



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

## **Síntesis y estudio de cocristales orgánicos luminiscentes**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA**

PRESENTA:

**MARY ANDREA SANDOVAL BETANCOURT**

DIRECTOR DE TESIS

DR. HUGO MORALES ROJAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



## INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Control Escolar de Licenciatura



### VOTOS DE APROBATORIOS

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

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **SANDOVAL BETANCOURT MARY ANDREA** con número de matrícula **20154013510** cuyo título es:

**“Síntesis y estudio de cocrystalos orgánicos luminiscentes”.**

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

Cuernavaca, Mor a 18 de septiembre del 2020

**ATENTAMENTE**  
*POR UNA HUMANIDAD CULTA*

SE ADICIONA PÁGINA CON LAS EFIRMAS DE LOS SIGUIENTES:

**DRA. MA. YOLANDA RIOS GÓMEZ**  
**DRA. CARMEN NINA PASTOR COLÓN**  
**DR. HUGO MORALES ROJAS**  
**DR. VICTOR BARBA LÓPEZ**  
**DR. JORGE ANTONIO GUERRERO ÁLVAREZ**

**PRESIDENTE**  
**SECRETARIO**  
**VOCAL**  
**PRIMER SUPLENTE**  
**SEGUNDO SUPLENTE**

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209.  
Tel. (777) 329 70 00, Ext. 3270 / correo IICBA@uaem.mx

**UA  
EM**

*Una universidad de excelencia*

RECTORÍA  
2017-2023



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

**CARMEN NINA PASTOR COLON | Fecha:2020-09-18 09:27:56 | Firmante**

JCP3yvofZuprLaoFvFTuxzWxnXR4XhOMAVVh2mlKul4ZPQweWG2xSM0p9V29P+0PcdP5UYgryKXx5U2RhJETd0VsuVOKRfWghrLjYjHdnSj5DKb4uOAdEGUff3lVWgrGq2Z/SX2YYEM5XjfkVoAWVb3yNHPiHELc6NlIXsirYUfaeU1FdbGBLYOIMIGq+ERfx7LI2v3yCPXvauWMSLIIRlyqigDu6eg9CUfapaxugTb0EhW09R2V6/oRtFGDZr2yuRldGjIMQqaYZjB9LBIEGKd0d44ABgxMAyihPr5eKjRDy3TXYpPGcclgkK+cES9ggzafjxFoXFqbxos+i05wQ==

**MA. YOLANDA RIOS GOMEZ | Fecha:2020-09-18 10:17:45 | Firmante**

vrk+unpxjbbpPX3SA2Eek8RSLewBmwzxd1KXl6FrsfllT7fcEEo8XO57pV14RTuCFy3xuq8P1s0eOXIGMkc0oD07e7/O82exroGjQP9jkbqaDsSA9fVojubR4dWc+hiJPFJ6ocqN xu7nratEZBJXJTN2PnBwppPRFDsy5wjHz61Yf6ayXkodC/DSKHkzkhCFTY2lSRAR1jJOLKuiZqte48EeybGQUlPdmLj33uZE9U9ITC+ZLX9zHRYSlv4vB3r4K/8bn6BfnQdZa6+B9sfhlyDnyOXq/TE1mNxxKWppqp5eL9SpeOxOKqBPdMnxpJ8ImEN9swqpUu1Ff3njgw==

**JORGE ANTONIO GUERRERO ALVAREZ | Fecha:2020-09-18 11:47:44 | Firmante**

Viklal3RX1Xn4C/WUNClOQXP0A074hZGfZGs//dH9CX7ELpw8QhW5WV5UKWJGvqWAWktZnUH88TgeSu1Rc9SZL5XnJwxSIBrzLqde1Pipowce/q/klXEIjv0TK/xlpBGueF1vWWS8 2KD8KyeVl.1o225lRlfxwyh6tWbV9F/hrcErvsetKyHzr1jN7PRUwgRcgsEn2l8VuTS8sWDwpPlwd21o9mqEswAh5cP/10X9FXBlveALum162ExUVZ83qV/unqWEXalMoUmm0Rr HqSjxAqp50GZJzJG8n9++ug3usO6zosLKheDI3XUWYF5L7i5t3KhYZfNoPcGpEAKQ==

**HUGO MORALES ROJAS | Fecha:2020-09-18 12:05:41 | Firmante**

IBV6aY6UZyRHt8vYC5OIZyvr9phszs/+w3gnGHGOnqZ5rQjvka5X6SaPn9cFFZACzaqwhF9Qf8QDIMN6vnrUyqkyGvclXBgIM7d5Niy6k3ewonelEpuwC6sOzCCk8Jdh4Ksi9m 48MhLxVKHNb9lVra6eliZ2eDKMfV1sOIKyvi3DANn7u/1oH7H6froGqQJ+EKR8v6e5ZebBy0dZg/RvNxxH85lv31rAbCKuBic6xj5yFUkCAZiY4Bo361FYfYkVxYYfthYWHX56lzwRU G/1bKhyllQaniP/KdyAxNCLlir/pVOX2LFT+dvCjJrcoRZWHGCweerQbmK4IE3qw==

**VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2020-09-18 14:40:10 | Firmante**

d98CqMGWpuluCF1zchC3tdhZkO2p2rT2JfLvdapw4C45RCTE6KGhyL8+bfqh/53/AHJzoA/rgzq8IXaRjFm5EqkVLGt947yXo83qyGX/CruoY1GZA099+utu4auF8G23YHRL0hR6c eJffwzUuSs9lcHnx6lamulAIR5SBA6piAzv4AlNqjOnb1ZA4ZO+2YMAQLkjdKSFJWg+ZIL6B6+mMQnVay8W5XtNHU9iu2AaeQDFI7Rv1wVsU1B6hsUALdrOCJZRS4N9xg09J DUn0yBac1xrhbudX5yxoG1wjlw17DRBIH/KUJz9TiyfwpKs70XfsXi8VeGDx6nll0noQ==

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



43zABw

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/qhn3lvym2nVE0TW0w9LwgGa1E46JBRmZ>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA  
2017-2023

## Agradecimientos

A mis padres Yasir y Yanina porque gracias a su amor, consejos, experiencia y apoyo, hoy puedo estar agradecida de lo que he logrado y de quién soy, porque sé que se sienten los padres más orgullosos del mundo al ver que su hija prematura a la que le daban pocas esperanzas de vida, concluye sus estudios universitarios. Tengan por seguro que esto solo es el comienzo de una vida llena de éxitos.

A mi hermano Eduardo, porque su vida universitaria fue mi mejor ejemplo de lo que no tenía que hacer cuando llegara mi turno, gracias por estar a mi lado dándome las mejores lecciones.

A Ian, porque estuviste en cada desvelo, en cada crisis existencial cuando creía que no terminaría una tarea o antes de cada examen, porque pacientemente me escuchaste practicar para cada exposición y por todas las veces que simplemente decidiste quedarte a mi lado apoyándome y dándome todo el amor posible.

A mis abuelos paternos Yolanda y Pedro y maternos Eva y Mario, porque me siento la más afortunada de tenerlos conmigo y de que puedan verme concluir esta etapa tan importante para mí.

