 %) y **A2·2(CHCl₃)** (75.2 %). Los planos formados entre el anillo de tetrazina y los anillos piridilos dan ángulos de 0.13°, 4.25° y 13.55° para **A2·2(CHCl₃)**, **A1·xCHCl₃** y **A0** respectivamente.



Distancia (Å)	A0	A1·xCHCl₃	A2·2(CHCl₃)
B(1)–N(1)	1.679(2)	1.675(3)	1.654(4)
B(1)–O(1)	1.471(2)	1.472(3)	1.481(5)
B(1)–O(2)	1.470(2)	1.469(3)	1.481(4)
Ángulo (°)	A0	A1·xCHCl₃	A2·2(CHCl₃)
O(1)–B(1)–O(2)	106.6(1)	106.2(2)	105.4(3)
O(1)–B(1)–N(1)	104.7(1)	104.9(2)	106.5(3)
O(1)–B(1)–C(1)	114.9(1)	112.6(5)	112.4(3)
O(2)–B(1)–C(1)	116.6(1)	119.7(6)	116.3(3)
O(2)–B(1)–N(1)	106.9(1)	105.7(2)	105.0(3)
C(1)–B(1)–N(1)	106.3(1)	106.7(5)	110.5(3)
	A0	A1·xCHCl₃	A2·2(CHCl₃)
Py–Tz (°)	13.55	4.25	0.13
THC (%)	A0	A1·xCHCl₃	A2·2(CHCl₃)
	71	69.1	75.2

Figura 48. Representación de la unidad asimétrica de $A1 \cdot xCHCl_3$ longitudes de enlace, ángulos entorno al átomo de boro y centroides.

En la **Figura 49** se ilustra el crecimiento de la red cristalina sobre el eje b , en forma de “espina de pescado”. La estructura crece debido a interacciones π - π entre la pared aromática del fragmento naftalato, Cg (5) y un anillo tetrazina Cg(2) con distancia centroide...centroide 3.483 y 3.627 Å. Se observan contactos $CH \cdots \pi$ entre el anillo del naftalato Cg(6) y un hidrógeno del naftalato con distancias de 2.857 y 2.888 Å.

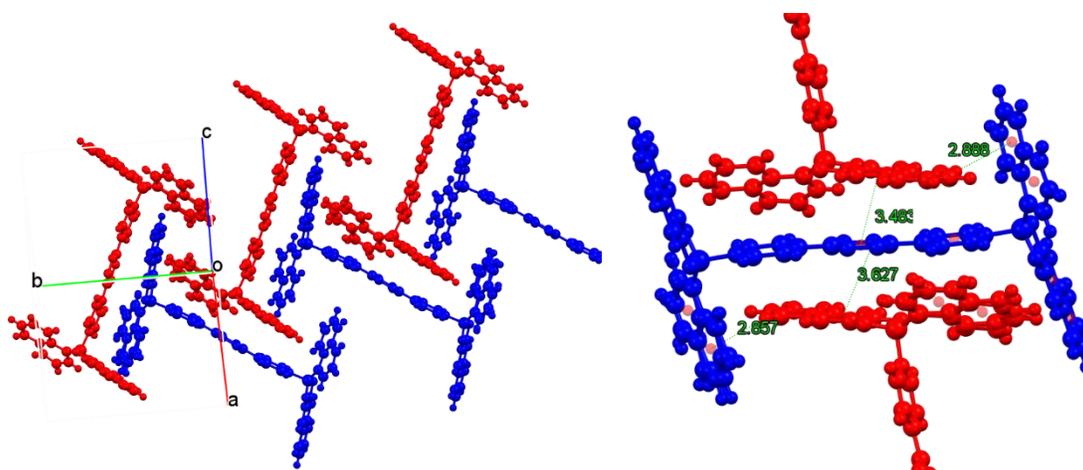
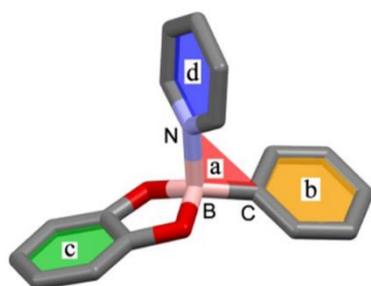


Figura 49. (Izquierda) Crecimiento estructural de $A1 \cdot xCHCl_3$ en forma de “espina de pescado”. (Derecha) Contactos $\pi \cdots \pi$ y $CH \cdots \pi$ dentro del ensamble.

Para reconocer las diferencias estructurales de los aductos binucleares $B \leftarrow N$, se analizaron los parámetros geométricos en torno al átomo de boro desarrollados por Severin y colaboradores.⁹⁴ 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) (**Figura 50**).



α_{pi} : entre planos d–a

α_{ari} : entre planos b–a

$\alpha_{naftilo}$: entre planos c–a

Figura 50. Representación para el análisis de los aductos N←B con 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 naftalato; d) piridilo del espaciador.⁹⁴

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.¹⁴

- 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 ($C_{10}H_6O_2$) y los grupos arilo, así como la inclinación con relación al eje B···B central del aducto.
- II. Los ángulos de torsión $Cg(naftil) \cdots B \cdots B \cdots Cg(aril)$ 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**, **A1·xCHCl₃** y **A2·2(CHCl₃)** están condensados en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Parámetros geométricos de los aductos B←N

Ángulo entre planos (°) [a]	A0	A1·xCHCl ₃	A2·2(CHCl ₃)
α_{ari} (°)	66.2	69.9	44.0
α_{naftil} (°)	88.0	89.9	85.8
α_{pi} (°)	55.0	54.3	40.2
$\beta_{pi,naftil}$ (°)	107.9	107.1	109.2

$\beta_{\text{pi,ari}} (^{\circ})$	104.6	105.2	113.9
$\beta_{\text{naftil,ari}} (^{\circ})$	147.3	147.4	136.7
ari–B–B'–ari ($^{\circ}$)	180	-178.2	180
ari–B–B'–naftilo ($^{\circ}$)	3.9	4.8	-2.2
naftilo–B–B'–naftilo ($^{\circ}$)	180	180	-180

[a] Los planos usados para el cálculo de α y β , 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 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$). α_{pi} , α_{ari} y α_{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 50**.⁹⁴ $\beta_{\text{pi,naftil}}$, $\beta_{\text{pi,ari}}$, 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 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$), 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.

Se puede observar que **A0** y **A1·xCHCl₃** presentan ángulos α similares entre si, en contraste con los valores para **A2·2(CHCl₃)**. Solamente α_{naftil} muestra una tendencia similar para los tres compuestos. Esto es un resultado notable, ya que se esperarí que **A1·xCHCl₃** y **A2·2(CHCl₃)** mostraran una mayor similitud al tener un fragmento arilo más parecido (**Figura 51**).

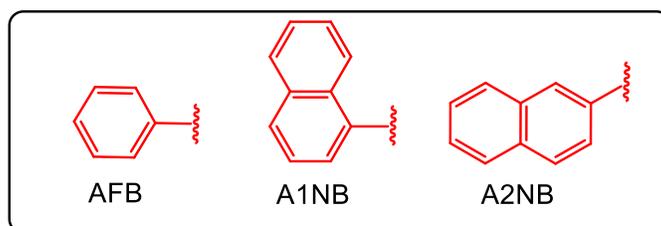


Figura 51. Fragmentos arilo de **A0** (AFB), **A1·xCHCl₃** (A1NB) y **A2·2(CHCl₃)** (A2NB).

Respecto a los ángulos β se aprecia una tendencia similar a los valores de α . En la **Figura 52** se muestran los valores de estos parámetros. A pesar de contener fragmentos arilos distintos, **A0** y **A1·xCHCl₃** presentan valores muy similares. **A2·2(CHCl₃)** por su parte, presenta una gran discrepancia conformacional con un fragmento arilo más abierto. Esta diferencia surge porque el átomo de boro esta unido al carbono 2 del fragmento 2-naftilo.

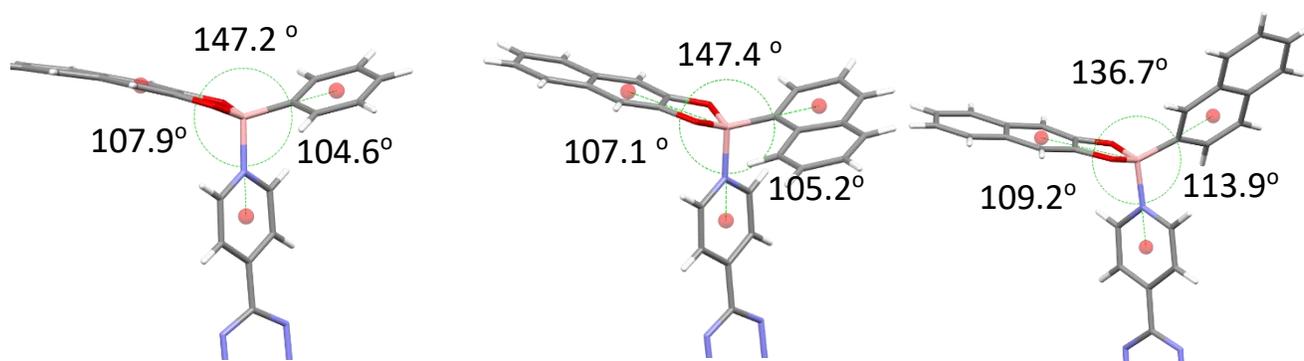


Figura 52. Parámetros geométricos $\beta_{\text{pi,naftil}}$, $\beta_{\text{naftil,ari}}$ y $\beta_{\text{pi,ari}}$, definidos por Severin de A0, A1·xCHCl₃ y A2·2(CHCl₃).⁹⁴

En las tres estructuras moleculares de los compuestos se presentan como conformeros *anti*, no obstante, se puede apreciar que existen diferencias entre los tres aductos como se describió anteriormente. Una manera de visualizar estas diferencias es por medio de la superposición de los tres aductos tomando como referencia el anillo central de la tetrazina (**Figura 53**). De manera más específica se puede apreciar el efecto del cambio del fragmento arilo sobre las conformaciones en los ésteres arilborónicos (**Figura 54**).

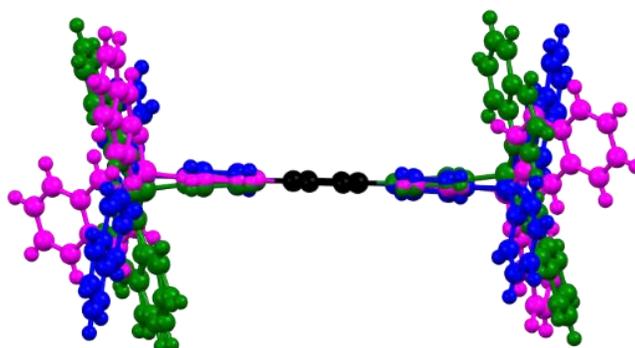


Figura 53. Superposición de los aductos A0(azul), A1·xCHCl₃ (verde) y A2·2(CHCl₃) (morado) en torno al anillo de la tetrazina.

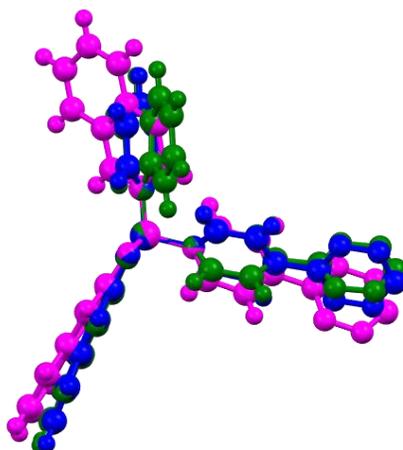


Figura 54. Superposición de los aductos A0 (azul), A1•xCHCl₃ (verde) y A2•2(CHCl₃) (morado) en torno al átomo de boro.

7.2.1 Analisis de las superficies de Hirshfeld de los aductos B-N A0, A1•xCHCl₃ y A2•2(CHCl₃)

Para profundizar en el conocimiento de las interacciones que rigen los ensambles de los aductos B←N se analizaron las superficies de Hirshfeld (SH) y los gráficos de huella dactilares implementados en el software *CrystalExplorer21* a partir de los datos cristalográficos. La superficie de Hirshfeld se define por la función de peso de densidad ($w(r)$) de una molécula (*i.e.*, la promolécula) sobre la suma de densidad de las moléculas vecinas más cercanas (*i.e.*, el procrystal). Así, en un cristal la superficie de Hirshfeld es la región alrededor de una molécula donde $w(r) \geq 1/2$. El atributo principal de la superficie de Hirshfeld es que no es una simple función de la geometría molecular, la superficie se basa en interacciones entre moléculas en el cristal.^{41,82} En trabajos previos, se realizó el análisis de las superficies de Hirshfeld de **A0** (Figura 55), por lo que se contrastaran los resultados anteriores con el análisis de **A1•xCHCl₃** y **A2•2(CHCl₃)**.²¹

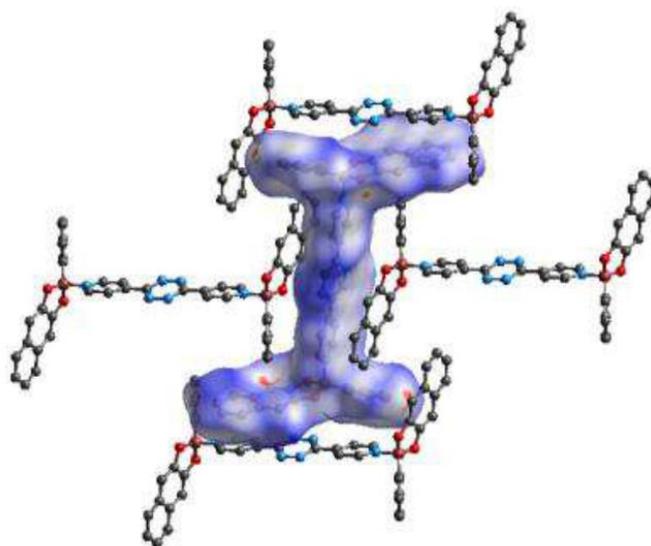


Figura 55. Superficie de Hirshfeld de A0 obtenido por Celymar-Ortiz de León. ²¹

En la **Figura 56** se ilustra la superficie de Hirshfeld de **A1**•**xCHCl₃** con tres colores diferentes; la superficie de color azul representa los contactos con longitudes mayores a la suma los radios de Van der Waals, las zonas blancas representan contactos con longitudes iguales a los radios de Van der Waals y finalmente los puntos rojos indican contactos menores a este parámetro, lo que indican interacciones con aductos vecinos. Se observa en la figura de la izquierda puntos rojos sobre el anillo piridilo de la diamina debido a los contactos con el éster **B1**. Por su parte, en la figura derecha se observan contactos cercanos sobre los grupos 1-naftilo y naftalato. En ambas perspectivas se pueden apreciar contornos rojos sobre los hidrógenos que representan interacciones $\text{CH}\cdots\pi$.

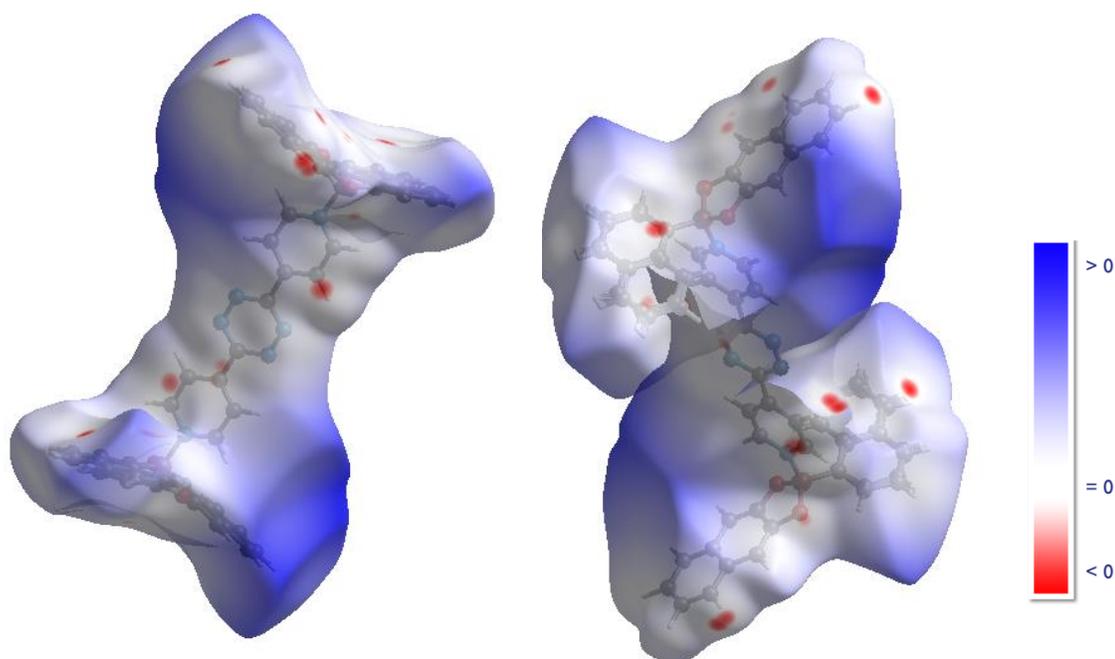


Figura 56. Superficie de Hirshfeld de $A1 \cdot xCHCl_3$ desde dos perspectivas diferentes. Escala de la distancia de los contactos con relación a los radios de Van der Waals.

Las distancias entre la superficie de Hirshfeld y los núcleos internos (d_i) o externos (d_e) respecto a la superficie pueden ser recopiladas en gráficos de huella dactilar 2D para otorgar información cuantitativa, como el área relativa de la superficie que representa cada interacción. Como ejemplo se muestra la huella dactilar de $A1 \cdot xCHCl_3$ y su contacto $H \cdots C$, que representa una interacción $CH \cdots \pi$ con una forma de “alas” debido a la simetría del gráfico (Figura 57).⁹⁵ Esta clase de contacto representa 25.1 % de la superficie, lo que concuerda con la naturaleza aromática del compuesto. Por su lado, en la superficie de Hirshfeld de $A2 \cdot 2(CHCl_3)$ se puede observar contactos entre átomos de oxígeno y cloro que corresponden a un enlace de halógeno, que representa el 1.3 % de la superficie (Figura 58).

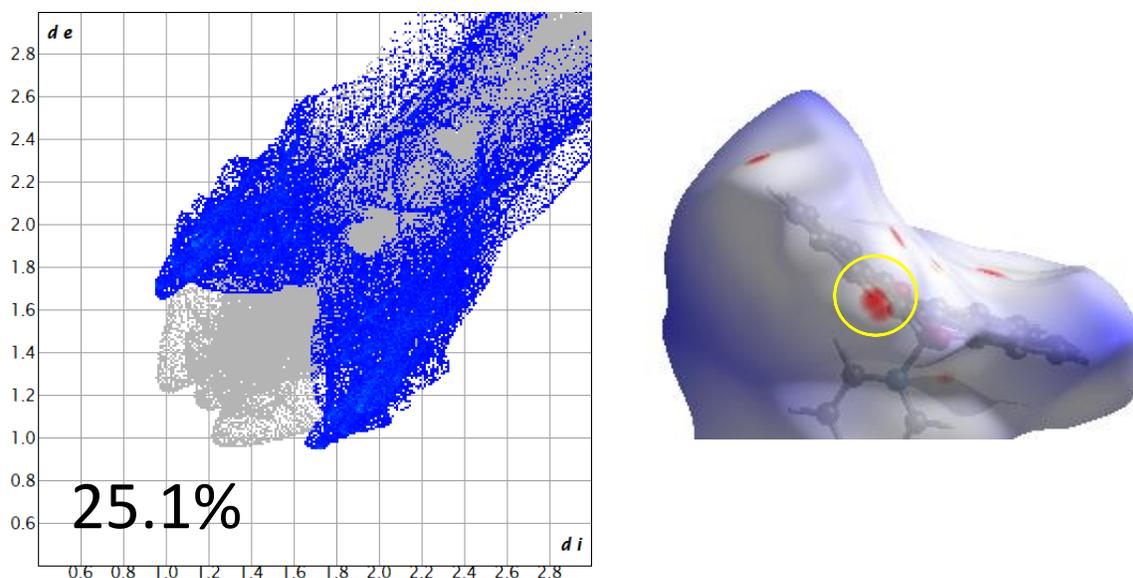


Figura 57. Huella digital y superficie de Hirshfeld uno de los contactos $C\cdots H$ de $A1\cdot xCHCl_3$.