Al Dr. Hugo Morales por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por brindarme las herramientas necesarias para mi formación académica y en ocasiones, la vida diaria. Gracias por cada una de las responsabilidades en el laboratorio, por cada revisión de este trabajo y finalmente, por depositar la confianza en mí para presentarlo fuera del país, siendo un logro no solo académico, sino personal.

Al Dr. Ángel por ser el pionero en la investigación de la que partió este trabajo, por toda la ayuda en cada experimento, cada sugerencia, por los consejos, pláticas y aprendizaje y, sobre todo, por ser mi mano derecha en este trabajo.

A los miembros de mi comité tutorial, a la Dra. Yolanda por todas las preguntas que me ayudaron con los aspectos fundamentales y al Dr. Víctor por cada sugerencia y comentario que me permitieron la mejora en este trabajo. A la Dra. Nina y al Dr. Guerrero por cada corrección y aportación.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 221 del CIQ y laboratorio 2 de Farmacia, por cada reunión, por las risas, las pláticas y cada ayuda que nos brindábamos entre todos cuando ya no sabíamos ni lo que estábamos haciendo. Alain, Brenda y Alejandro, gracias por su amistad.

A todos los técnicos y administrativos del CIQ por su apoyo en las diferentes etapas de mi formación académica.

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 221 de Química Supramolecular del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la asesoría del Dr. Hugo Morales Rojas. Durante su realización se contó con el apoyo del CONACyT a través del proyecto A1-S-21143 que lleva por nombre “Síntesis de Cocrisales Orgánicos Bajo un Enfoque Integral de Interacciones Intermoleculares” y la beca (noviembre 2019 - junio 2020, registro 29813).

## Presentaciones en congresos

El contenido de esta tesis se presentó en el siguiente congreso:

1. Mary Andrea Sandoval-Betancourt, Angel D. Herrera-España, Herbert Höpfl, Hugo Morales-Rojas. Fluorescence Modulation by Molecular Confinement into B←N Double-Tweezers Host. 1<sup>st</sup> USA-Mexico Symposium on Supramolecular Materials Design. Iowa City, Iowa (USA), 8 Noviembre 2019.

## Resumen

En los últimos años, las propiedades luminiscentes en el estado sólido han sido de interés debido a las potenciales aplicaciones en optoelectrónica y como sensores. En este trabajo se estudió la generación de cocristales orgánicos luminiscentes empleando dobles pinzas moleculares B←N como anfitriones para huéspedes aromáticos como bifenilo (**BF**), 2,6-dihidroxi-naftaleno (**2,6-DHN**) y 2,7-dihidroxi-naftaleno (**2,7-DHN**). Cuatro aductos B←N **A1**, **A2**, **A3** y **A4** fueron ensamblados a partir del éster borónico 2-fenilnaftol[2,3-d][1,3,2]dioxaborol con diaminas como 4,4'-Bipiridina (**BiPy**), 1,2-Bis(4-piridiletano) (**DPEt**), 1,2-Bis(4-piridiletileno) (**DPE**) y 4,4'-Azopiridina (**ABiPy**), respectivamente, en una relación molar 2:1. Específicamente, el aducto **A2** fue obtenido en su forma anhidra, el cual se había reportado anteriormente como solvato.

Nueve cocristales orgánicos fueron obtenidos a partir de combinaciones entre los huéspedes aromáticos **BF**, **2,6-DHN** y **2,7-DHN** con los aductos **A2**, **A3** y **A4**, respectivamente. El aducto **A1** no forma cocristales con estos huéspedes. El análisis de la organización supramolecular de los cocristales **A3**⊃**BF**, cuya estructura se elucidó mediante DRXM, y su comparación con **A3**⊃**ANTR**, ayudó a entender la estructura y las interacciones que rigen el empaquetamiento en los sólidos obtenidos, así como a comprender los fenómenos posteriormente observados en la absorción y emisión de los cocristales.

Se realizaron estudios de las propiedades de absorción y fotoluminiscencia de los nueve cocristales orgánicos obtenidos. En estos estudios también se incluyeron a los sólidos cocrystalinos que se forman a partir de los aductos **A2**, **A3** y **A4** con antraceno (**ANT**), fenantreno (**FENA**) y pireno (**PIRE**) obtenidos previamente en el grupo de investigación. El análisis de los espectros de absorción y fluorescencia en estado sólido de estos quince cocristales muestra que las propiedades de los huéspedes fotoluminiscentes fueron modificadas por medio de la cocrystalización con los aductos tipo doble pinza molecular.

Con base en la emisión intrínseca de los huéspedes, los cocristales mostraron las siguientes características: i) emisión apagada (**A2**⊃**BF**, **A2**⊃**2,6-DHN**, **A2**⊃**2,7-DHN**, **A3**⊃**2,7-DHN**, **A2**⊃**2,7-DHN**); ii) emisión mejorada manteniendo las características del huésped (**A2**⊃**ANTR**); y iii) emisión con un efecto batocrómico (**A3**⊃**ANTR**, **A3**⊃**PIRE**, **A3**⊃**2,6-DHN**, **A3**⊃**FENA**, **A3**⊃**BF**) o hipsocrómico (**A2**⊃**PIRE**).

# Índice

<i>Agradecimientos</i>	2
<i>Presentaciones en congresos</i>	6
<i>Resumen</i>	7
<i>Índice</i>	8
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>10</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE ESTRUCTURAS QUÍMICAS</b>	<b>15</b>
Ésteres	15
Diaminas	15
Aductos N-B	15
Huéspedes aromáticos	16
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>17</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>18</b>
2.1 Ingeniería de cristales	18
2.2 Cocristales	21
2.3 Interacciones no covalentes	22
2.3.1 Interacciones por enlace de hidrógeno	23
2.3.2 Interacciones $\pi$ - $\pi$	24
2.3.3 Interacciones por transferencia de carga	27
2.3.4 Interacciones por enlace de halógeno	29
2.4 Solvatos y cocristales con anfitriones tipo doble-pinza	31
2.5 Luminiscencia y fluorescencia	38
2.6 Fosforescencia intrínseca y la fosforescencia inducida por la cristalización (CIP)	39
2.7 Propiedades fotoluminiscentes de moléculas aromáticas	41
<b>3. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>44</b>
<b>4. OBJETIVOS</b>	<b>45</b>
General	45
Particulares	45
<b>5. METODOLOGÍA</b>	<b>46</b>
5.1 Reactivos e instrumentación	46

5.2 Síntesis de éster	46
5.3 Síntesis de aductos	46
5.4 Síntesis de cocristales entre los aductos y BF	47
5.5 Síntesis de cocristales entre los aductos y el derivado 2,6-DHN	48
5.5 Síntesis de cocristales entre los aductos y el derivado 2,7-DHN	50
5.7 Síntesis de cocristales entre los aductos y ANTR	51
5.8 Síntesis de cocristales entre los aductos y PIRE	51
5.9 Síntesis de cocristales entre los aductos y FENA	52
5.10 Obtención de monocristales	52
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>53</b>
6.1 Diseño de aductos B←N y sus cocristales en el estado sólido	53
6.2 Síntesis y caracterización de aductos B←N en el estado sólido.	57
6.3 Síntesis y caracterización de cocristales en el estado sólido.	64
6.4 Análisis estructural de aductos B←N y cocristales en estado sólido	72
6.5 Propiedades ópticas de aductos y cocristales en el estado sólido.	78
6.5.1 Propiedades de absorción en el estado sólido de los aductos y cocristales.	78
6.5.2 Propiedades de emisión en el estado sólido de los aductos y cocristales.	81
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>88</b>
<b>8. PERSPECTIVAS</b>	<b>90</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>91</b>
<b>10. APÉNDICES</b>	<b>96</b>
A. Síntesis y caracterización	96
A.1 Aductos B←N	96
A.2 Sólidos obtenidos de mezcla de A1⊃Huéspedes	98
A.3 Cocristales	98
A.4 Espectros de absorción de cocristales con A2	113
A.5 Espectros de absorción de cocristales con A3	116
A.6 Espectros de absorción de cocristales con A4	119
A.7 Espectros de emisión de fluorescencia de cocristales	120
A.8 Cálculos de la estructura electrónica	123