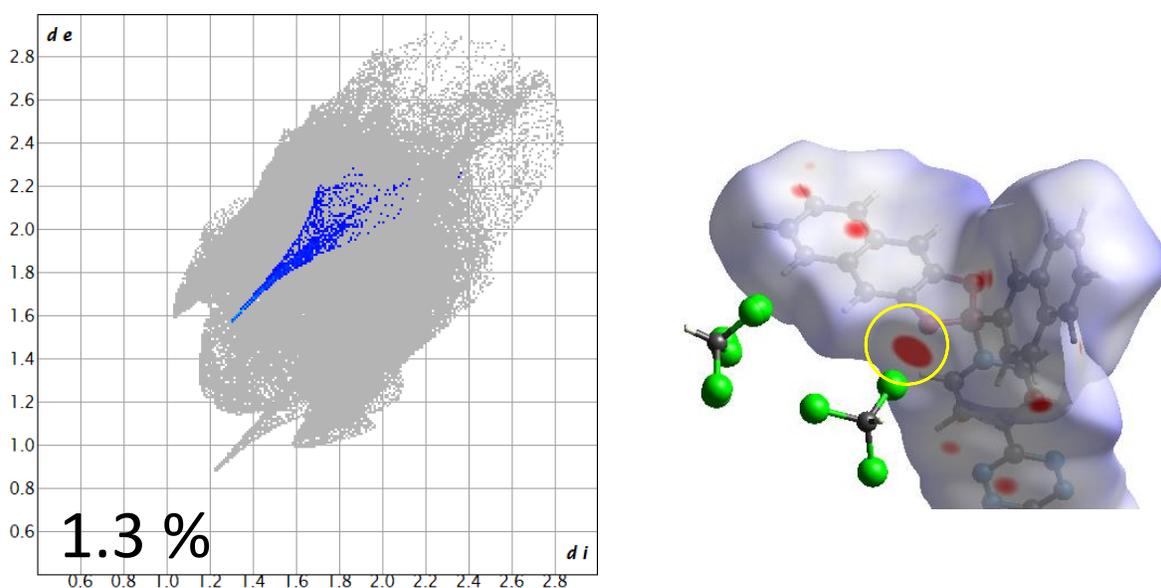
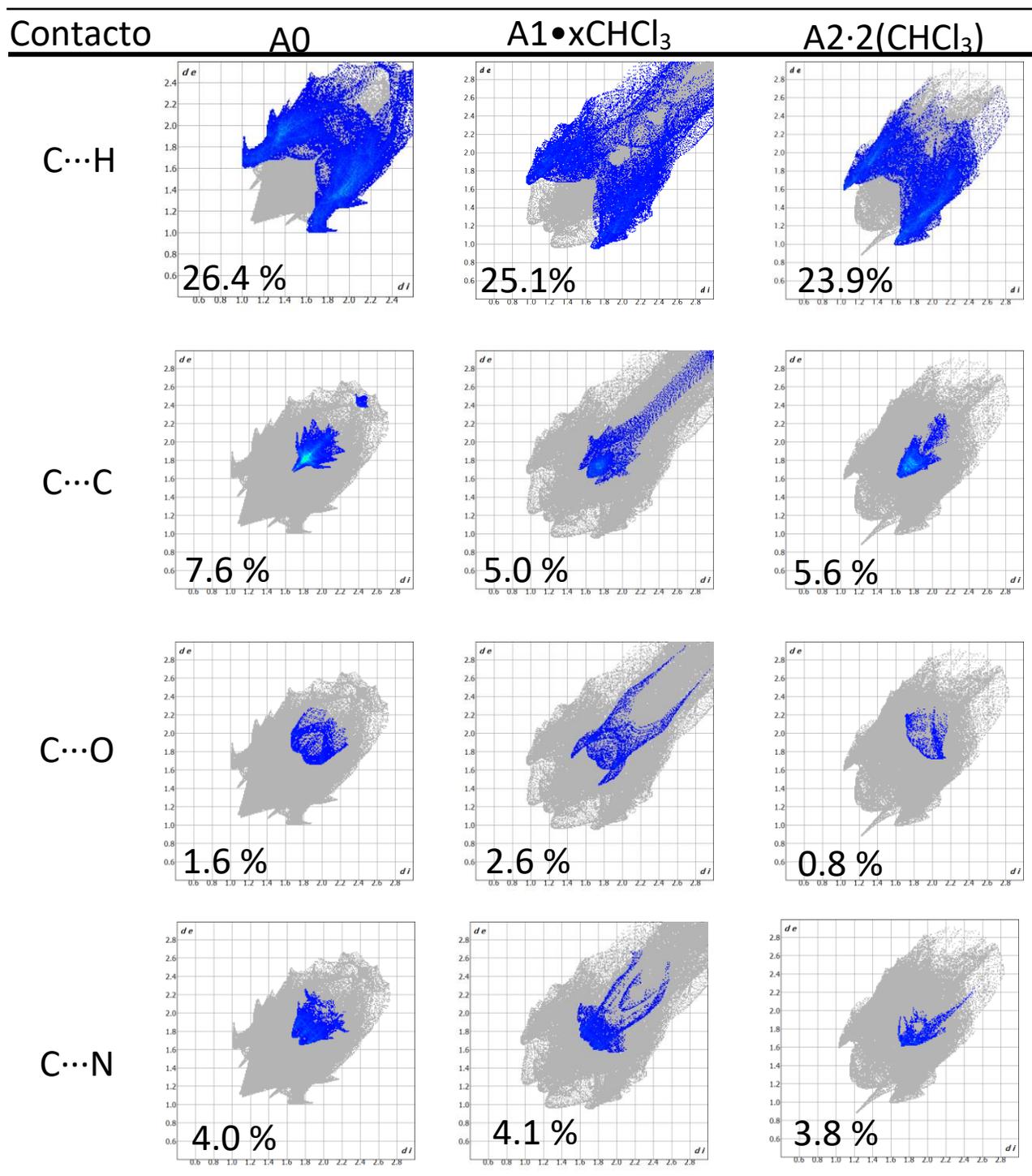


Figura 58. Huella digital y superficie de Hirshfeld del contacto $Cl\cdots O$ de $A2\cdot 2(CHCl_3)$.

Los gráficos de huellas dactilares de contactos específicos se encuentran condensados en la **Tabla 9**. Se puede destacar que **A0** presenta un área relativa mayor en los contactos $C\cdots H$ y $C\cdots C$, lo que sugiere una mayor interacción. Por otro lado, **A1·xCHCl₃** presenta el mayor porcentaje de contribución de contactos $C\cdots O$, mientras que la contribución de contactos $C\cdots N$ es similar en los tres aductos. Estos últimos contribuyen a las interacciones aromáticas entre los fragmentos del éster y la diamina. En muchos cristales moleculares orgánicos, los contactos $H\cdots H$ representa entre 50-55 % de la superficie, por lo que se omitieron estos contactos.⁹⁶

Tabla 9. Izquierda) Gráficos de huella-dactilar de contactos entre los átomos específicos correspondientes a A0, A1•xCHCl₃ y A2•2(CHCl₃). Los porcentajes indican la contribución de cada contacto de la promolécula.



7.3 Síntesis y caracterización de cocrisales

Una vez establecida la metodología de reacción multicomponente para formar los aductos B←N **A0**, **A1** y **A2** en estado sólido (ver Sección 7.1), se estudió bajo condiciones similares la cocrystalización con cada uno de los huéspedes organoazufrados propuestos. La exploración se realizó por una reacción multicomponente de dos equivalentes de **A1NB**, dos equivalentes de **DHN**, un equivalente de **BipyTz** y un equivalente del huésped respectivo. La mezcla se agitó en MeCN por 1 hora con calentamiento sin alcanzar el punto de ebullición (**Figura 59**).

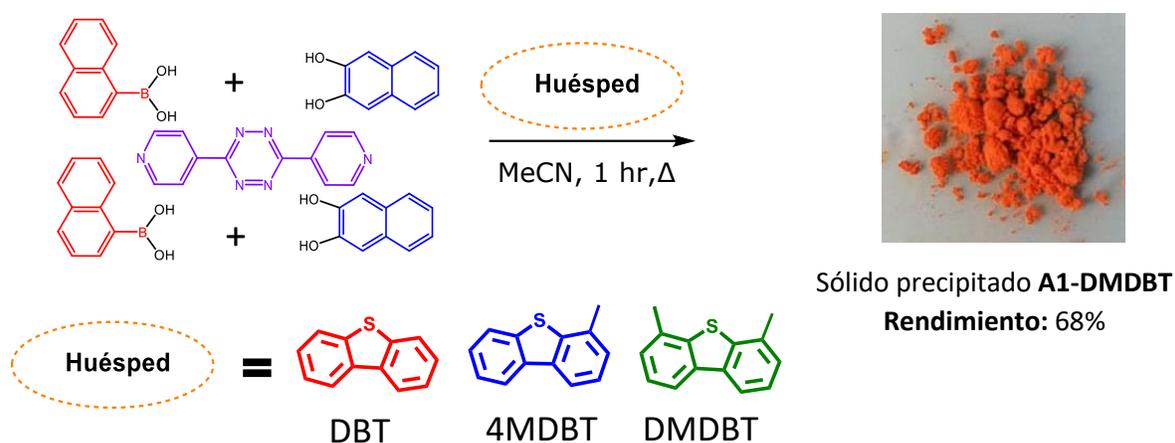


Figura 59. Esquema general de síntesis de cocrisales con huéspedes organoazufrados.

Christinat y Severin han empleado reacciones con reactivos similares para obtener ensamblajes supramoleculares complejos como cajas y rotaxanos.^{97,98} La remoción de agua y condiciones de reflujo son necesarios en estas metodologías para la condensación de los dioles y ácidos empleados. No obstante, en el presente trabajo se observó la precipitación de un sólido naranja en solo cuestión de minutos después de añadir los reactivos. El sólido se aisló por filtración al vacío y se obtuvo un rendimiento del 68%.

7.3.1 Caracterización por difracción de rayos X de polvos

Los productos de reacción precipitaron como sólidos cristalinos que fueron aislados por filtración al vacío. A modo de ejemplo se presenta el patrón de DRXP de **A1-DMDBT**, el cual presenta picos de difracción en ángulos 2θ (% intensidad relativa): 6.8 (37.9), 13.7 (83.6), 15.2 (31.7), 15.5 (48.1), 17.5 (25.3), 17.5 (100) y 19.8 (31.8). No se observan picos de las materias primas **BipyTz**, **A1NB**, **DHN** y **DMDBT**, del éster **B1** o el aducto **A1**, lo que muestra la formación de una nueva fase con alta pureza (**Figura 60**). De manera similar, la reacción utilizando como huésped la molécula **4DMBT** generó un sólido naranja y cristalino denominado **A1-4DMBT**, el cual presentó picos de difracción con una gran similitud con **A1-DMDBT** (e.g, en ángulos 2θ : 6.8, 13, 15.1, 15.4, 17.3 etc.), lo que es característico de sistemas cristalinos isoestructurales (**Figura 61A**).

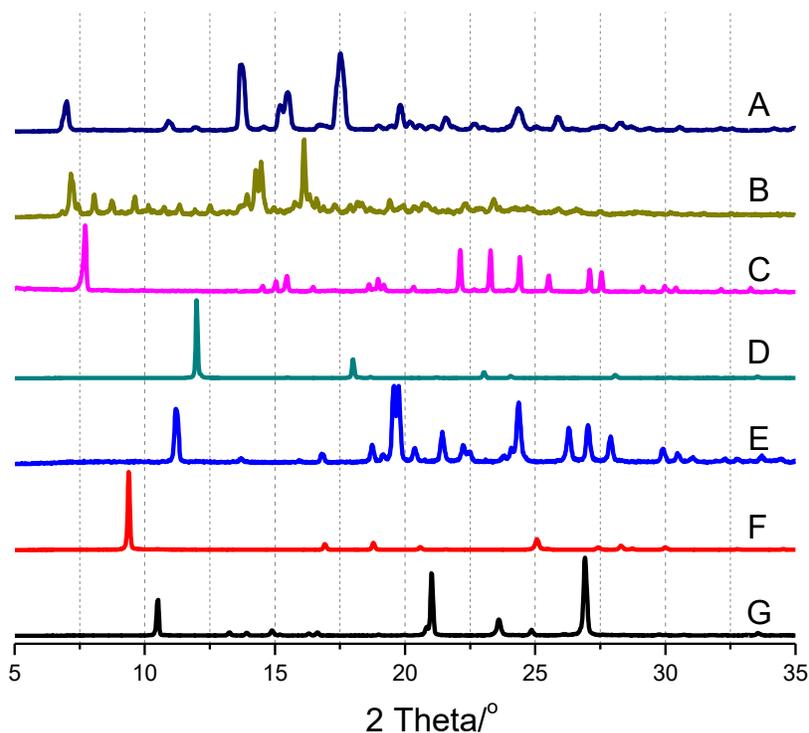


Figura 60. Patrones de difracción de A) A1-DMDBT; B) A1; C) B1; D) A1NB; D) DHN; F) BipyTz G) DMDBT.

A partir de la mezcla con la molécula de **DBT** como huésped se obtuvo un sólido, cuyo patrón de difracción es similar al aducto **A1**, presentando picos de difracción en ángulos 2θ 7.3, 7.5, 8.8, 9.6, 14.5 y 16.1, etc (**Figura 61C**). Diversas condiciones se emplearon para obtener un cocrystal con **DBT**. Por ejemplo, se hizo reaccionar dos equivalentes de **B1**, un equivalente de **BipyTz** y un equivalente de **DBT** en CHCl_3 . Este experimento también se realizó sin añadir el huésped. Los patrones de difracción de los sólidos obtenidos presentaron picos de difracción en 7.9, 9.6, 12.8, 15.4 y 19.4, característicos del aducto **A1** solvatado con CHCl_3 obtenido en trabajos previos (**Figura 61F**).²² En ambos casos, es claro que el sólido no corresponde a una entidad química distinta a **A1**

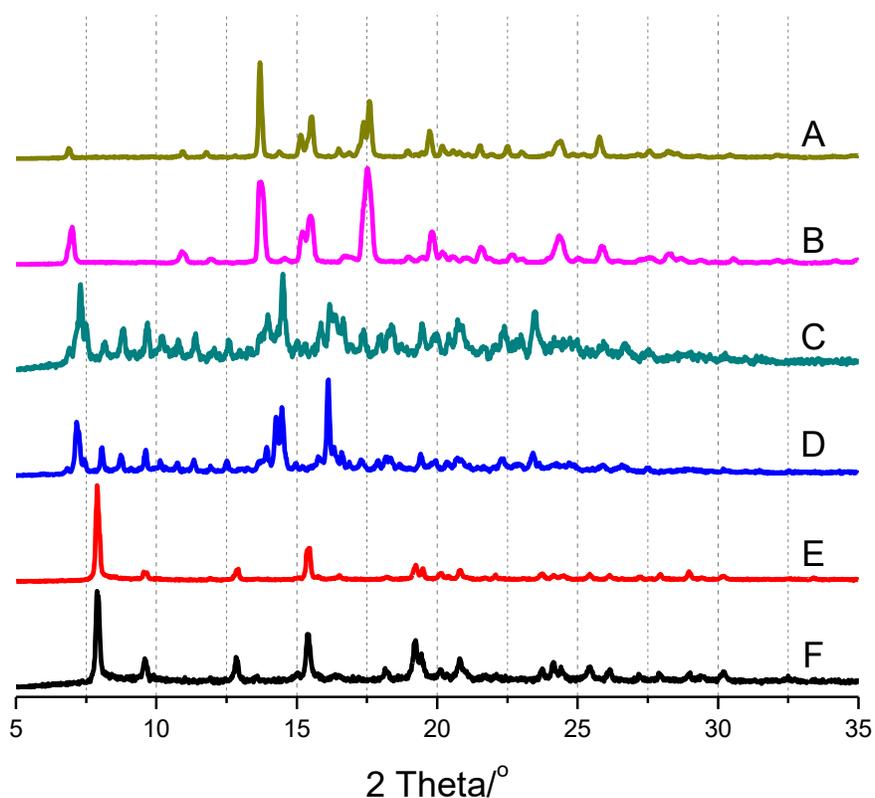


Figura 61. Patrones de difracción de A) A1-4MDBT; B) A1-DMDBT; C) A1-DBT en MeCN; D) A1; E) A1-DBT en CHCl_3 ; F) A1 solvatado con CHCl_3 .

Por otro lado, se exploró la formación de cocrystalos de huéspedes organoazufrados empleando **A0** y **A2**, con la metodología descrita anteriormente. En primera instancia, las reacciones conformadas por los componentes de **A0** (*i.e.* 2 **AFB**, 2 **DHN** y **BypiTz**) y cada uno de los huéspedes organoazufrados (*i.e.* **DBT**, **4MDBT** y **DMDBT**) dieron como resultado sólidos precipitados rojizos, similar a los aductos B←N. Los sólidos se analizaron por DRXP, en donde se observaron patrones idénticos con picos intensos como 12.7, 14.9, 16.9, 17.4, 19.8, 20.5, 20.9, 24.47 y 27.4, etc (**Figura 62**). Estos picos coinciden con los observados en el patrón de **A0** calculado a partir de la estructura de rayos X.²¹ Este resultado sugiere que bajo las condiciones empleadas no se favorece la formación de una nueva fase sólida. Resultados similares se obtuvieron con **A2** (Ver Apéndice).

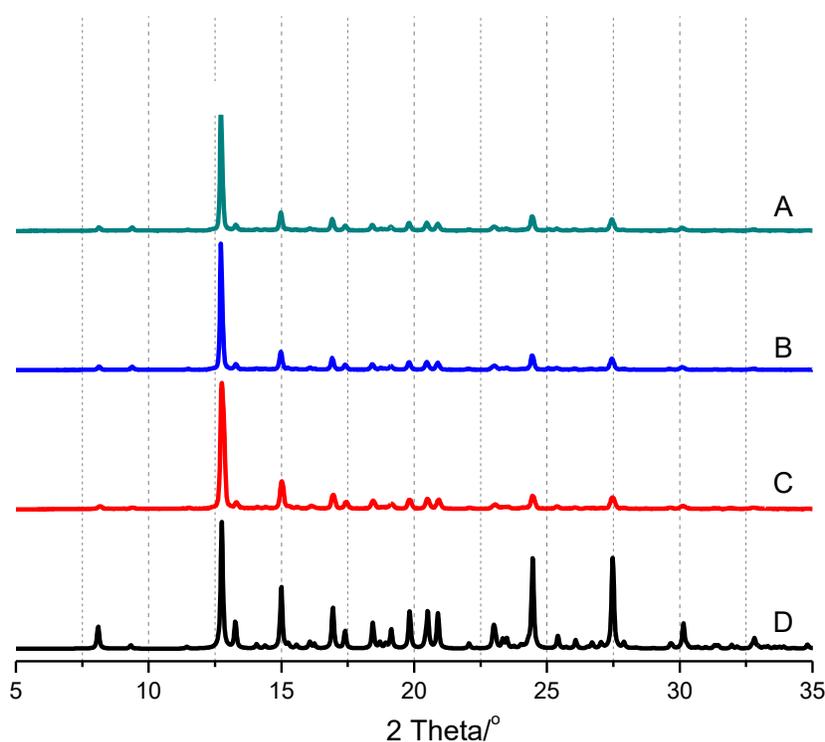


Figura 62. Patrones de difracción de A) A0-DMDBT; C) A0-DBT; D) A0 simulado de la estructura de rayos X.

7.3.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear

Para corroborar la composición de **A1-DMDBT** el sólido cristalino se sometió a un análisis de RMN- ^1H disolviéndolo en $\text{DMSO-}d_6$, lo que favorece la disociación del producto en sus componentes iniciales. En el espectro de la **Figura 63** se observan señales dobles de **BipyTz** en 8.97 y 8.47 ppm que integran para 4 y 3.96 hidrógenos. Para el fragmento **A1NB** se resaltan las señales dobles en 7.90, 7.88 y 7.74 ppm que integrales de 2, 2.1 y 1.9, respectivamente. Finalmente, para el fragmento **DHN** se destacan las señales en 7.55 y 7.09 con integrales de 4.16 y 4.07 ppm. Por otro lado, la presencia de **DMDBT** se confirmó con las señales en 8.18 ppm (d, $J = 8.29$ Hz, 2H) y 7.36 ppm (d, $J = 8.29$ Hz, 2H). Adicionalmente, se distingue una señal en 2.56 ppm (s, 6H), característica de un metilo unido a un anillo aromático.

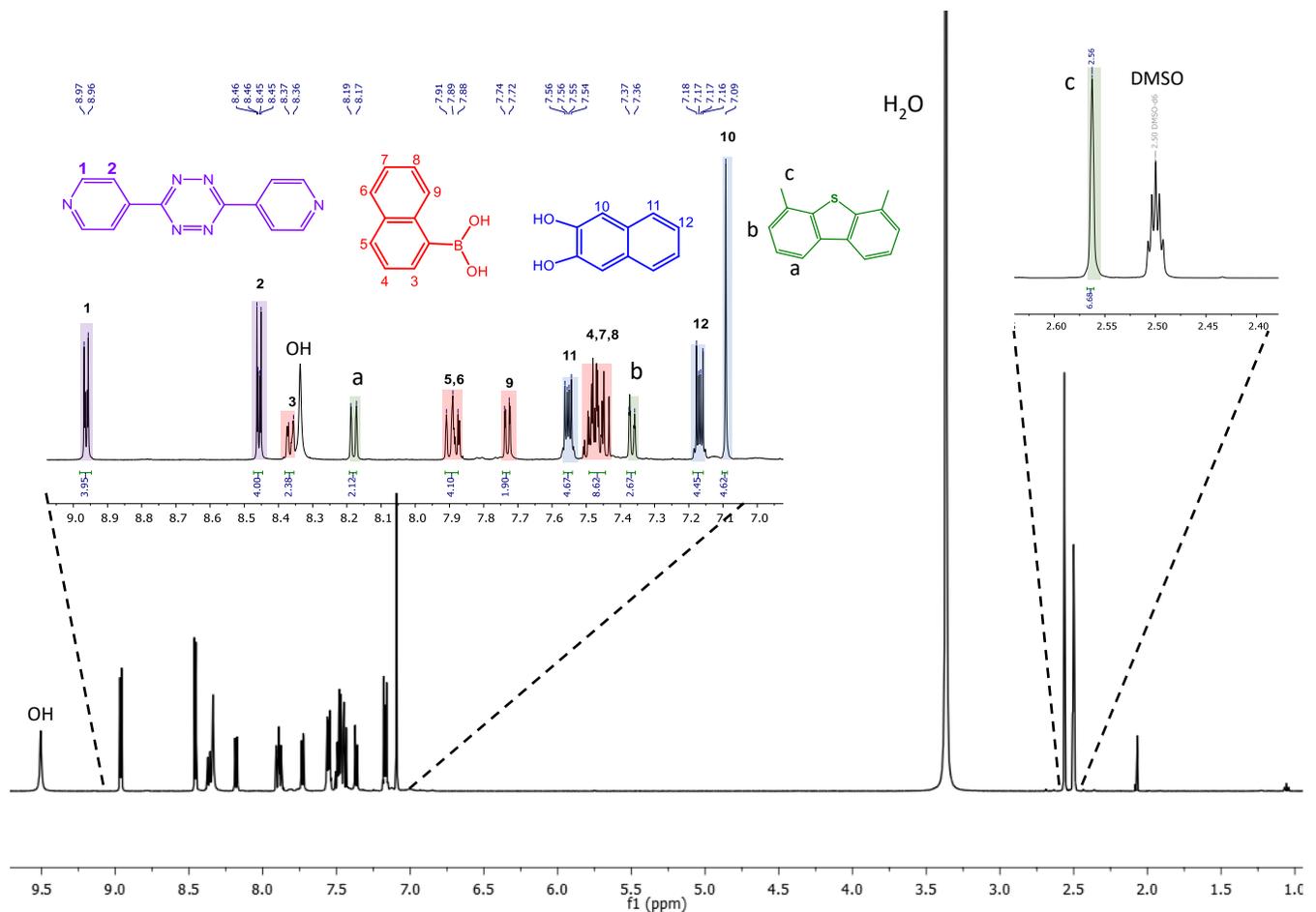


Figura 63. Espectro de RMN- ^1H de A1@DMDBT en $\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz.

La integración experimental se contrastó con los valores esperados para cada fragmento (Tabla 10). El análisis sugiere que el sólido presenta una relación estequiométrica 2:2:1:1 **A1NB**: **DHN**: **BipyTz**: **DMDBT** (Figura 64). Con los resultados analizados se propone que la fase analizada se trata del cocrystal **A1@DMDBT**. Resultados similares se obtuvieron con **A1@4MDBT** (Ver Apéndice).

Tabla 10. Comparación entre la integración esperada y la integración encontrada de los fragmentos de **A1@DMDBT**.

Fragmento	H	δ (ppm)	Integración esperada	Integración encontrada
BipyTz	1	8.96 (d)	4	4
	2	8.46 (d)	4	3.96
A1NB	5	7.90 (d)	2	2
	6	7.88 (d)	2	2.19
	9	7.74 (d)	2	1.9
DHN	10	7.09 (s)	4	4.07
	11	7.55 (dd)	4	4.16
	12	7.17 (dd)	4	4.40
DMDBT	a	8.20 (d)	2	2.12
	b	2.56 (s)	6	6.6
	c	7.37 (d)	2	2.6



Figura 64. Esquema de disociación de **A1@DMDBT** en sus componentes de partida.