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representación de diferentes formas sólidas cristalinas. (a) y (b) Formas polimórficas. (c) Solvatos/hidratos. (d) Sales. (e) Cocrystal. (f) Cocrystal de una sal. <sup>14</sup>	18
<b>Figura 2.</b> Ejemplos de sintones supramoleculares comunes. <sup>19</sup>	20
<b>Figura 3.</b> Conjuntos supramoleculares discretos, infinitos unidimensionales y bidimensionales a partir de tectones (naranja) y sintones supramoleculares (verde) basados en grupos funcionales de benceno y ácido carboxílico. <sup>15</sup>	20
<b>Figura 4.</b> (Izquierda) Algunas moléculas donadoras yceptoras. (Derecha) Modos de apilamiento comunes en cocrisales orgánicos.	21
<b>Figura 5.</b> Representaciones esquemáticas de a) interacción $\pi$ - $\pi$ b) enlace de hidrógeno c) enlace de halógeno y d) interacciones por transferencia de carga. <sup>25</sup>	22
<b>Figura 6.</b> a) Red 2D generada a través de puentes de hidrógeno entre <b>BC</b> y <b>TCNB</b> ; b) Red 2D generada a través de puentes de hidrógeno entre <b>TC</b> y <b>TCNB</b> . <sup>27</sup>	24
<b>Figura 7.</b> Tipos de interacciones: (a) cara a cara; (b) cara a cara desfasada; c) borde a cara.	25
<b>Figura 8.</b> Izquierda: Autoensamble de <b>be-pf-sbz</b> con <b>ben</b> a partir de un ácido fenilborónico catecol éster y trans-pentafluoroestilbazol. Derecha: Huéspedes aromáticos empleados. Código de colores: C: negro, N: azul, F: verde, B: amarillo, H: blanco.	26
<b>Figura 9.</b> Estructura de rayos X de <b>be-pf-sbz</b> con <b>ben</b> : (A) apilamiento de <b>be-pf-sbz</b> con <b>ben</b> en forma de T y (B) interacciones presentes en el plano bc. Código de colores: C: negro, N: azul, F: verde, B: amarillo, H: blanco.	26
<b>Figura 10.</b> Izquierda: Estructura de rayos X de <b>be-pf-sbz</b> con <b>bsbn</b> . Derecha: vista de los canales de confinamiento a través del eje a. <sup>32</sup> Código de colores: C: negro, N: azul, F: verde, B: amarillo, H: blanco.	27
<b>Figura 11.</b> Izquierda: estructuras químicas empleadas para la formación de los cristales de dos componentes. Derecha: Espectros de UV-vis de difusión-reflectancia normalizados de <b>1</b> y <b>1-ácido</b> . <sup>42</sup>	28
<b>Figura 12.</b> Sólidos cristalinos de <b>1</b> y <b>1-ácido</b> observados bajo luz natural (primera fila), luz UV (365 nm, fila en medio) y bajo el microscopio de fluorescencia (330-380 nm, monitoreado a $> 420$ nm, última fila).	29
<b>Figura 13.</b> Clasificaciones de contactos cortos halógeno...halógeno tipo I (izquierda) y tipo II (derecha). X= átomo de halógeno y R= C, N, O, átomo de halógeno, etc. <sup>43</sup>	30
<b>Figura 14.</b> Estructura cristalina de <b>1,4-ditfb@1</b> . a) Unidad unidimensional y b) empaquetamiento a través del eje b. Código de colores: C: gris, N: azul, F: verde, I: morado, H: blanco.	30
<b>Figura 15.</b> Orientación de las entidades moleculares en la interacción del boro con un grupo piridilo.	31
<b>Figura 16.</b> Diaminas empleadas en el grupo de investigación para el diseño de aductos $B \leftarrow N$ .	34
<b>Figura 17.</b> (a) Estructura del solvato con benceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la bipyridina. (b) Estructura del cocrystal con antraceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la 1,2-di(4-piridil)etileno. <sup>10,11</sup>	35
<b>Figura 18.</b> Interacción $B \leftarrow N$ entre un éster fenilborónico y un ligante monopiridilo <b>4-sbz</b> .	35
<b>Figura 19.</b> Estructura de rayos X de <b>BEA</b> con <b>TTF</b> : a) apilamiento de <b>TTF</b> con <b>BEA</b> ; b) columna de apilamiento $\pi$ ; c) vista del empaquetamiento resaltando <b>TTF</b> adicional. <sup>57</sup>	37
<b>Figura 20.</b> Representación esquemática de los principales procesos de absorción y emisión de una molécula orgánica (Forni et al, 2018).	39
<b>Figura 21.</b> Izquierda: Movimiento rotacional en la benzofenona. Derecha: Fotografías de los cristales de benzofenona tomadas bajo a) luz del laboratorio y b) iluminación UV a temperatura ambiente.	40
<b>Figura 22.</b> Hidrocarburos aromáticos lineales.	41
<b>Figura 23.</b> Fotografías de DPNDI y los cocrisales obtenidos C1-C6 bajo luz de día (fila superior) y bajo lámpara de luz UV (365 nm, fila inferior).	43
<b>Figura 24.</b> a) Superficies del orbital molecular de frontera LUMO de <b>DPE</b> (arriba) y aducto <b>A3</b> (abajo). b) superficies de potencial electrostático de <b>DPE</b> (arriba) y aducto <b>A3</b> (abajo), calculadas a un nivel DFT/B3LYP/6-31G(d) con el programa Spartan 18 (Wavefunction). Escala: Min $-200$ kJ mol <sup>-1</sup> ; Max $200$ kJ mol <sup>-1</sup> .	55
<b>Figura 25.</b> Energías del orbital molecular LUMO de las diaminas y sus aductos, representadas en negro y gris, respectivamente. Calculos a un nivel DFT/B3LYP/6-31G(d) con el programa Spartan 18 (Wavefunction).	56
<b>Figura 26.</b> Huéspedes fotoluminiscentes para la formación de cocrisales orgánicos con los aductos $B \leftarrow N$ .	57