El sólido cristalino **A1@DMDBT** se sometió a análisis mediante RMN CP-MAS para los núcleos ^{13}C y ^{11}B , y los espectros se contrastaron con el compuesto **DMDBT** y el aducto **A1**, respectivamente. En la **Figura 65** se comparan los espectros de ^{13}C de **DMDBT** y **A1@DMDBT**, en donde se puede observar señales en las regiones alifáticas y aromáticas. En el espectro de **DMDBT**, se observan dos señales bien definidas en δ 20.78 ppm y 16.13 ppm correspondientes a los grupos metilo que se encuentran en diferentes entornos químicos en la red cristalina, ya que se empacan en dímeros como se aprecia en la estructura cristalina TAXZUN (**Figura 66**).^{99,100} En contraste, en el sólido cristalino **A1@DMDBT** solo se observa una señal simple en 16.7 ppm correspondiente a los grupos metilo de **DMDBT** (**Figura 66**). Lo anterior corrobora la presencia de la molécula huésped en este sólido y sugiere que el entorno para el fragmento alifático se ha vuelto equivalente quizás debido a interacciones al interior del aducto en entornos idénticos, como se ha observado previamente en los cocristales **AH1@DBT** (**Figura 67**).^{101, 102,}

103

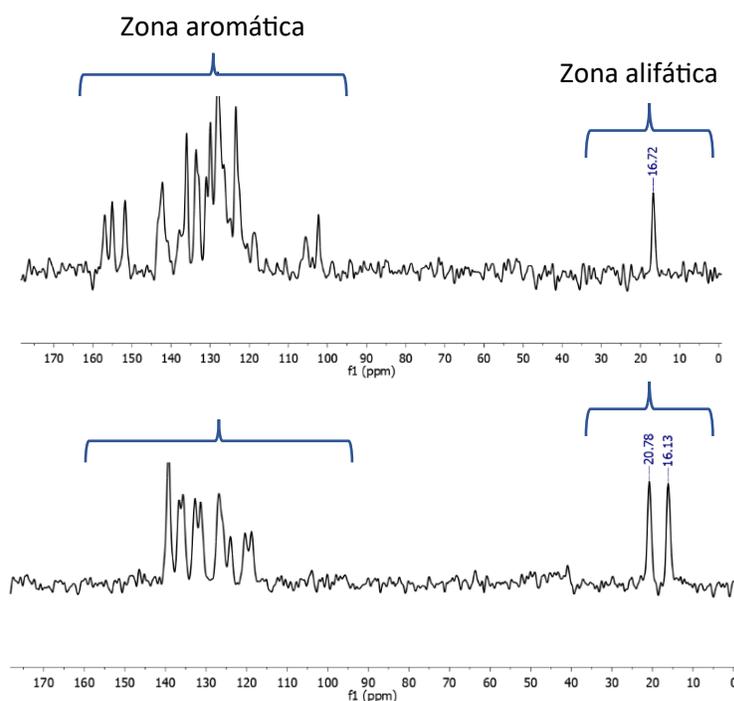


Figura 65. Espectro de RMN ^{13}C CP-MAS de **A1@DMDBT** (arriba) y **DMDBT** (abajo).

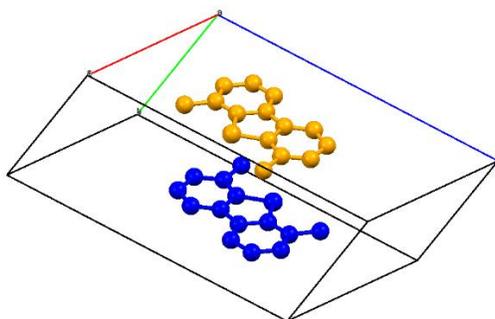


Figura 66. Celda unitaria de DMDBT conteniendo el dímero que genera dos grupos metilo no equivalentes en la estructura de rayos X de DMDBT.^{99,100}

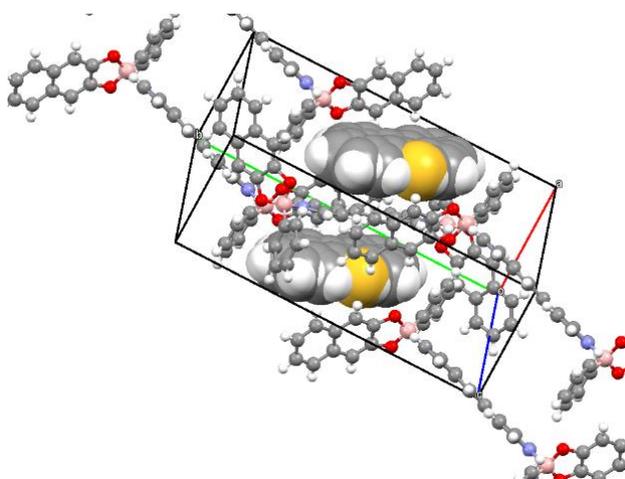


Figura 67. Estructura de rayos X de AH1@DBT que muestra dos moléculas de DBT equivalentes.⁷⁷

Anteriormente, se describió que la formación del enlace B←N para el éster borónico **B1** tiene como consecuencia un cambio en el desplazamiento químico desde δ 22.2 ppm hacia 8.4 ppm en el espectro de RMN-¹¹B CP-MAS, debido al cambio en la hibridación del boro desde sp^2 (trigonal) a sp^3 (tetraédrico). En el espectro de RMN-¹¹B de **A1@DMDBT** se observa una señal en δ ~10 ppm ligeramente desdoblada, lo que indica que los átomos de boro en el cocrystal con **DMDBT** mantienen una geometría de coordinación tetraédrica con un ligero desplazamiento a campo alto en comparación con **A1** (**Figura 68**). Se ha observado previamente en las estructuras cristalinas de otros cocrystal con aductos B←N, que el THC en el átomo de boro y la conformación *syn/trans* se modifica en la presencia de huéspedes.^{16,17} Por ello es

comprensible que existan ligeras diferencias en el desplazamiento químico del boro entre el aducto **A1** y su cocrystal **A1@DMDBT**. Sin duda, la obtención de las estructuras moleculares a través de la difracción de rayos X permitiría establecer estas características, así como el tipo de interacciones entre **A1** y **DMDBT**.^{101,102} Hasta el momento la caracterización realizada permite establecer que las fases cocrystalinas obtenidas se componen de una diamina **BipyTz** y dos ésteres 1-naftil-borónico unidos por enlaces B←N, conteniendo con una molécula huésped de **DMDBT**.

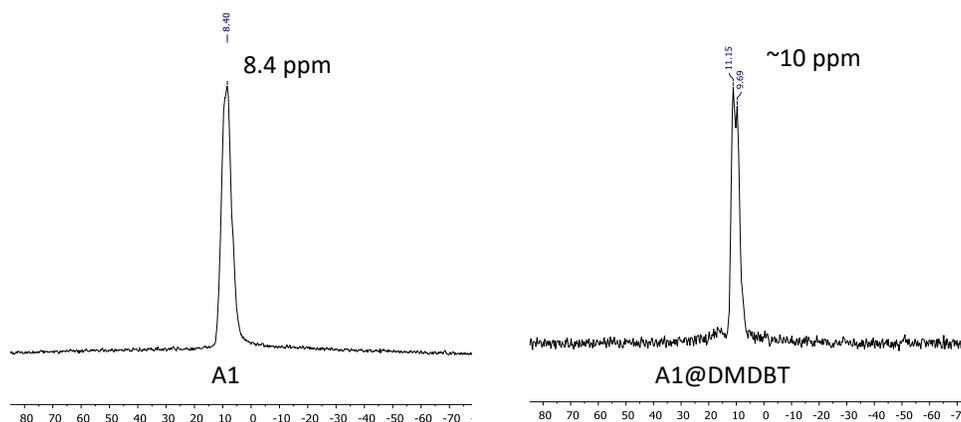


Figura 68. Espectros de RMN-¹¹B CP-MAS de **A1** y **A1@DMDBT**.

7.3.3 Caracterización por Espectroscopía de Absorción de Infrarrojo

El sólido **A1@DMDBT** se sometió a un análisis de espectroscopía de absorción de IR-ATR y se contrastó con los espectros de IT-ATR de los materiales de partida. En el espectro de **A1@DMDBT** no se observó la banda del enlace O-H en $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ del producto de reacción, indicando que tuvo lugar la condensación entre **A1NB** y **DHN** para formar el éster **B1** (Figura 69). De esta forma, se identificaron y asignaron bandas características para **A1@DMDBT** y **A1@4MDBT**, las cuales se contrastaron con **A1** (Tabla 11). La asignación de las bandas no difiere significativamente entre los tres compuestos, lo que sugiere que el huésped no tiene un efecto significativo en las vibraciones de los enlaces en el aducto.^{14,16,17,21}

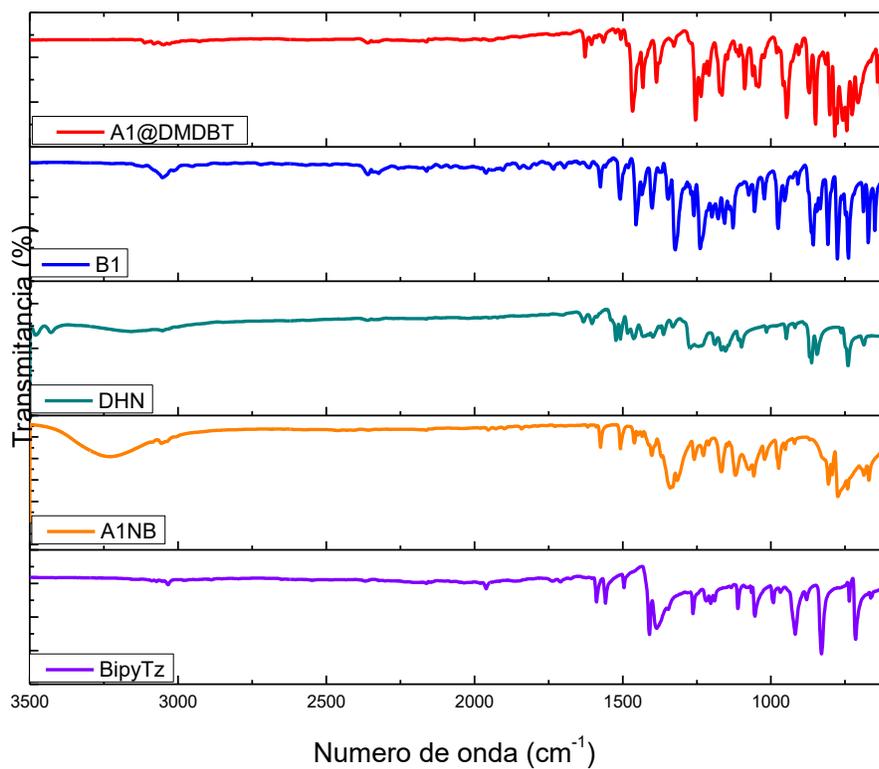


Figura 69. Espectro de A1@DMDBT y sus materiales de partida.

Tabla 11. Datos espectroscópicos de IR-ATR de los cocristales

Compuesto	N=C	C=C _{py}	B-C	C-O	B-O
A1@DMDBT	1626	1465	1254	1167	1045
A1@4MDBT	1628	1466	1254	1167	1044
A1	1630	1454	1253	1164	1050

7.3.4 Caracterización por análisis térmico

En nuestro grupo de investigación se han reportado aductos dinucleares N←B y cocristales con HPA's que tienden a interactuar con moléculas de disolvente (e.g., CHCl₃, benceno, tolueno y acetona) para dar lugar a solvatos.^{14,16} Los cocristales **A1@4MDBT** y **A1@DMDBT** se sometieron a un análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para conocer su estabilidad térmica.

Los cocristales se mantienen como sólidos desde la temperatura ambiente hasta T_{onset} de 173 y 201 °C que corresponden a eventos endotérmicos de fusión, para **A1@4MDBT** y **A1@DMDBT**, respectivamente. (**Figura 70**). La forma estrecha y bien definida de estos eventos, es característico de sólidos de alta pureza.⁹¹ Además, se observa una tendencia de las temperaturas de fusión (T_{onset}) en el orden **A1@4MDBT** < **A1** < **A1@DMDBT**, mientras que las entalpías de fusión (ΔH_f) fueron superiores en los cocristales (**Tabla 12**), lo que indica una mayor estabilidad térmica en presencia de los huéspedes organoazufrados.

Posteriormente, los cocristales sufren pérdidas de peso a partir de 185 y 210 °C. De forma similar al aducto **A1** y el cocrystal **A1@DMDBT** se descompone de forma continua dejando un remanente de 15.2 % en 450 °C, mientras que el cocrystal **A1@4MDBT** descompone por etapas con una pérdida inicial entre 180-250 °C, seguido de una descomposición continua llegando a un remanente de 7.2 % en 450 °C (**Tabla 12**). No existen pérdidas de peso a temperaturas <150 °C que puedan indicar la presencia de moléculas de disolvente en la red cristalina.

El análisis termogravimétrico y calorimétrico sugiere que la cocrystalización de **A1** con **DMDBT** aumenta la estabilidad térmica del sólido cristalino en +14 °C (ΔT_{fus}), mientras que con **4MDBT** se observa un decremento -12 °C (ΔT_{fus}) en la estabilidad del sólido. Es notable que la estabilidad térmica relativa entre los dos cocristales isoestructurales es de +26 °C (ΔT_{fus}).

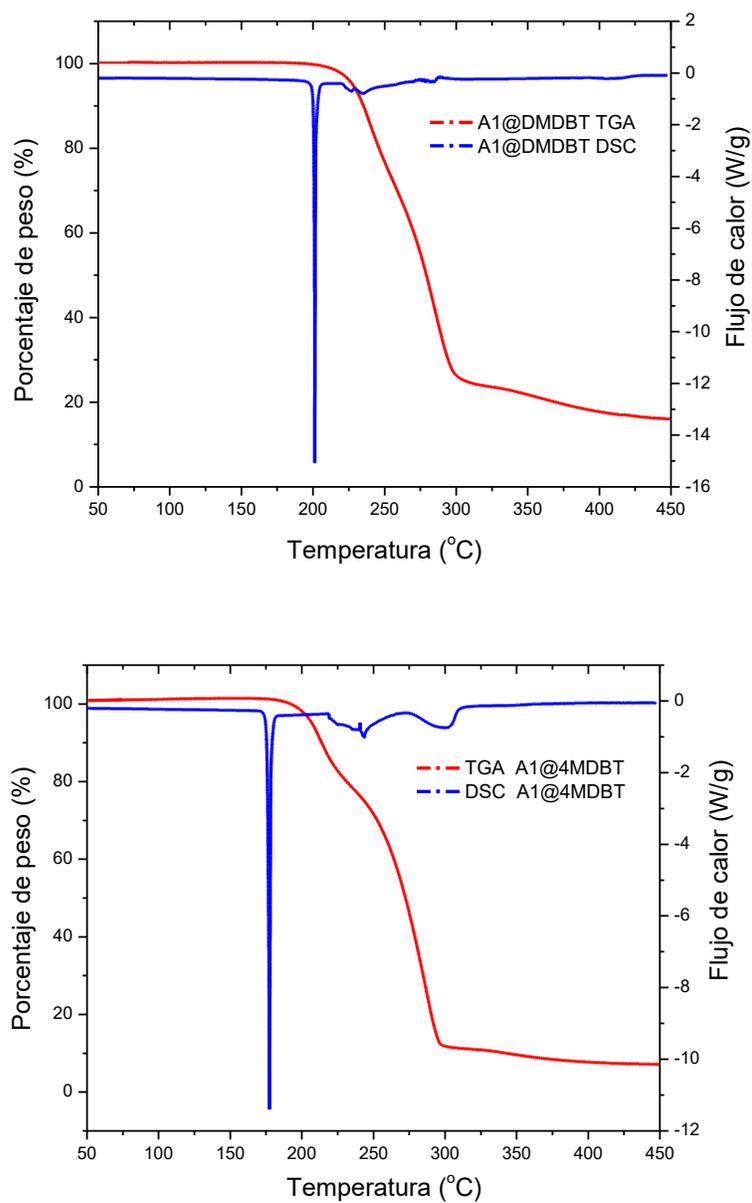


Figura 70. Termogramas de los sólidos A1@DMDBT (arriba) y A1@4MDBT (abajo).

Tabla 12. Datos del análisis de DSC y TGA.

	DSC			TGA		
	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	ΔH_f (kJ/mol)*	T _{onset} (°C)	Pérdida de peso (%)	Remanente (%) a 450 °C
A1	188.6	189.2	82.7	199.8	83.4	15.6
A1@4MDBT	172.9	176.9	145.8	184.7	90.7	7.2
A1@DMDBT	200.9	201.2	131.3	210.1	81.1	15.2

* Valores de ΔH_f fueron calculados con el programa TA Universal Analysis.

7.3.5

7.3.6 Caracterización por Espectroscopía Uv-vis

Una de las características físicas de los aductos **A0**, **A1** y **A2**, así como de los respectivos cocristales con los huéspedes organoazufrados (*v.gr.* **A1@DMDBT** y **A1@4MDBT**), es el intenso color de los sólidos con tonalidades naranjas y rojizas (**Figura 71**). Para los aductos y cocristales se obtuvieron los espectros de absorción en la región Uv-vis en el estado sólido. En la **Figura 72** se compara el espectro de absorción en el rango visible de los cocristales **A1@DMDBT** y **A1@4MDBT** con sus respectivos componentes (el aducto **A1** y los huéspedes **4MDBT** y **DMDBT**). Se observa que los huéspedes organoazufrados no absorben en la región visible mientras que el aducto **A1**, que presenta una apariencia rojiza, absorbe en el rango de 350 nm con una banda ancha que empieza a decaer aproximadamente en 575 nm. Por su parte los cocristales, los cuales tienen una coloración naranja, también absorben en el visible con una banda ancha desde los 350 nm y el decaimiento se presenta en una región similar al aducto **A1**. (**Figura 72**).



Figura 71. Fotografías de las coloraciones de los sólidos aislados.

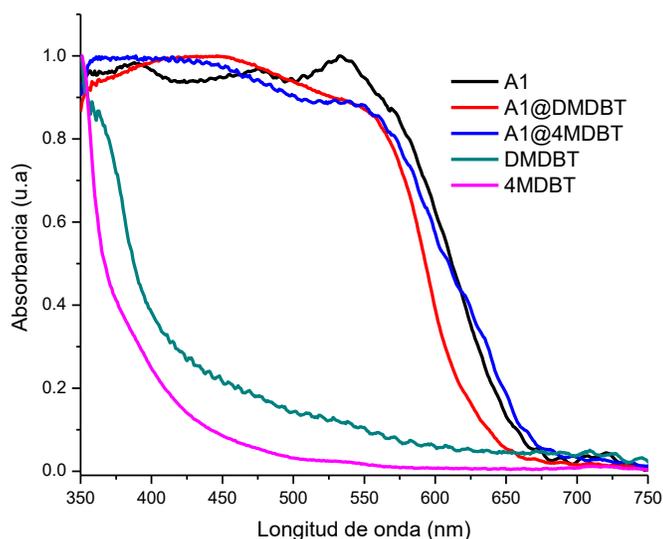


Figura 72. Espectros de Uv-vis en el estado sólido.

7.4 Estudios de remoción de compuestos organoazufrados en combustibles líquidos

7.4.1 Estabilidad de la fase A1 en disolventes de baja polaridad

Anteriormente se describió que los aductos B-N precipitan en acetonitrilo como sólidos cristalinos de alta pureza, lo que sugiere una buena estabilidad en disolventes de mediana polaridad, como se ha observado en trabajos previos.¹⁶ Este resultado motivó el estudio de estabilidad de la fase cristalina **A1** en disolventes de baja polaridad como iso octano (*i*-octano), ciclohexano y benceno. Dichos disolventes tienen una gran relevancia, ya que son materias

primas en la industria petroquímica e importantes modelos de combustibles fósiles en la investigación científica.^{8,104,60}

Inicialmente se pesaron ~30 mg del sólido **A1** en un vial y posteriormente se añadieron 3 mL de un solo disolvente. La mezcla homogénea se agitó a 25°C por 24 horas, y posteriormente el sólido se aisló por filtración al vacío. Los tres productos se analizaron por DRXP, y se observaron cambios notables en los patrones de DRXP de los sólidos agitados en benceno y ciclohexano (**Figura 73**). Por un lado, **A1** agitado en benceno (**A1-Bz**) presentó picos en ángulos 2Θ (% intensidad relativa) en 8.9 (100), 10.3 (42.9) 17.9 (58.1) 18.7 (26.6), 19.4 (23.1). Por otro lado, el sólido **A1-Cx** (agitado en ciclohexano) presentó un patrón cristalino con picos en ángulos 2Θ (% intensidad relativa) en 7.6 (100), 9.1 (18.4), 12.5 (17.4), 14.6 (38.7), 18.3 (19.1). Estos cambios podrían surgir por una transformación polimórfica o por la solvatación del aducto **A1**. Finalmente, no se observó algún cambio notable en el sólido **A1** agitado en *i*-octano, lo que indica una alta estabilidad en este disolvente.

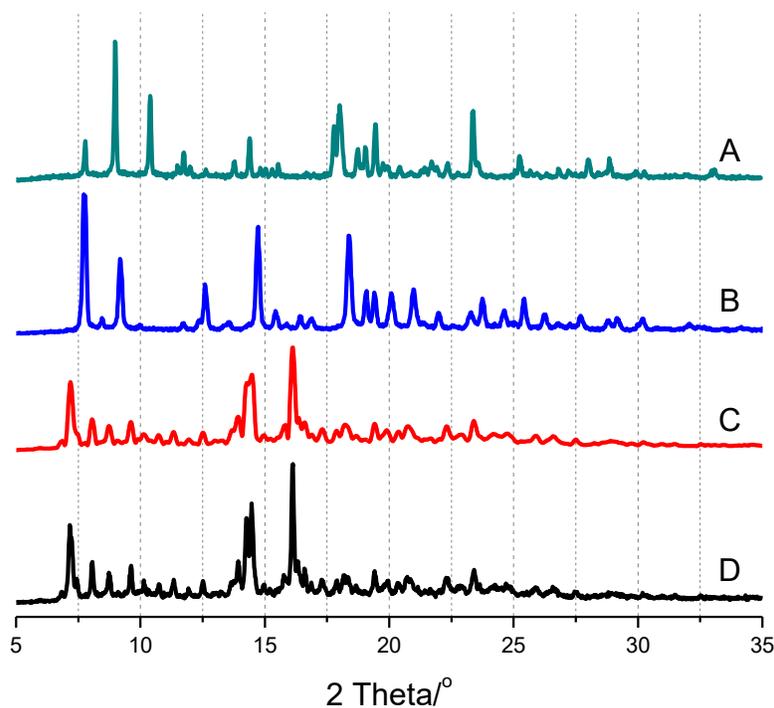


Figura 73. Patrones de DRXP de A) A1-Bz; B) A1-Cx, C) A1 agitado en *i*-octano; D) A1.

En nuestro grupo de investigación, se han reportado solvatos de aductos B–N con acetona, tolueno y benceno.^{14,16} Por lo que se optó por verificar si los sólidos aislados se trataban de solvatos de benceno y ciclohexano. Los sólidos se sometieron a un análisis por TGA/DSC para obtener información acerca de su composición. A modo de ejemplo para **A1-Cx**, se observó un evento endotérmico en $T_{\text{onset}} = 119.0 \text{ }^\circ\text{C}$, acompañado de una pérdida de peso de 20.29 % (**Figura 74**). Tomando como referencia el peso molecular del ciclohexano (84.16 g/mol) y del aducto **A1** (828.54 g/mol), se calculó que 2.5 equivalentes de ciclohexano corresponden a una pérdida de 20.25 % (**Tabla 13**). Posteriormente, se observó un evento endotérmico en $T_{\text{onset}} = 187.4 \text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde a la fusión de **A1**. Finalmente se observó un evento exotérmico correspondiente a la formación de residuos incombustibles, característicos de los aductos B–N.^{92,79} El análisis, permite establecer que el sólido **A1-Cx** corresponde efectivamente a un sólido con una relación estequiométrica **A1:Cx** 1:2. Un comportamiento similar se observó para **A1-Bz** (**Figura 75**). El análisis TGA/DSC reveló una pérdida del 18.49 % correspondiente a 1.5 equivalentes de benceno.

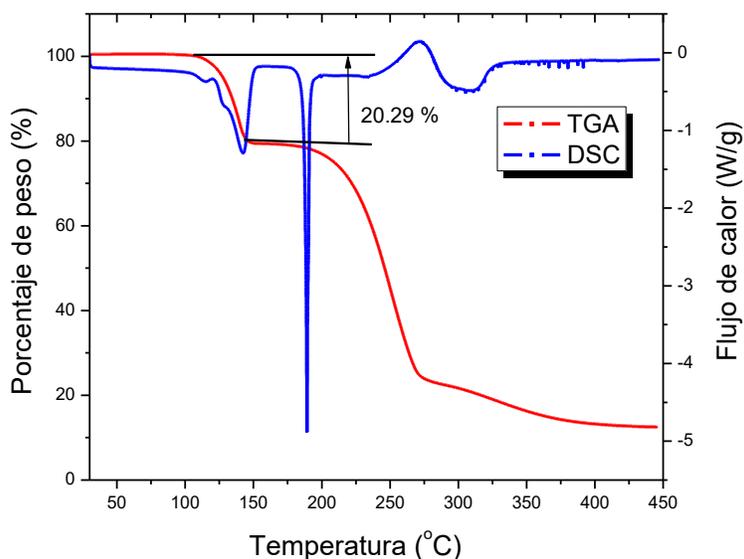


Figura 74. Termograma de A1 agitado por 24 horas en ciclohexano, A1-Cx.

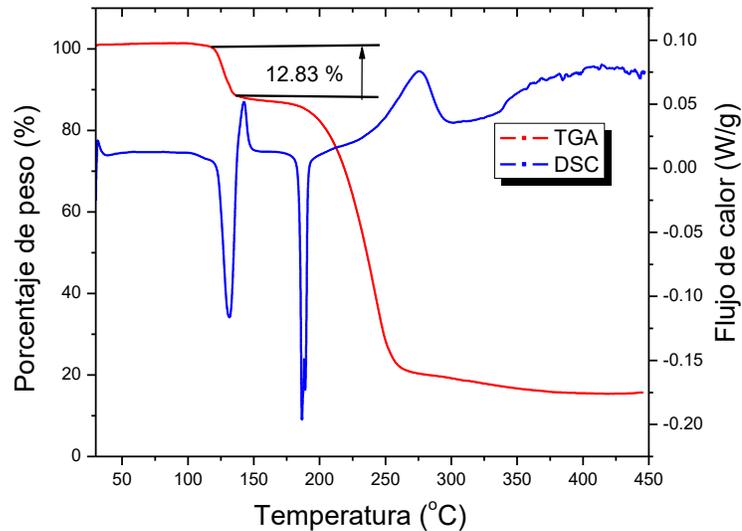


Figura 75. Termograma de A1 agitado por 24 horas en benceno, A1-Bz.

Tabla 13. Equivalentes calculados correspondientes a las pérdidas experimentales.

	Pérdida calculada (%)	Pérdida experimental (%)	Equivalentes disolvente (n)
A1-Cx	20.25	20.29	2.5
A1-Bz	12.92	12.83	~1.5

7.4.2 Determinación de la solubilidad de las fases sólidas A1 A1@4MDBT y A1@DMDBT.

De acuerdo con el ensayo realizado previamente, el sólido **A1** se transforma a una fase solvatada en presencia de ciclohexano y benceno. Por otro lado, **A1** no mostró una transformación de fase en *i*-octano, y por ello este disolvente es un modelo de combustible ideal para el estudio de remoción de huéspedes organoazufrados. No obstante, los materiales adsorbentes deben ser física y químicamente estables en el medio donde actúan,⁴² por lo que

es importante determinar la solubilidad del sólido **A1**. La solubilidad se define como la concentración a la cuál un compuesto en solución está en equilibrio con su fase sólida a determinada presión y temperatura.¹⁰⁵ En la **Figura 76** se presenta el equilibrio de solubilidad (K_{ps}) de **A1**. El sólido se mantiene estable en *i*-octano, no obstante, la fracción disuelta en la solución corresponde al aducto disociado en sus componentes éster:diamina en una relación 2:1.¹⁷

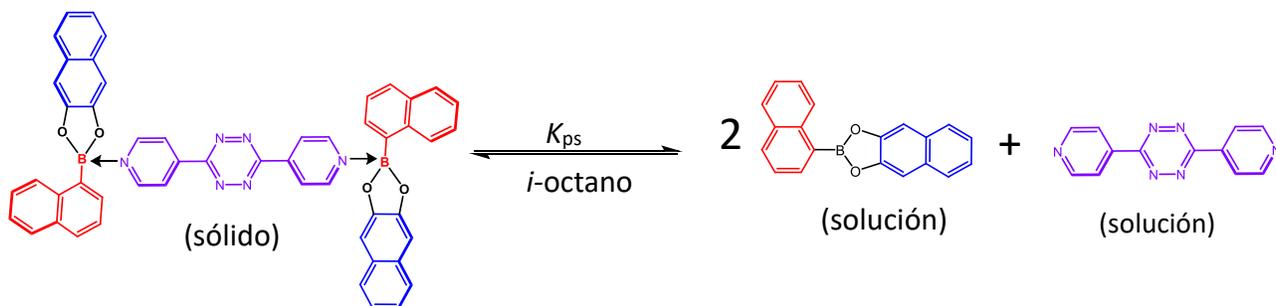


Figura 76. Equilibrio de solubilidad entre el sólido **A1** y sus componentes en solución **B1** y BipyTz.

Para conocer la solubilidad de **A1**, primero se preparó una curva de calibración con el éster **B1** mediante la adición de alícuotas sucesivas de la solución madre 4.18×10^{-4} M en 2.5 mL de *i*-octano (Ver detalles en sección 6.2.1). De cada solución se obtuvo el espectro de absorción en la región Uv-Vis. La curva de calibración se realizó por duplicado y se muestra en la **Figura 77**, la cual presenta un coeficiente de correlación $R^2 = 0.999$. La elección de **B1** para preparar la curva de calibración, es que presenta un mayor coeficiente de absorción, lo que permite cuantificar concentraciones bajas de **A1** en *i*-octano.

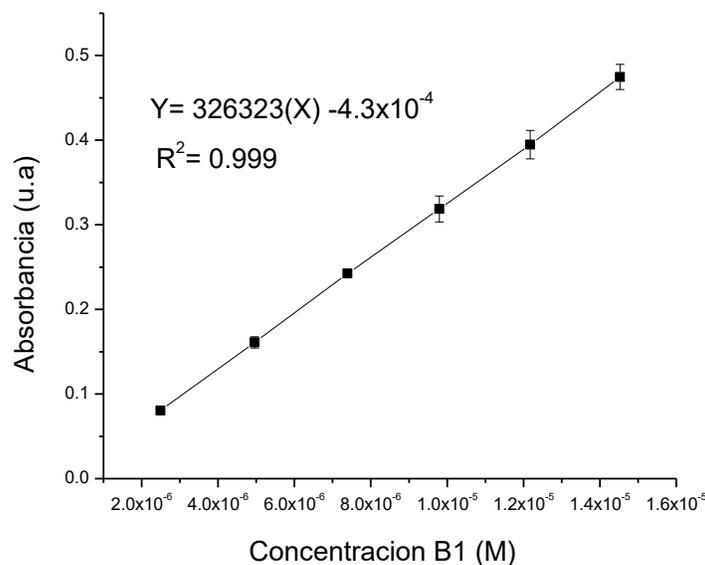


Figura 77. Curva de calibración de B1 en *i*-octano, $\lambda = 322$ nm.

La prueba de solubilidad se realizó colocando 30 mg de **A1** en 3 mL de *i*-octano bajo agitación por 24 horas a 25 °C. La mezcla se filtró con papel Whatmann #3 y de las aguas madres se tomó una alícuota de 15 μ L y se diluyó en 2.5 mL de *i*-octano para obtener el espectro de absorción. Este procedimiento se realizó por triplicado. El espectro de absorción de **A1** resultante se muestra en la **Figura 78** con una absorbancia promedio de 0.95 u.a. en 322 nm. Como referencia, se muestra el espectro de **A1** en diclorometano (DCM) en dos concentraciones diferentes. En la solución concentrada (4×10^{-4} M) se puede observar la banda de absorción de **BipyTz** en 550 nm, mientras que en concentraciones bajas (4×10^{-6} M) solo se observa el espectro de **B1**.

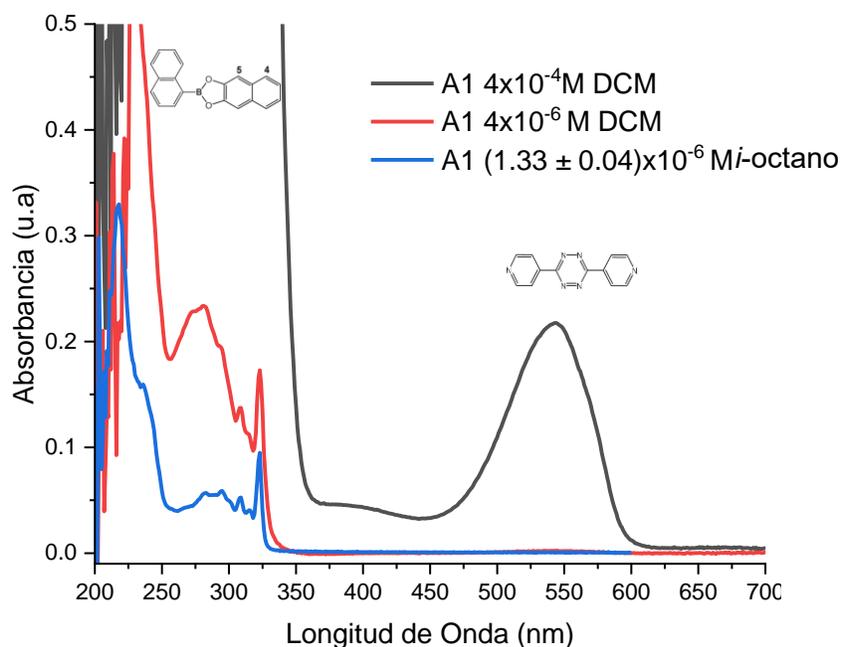


Figura 78. Espectro de absorción de Uv-vis de A1 en DCM e *i*-octano.

De manera similar, se realizaron curvas de calibración para obtener la solubilidad de **A1@DMDBT** y **A1@4MDBT** y contrastarlos con **A1** (Ver apéndice). En la **Tabla 14** se muestran las solubilidades de **A1**, **A1@4MDBT** y **A1@DMDBT**, las cuales presentan valores similares.⁷⁷ De los tres compuestos **A1@DMDBT** es el de menor solubilidad en *i*-octano. Con este estudio, se puede sugerir que los sólidos analizados presentan una alta estabilidad en *i*-octano y se pueden clasificar como “prácticamente insolubles” de acuerdo con la propuesta de Seo y colaboradores.¹⁰⁶

Tabla 14. Datos de solubilidad de aductos y cocrisales en *i*-octano.

Sólido	Solubilidad (M)
A1	$(1.33 \pm 0.04) \times 10^{-6}$
A1@4MDBT	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-6}$
A1@DMDBT	$(0.9 \pm 0.6) \times 10^{-6}$

Una vez corroborado que **A1** se mantiene como un sólido cristalino y presenta una baja solubilidad en *i*-octano, se procedió a explorar la remoción de los huéspedes organoazufrados disueltos en *i*-octano. Para ello, se preparó una solución de concentración conocida del huésped y se añadió el sólido **A1**. La mezcla heterogénea se agitó por un tiempo determinado bajo condiciones ambientales de temperatura y presión (**Figura 79**). Posteriormente, la suspensión se filtró para ser analizada por espectroscopía de absorción Uv-vis, mientras el sólido se analizó por DRXP y RMN-¹H disuelto en DMSO-d₆.

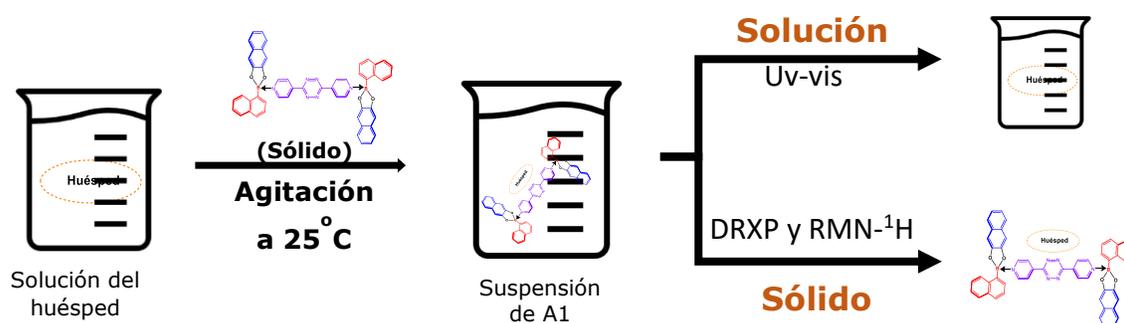


Figura 79. Esquema general de la metodología del análisis de los productos en el experimento de remoción.

En un primer ensayo se preparó una suspensión con 5.3 mg (1×10^{-5} moles) de **A1** en 5 mL de una solución 2.5×10^{-3} M de cada huésped (1.25×10^{-5} moles de **DBT**, **4MDBT** o **DMDBT**) bajo agitación por 24 horas en condiciones ambientales de temperatura y presión. Después de este tiempo las suspensiones se filtraron y los sólidos se analizaron por DRXP. En la **Figura 80** se puede observar la comparación del patrón de difracción de los productos de la suspensión con **DBT**, **4MDBT** y **DMDBT**. Por un lado, existe una alta similitud entre los patrones de difracción de los sólidos aislados en la presencia de **4MDBT** y **DMDBT**, con los cocristales caracterizados en secciones previas (**Figura 81B** y **81D**). Lo anterior indica que el sólido inicial **A1** sufre una transformación hacia las fases cocrystalinas **A1@4MDBT** y **A1@DMDBT**, respectivamente. Por otro lado, se observa una gran semejanza entre el patrón del aducto **A1** y del sólido aislado de la suspensión con **DBT**, lo que sugiere que no se forma el cocrystal.

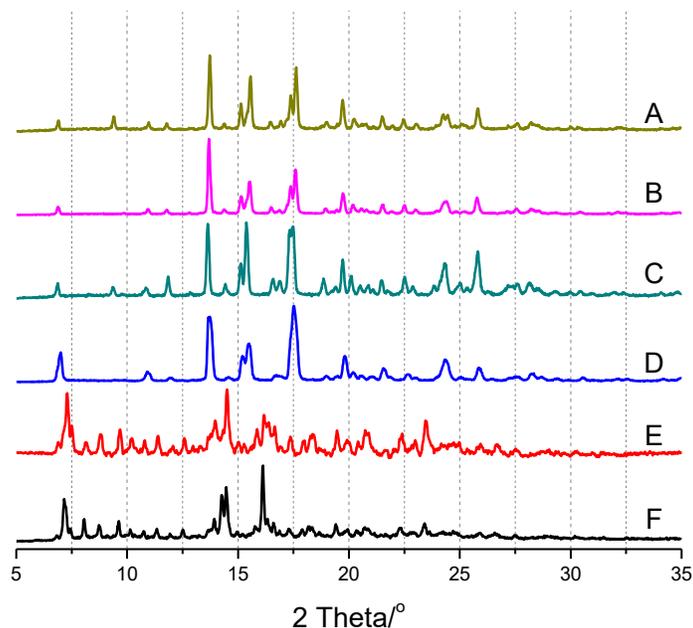


Figura 80. Patrones de DRXP A) sólido aislado con 4MDBT; B) A1@4MDBT; C) sólido aislado con DMDBT; D) A1@DMDBT; E) sólido aislado con DBT; F) A1.

Para corroborar la remoción de los huéspedes se midieron los espectros de absorción en el Uv-vis de las soluciones de **DMDBT** y **4MDBT** a diferentes tiempos, y se presentan en la **Figura 81**. Por una parte, las bandas de **DMDBT** con máximos de absorción en 285, 311 y 323 nm disminuyen a lo largo de 120 minutos, indicando una disminución de la concentración del huésped en presencia del sólido **A1**. Por otra parte, la banda de **4MDBT** con máximos de absorción en 285, 311 y 322 nm disminuyen más lentamente en el mismo intervalo de tiempo. lo que indica una remoción más rápida de **DMDBT**. Después de los 120 minutos el porcentaje de remoción para el experimento con **DMDBT** fue del 76.3 % mientras que para **4MDBT** fue de menos del 1% (**Figura 82**), lo que indica una remoción más rápida de **DMDBT**.

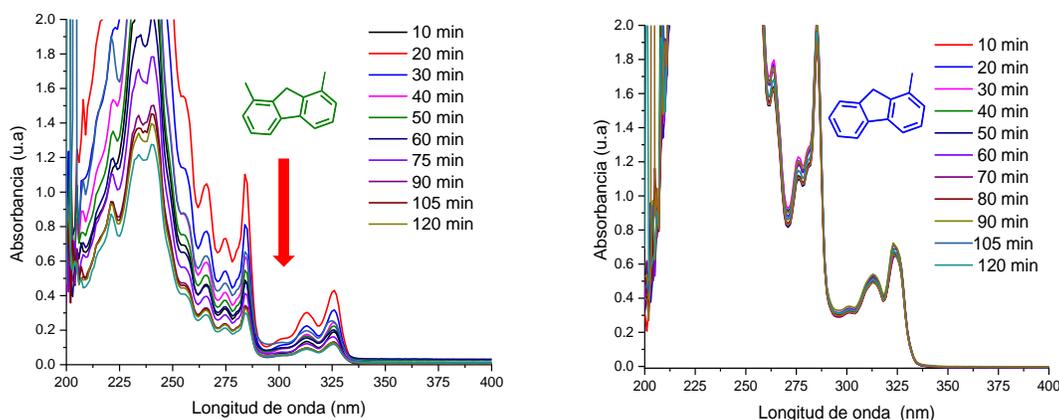


Figura 81. Espectros de Uv-vis de DMDBT (izquierda) y 4MDBT (derecha) de las soluciones 2.5×10^{-3} M en la presencia del aducto A1. La relación molar A1: Huésped es de (1:1.25).

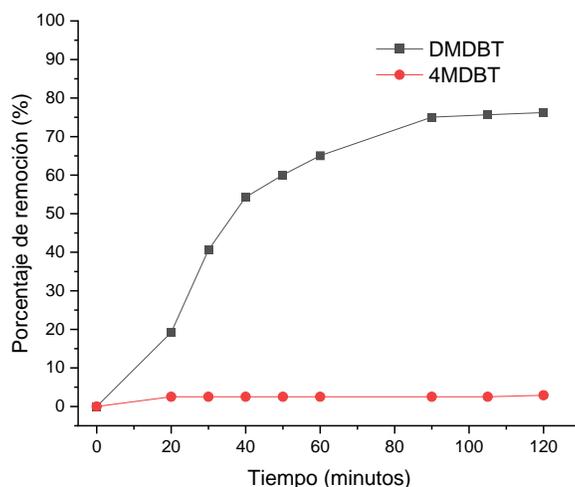


Figura 82. Porcentaje de remoción de los huéspedes organoazurados contra el tiempo en la presencia del aducto A1.

Para verificar la composición de los sólidos aislados de la suspensión con **4MDBT** y **DMDBT**, respectivamente, se realizó su análisis por RMN- ^1H disueltos en DMSO- d_6 (Figura 83). Si hay una transformación completa del aducto **A1** al cocrystal 1:1 respectivo, se esperarían valores de 6 y 3 para las integrales de los grupos metilo en **DMDBT** y **4MDBT**, respectivamente. En el experimento de **A1** en el medio con **DMDBT** bajo agitación por 120 min, el sólido aislado y disuelto en DMSO- d_6 presenta una integral de 4.7, indicando la formación del 78.6% de **A1@DMDBT**. Por su parte, el sólido aislado después de 120 min en la solución de **4MDBT**, no mostró una señal relevante para el grupo metilo del huésped en este periodo de tiempo. La disminución de la concentración de **DMDBT** en la solución, y la presencia de este dentro del

sólido analizado por RMN-¹H indican que **A1** remueve al huésped a través de una transformación de fase cristal a cocrystal. Por otro lado, **A1** no parece remover a **4MDBT** en la misma ventana de tiempo. No obstante, el análisis de DRXP en 24 horas indicó una transformación hacia **A1@4MDBT**, lo que sugiere que la remoción toma más tiempo para este huésped.

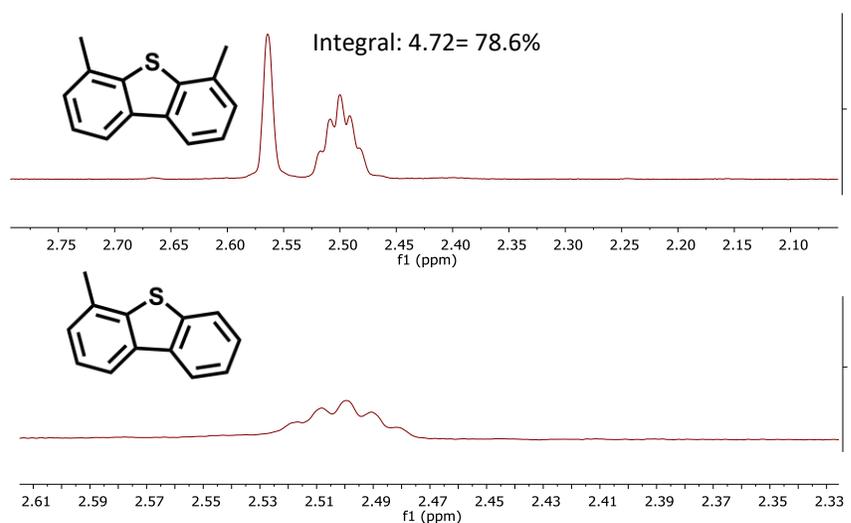


Figura 83. Espectros de RMN-¹H de las suspensiones de **A1** agitadas 120 minutos en soluciones 2.5×10^{-3} M, relación mol 1:1.25 **A1**: Huésped. en DMSO-*d*₆, 200 MHz.