<b>Figura 27.</b> Patrones de DRXP de a) <b>E1</b> b) <b>DPE</b> y c) <b>A3</b> .	58
<b>Figura 28.</b> Análisis termogravimétrico de <b>A3</b> .	58
<b>Figura 29.</b> Espectros de infrarrojo de aducto <b>A3</b> y sus materias primas.	59
<b>Figura 30.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A3</b> y b) <b>A3</b> (simulado a partir del monocristal).	60
<b>Figura 31.</b> Patrones de DRXP de: a) <b>A1</b> y b) <b>A1</b> (simulado a partir del monocristal).	60
<b>Figura 32.</b> Patrones de DRXP de: a) <b>A4</b> y b) <b>A4</b> (simulado a partir del monocristal).	61
<b>Figura 33.</b> Comparación de <b>A2</b> anhidro y <b>A2</b> como solvato de <b>DCE</b> por análisis termogravimétrico.	62
<b>Figura 34.</b> Patrón de DRXP de <b>A2</b> anhidro.	62
<b>Figura 35.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A2</b> anhidro en DMSO-d6, 500 MHz.	62
<b>Figura 36.</b> Espectros de infrarrojo de aducto <b>A2</b> anhidro y sus materias primas.	64
<b>Figura 37.</b> Patrones de DRXP de: a) <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> ; b) <b>A3</b> ; c) <b>BF</b> .	66
<b>Figura 38.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A3</b> - <b>BF</b> en DMSO-d6, 500 MHz.	67
<b>Figura 39.</b> Espectros de infrarrojo de <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> y sus materias primas.	68
<b>Figura 40.</b> Análisis termogravimétrico del sólido <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> .	69
<b>Figura 41.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> calculado del monocristal y b) <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> experimental.	69
<b>Figura 42.</b> Huéspedes derivados de la molécula de bifenilo.	70
<b>Figura 43.</b> Patrones de DRXP de: a) <b>A3</b> ⊃ <b>DIBF</b> (b) <b>A3</b> ⊃ <b>DBBF</b> c) <b>A3</b> ⊃ <b>BBF</b> d) <b>A3</b> ⊃ <b>TMB</b> e) <b>A3</b> .	70
<b>Figura 44.</b> Estructura de <b>A3</b> obtenida por DRXM, longitudes de enlace y ángulos entorno al átomo de boro.	73
<b>Figura 45.</b> Estructura de <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> obtenida por DRXM, longitudes de enlace y ángulos entorno al átomo de boro.	74
<b>Figura 46.</b> Pilares de apilamiento DADA infinito en <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> a través del eje c y <b>A3</b> ⊃ <b>ANTR</b> a través del eje a (izquierda).	75
<b>Figura 47.</b> Interacciones π-π presentes en la red cristalina de <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> .	75
<b>Figura 48.</b> Cavity formada por cuatro unidades de <b>A3</b> en el cristal de <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> (derecha) y <b>A3</b> ⊃ <b>ANTR</b> (izquierda).	75
<b>Figura 49.</b> Interacciones CH-π presentes en la estructura cristalina de <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> .	76
<b>Figura 50.</b> Perspectiva 2D de las capas presentes en el cristal de la estructura <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> (en verde se presentan las moléculas del aducto <b>A3</b> y en morado las moléculas de <b>BF</b> ).	76
<b>Figura 51.</b> Centroides presentes en la estructura cristalina de <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> . Se omite parte de la molécula para mayor claridad.	77
<b>Figura 52.</b> Fotografías de los cocrisales con <b>A2</b> (fila superior), <b>A3</b> (fila en medio) y <b>A4</b> (fila inferior).	79
<b>Figura 53.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A3</b> ⊃ <b>ANTR</b> y las materias primas.	80
<b>Figura 54.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A2</b> ⊃ <b>ANTR</b> y las materias primas.	80
<b>Figura 55.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A4</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> y las materias primas.	81
<b>Figura 56.</b> Espectro de emisión de <b>A3</b> ⊃ <b>ANTR</b> ( $\lambda_{ex}=527$ nm), <b>ANTR</b> ( $\lambda_{ex}=365$ nm), <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> ( $\lambda_{ex}=355$ nm) y <b>BF</b> ( $\lambda_{ex}=268$ nm).	82
<b>Figura 57.</b> Espectro de emisión de <b>A3</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> ( $\lambda_{ex}=355$ nm), <b>A3</b> ⊃ <b>PIRE</b> ( $\lambda_{ex}=450$ nm), <b>A3</b> ⊃ <b>FENA</b> ( $\lambda_{ex}=365$ nm), <b>2,6-DHN</b> ( $\lambda_{ex}=355$ nm), <b>PIRE</b> ( $\lambda_{ex}=355$ nm) y <b>FENA</b> ( $\lambda_{ex}=345$ nm).	83
<b>Figura 58.</b> Espectro de emisión de <b>A2</b> ⊃ <b>PIRE</b> ( $\lambda_{ex}=350$ nm) y <b>PIRE</b> ( $\lambda_{ex}=335$ nm).	84
<b>Figura 59.</b> Espectro de emisión de <b>A2</b> ⊃ <b>ANTR</b> ( $\lambda_{ex}=365$ nm) y <b>ANTR</b> ( $\lambda_{ex}=365$ nm).	85
<b>Figura 60.</b> Espectro de emisión de <b>A2</b> ⊃ <b>FENA</b> ( $\lambda_{ex}=300$ nm) y <b>FENA</b> ( $\lambda_{ex}=3450$ nm).	85
<b>Figura 61.</b> Espectro de emisión de <b>A2</b> ⊃ <b>BF</b> ( $\lambda_{ex}=268$ nm) y <b>BF</b> ( $\lambda_{ex}=268$ nm).	86
<b>Figura 62.</b> Espectro de emisión de <b>A4</b> ⊃ <b>BF</b> ( $\lambda_{ex}=268$ nm) y <b>BF</b> ( $\lambda_{ex}=268$ nm).	86
<b>Figura 63.</b> Patrones de DRXP de a) <b>E1</b> b) <b>BiPy</b> y c) <b>A1</b> .	96
<b>Figura 64.</b> Patrones de DRXP de a) Solvato de <b>A2</b> con 2 moléculas de <b>DCE</b> b) Solvato de <b>A2</b> con 4 moléculas de <b>DCE</b> (calculado del monocristal).	96
<b>Figura 65.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A4</b> b) <b>ABiPy</b> y c) <b>E1</b> .	97
<b>Figura 66.</b> Espectro de infrarrojo de aducto <b>A4</b> .	97
<b>Figura 67.</b> Patrones de DRXP de los sólidos recuperados de los experimentos realizados con a) <b>2,7DHN</b> b) <b>2,6DHN</b> , c) d) <b>TMB</b> , e) <b>BF</b> y f) patrón de DRXP de <b>A1</b> .	98
<b>Figura 68.</b> Patrones de DRXP a) <b>A2</b> ⊃ <b>BF</b> b) <b>A2</b> y c) <b>BF</b> .	98