Con la información obtenida acerca de la estabilidad de **A1** y la transformación hacia los cocristales se puede proponer el esquema de la **Figura 84**. En la mezcla heterogénea, el sólido **A1** interactúa con el huésped disuelto para dar lugar al cocrystal. Cabe destacar que debido a la baja estabilidad del aducto **B←N** es probable que tenga lugar un equilibrio de solubilidad donde por cada mol de **A1**, se disuelven 2 moles de **B1** y un mol de **BypiTz**.^{17,107} Una vez formado el cocrystal, también existe un equilibrio de solubilidad hacia sus materiales de partida.

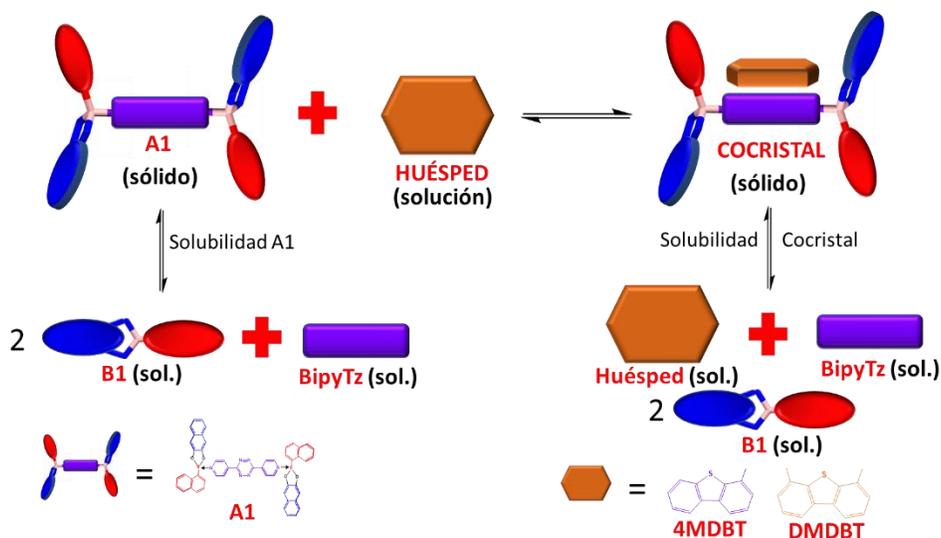


Figura 84. Esquema general de remoción con los equilibrios presentes en la solución.

7.4.3 Ensayos de remoción competitiva con A1 hacia los huéspedes organoazufrados

Con el fin de explorar la selectividad del aducto **A1** en la remoción de los huéspedes organoazufrados **DBT**, **4MDBT** y **DMDBT**, se realizaron experimentos añadiendo el sólido **A1** (10 mg, 0.012 mmol) a 5 mL de una solución equimolar de los huéspedes (0.012 mmol de cada uno) en *i*-octano, manteniendo la suspensión bajo agitación a 25 °C por 6 y 12 horas. Después de este tiempo el sólido se aisló por filtración y se disolvió en MeOH HPLC (**Figura 85**). Este disolvente promueve la disociación de los componentes del aducto (fracción hidrofílica), y los potenciales huéspedes removidos (fracción hidrofóbica). La solución resultante se analizó por cromatografía líquida de alta resolución con detector UV (CLAR-UV) para cuantificar los compuestos organoazufrados removidos por **A1**.



Figura 85. Metodología general para estudiar la selectividad de A1 en una solución equimolar de huéspedes organoazufrados.

Como primera actividad se desarrolló un método para la cuantificación de los huéspedes organoazufrados. El método se basó en parámetros reportados por Herrera-España,⁷⁷ y se modificó para lograr una buena separación de los huéspedes en un tiempo de elución de menos de 6.5 minutos (**Figura 86**). El método de elución isocrático consistió en un flujo de 0.5 mL/min con una fracción 0.175 (35 %) de H₂O: MeOH/ 50:50 y 0.325 (65%) de MeCN. La columna se matuvo a 40 °C con un volumen de inyección de 10 µL. En la **Figura 86** se observan las bandas de elución de los huéspedes con tiempos de retención en el orden **DBT < 4MDBT < DMDBT**.

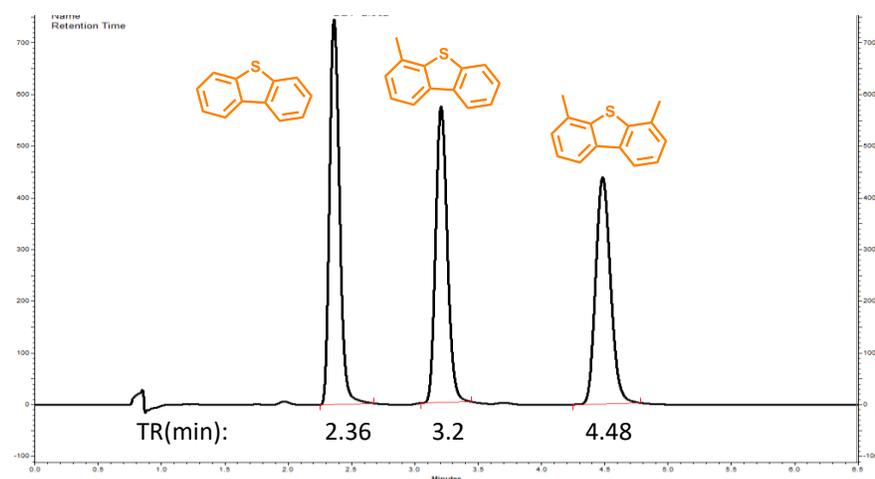


Figura 86. Cromatograma de los huéspedes organoazufrados DBT, 4MDBT y DMDBT con el método CLAR-UV establecido, $\lambda = 256$ nm.

La curva de calibración realizada por duplicado y tuvo un coeficiente de correlación $R^2 > 0.999$, lo cual indica que existe una correlación directa positiva y una dependencia entre la concentración (x) y la respuesta del equipo, el área (y), ya que al aumentar la concentración aumenta el área del huésped (**Figura 87**). El error estándar de la regresión es menor al 2% en las tres curvas de cuantificación (Ver Apéndice).

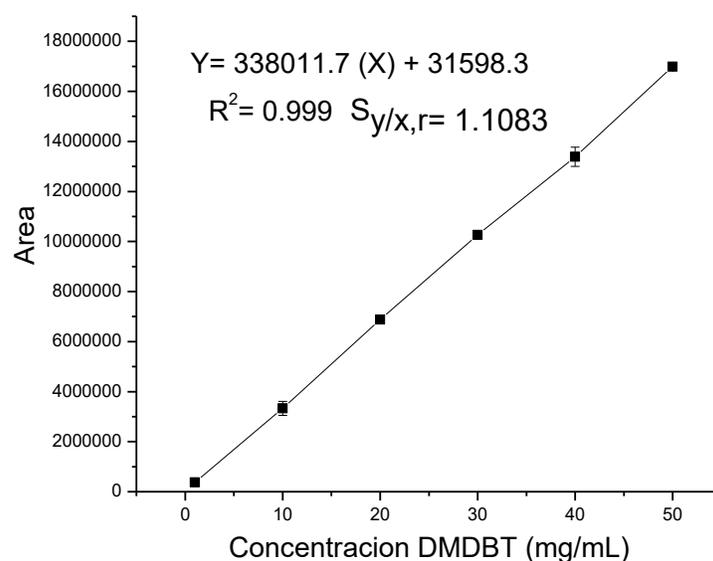


Figura 87. Curva de calibración de DMDBT en MeOH HPLC, $\lambda = 256$ nm.

Los experimentos de remoción competitiva de los compuestos organoazufrados se realizaron con el método anteriormente descrito en periodos de 6 y 12 horas. Como ejemplo, en el experimento realizado por 6 horas se puede observar en el cromatograma un pico de elución alrededor de 1 minuto que corresponde a los componentes de **A1** que son hidrofílicos (diol aromático, diamina y ácido borónico), que no interfieren con la cuantificación de los compuestos más hidrofóbicos (**Figura 88**). Se puede observar que los picos de elución de los tres huéspedes presentan los mismos tiempos de retención que en las curvas de calibración (ver **Figura 86**). Además, **DMDBT** presenta un pico con una mayor área con respecto a **DBT** y **4MDBT**. Resultados similares se obtuvieron en el experimento de 12 horas.

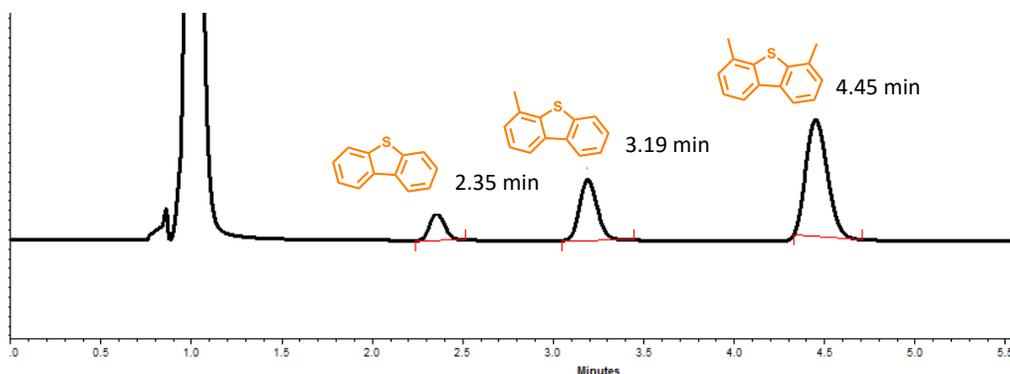


Figura 88. Cromatograma obtenido del experimento de remoción competitiva en 6 horas.

En la **Figura 89** se indican los porcentajes de remoción para cada huésped en relación con la cantidad inicial (0.012 mmol) en cada experimento después de 6 y 12 horas. El sólido **A1** remueve después de 6 horas el 10.5 % de **DBT**, el 27.2 % de **4MDBT** y 53.3 % para **DMDBT**, cerca del doble para el huésped dimetilado con relación al monometilado y cinco veces más que la molécula sin sustituyentes. En el experimento de 12 horas, el porcentaje de remoción de **DMDBT** es muy similar (56.7%). En ambos experimentos se obtuvo una alta conversión hacia los cocristales, la suma los porcentajes corresponde a la cantidad equivalente que se emplea de **A1** en el proceso de remoción con valores de (91.1 ± 3.6) % a las 6 h y (90.8 ± 2.6) % a las 12 h. Es destacable que a partir de la mezcla de huéspedes se logre la remoción parcial de **DBT**, ya que el cocrystal no se logró formar a partir de la solución conteniendo solamente **DBT** en *i*-octano. Herrera-España reportó resultados similares con el aducto **AH1**, el cual remueve una ligera porción de **DMDBT** exclusivamente de una mezcla multicomponente, pero no forma el cocrystal en la solución que contiene solo al huésped.⁷⁷

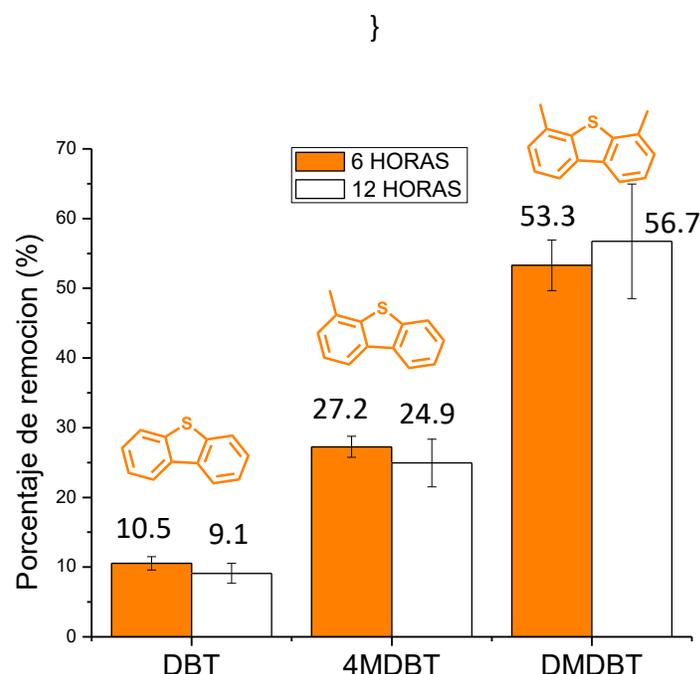


Figura 89. Resultados de remoción competitiva de DBT, 4MDBT y DMBT, usando una solución equimolar en *i*-octano (0.012 mmol de cada huésped), logrado después de la adición de 0.012 mmol de A1 (1 equivalente) en 6 y 12 horas a 25 °C. (n = 3 ±SD).

Los resultados mostrados anteriormente, hacen pensar que la remoción de los huéspedes se basa en una transformación de fase mediada por la solución. Este mecanismo envuelve tres etapas esenciales; la disolución de un sólido metaestable, el auto-reconocimiento molecular de las unidades para nuclear una fase sólida más estable y el crecimiento de la nueva fase.^{108,109} Herrera-España adaptó este mecanismo para la transformación de una fase cristalina hacia una fase cocrystalina (**Figura 90**).⁷⁷ La evidencia mostrada indica que el sólido cristalino **A1** es prácticamente insoluble en *i*-octano, por lo que el primer paso de la transformación debe basarse en el reconocimiento del huésped en las caras del cristal, donde se encuentran las cavidades de la doble pinza molecular. Posteriormente, la superficie del cristal debe saturarse con el huésped de manera similar a una nucleación heterogénea.¹¹⁰ El último paso debe corresponder al crecimiento de los cocrystalos.

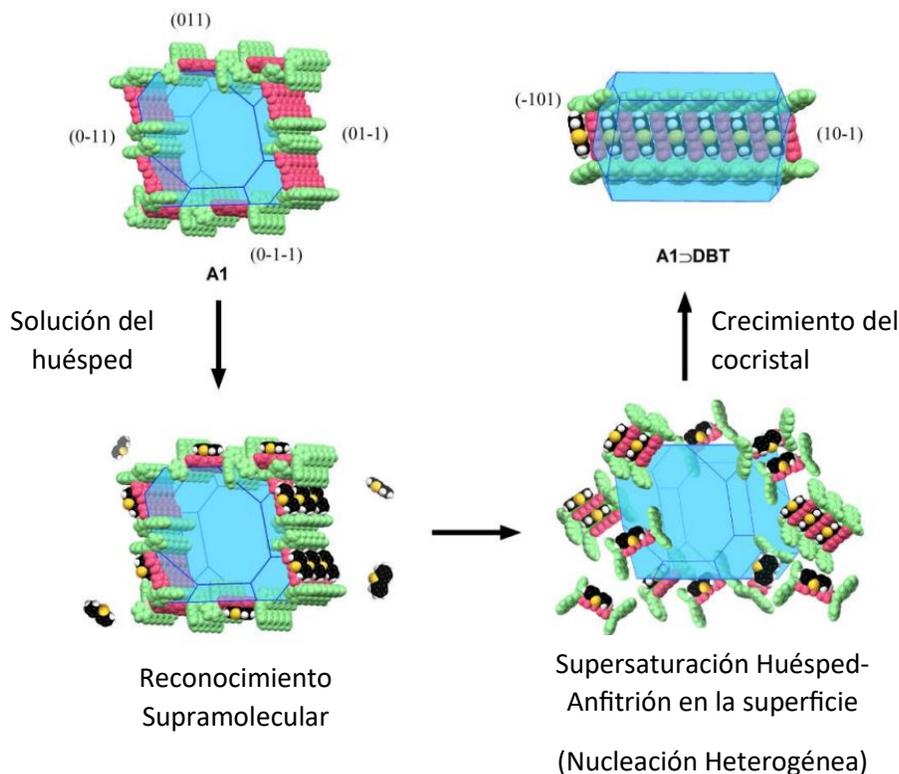


Figura 90. Esquema de los pasos principales de la transformación de fase mediada por la solución que basado en el cocrystal con DBT. La simulación de la morfología del cristal fue realizada usando un moledo BFDH implementado en Mercury V.3.10.2. ⁷⁷

Los estudios de remoción competitiva con **A1**, mostraron una selectividad de los huéspedes en el orden **DMDBT** > **4MDBT** > **DBT**. Con el fin de entender estos resultados se contrastaron algunas propiedades de los huéspedes organoazufrados. Así, en la **Figura 91** se observa que el mapa de potencial electrostático es muy similar para los tres compuestos. No obstante, la presencia de los grupos metilo incrementa su área accesible y hace que las moléculas sean menos polares, de acuerdo con su momento dipolar y su coeficiente de partición ($\text{Log } P$) (**Tabla 15**). Cabe destacar que los valores de $\text{Log } P$ siguen la misma tendencia que los tiempos de retención observados en HPLC (**Figura 88**). Por otro lado, el análisis por TGA-DSC mostró una estabilidad térmica en el orden **A1@DMDBT** > **A1@4MDBT** > **A1**, lo que sugiere que la cocrystalización aporta una estabilidad adicional al aducto **A1**.

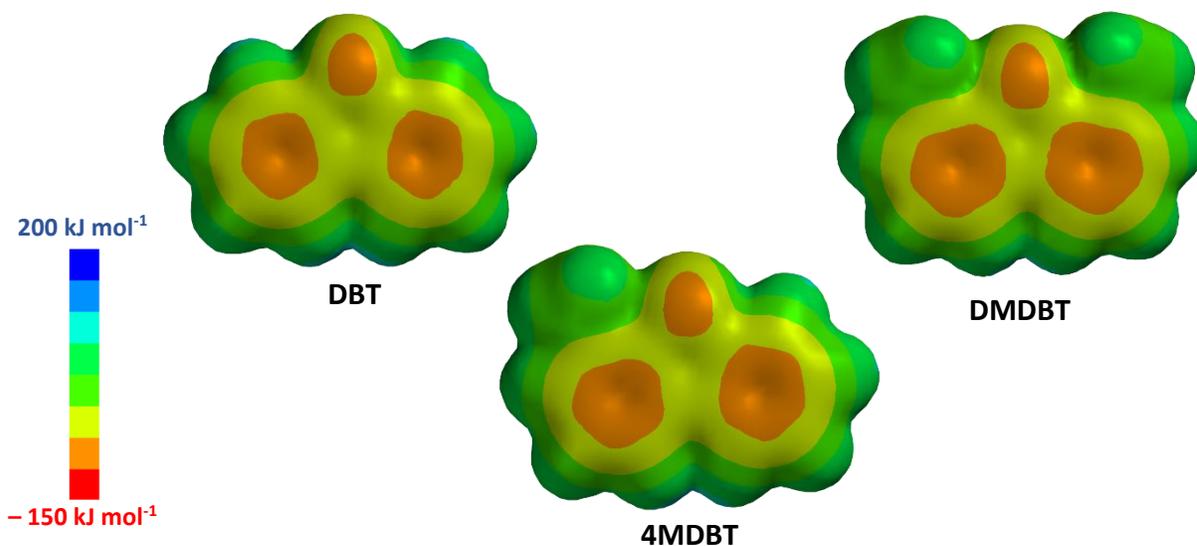


Figura 91. Superficies de potencial electrostático de los huéspedes organosulfurados calculadas en SPARTAN '14 por DFT a un nivel de teoría B3LYP/6-31G* $\rho(r) = 0.002 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Tabla 15. Propiedades físicas de los huéspedes organosulfurados.

	DBT	4MDBT	DMDBT
Área accesible (Å^2) ^a	163.82	174.52	184.48
Dipolo (debye) ^a	0.9	0.58	0.2
Δ_{subH} (kJ/mol) ^b	93.2	90.3	*
Log P ^b	2.9	3.75 ^a	4.67
Polarizabilidad ^a	55.61	57.08	58.55

^a Valores obtenidos a partir de cálculos DFT B3LYP/6-31G* ^b Datos obtenidos de NIST Webbook.

En la sección 2.2 (Antecedentes) se presentó el análisis de las contribuciones de energía de interacción de tres aductos B←N conteniendo como huéspedes a benceno, antraceno y pireno. Se destacó que existe una mayor contribución de la energía de dispersión a la interacción total, lo que correlaciona con el área accesible de los huéspedes en el orden benceno < antraceno < pireno (**Figura 92**). En este trabajo, la selectividad del aducto **A1** en la remoción de los huéspedes organosulfurados también correlaciona con el área de la superficie, al tener un mayor porcentaje de remoción del huésped con mayor área accesible. Por ello, se sugiere que **A1**

tiene una mayor preferencia hacia **DMDBT** porque se favorecen las interacciones de dispersión debido a la presencia de los dos grupos metilo. ^{111,112}

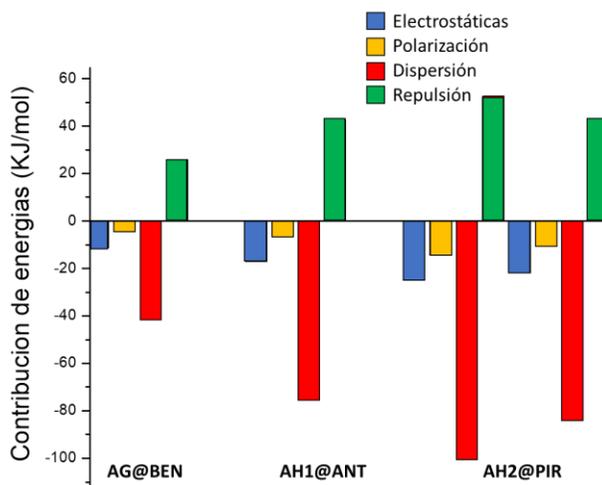


Figura 92. Contribuciones de las energías de interacción obtenidas por Herrera-España, a un nivel de teoría CE-B3LYP implementado en *CrystalExplorer*.^{17,40}

Por último, para explicar la presencia de **DBT** en los ensayos de remoción competitiva se necesita analizar con más detalle el mecanismo de la transformación de fase. El mecanismo mostrado en la **Figura 90** plantea que debe existir un reconocimiento molecular en las caras de cristal de **A1** con el huésped con mayor energía de interacción, el cual debe ser **DMDBT**. La nucleación del cocrystal **A1@DMDBT** promueve un efecto plantilla que reduce la barrera energética y facilita la inclusión de **4MDBT** y por último de **DBT**.^{113,114} Este proceso ha sido postulado en sistemas polimórficos, donde la nucleación heterogénea de una fase polimórfica se realiza en la superficie de una segunda fase polimórfica previamente existente.^{110,115} Este proceso es más favorable que la nucleación homogénea y la nucleación heterogénea en la superficie de un recipiente. En este sentido **A1@DMDBT** es la fase existente, mientras que **A1@4MDBT** y **A1@DBT** son las fases que posteriormente van a nuclear.

8 Conclusiones

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

- ❖ Se sintetizaron los aductos **A0**, **A1** y **A2** a través de una reacción multicomponente, los cuales fueron caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas y físicas. Los aductos precipitaron como sólidos rojizos cristalinos con un patrón de difracción único, los cuales presentaron una composición 2:1 éster: diamina unidos por enlaces dativos N←B, con base en los estudios de RMN-¹H, RMN-¹¹B e IR-ATR.
- ❖ El análisis por difracción de rayos X de monocristal mostró que la estructura de **A1·xCHCl₃** presenta una conformación *anti*, en semejanza con **A0** y **A2·2(CHCl₃)** previamente estudiados. De acuerdo con los parámetros geométricos analizados, **A0** y **A1·xCHCl₃** adoptan una conformación similar por la disposición de los diferentes sustituyentes aromáticos alrededor del átomo de boro, difiriendo significativamente de **A2·2(CHCl₃)**. El análisis de las superficies de Hirshfeld de **A0**, **A1·xCHCl₃** y **A2·2(CHCl₃)** y los gráficos de huella dactilar revelaron contactos C...C y C...H debido interacciones π-π y CH...π, respectivamente. **A0** presentó una mayor contribución de estas interacciones, lo que sugiere una mayor estabilidad termodinámica del compuesto. El análisis mostró que el fragmento naftalato del éster presenta un mayor número de contactos con la diamina espaciadora en los tres aductos.
- ❖ Se sintetizaron los cocristales **A1@DMDBT** y **A1@4MDBT** a través de una reacción multicomponente donde precipitaron sólidos naranjas en ambos casos. Los sólidos presentaron un patrón de difracción inédito y diferente a las materias primas. Los dos cocristales presentaron patrones de difracción casi idénticos, propio de sistemas isoestructurales. La caracterización por RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹B permite establecer que las fases cocrystalinas obtenidas se componen por una diamina **BipyTz** unido a dos ésteres 1-naftilborónico unidos por enlaces N←B, conteniendo una molécula del huésped (**DMDBT** o **4MDBT**). Por otra parte, diversos ensayos mostraron que no es posible formar un cocrystal entre **DBT** y **A1**. Este resultado puede atribuirse, en parte, a la baja área

accesible que no favorece las interacciones de dispersión predominantes en el sistema. Finalmente, los ensayos con **A0** y **A2** mostraron que no es posible formar cocrisales con los huéspedes empleados, lo que hace pensar que **DMDBT** y **4MDBT** optan por una conformación del aducto específica en **A1**.

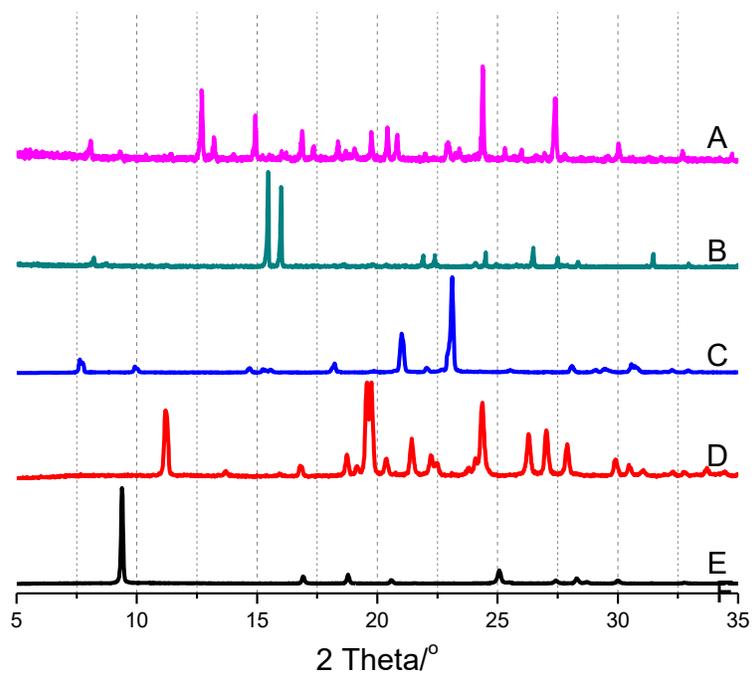
- ❖ Los estudios de estabilidad de **A1** en tres modelos de combustibles mostraron que solo en *i*-octano se mantiene como un sólido cristalino puro, mientras que en benceno y ciclohexano el sólido forma solvatos de composición 1:2 **A1**:ciclohexano y 1:1.5 **A1**:benceno. Los solvatos presentaron patrones de difracción inéditos, lo que indica que las moléculas de disolvente forman parte integral de la estructura. **A1**, **A1@DMDBT** y **A1@4MDBT** presentaron una solubilidad en el orden de 1×10^{-6} M, mostrando que **A1** es prácticamente insoluble en *i*-octano y mantiene su cristalinidad, por lo que cumple con las características básicas para ser un potencial material adsorbente.
- ❖ La fase cristalina **A1** sufre una transformación hacia una fase cocrystalina en contacto con soluciones de **4MDBT** o **DMDBT** en *i*-octano como modelo de combustible, bajo condiciones ambientales. Este proceso se monitoreo por espectroscopía Uv-vis, donde se mostró que en 2 horas la remoción individual de **DMDBT** fue del 76.3 %, mientras que para **4MDBT** fue menor al 1%. La presencia de **DMDBT** se corroboró por RMN-¹H. En experimentos de remoción a 24 horas los patrones de difracción corresponden a los de **A1@DMDBT** y **A1@4MDBT**, lo que sugiere que el proceso de remoción con **4MDBT** es más lento. Cabe destacar que empleando **DBT** bajo esta metodología no se observa la formación de una fase cocrystalina.
- ❖ Experimentos de remoción competitiva mostraron una selectividad termodinámica en el orden **DMDBT**>**4MDBT**>**DBT**, con una conversión mayor al 90 % de **A1** hacia los cocrisales. Se propone que el mecanismo de remoción está basado en una transformación de fase mediado por la solución, en donde la selectividad de **A1** se favorece por la estabilidad térmica del cocrystal, una menor polaridad y una mayor área accesible en los huéspedes **4MDBT** y **DMDBT** otorgada por los grupos metilo. Una correlación entre al área accesible del huésped y el aumento de las contribuciones de las energías de dispersión en otros cocrisales, sugieren que estas interacciones deben regir los ensambles cristalinos estudiados. Finalmente, **A1** podría ser empleado como un

material adsorbente de **DMDBT** y **4MDBT**, siendo dos de los compuestos organoazufrados más difíciles de eliminar en combustibles líquidos a nivel industrial.

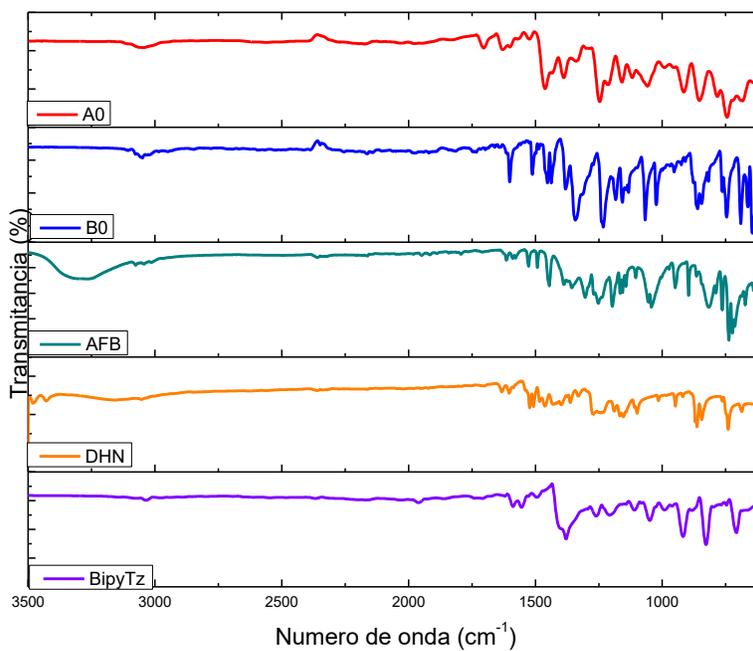
9 Perspectivas

- ❖ Estudiar la reciclabilidad de **A1** a partir de mezclas simples de huéspedes organoazufrados en *i*-octano para poder actuar como un material adsorativo de alta eficiencia.
- ❖ Estudiar la eficiencia de remoción de **A1** en una muestra real de combustible fósil y su viabilidad en la purificación en gran escala.
- ❖ Estudiar la formación de cocristales con huéspedes organoazufrados y aductos dinucleares que contengan diaminas modificadas sistemáticamente donde se sustituya el fragmento de la tetrazina por fragmentos de diazina y fenilo para estudiar el efecto de las características electrónicas sobre la selectividad y estabilidad de los potenciales cocristales.

10 Apéndices



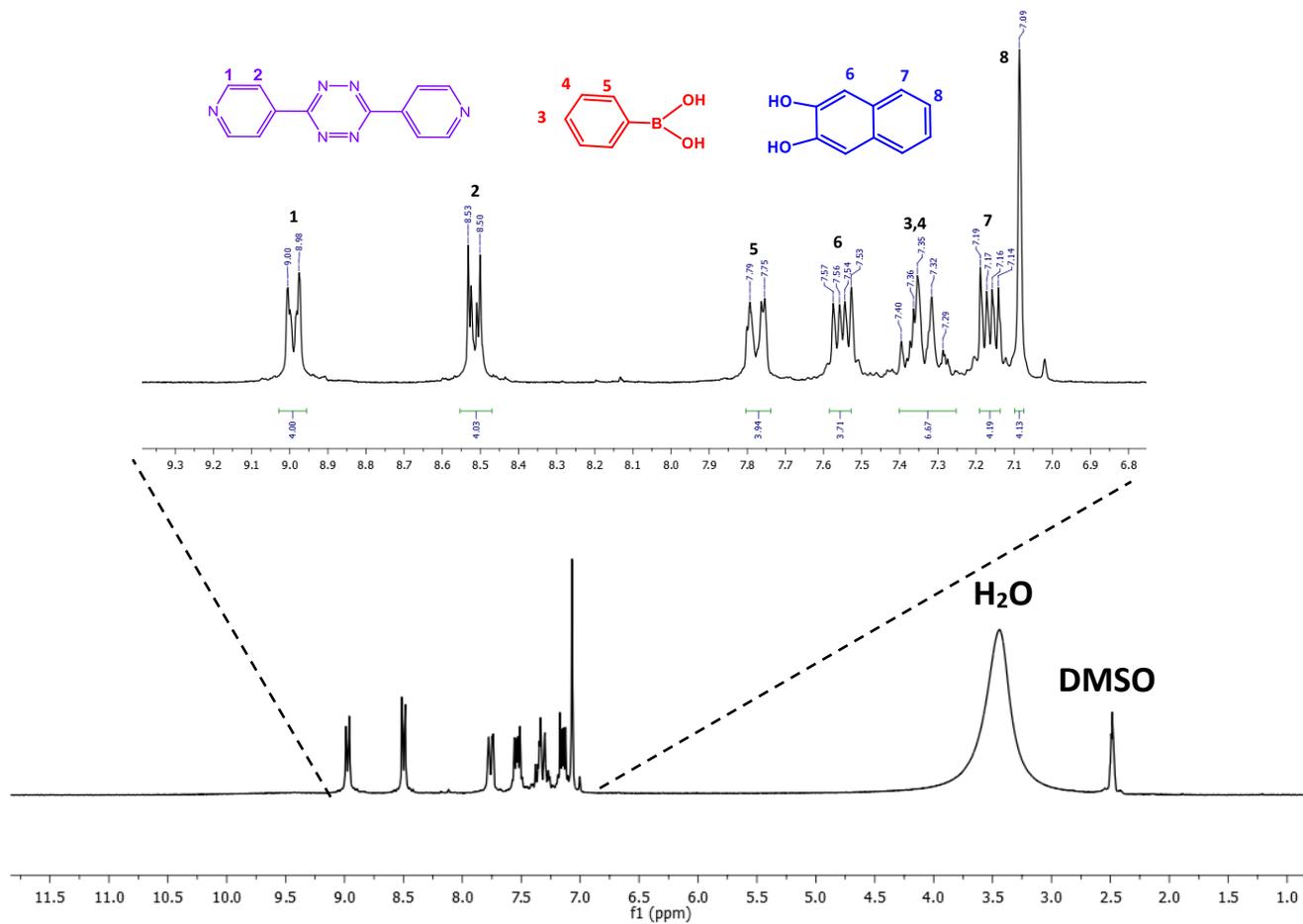
Patrones de DRXP A) A0; B) B0; C) AFB; D) DHN E) BipyTz.



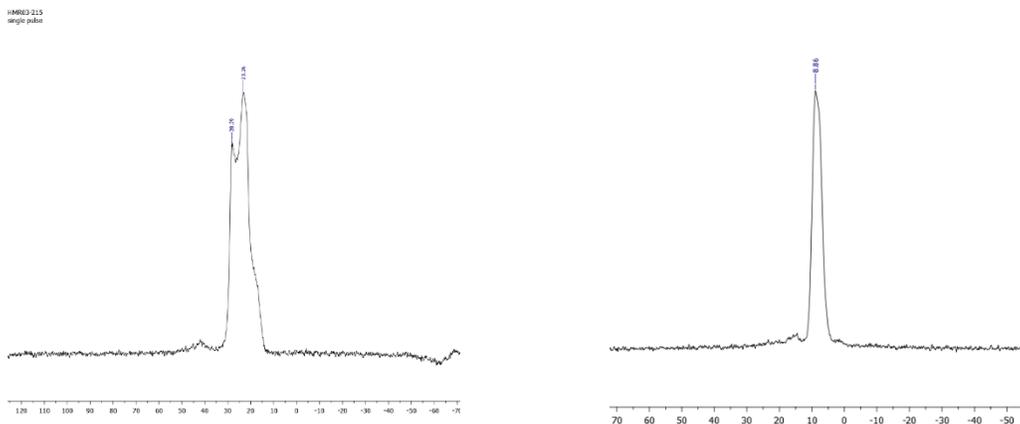
Espectro de absorción IR-ATR de A0.

Comparación de las bandas de IR-ATR de **A0** respecto al éster **B0** y la diamina **BipyTz**.

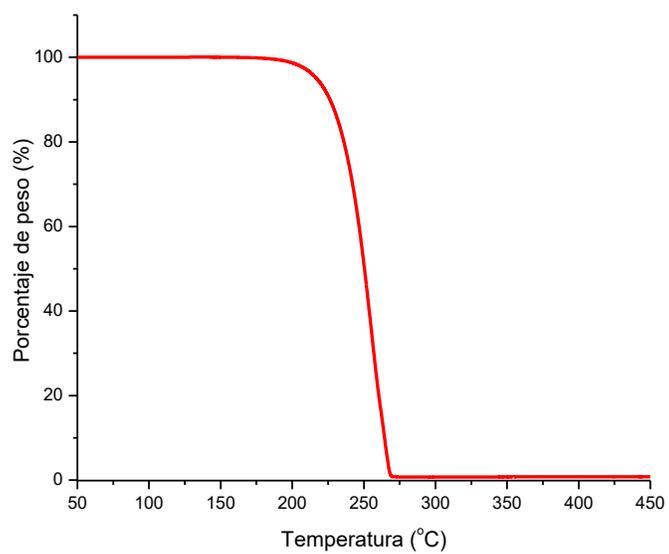
Compuesto	N=C	C-C _{py}	B-C	C-O	B-O
A0	1630	1460	1248	1160	1058
B0	-	-	1378	1240	1184
BipyTz	1590	1410	-	-	-
 Δν 	40	50	-130	-80	-126



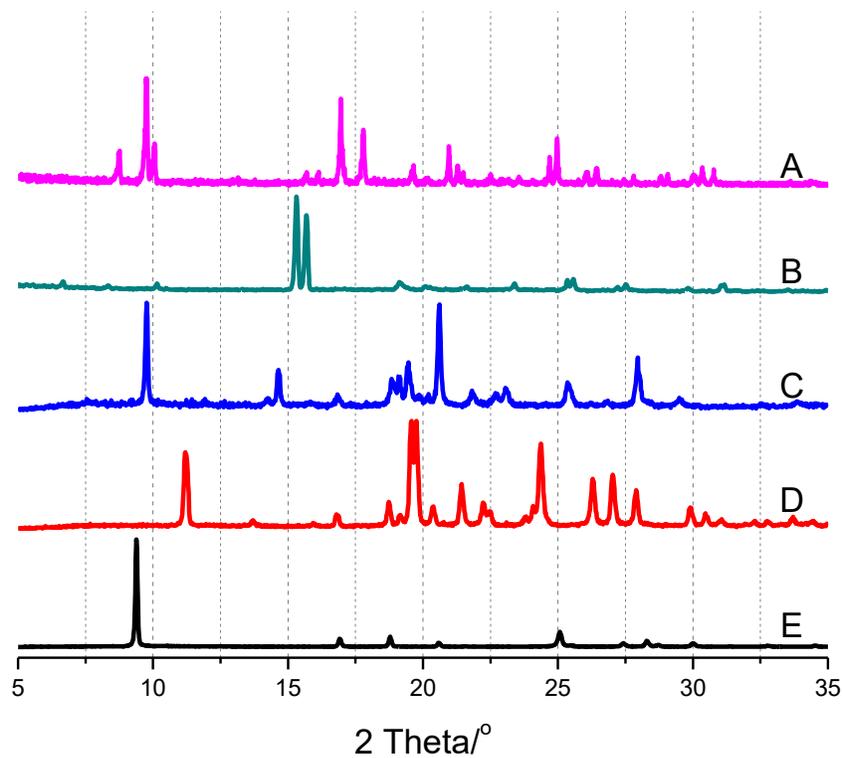
Espectro de RMN-¹H de **A0** en DMSO-*d*₆, 200 MHz.



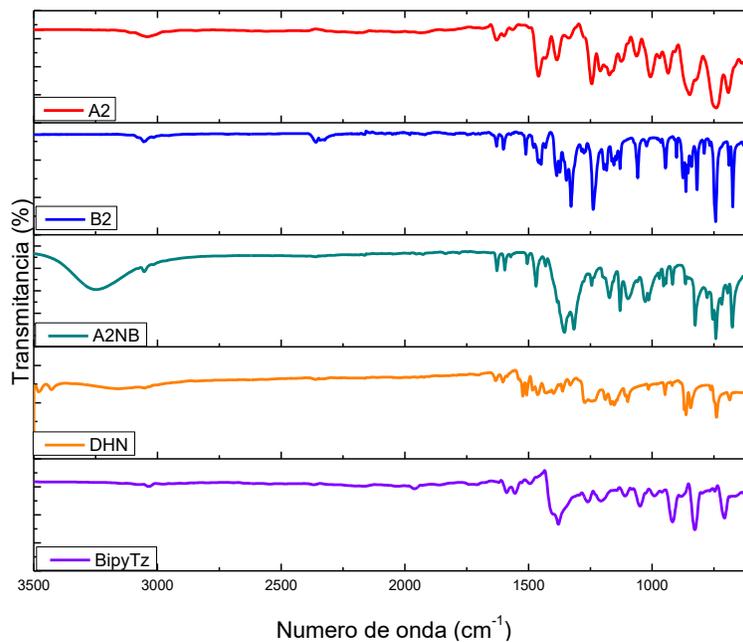
Espectro de RMN- ^{11}B MAS de **B0** (25.78 ppm, izquierda) y **A0** (8.86 PPM, derecha).



Análisis de TGA de **A0**.



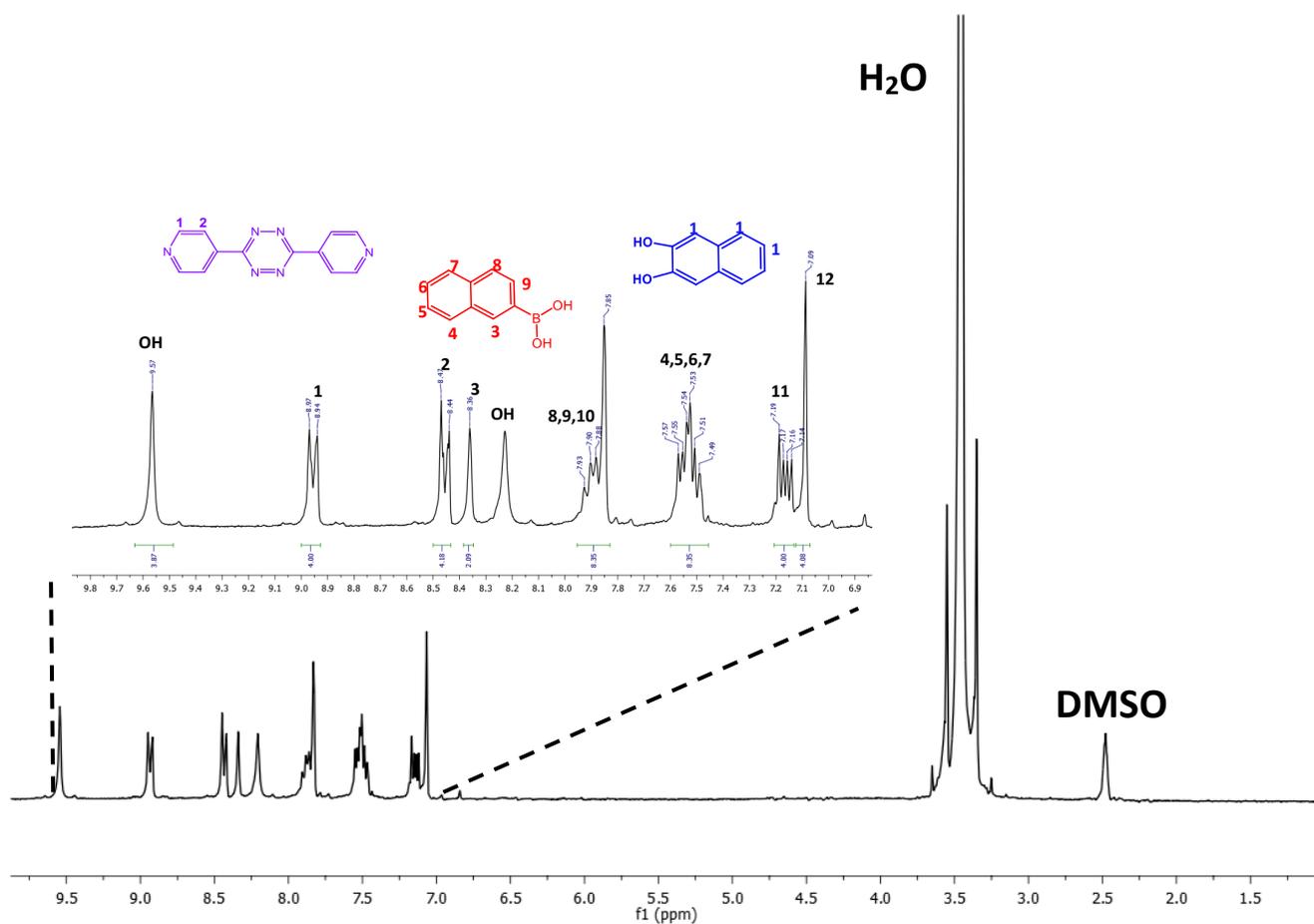
Patrones de DRXP A) A2; B) B2; C) A2NB; D) DHN. E) BipyTz.