<b>Figura 69.</b> Análisis termogravimétrico del sólido <b>A2</b> ⊃ <b>BF</b> .	98
<b>Figura 70.</b> Espectro de infrarrojo de <b>A2</b> ⊃ <b>BF</b> .	99
<b>Figura 71.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A2</b> ⊃ <b>BF</b> en DMSO-d6, 500 MHz.	99
<b>Figura 72.</b> Patrones de DRXP a) <b>A4</b> ⊃ <b>BF</b> b) <b>A4</b> y c) <b>BF</b> .	100
<b>Figura 73.</b> Análisis termogravimétrico del sólido <b>A4</b> ⊃ <b>BF</b> .	100
<b>Figura 74.</b> Espectro de infrarrojo de <b>A4</b> ⊃ <b>BF</b> y sus materias primas.	100
<b>Figura 75.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A4</b> ⊃ <b>BF</b> en DMSO-d6, 500 MHz.	101
<b>Figura 76.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A2</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> b) <b>A2</b> y c) <b>2,6-DHN</b> .	101
<b>Figura 77.</b> Análisis termogravimétrico del sólido <b>A2</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> .	101
<b>Figura 78.</b> Espectro de infrarrojo de <b>A2</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> y sus materias primas.	102
<b>Figura 79.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A2</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> en DMSO-d6, 500 MHz.	102
<b>Figura 80.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A3</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> b) <b>A2</b> y c) <b>2,6-DHN</b> .	103
<b>Figura 81.</b> Análisis termogravimétrico del sólido <b>A3</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> .	103
<b>Figura 82.</b> Espectro de infrarrojo de <b>A3</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> y sus materias primas.	103
<b>Figura 83.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A3</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> en DMSO-d6, 500 MHz.	104
<b>Figura 84.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A4</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> b) <b>A4</b> y c) <b>2,6-DHN</b> .	104
<b>Figura 85.</b> Análisis termogravimétrico del sólido <b>A4</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> .	104
<b>Figura 86.</b> Espectro de infrarrojo de <b>A4</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> y sus materias primas.	105
<b>Figura 87.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A4</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> en DMSO-d6, 500 MHz.	105
<b>Figura 88.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A2</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> b) <b>A2</b> y c) <b>2,7-DHN</b> .	106
<b>Figura 89.</b> Análisis termogravimétrico del sólido <b>A2</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> .	106
<b>Figura 90.</b> Espectro de infrarrojo de <b>A2</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> y sus materias primas.	106
<b>Figura 91.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A2</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> en DMSO-d6, 500 MHz.	107
<b>Figura 92.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A3</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> b) <b>A3</b> y c) <b>2,7-DHN</b> .	107
<b>Figura 93.</b> Análisis termogravimétrico del sólido <b>A3</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> .	107
<b>Figura 94.</b> Espectro de infrarrojo de <b>A3</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> y sus materias primas.	108
<b>Figura 95.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A3</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> en DMSO-d6, 500 MHz.	108
<b>Figura 96.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A4</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> b) <b>A4</b> y c) <b>2,7-DHN</b> .	109
<b>Figura 97.</b> Análisis termogravimétrico del sólido <b>A4</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> .	109
<b>Figura 98.</b> Espectro parcial de RMN-1H de <b>A4</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> en DMSO-d6, 500 MHz.	109
<b>Figura 99.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A2</b> ⊃ <b>ANTR</b> , b) <b>A2 anhidro</b> y c) <b>ANTR</b> .	110
<b>Figura 100.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A3</b> ⊃ <b>ANTR</b> y b) <b>A3</b> ⊃ <b>ANTR</b> calculado a partir del monocristal.	110
<b>Figura 101.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A2</b> ⊃ <b>FENA</b> , b) <b>A2 anhidro</b> y c) <b>FENA</b> .	111
<b>Figura 102.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A3</b> ⊃ <b>FENA</b> , b) <b>A3</b> y c) <b>FENA</b> .	111
<b>Figura 103.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A2</b> ⊃ <b>PIRE</b> , b) <b>A2 anhidro</b> y c) <b>PIRE</b> .	112
<b>Figura 104.</b> Patrones de DRXP de a) <b>A3</b> ⊃ <b>PIRE</b> , b) <b>A3</b> y c) <b>PIRE</b> .	112
<b>Figura 105.</b> Espectros de absorción UV-Vis de los cocristales obtenidos con <b>A2</b> .	113
<b>Figura 106.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A2</b> ⊃ <b>BF</b> , <b>A2</b> y <b>BF</b> .	113
<b>Figura 107.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A2</b> ⊃ <b>2,6DHN</b> , <b>A2</b> y <b>2,6DHN</b> .	114
<b>Figura 108.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A2</b> ⊃ <b>2,7DHN</b> , <b>A2</b> y <b>2,7DHN</b> .	114
<b>Figura 109.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A2</b> ⊃ <b>FENA</b> , <b>A2</b> y <b>FENA</b> .	115
<b>Figura 110.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A2</b> ⊃ <b>PIRE</b> , <b>A2</b> y <b>PIRE</b> .	115
<b>Figura 111.</b> Espectros de absorción UV-Vis de los cocristales obtenidos con <b>A3</b> .	116
<b>Figura 112.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A3</b> ⊃ <b>BF</b> , <b>A3</b> y <b>BF</b> .	116
<b>Figura 113.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A3</b> ⊃ <b>2,6DHN</b> , <b>A3</b> y <b>2,6DHN</b> .	117
<b>Figura 114.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A3</b> ⊃ <b>2,7DHN</b> , <b>A3</b> y <b>2,7DHN</b> .	117
<b>Figura 115.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A3</b> ⊃ <b>FENA</b> , <b>A3</b> y <b>FENA</b> .	118
<b>Figura 116.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A3</b> ⊃ <b>PIRE</b> , <b>A3</b> y <b>PIRE</b> .	118

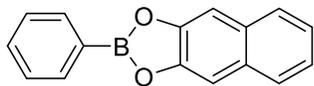
<b>Figura 117.</b> Espectros de absorción UV-Vis de los cocristales obtenidos con <b>A4</b> .	119
<b>Figura 118.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A4</b> ⊃ <b>BF</b> , <b>A4</b> y <b>BF</b> .	119
<b>Figura 119.</b> Espectros de absorción UV-Vis de <b>A4</b> ⊃ <b>2,7DHN</b> , <b>A4</b> y <b>2,7DHN</b> .	120
<b>Figura 120.</b> Espectro de emisión de <b>A2</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> y <b>2,6-DHN</b> ( $\lambda_{ex}=355$ nm).	120
<b>Figura 121.</b> Espectro de emisión de <b>A2</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> y <b>2,7-DHN</b> ( $\lambda_{ex}=355$ nm).	121
<b>Figura 122.</b> Espectro de emisión de <b>A3</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> y <b>2,7-DHN</b> ( $\lambda_{ex}=355$ nm).	121
<b>Figura 123.</b> Espectro de emisión de <b>A4</b> ⊃ <b>2,6-DHN</b> y <b>2,6-DHN</b> ( $\lambda_{ex}=355$ nm).	122
<b>Figura 124.</b> Espectro de emisión de <b>A4</b> ⊃ <b>2,7-DHN</b> y <b>2,7-DHN</b> ( $\lambda_{ex}=355$ nm).	122
<b>Figura 125.</b> a) Superficies del orbital molecular de frontera LUMO de <b>BiPy</b> (arriba) y aducto <b>A1</b> (abajo) b) superficies de potencial electrostático de <b>BiPy</b> (arriba) y aducto <b>A1</b> (abajo), calculadas a un nivel DFT/B3LYP/6-31G con el programa Wavefunction Spartan. Escala: Min -200; Max 200 kJ mol <sup>-1</sup> .	123
<b>Figura 126.</b> a) Superficies del orbital molecular de frontera LUMO de <b>DPEt</b> (arriba) y aducto <b>A2</b> (abajo) b) superficies de potencial electrostático de <b>DPEt</b> (arriba) y aducto <b>A2</b> (abajo), calculadas a un nivel DFT/B3LYP/6-31G con el programa Wavefunction Spartan. Escala: Min -200; Max 200 kJ mol <sup>-1</sup> .	123

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Fuerza de interacciones moleculares. <sup>24</sup> .....	23
<b>Tabla 2.</b> Interacciones y propiedades del enlace de hidrógeno. <sup>26</sup> .....	23
<b>Tabla 3.</b> Distancias N ···N (Å) de las diaminas empleadas. ....	53
<b>Tabla 4.</b> Bandas de IR representativas de las materias primas <b>DPE, E1 y A3</b> . ....	59
<b>Tabla 5.</b> Análisis elemental experimental y calculado. ....	63
<b>Tabla 6.</b> Bandas de IR representativas de <b>A2, E1 y DPET</b> . ....	63
<b>Tabla 7.</b> Bandas de IR representativas de <b>BF, A3 y A3⊃BF</b> . ....	68
<b>Tabla 8.</b> Análisis elemental experimental y calculado. ....	69
<b>Tabla 9.</b> Cocristales obtenidos a partir de la combinación de los aductos <b>A1-A4</b> con los huéspedes aromáticos. ....	71
<b>Tabla 10.</b> Datos cristalográficos de <b>A3 y A3⊃BF</b> . ....	72
<b>Tabla 11.</b> Parámetros geométricos de interacciones supramoleculares en la red cristalina de <b>A3⊃BF</b> . ....	77
<b>Tabla 12.</b> Parámetros geométricos de <b>A3 y A3⊃BF</b> . ....	78
<b>Tabla 13.</b> Fluorescencia presentada en los cocristales de <b>A2, A3 y A4</b> con los huéspedes aromáticos. ....	87

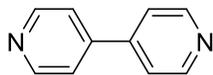
# LISTA DE ESTRUCTURAS QUÍMICAS

## Ésteres

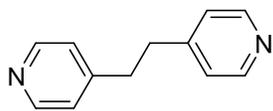


**E1**

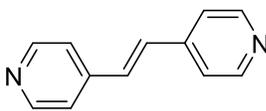
## Diaminas



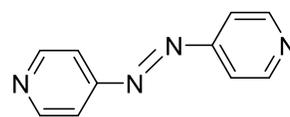
**BiPy**



**DPET**

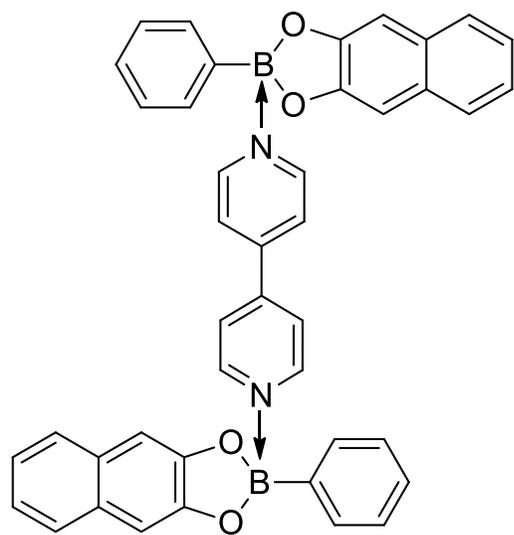


**DPE**

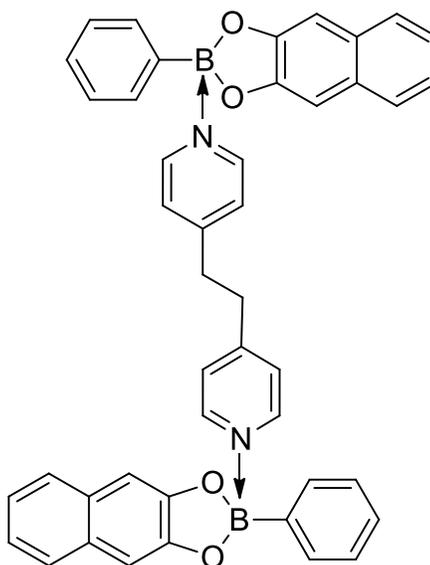


**ABiPy**

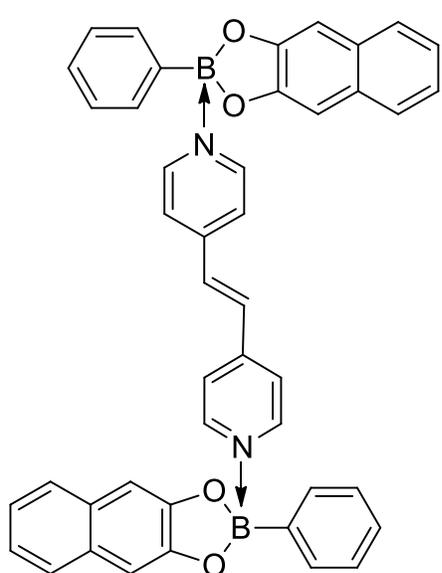
## Aductos N-B



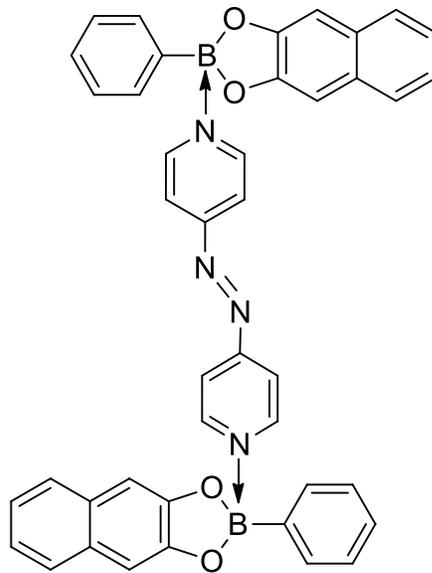
**A1**



**A2**

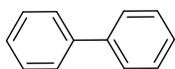


**A3**

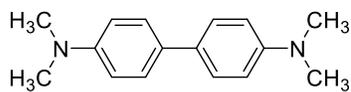


**A4**

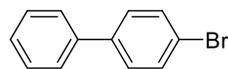
### Huéspedes aromáticos



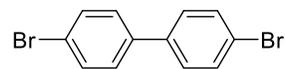
**BF**



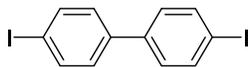
**TMB**



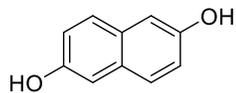
**BBF**



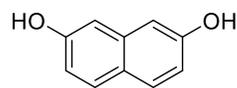
**DBBF**



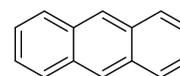
**DIBF**



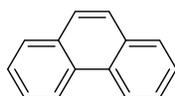
**2,6-DHN**



**2,7-DHN**



**ANTR**



**PIRE**



**FENA**

## 1. INTRODUCCIÓN

La química supramolecular, ha sido hasta ahora una plataforma en común que permite a los profesionistas de diferentes áreas y disciplinas de la química explorar la diversidad que existe en la organización de las moléculas a través de las interacciones no covalentes.<sup>1</sup> Una categoría ampliamente estudiada es la química huésped-anfitrión, donde el componente huésped se define como “una molécula orgánica o un ion cuyos sitios de unión convergen en el complejo... y, el componente anfitrión es cualquier molécula o ion cuyos sitios de unión divergen en el complejo”.<sup>2</sup>