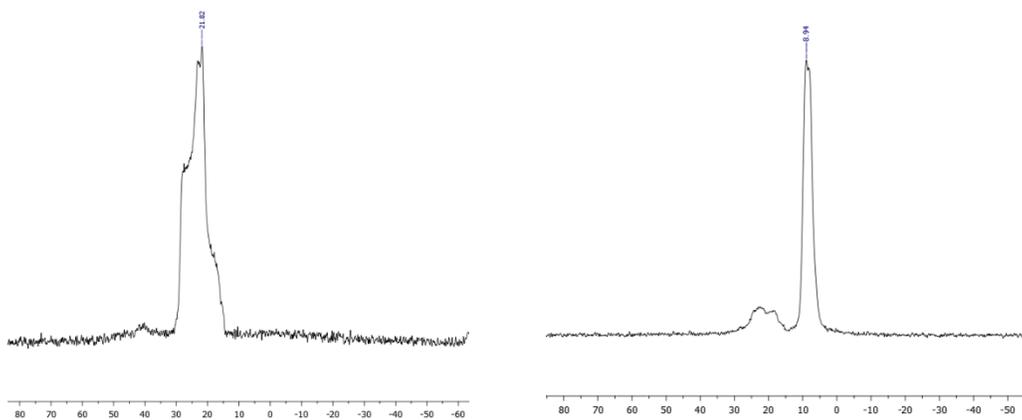
Espectro de absorción IR-ATR de A2

Comparación de las bandas de IR-ATR de **A2** respecto al éster **B2** y la diamina **BipyTz**.

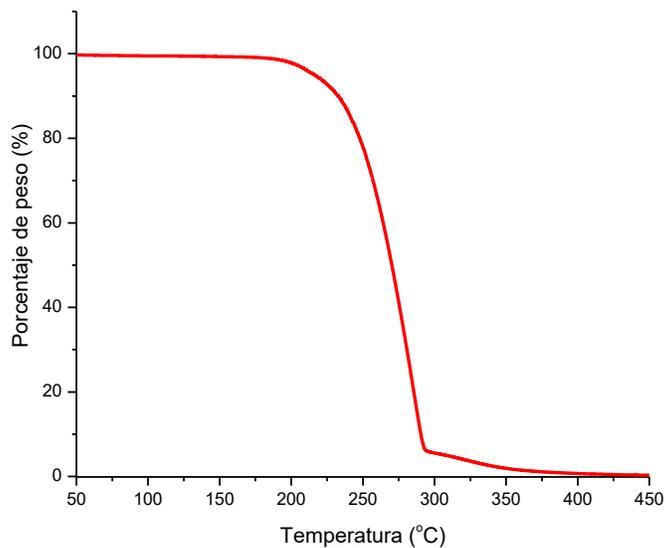
Compuesto	N=C	C-C _{py}	B-C	C-O	B-O
A2	1629	1456	1243	1171	1045
B2	-	-	1381	1235	1185
BipyTz	1590	1410	-	-	-
$ \Delta\nu $	39	46	-138	-64	-140



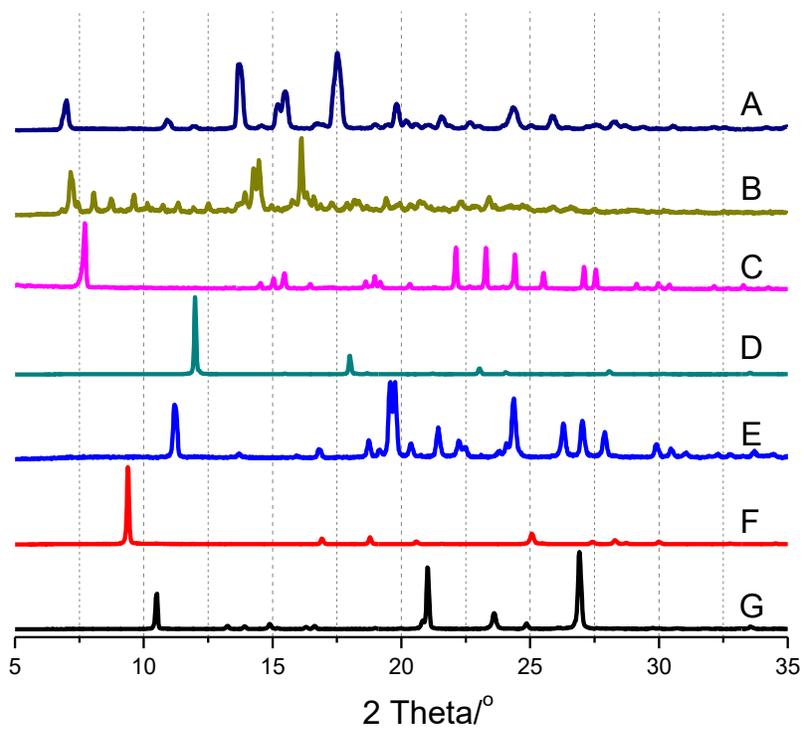
Espectro de RMN-¹H de **A2** en DMSO-*d*₆, 200 MHz.



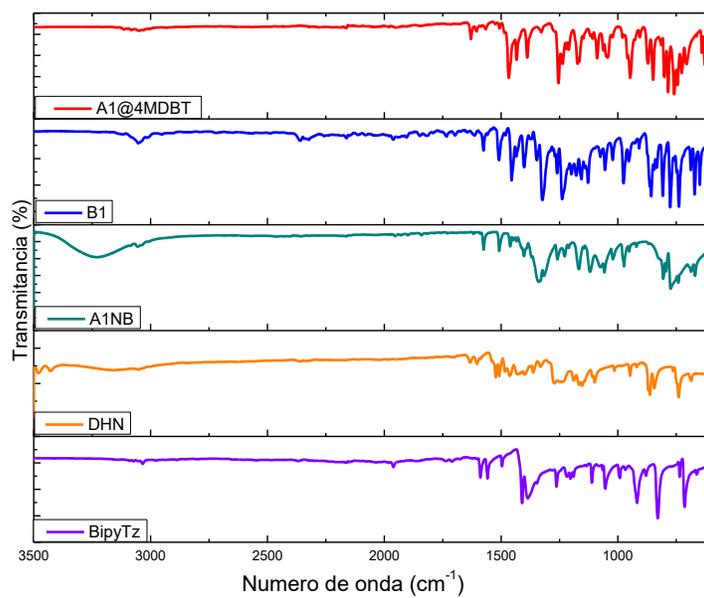
Espectro de RMN- ^{11}B MAS de **B2** (21.82 ppm, izquierda) y **A2** (8.94 PPM, derecha).



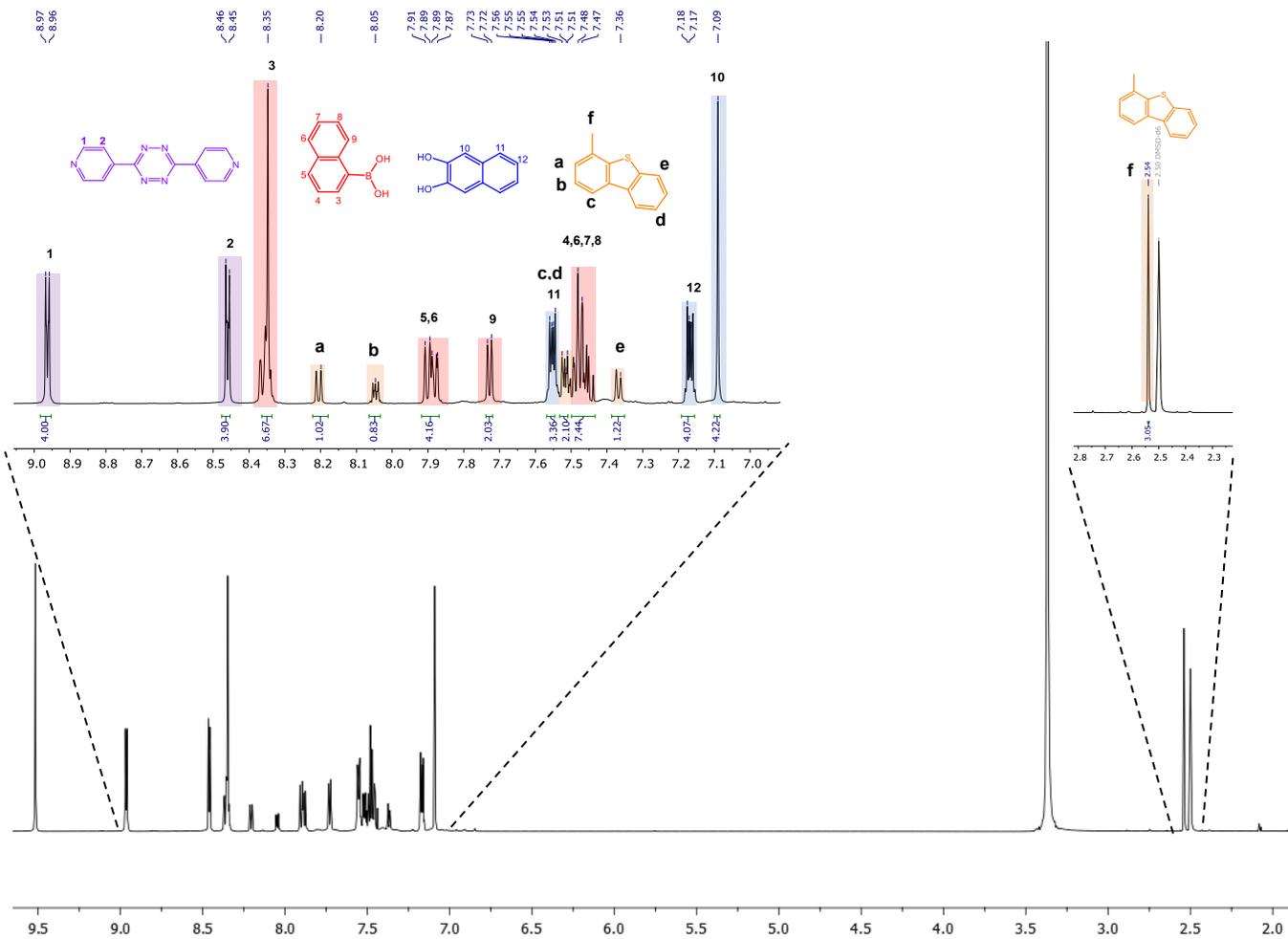
Análisis de TGA de A2.



Patrones de DRXP A) A1@4MDBT; B) A1; C) B1; D) A1NB E) DHN; F) BipyTz G) 4MDBT



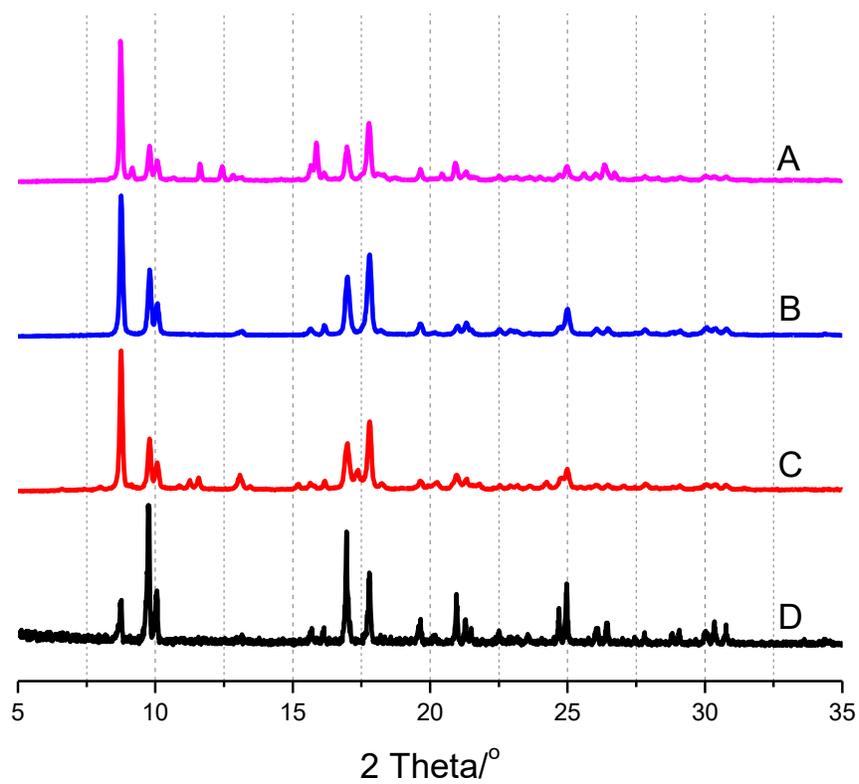
Espectro de IR-ATR de A1@4MDBT



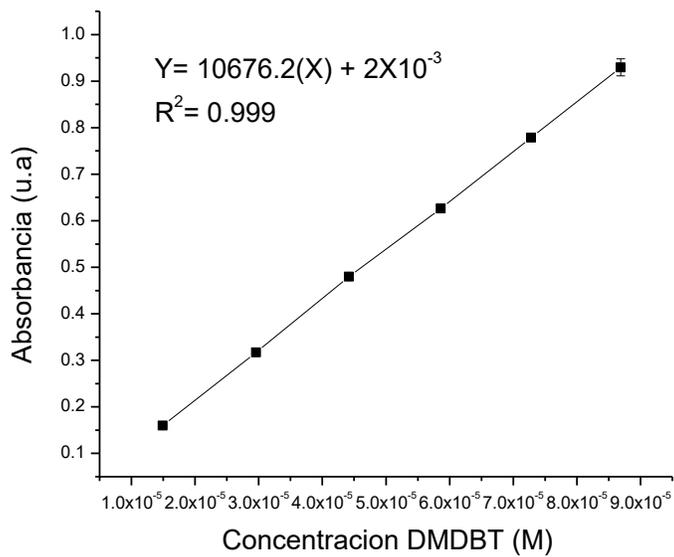
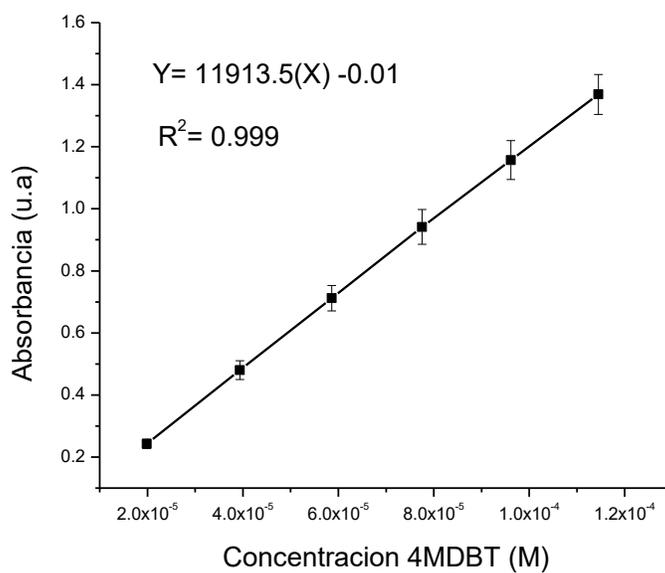
Espectro de RMN- ^1H de A1@4MDBT en $\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz.

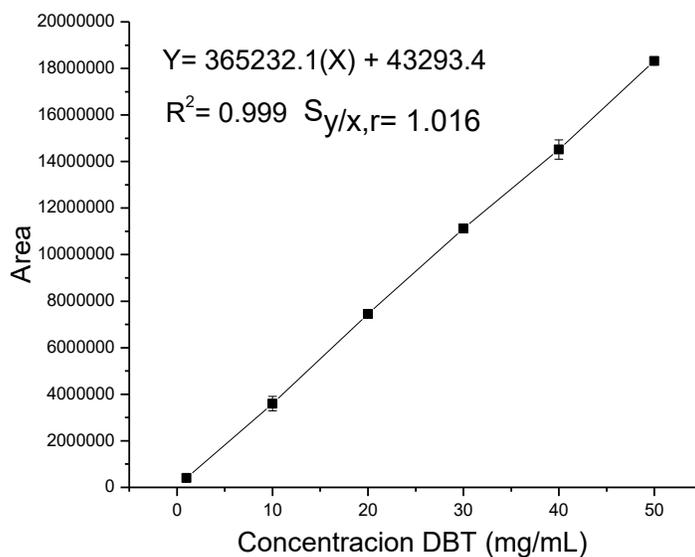
Tabla. Comparación entre la integración esperada y la integración encontrada de los fragmentos. De A1@4MDBT.

	H	δ (ppm)	Integración esperada	Integración encontrada
BipyTz	1	8.96 (d)	4	4
	2	8.46 (d)	4	3.90
A1NB	5	7.90 (d)	2	2.08
	6	7.88 (d)	2	2.08
	9	7.73 (d)	2	2.03
DHN	10	7.09 (s)	4	4.22
	11	7.55 (dd)	4	3.36
	12	7.17 (dd)	4	4.07
4MDBT	a	8.20 (d)	1	1.02
	b	8.05 (m)	1	0.83
	e	7.36	1	1.22
	f	2.55(s)	3	3.05

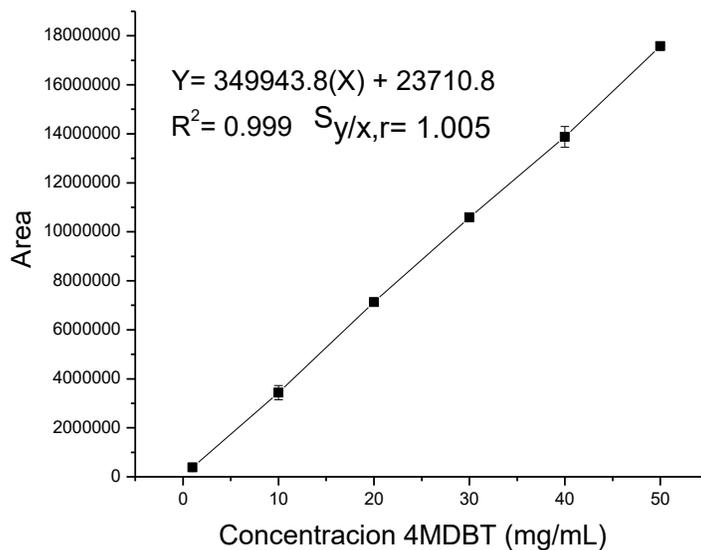


Patrones de DRXP A) A2 y DMDBT; B) A2 y 4MDBT; C) A2 y DBT; D) A2 sintetizado.

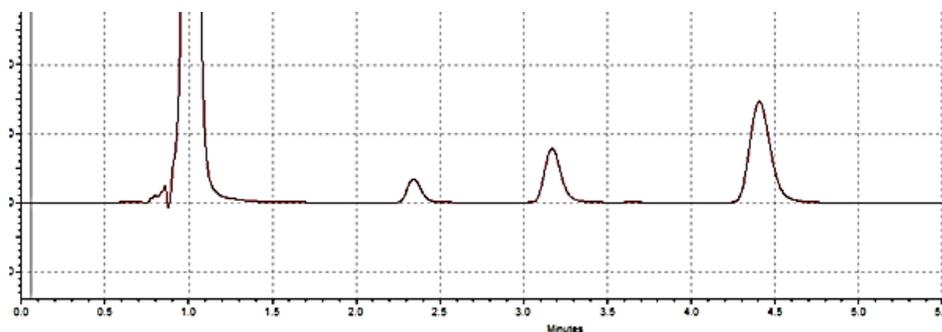
Curva de calibración de **DMDBT** en *i*-octano, $\lambda = 330$ nm.Curva de calibración de **4MDBT** en *i*-octano de **A1**, $\lambda = 330$ nm.



Curva de calibración de DBT en MeOH HPLC



Curva de calibración de 4MDBT en MeOH HPLC



Experimento de remoción competitiva de huéspedes en 12 horas. usando una solución equimolar en i-octano (0.012 mmol de cada huésped), logrado después de la adición de 0.012 mmol de A1 (1 equivalente) a 25 °C. (n = 3 \pm SD).

11 Referencias

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. Huang, F. & Anslyn, E. V. Introduction: Supramolecular Chemistry. *Chem. Rev.* **115**, 6999–7000 (2015).
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. Kitaigorodskii, A. I. The principle of close packing and the condition of thermodynamic stability of organic crystals. *Acta Crystallogr.* **18**, 585–590 (1965).
6. Steed, J. W. & Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry: Second Edition*. John Wiley & Sons, Ltd (2009).
7. Zhu, W., Dong, H., Zhen, Y. & Hu, W. Challenges of organic “cocrystals”. *Sci. China Mater.* **58**, 854-859. (2015).
8. Sholl, D. S.; Lively, R. P. Seven chemical separations to change the world. **532**, 435–437 (2016).
9. Song, N., Kakuta, T., Yamagishi, T. aki, Yang, Y. W. & Ogoshi, T. Molecular-Scale Porous Materials Based on Pillar[n]arenes. *Chem* **4**, 2029–2053 (2018).
10. Li, L., Li, J., Zhou, W. & Chen, B. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. *Science (80-.)*. **362**, 443–446 (2018).
11. Van Humbeck, J. F., Wiers, B. M., Zhu, G. & Long, J. R. Ammonia capture in porous organic polymers densely functionalized with Brønsted acid groups. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2432–2440 (2014).
12. Kim, D., Jeon, M. Y., Stottrup, B. L. & Tsapatsis, M. para -Xylene Ultra-selective Zeolite MFI Membranes Fabricated from Nanosheet Monolayers at the Air-Water Interface. *Angew. Chemie* **130**, 489–494 (2018).
13. Hasell, T. & Cooper, A. I. Porous organic cages: Soluble, modular and molecular pores. *Nat. Rev. Mater.* **1**, (2016).

14. Campillo-Alvarado, G., Macgillivray, L. R., Rodríguez-Molina, B. & Farfán, N. Self-Assembly of Fluorinated Boronic Esters and 4,4'-Bipyridine into 2:1 N→B Adducts and Inclusion of Aromatic Guest Molecules in the Solid State: Application for the Separation of o, m, p -Xylene. *Cryst. Growth Des.* **18**, 2726–2743 (2018).
15. Campillo-Alvarado, G., Höpfl, H., Morales-Rojas, H. & MacGillivray, L. R. Channel Confinement of Aromatic Petrochemicals via Aryl–Perfluoroaryl Interactions With a B←N Host. *Front. Chem.* **7**, 1–9 (2019).
16. Herrera-España, A. D., Herrera-Ruiz, D., Höpfl, H. & Morales-Rojas, H. Selective isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons by self-assembly of a tunable N→B clathrate. *Cryst. Growth Des.* **15**, 1572–1576 (2015).
17. 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).
18. 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).
19. Ray, K. K., Höpfl, H., Macgillivray, L. R. & Tivanski, A. V. Semiconductor Cocrystals Based on Boron: Generated Electrical Response with π - Rich Aromatic Molecules. *Cryst. Growth Des.* **20**, 3–8 (2020).
20. Campillo-Alvarado, G., Höpfl, H., Morales-Rojas, H. & MacGillivray, L. R. Exploiting Boron Coordination: B←N Bond Supports a [2+2] Photodimerization in the Solid State and Generation of a Diboron Bis-Tweezer for Benzene/Thiophene Separation. *Angew. Chemie* **131**, 5467–5470 (2019).
21. Del Rosario-Ortiz de León, C. Ensamblajes Supramoleculares en Estado Sólido: Síntesis y Análisis Estructural. (Maestría Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México., 2017).
22. Celis-Villegas, A. Efecto de la naturaleza del éster borónico en la estructura supramolecular de anfitriones tipo doble-pinza molecular en el estado sólido. (Licenciatura Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México., 2020).
23. Maginn, S. J. Crystal engineering : the design of organic solids by G. R. Desiraju. *J. Appl. Crystallogr.* **24**, (1991).