En los últimos años, varios reportes describen las cualidades de cocristales orgánicos, los cuales son definidos como “materiales cristalinos monofásicos neutros compuestos por dos o más compuestos moleculares y/o iónicos diferentes, generalmente en una relación estequiométrica donde no son solvatos ni sales simples”<sup>3</sup> donde se emplea la combinación de las interacciones no covalentes entre moléculas tales como puente de hidrógeno, puente de halógeno, aromáticas de tipo  $\pi$ - $\pi$ , así como de transferencia de carga entre fragmentos donador-aceptor (CT, Charge Transfer por sus siglas en inglés).<sup>4-8</sup>

A un nivel macroscópico, las propiedades físicas, termodinámicas, espectroscópicas y ópticas en los cocristales presentan modificaciones con relación a los componentes sólidos de partida, debido a la presencia de nuevos arreglos e interacciones en la red cristalina y a partir de esto, es posible el desarrollo de diversos sistemas de cromóforos orgánicos puros en estado sólido con propiedades moduladas por el empaquetamiento molecular dentro de la estructura cristalina.<sup>9</sup>

En nuestro grupo de investigación se han estudiado recientemente cocristales orgánicos formados por la combinación de aductos tipo doble-pinza con huéspedes aromáticos.<sup>10,11</sup> El propósito de este trabajo es emplear la interacción complementaria entre la diamina electrodeficiente del aducto tipo doble-pinza y los huéspedes fotoluminiscentes como bifenilo, isómeros de dihidroxi-naftaleno e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Se espera que el confinamiento de estas moléculas como materiales cocrystalinos permita la modulación de sus propiedades físicas, espectroscópicas y ópticas.

## 2. ANTECEDENTES

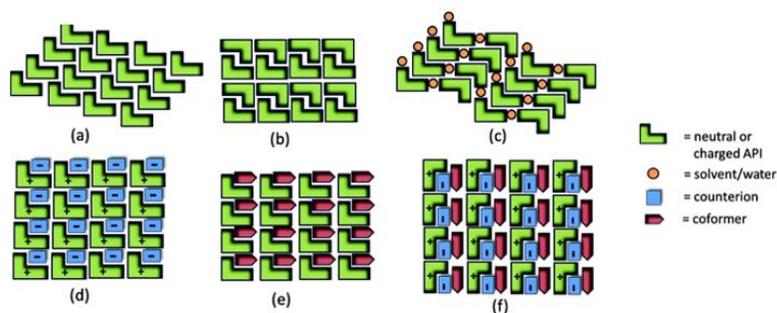
### 2.1 Ingeniería de cristales

La ingeniería de cristales es aplicable al interés fundamental y práctico de la química del estado sólido en el diseño racional de entidades con fases organizadas o por medio de ensamblajes moleculares. Por lo tanto, se puede definir como el diseño racional de sólidos moleculares funcionales y tiene como objetivo “la comprensión de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y la utilización de dicha comprensión en el diseño de nuevos sólidos con las propiedades físicas y químicas deseadas”. Hoy en día comprende tres ramas importantes:

- 1) El estudio de interacciones intermoleculares.
- 2) El estudio de los modos de empaquetamiento con la finalidad de obtener una estrategia de diseño.
- 3) El estudio de las propiedades del cristal con base en su empaquetamiento.

Lo anterior, responde a diversas preguntas que surgen a partir del alcance de la ingeniería de cristales.<sup>12,13</sup>

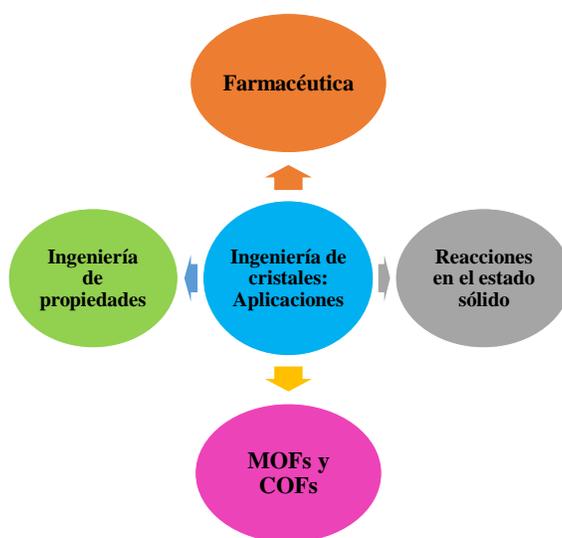
Es por esto, que los cristales pueden ser visualizados como una entidad supramolecular debido a la química y a la geometría de sus interacciones intermoleculares. Un cristal es un objeto macroscópico que exhibe orden de largo alcance y propiedades específicas relacionadas con el arreglo de los componentes en la red. De acuerdo con la naturaleza de sus componentes, los cristales pueden ser estequiométricos o no y clasificarse como iónicos y moleculares, los cuales pueden existir como sistemas monocomponentes (sales y polimorfos) o multicomponentes (hidratos, solvatos y cocristales) como se ilustra en la Figura 1.<sup>14</sup>



**Figura 1.** Representación de diferentes formas sólidas cristalinas. (a) y (b) Formas polimórficas. (c) Solvatos/hidratos. (d) Sales. (e) Cocrystal. (f) Cocrystal de una sal.<sup>14</sup>

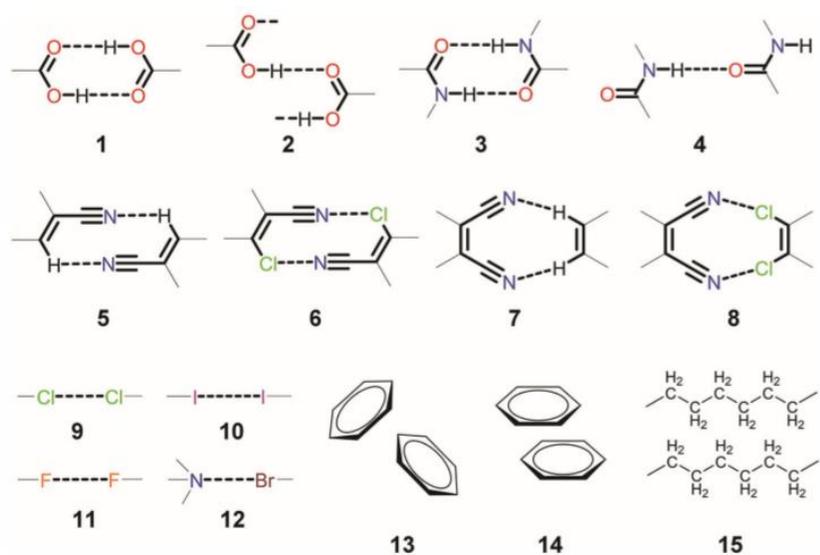
El orden de largo alcance en los cristales moleculares está determinado por la forma en la que se ensamblan las moléculas, así como por diversas interacciones débiles, de corto alcance (repulsión y transferencia de carga) y largo alcance (electrostáticas y dispersión) que las mantienen unidas. Un mismo compuesto es capaz de tener diversos arreglos cristalinos con energías similares para evitar la generación de espacios vacíos, dando lugar al polimorfismo.<sup>15</sup>