24. Desiraju, G. R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2311–2327 (1995).
25. Corey, E. J. General methods for the construction of complex molecules. *Pure Appl. Chem.* **14**, 19–38 (1967).
26. Desiraju, G. R., Vittal, J. J., & Ramanan, A. *Crystal engineering: a textbook*. World Scientific (2011).
27. Wang, Y., Zhang, X., Li, R. & Hu, W. Organic Cocrystals: New Strategy for Molecular Collaborative Innovation. *Top. Curr. Chem.* **374**, 229–262 (2016).
28. Desiraju, G. R. Crystal and co-crystal. *CrystEngComm* **5**, 466–467 (2003).
29. Aitipamula, S., Vishweshwar, P., Weyna, D. R. & Zaworotko, M. J. Polymorphs, salts, and cocrystals: What's in a name? *Cryst. Growth Des.* **12**, 2147–2152 (2012).
30. Childs, S. L., Smolenskaya, V. N., Stahly, B. C. & Stahly, G. P. 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).
31. Wang, W., Luo, L., Sheng, P., Zhang, J. & Zhang, Q. Multifunctional Features of Organic Charge-Transfer Complexes: Advances and Perspectives. *Chem. - A Eur. J.* **27**, 464–490 (2021).
32. Sun, L., Ren, X., Zhang, X. & Hu, W. Molecular cocrystals: Design, charge-transfer and optoelectronic functionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 6009–6023 (2018).
33. Sun, L., Yang, F., Zhang, X. & Hu, W. Cocrystal Engineering: A Collaborative Strategy toward Functional Materials. *Adv. Mater.* **31**, 1902328. (2019).
34. Muller, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry: (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* **66**, 1077-1184. (1994).
35. Herbert C. Brown, Herman Bartholomay Jr., and M. D. T. Acid-Base studies in gaseous systems. II. The anomalous base strength of the Methylamines; A new manifestation of steric strain¹, 2. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 435–442 (1944).
36. Brown, H. C. Studies in Stereochemistry. VII. The Effect of F-Strain on the Relative Base Strengths of Ammonia and the Ethylamines. *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1452–1455 (1945).

37. 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).
38. Lavigne, J. J. *Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine*. American Chemical Society (2006).
39. Hardouin–Lerouge, Hudhomme, P. & Salle, M. Molecular clips and tweezers hosting neutral guests. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 30–43 (2011).
40. Mackenzie, C. F., Spackman, P. R. & Spackman Mark, A. CrystalExplorer model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems. *Int. Union Crystallogr.* **4**, 575–587 (2017).
41. Edwards, A. J., Spackman, P. R., Mackenzie, C. F., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. Intermolecular interactions in molecular crystals : what 's in a name ? *Faraday Discuss.* **203**, 93–112 (2017).
42. Omar, R. A. & Verma, N. Review of Adsorptive Desulfurization of Liquid Fuels and Regeneration Attempts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **61**, 8595–8606 (2022).
43. Tran, D. T., Palomino, J. M. & Oliver, S. R. J. Desulfurization of JP-8 jet fuel: Challenges and adsorptive materials. *RSC Adv.* **8**, 7301–7314 (2018).
44. Wang, D., Okata, K., Ishihara, A. & Kabe, T. Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Appl. Catal. A Gen.* **253**, 91–99 (2003).
45. Rajendran, A., Yang, Z. F., Feng, J. & Li, W. Y. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment. *J. Mater. Chem. A* **8**, 2246–2285 (2020).
46. Shafi, R. & Hutchings, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catal. Today* **59**, 423–442 (2000).
47. Singhal, G. H., Espino, R. L., Sobel, J. E. & Huff, G. A. Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds. Kinetics of dibenzothiophene. *J. Catal.* **67**, 457–468 (1981).
48. M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B. C. & Gates. HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE CATALYZED BY SULFIDED CoO-MoO₃/ gamma -Al₂O₃: THE REACTION KINETICS. *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* **25**, 53–65 (1980).
49. KABE, T., ISHIHARA, A. & ZHANG, Q. ChemInform Abstract: Deep Desulfurization of Light Oil. Part 2.

- Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene, 4-Methyldibenzothiophene, and 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *ChemInform* **24**, no-no (2010).
50. Ma, X., Sakanishi, K. & Mochida, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2487–2494 (1996).
51. Otsuki, S., Ishihara, A., Imai, T. & Kabe, T. Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction. *Energy and Fuels* **14**, 1232–1239 (2000).
52. Lu, S. X., Hu, Z., Zhou, H. L. & Yao, Y. A H-titanate nanotube with superior oxidative desulfurization selectivity. *Green Chem.* **19**, 1371–1377 (2017).
53. Zhang, H., Ud Din, M. A., Wang, H. & Wang, X. Silver nanocrystal-decorated polyoxometalate single-walled nanotubes as nanoreactors for desulfurization catalysis at room temperature. *Nanoscale* **9**, 13334–13340 (2017).
54. Rao, T. V., Nanoti, S. M., Sain, B. & Garg, M. O. The oxidative desulfurization of HDS diesel: Using aldehyde and molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts. *Pet. Sci. Technol.* **29**, 626–632 (2011).
55. Smolders, S., Roeffaers, M. B. J., De Vos, D. E. & Bueken, B. A Titanium(IV)-Based Metal–Organic Framework Featuring Defect-Rich Ti-O Sheets as an Oxidative Desulfurization Catalyst. *Angew. Chemie* **131**, 9258–9263 (2019).
56. He, J., Xu, C., Zhu, W. & Li, H. Synthesis of N,O-Doped Porous Graphene from Petroleum Coke for Deep Oxidative Desulfurization of Fuel. *Energy and Fuels* **33**, 8302–8311 (2019).
57. Khodaei, B., Rahimi, M., Sobati, M. A., Shahhosseini, S. & Jalali, M. R. Effect of operating pressure on the performance of ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) using a horn type sonicator: Experimental investigation and CFD simulation. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **132**, 75–88 (2018).
58. Liu, F., Yu, J., Qazi, A. B., Zhang, L. & Liu, X. Metal-Based Ionic Liquids in Oxidative Desulfurization: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 1419–1435 (2021).
59. Sadare, O. O., Obazu, F. & Daramola, M. O. Biodesulfurization of petroleum distillates—current status, opportunities and future challenges. *Environ. - MDPI* **4**, 1–20 (2017).
60. Di, T., Zhao, T., Li, T. & Li, L. Preparation of Porous Carbon Materials Derived from Hyper-Cross-Linked Asphalt/Coal Tar and Their High Desulfurization Performance. *Langmuir* **36**, 11117–11124 (2020).

61. Cychosz, K. A., Wong-Foy, A. G. & Matzger, A. J. Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: Removal of organosulfur compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6938–6939 (2008).
62. Wu, J. R. & Yang, Y. W. Synthetic Macrocyclic-Based Nonporous Adaptive Crystals for Molecular Separation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **60**, 1690–1701 (2021).
63. Thallapally, P. K., Kirby, K. A. & Atwood, J. L. Comparison of porous and nonporous materials for methane storage. *New J. Chem.* **31**, 628–630 (2007).
64. Atwood, J. L., Barbour, L. J., Jerga, A. & Schottel, B. L. Guest transport in a nonporous organic solid via dynamic van der Waals cooperativity. *Science (80-.)*. **298**, 1000–1002 (2002).
65. Zhou, Y., Jie, K., Zhao, R. & Huang, F. Cis- Trans Selectivity of Haloalkene Isomers in Nonporous Adaptive Pillararene Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 11847–11851 (2019).
66. Wu, J., Li, B. & Yang, Y. Separation of Bromoalkanes Isomers by Nonporous Adaptive Crystals of Leaning Pillar[6]arene. *Angew. Chemie* **132**, 2271–2275 (2020).
67. Wu, J. R. & Yang, Y. W. Geminiarene: Molecular Scale Dual Selectivity for Chlorobenzene and Chlorocyclohexane Fractionation. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 12280–12287 (2019).
68. Wu, J. R., Wang, Y. & Yang, Y. W. Elongated-Geminiarene: Syntheses, Solid-State Conformational Investigations, and Application in Aromatics/Cyclic Aliphatics Separation. *Small* **16**, 1–6 (2020).
69. Yang, W., Gao, Y., Zuilhof, H. & Sue, A. C. -H. Tiara[5]arenes: Synthesis, Solid-State Conformational Studies, Host–Guest Properties, and Application as Nonporous Adaptive Crystals. *Angew. Chemie* **132**, 4023–4028 (2020).
70. Mobin, S. M., Srivastava, A. K., Mathur, P. & Lahiri, G. K. Vapor-diffusion-mediated single crystal-to-single crystal transformation of a discrete dimeric copper(II) complex to a discrete tetrameric copper(II) complex. *Inorg. Chem.* **48**, 4652–4654 (2009).
71. Nihei, M., Han, L. & Oshio, H. Magnetic bistability and single-crystal-to-single-crystal transformation induced by guest desorption. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5312–5313 (2007).
72. Li, Q., Jie, K. & Huang, F. Highly Selective Separation of Minimum-Boiling Azeotrope Toluene/Pyridine by Nonporous Adaptive Crystals of Cucurbit[6]uril. *Angew. Chemie* **132**, 5393–5396 (2020).
73. Sun, N., Xu, J., Zaworotko, M. J. & Bu, X. H. Benchmark selectivity: p-xylene separation by a non-porous

- molecular solid through liquid or vapor extraction. *Chem. Sci.* **10**, 8850–8854 (2019).
74. Wang, X., Zhang, Z., Yao, Z. & Xiang, S. Separation and Purification of Xylene by Self-Assembly of a Tunable N → B Adduct. *Cryst. Growth Des.* **21**, 3168–3174 (2021).
75. Campillo-Alvarado, G., Höpfl, H., Morales-Rojas, H. & Macgillivray, L. R. Single-Crystal-to-Single-Crystal [2 + 2] Photodimerization Involving B←N Coordination with Generation of a Thiophene Host. *Organometallics* **39**, 2197–2201 (2020).
76. Schmidt, G. M. J. Photodimerization in the solid state. *Pure Appl. Chem.* **27**, 647–678 (1971).
77. Herrera-España, A. D., Montes-Tolentino, P., Domínguez-Chávez, J. G., Höpfl, H. & Morales-Rojas, H. Crystal-to-Cocrystal Transformation as a Novel Approach for the Removal of Aromatic Sulfur Compounds from Fuels. *Cryst. Growth Des.* **20**, 5108–5119 (2020).
78. Herrera-España, A. D., Morales-Rojas, H. & Höpfl, H. Host-Guest Properties of a Trigonal Iminoboronate Ester Cage. *European J. Org. Chem.* **2022**, (2022).
79. Hutin, M., Bernardinelli, G. & Nitschke, J. R. An iminoboronate construction set for subcomponent self-assembly. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 4585–4593 (2008).
80. Geldard, J. F., & Lions, F. The organic chemistry of a new weak field tridentate chelating agent. 3, 5-Di (2-pyridyl)-1, 2, 4-triazole. *J. Org. Chem.* **30**, 318–319 (1965).
81. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. Essentials of Computational Chemistry* (2004).
82. Spackman, P. R. *et al.* CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Crystallogr.* **54**, 1006–1011 (2021).
83. Levitt, M. H. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. Magnetic Resonance in Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd, 2002).
84. Gervais, C., Massiot, D., Framery, E. & Vaultier, M. ¹⁵N cross-polarization using the inversion-recovery cross-polarization technique and ¹¹B magic angle spinning NMR studies of reference compounds containing B - N bonds. *Magn. Reson. Chem.* **36**, 407–414 (1998).
85. Yamada, K. A solid-state NMR study of boric acid doped in poly(vinyl alcohol). *ACS Symp. Ser.* **1077**, 133–146 (2011).

-
86. Icli, B., Filinchuk, Y., Scopelliti, R. & Severin, K. Dative boron – nitrogen bonds in structural supramolecular chemistry : multicomponent assembly of prismatic organic cages †. *Chem. Sci.* **2**, 1719–1721 (2011).
87. Hirano, S. -I, Yogo, T., Asada, S. & Naka, S. Synthesis of Amorphous Boron Nitride by Pressure Pyrolysis of Borazine. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 66–70 (1989).
88. Tang, C., Bando, Y., Huang, Y., Zhi, C. & Golberg, D. Synthetic routes and formation mechanisms of spherical boron nitride nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3653-3661. (2008).
89. 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).
90. Barnes, J. C., Jurícek, M., Vermeulen, N. A., Dale, E. J. & Stoddart, J. F. Synthesis of ExnBox Cyclophanes. *J. Org. Chem.* **78**, 11962–11969 (2013).
91. Craig, D. Q. M. & Reading, M. *Thermal Analysis of Pharmaceuticals*. (CRC Press Taylor & Francis Group).
92. Hutin, M., Shahi, M., Cerny, R. & Nitschke, J. R. Self-Sorting Chiral Subcomponent Rearrangement During Crystallization. 8774–8780 (2007).
93. Spek, A. L. PLATON SQUEEZE : a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Crystallogr. Sect. C* **C71**, 9–18 (2015).
94. Luisier, N., Pattison, P., Solari, E. & Severin, K. Crystal Engineering of Polymeric Structures with Dative Boron-Nitrogen Bonds: Design Criteria and Limitations. *Cryst. Growth Des.* **16**, 6600-6604. (2016).
95. Soman, R., Sujatha, S. & Arunkumar, C. Quantitative crystal structure analysis of fluorinated porphyrins. *J. Fluor. Chem.* **163**, 16–22 (2014).
96. Tan, S. L., Jotani, M. & Tiekink, E. R. T. Utilizing Hirshfeld surface calculations , non-covalent interaction (NCI) plots and the calculation of interaction energies in the analysis of molecular packing. *Crystallogr. Commun.* **75**, 308–318 (2019).
97. Christinat, N., Scopelliti, R. & Severin, K. A new method for the synthesis of boronate macrocycles. *Chem. Commun.* 1158-1159. (2004).
98. Christinat, N., Scopelliti, R. & Severin, K. Boron-based rotaxanes by multicomponent self-assembly. *Chem.*

- Commun.* 3660–3662 (2008).
99. Schulz, E., Lemaire, M., Ren, M., Vrinat, M. & Lyon, B. An Efficient Synthesis of Pure 4, 6-Dimethyldibenzothiophene. *Tetrahedron* **52**, 3953–3960 (1996).
100. Harald Gunther. *NMR Spectroscopy Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*. vol. 4 (Wiley-VCH, 2557).
101. Shukla, A., Mandal, R., Tandon, P. & Vangala, V. R. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, and ¹³C SS-NMR) and quantum chemical investigations to provide structural insights into nitrofurantoin-4-hydroxybenzoic acid cocrystals. *New J. Chem.* **43**, 7136–7149 (2019).
102. Vogt, F. G., Edwards, A. J., Pham, T. N. & Watson, S. A. Solid-state NMR analysis of organic cocrystals and complexes. *Cryst. Growth Des.* **9**, 921–937 (2009).
103. Li, P., Yu, K., Zhang, H. & Deng, Z. Structure determination of the theophylline-nicotinamide cocrystal: A combined powder XRD, 1D solid-state NMR, and theoretical calculation study. *CrystEngComm* **16**, 3141–3147 (2014).
104. Yao, H., Farooq, M. U., Yang, L. P. & Jiang, W. Adsorptive Separation of Benzene, Cyclohexene, and Cyclohexane by Amorphous Nonporous Amide Naphthotube Solids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 19945–19950 (2020).
105. Griesser, U. J. The Importance of Solvates. in *Polymorphism: in the Pharmaceutical Industry* 211–233 (2006).
106. Seo, T., Toyoshima, N., Kubota, K. & Ito, H. Tackling Solubility Issues in Organic Synthesis: Solid-State Cross-Coupling of Insoluble Aryl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 6165–6175 (2021).
107. 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).
108. Cardew, P. T. & Davey, R. J. The kinetics of solvent-mediated phase transformations. *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* **398**, 415–428 (1985).
109. Murphy, D., Rodríguez-Cintrón, F., Langevin, B., Kelly, R. C. & Rodríguez-Hornedo, N. Solution-mediated phase transformation of anhydrous to dihydrate carbamazepine and the effect of lattice disorder. *Int. J. Pharm.* **246**, 121–134 (2002).

-
110. Vekilov, P. G. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. *Nanoscale* **2**, 2346–2357 (2010).
 111. Sinnokrot, M. O. & Sherrill, C. D. Unexpected Substituent Effects in Face-to-Face π -Stacking Interactions. *J. Phys. Chem. A* **107**, 16–18 (2003).
 112. Sinnokrot, M. O. & Sherrill, C. D. Highly Accurate Coupled Cluster Potential Energy Curves for the Benzene Dimer : Sandwich, T-Shaped, and Parallel-Displaced Configurations. *J. Phys. Chem. A* **108**, 10200–10207 (2004).
 113. Lee, J. S., Lee, Y. J., Tae, E. L., Park, Y. S. & Yoon, K. B. Synthesis of zeolite as ordered multicrystal arrays. *Science (80-.)*. **301**, 818–821 (2003).
 114. Kato, T. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures. *Science (80-.)*. **295**, 2414–2418 (2002).
 115. Croker, D. & Hodnett, B. K. Mechanistic features of polymorphic transformations: The role of surfaces. *Cryst. Growth Des.* **10**, 2808–2816 (2010).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



**DRA. LINA ANDREA RIVILLAS ACEVEDO
COORDINADORA DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada: “ESTUDIO DE LA COCRISTALIZACIÓN DE ADUCTOS DINUCLEARES BORO-NITRÓGENO Y SU USO EN LA REMOCIÓN ADSORTIVA DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS REFRACTARIOS”, que presenta el alumno **Alain David Celis Villegas** con matrícula 10046076 para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Director de tesis: Dr. Higo Morales Rojas
Unidad Académica: Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Herbert Höpfl Bachner CIQ - UAEM	APROBADO	
Dr. José Raymundo Hugo Tlahuext Romero CIQ - UAEM	APROBADO	
Dra. Karina Mondragón Vásquez Universidad Veracruzana	APROBADO	
Dr. Angel Daniel Herrera España Universidad Autónoma del Estado de Quintana Roo	APROBADO	
Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez CIQ - UAEM	APROBADO	





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

ANGEL DANIEL HERRERA ESPAÑA | Fecha:2023-06-09 08:19:33 | Firmante

iwUgz14SKjKhztbkFe+N1ZaSU+CYge4/tEQ94jzsPK9EkmsWa9//3Y3qYSOMvjMXx1Z9lDlw9CvOslKtFogH5/wN0tKhlDa820DmniWR3o8gpezKI+tHycu+buixU13eiAVli7MFW0KV
KEXi5OwxCLajJgagYcax1dOmRf7MlKw85+tOZT0G1vPvgvUCAJWosZWLl5lsvYE9/+OKCAMxp4WasWX8oucTcCqcpoDBPFDW+2qGJK50x1O3XTv/JwJ003ffbUzMuR24vGkF
8dE/HwkHCKuhDW5N7nS4gbJb48rNqD8l846TsstXoM6XBhIZK7GFtXTNgQ+y5alWCK9iA==

JOSE RAYMUNDO HUGO TLAHUEXT ROMERO | Fecha:2023-06-09 08:31:09 | Firmante

inemLMpuD0vD1rSVu49cvHOYX01b0T2Y5QZgZ100T0vhs0F3DTjDzboIGNKFLD6h9q1HDtNt67TYF9GOZdcy3gToUC2buaklwFK6rjol9qX2MGIFvYD0Pqt1hihRGAAbBpx55ybn
Gc8JuR/BKXdfu04zZ+h5ph6k6zXOpNE2EBEvyuNulXpNkz/gedITUlgrY6Mbx5byApzdglkiU8n/RizN96i4xQ6qHfPU5QBESw0NNwXOYAMfySZRQA6CWQ9lFmmc13UYlcdHgXc
RjNnxo6vfb2iyXrgQ2wy/v0LYvaeM0wLsq17PSI7ngd8tX+bJPxjmqzaO4QynYoaRSujKtg==

KARINA MONDRAGÓN VÁSQUEZ | Fecha:2023-06-09 13:38:10 | Firmante

qbzJ3PZmi+l/MbocOTWkVn7Q0zn1Nzlj+JK1abUVbOvyQcmCj/orNVfemi6VDwZG98/763K+v0m5Tlc8fLIhtq1EEBYKVotIO07XUusuBDMrDf+8Gel06KrpT/byVfclCw1ms+ebsYV
M2hVsxYj6cMLu0edPze3u+JN8zTS0zX2537/XPB/0MfuylagmQvkG1n2+bcLzsa6Z98KHJjqXaQCynNAS5OzYyFCvcywYB4D+I7G9mlwWPs+BKSFUqCj6DHlygrxIJJKuOfnzV
6Dl1qkKYSQeFoSffZPZf+81GC/I7TYaSYfbJcFygnia4ZroqQtJ68YLeASjCV+ctbKQ==

HERBERT HOPFL BACHNER | Fecha:2023-06-12 10:41:05 | Firmante

iVU0jllRk3kJSgdSvL7GAe6ccfw86ovPO2VBpUQV/orVucMbd8rFRTEi6j5/JxZDj+lEfaqh+y4MiHNyMFCuyEg01c4qEwf/lXki5UUzVJDz7VR3j27fXKx9DSJWS5albwWEm54JrT66w
KVeYNHuAUmt0LYxJFpBzX7HV8sXQ+a4ryr1TBILPIJuNy22B1m2+SoV0V4Ej+Flh1wJaMQEBnzdo13PQw46woX+7CpPQo94uYGnnTb4kx9Q6tz1bwrNG2paN2oG1aHMK0Kq
upLym1S9rRBRqAum++tcumI3ETilcQBr2bJuh0TqYvqyASExF315MOw0T2w5Vd11v9qVw==

JORGE ANTONIO GUERRERO ALVAREZ | Fecha:2023-06-12 13:04:35 | Firmante

mpWSJTSDICSRtk2TQUoCkhGZw95BfWRyt91sFqAOWNsVTydl/V9MHipaM2ip4TwhQZCd4XraZJ/JiKyaXqlyVUFVQ34BnmYLPKOJHnfBeaYUxZaiQZ63ZmQlljzRexCrCQ7w
2oAoBwgk+Ljv2jUgYRYA6XbXBASZLbGEct0sSh4kuevbJfCeveqJwrnA4vSaxVyzG0sQ5mvBjrKlvNgsQ20gs/sYyrjGWDH4UkQMfdeTcvlbiT28Tveo46rYEm5PYZCCje9Znh4dZ
OpZKyeHid+2kwRb1M/dJMjphusBz5xD+Car5NSdLICtgLkOzrmt4hNcDbP5DDekbPIJA==

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



fBoLeFi8U

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/4LDgXJ6PHi8seBu8dDnpoytmSMWwiwi>