Las interacciones intermoleculares que han dominado la ingeniería de cristales son los puentes de hidrógeno y las interacciones de van der Waals, sin embargo, numerosos estudios han determinado que el empleo de puentes de halógeno e interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  es fundamental<sup>15,16</sup> para diversas aplicaciones como estructuras metal-orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés)<sup>17</sup>, polimorfos farmacéuticos y cocrisales orgánicos, entre otras que se describen en el Esquema 1.<sup>16</sup>



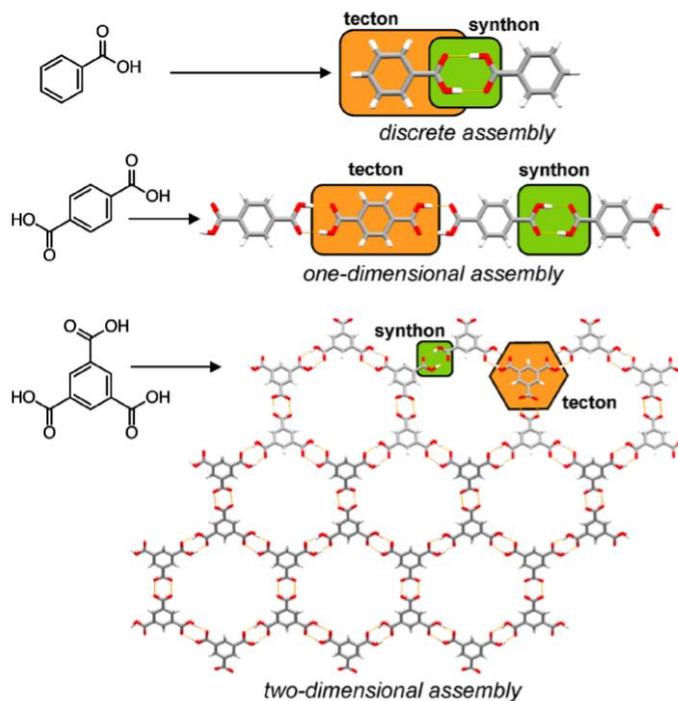
**Esquema 1.** Aplicaciones en el campo de la ingeniería de cristales.<sup>16</sup>

Con base en esto, la ingeniería de cristales consiste en la determinación de las estructuras cristalinas, el análisis y la comprensión de estas para tratar de diseñar una estructura cristalina en particular a partir de bloques de construcción o fragmentos estructurales mejor conocidos como tectones, los cuales son moléculas que tienen grupos funcionales en la periferia capaces de interactuar con otras moléculas a través de enlaces no covalentes.<sup>15</sup> En los años de 1980 a 1990, Desiraju, Etter *et al.*, describieron diversas unidades estructurales capaces de conectar moléculas en una estructura cristalina, las cuales posteriormente nombraron sintones supramoleculares<sup>15</sup>, describiendo así a la unión que se genera por medio de un enlace no covalente entre moléculas.<sup>18</sup> Estos se componen por dos grupos funcionales que pertenecen a dos moléculas distintas que interactúan entre sí. Algunos ejemplos comunes se muestran en la Figura 2.



**Figura 2.** Ejemplos de sintones supramoleculares comunes.<sup>19</sup>

En la Figura 3, se muestra un ejemplo de un ensamble supramolecular discreto y ensambles de una y dos dimensiones dependiendo del número y el arreglo de los fragmentos que los conforman en donde se utilizan ácidos carboxílicos y bencenos. Se hace notar la diferencia entre un tectón (rectángulo naranja) y un sintón supramolecular (rectángulo verde).<sup>15</sup>



**Figura 3.** Conjuntos supramoleculares discretos, infinitos unidimensionales y bidimensionales a partir de tectones (naranja) y sintones supramoleculares (verde) basados en grupos funcionales de benceno y ácido carboxílico.<sup>15</sup>

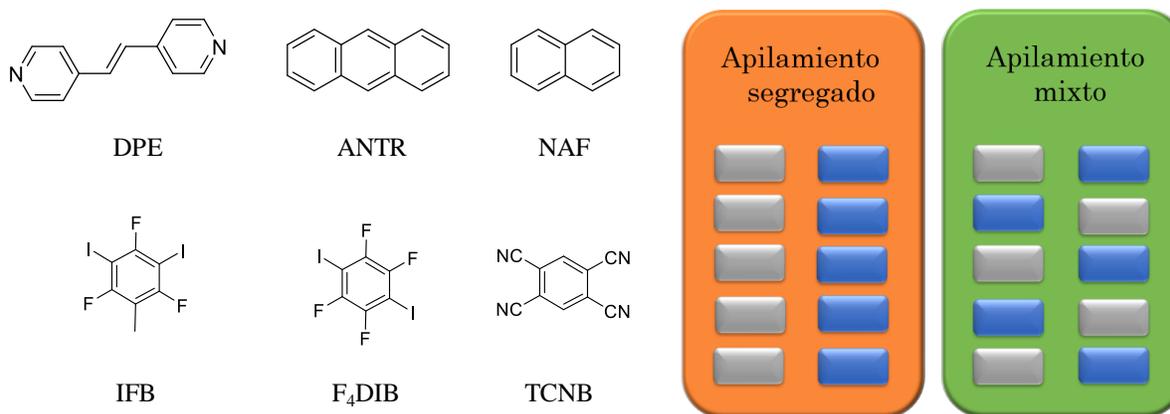
Hasta ahora, el diseño de estructuras supramoleculares en el estado sólido por medio de sintones ha sido exitoso cuando se tienen tectones con un solo tipo de grupo funcional, sin embargo, cuando se involucran diversos grupos funcionales la predicción de las estructuras se vuelve compleja debido a la competitividad entre los donadores y aceptores de enlace de hidrógeno y halógeno.<sup>20,21</sup>

## 2.2 Cocristales

Los cocristales han sido de amplio interés debido a que tienen una estructura cristalina diferente a los materiales de partida utilizados para su síntesis (*v.gr.*, bloques de construcción), dando como resultado propiedades fisicoquímicas diferentes y en ocasiones, pueden diseñarse de tal forma que estas sean superiores a cualquier molécula de partida pura utilizada.<sup>3</sup>

En el diseño de cocristales se emplean diversas combinaciones de moléculas que actúan como donadores y aceptores (Figura 4, izquierda) capaces de formar cocristales a través de interacciones no covalentes como interacciones  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno y enlaces de halógeno, así como de transferencia de carga, las cuales no solo dominan el proceso de autoensamble y los procesos dinámicos involucrados, sino que también la estructura y estabilidad del cocrystal.<sup>4,6</sup>

Comúnmente existen dos modos de empaquetamiento donador-aceptor (D-A) los cuales se muestran en la Figura 4 (derecha) uno es el apilamiento segregado (DDDD...AAAA) en el que las moléculas donadoras oceptoras se empaquetan en columnas separadas. Otro es el apilamiento mixto (...DADA...), en donde las moléculas se empaquetan de manera alternada.



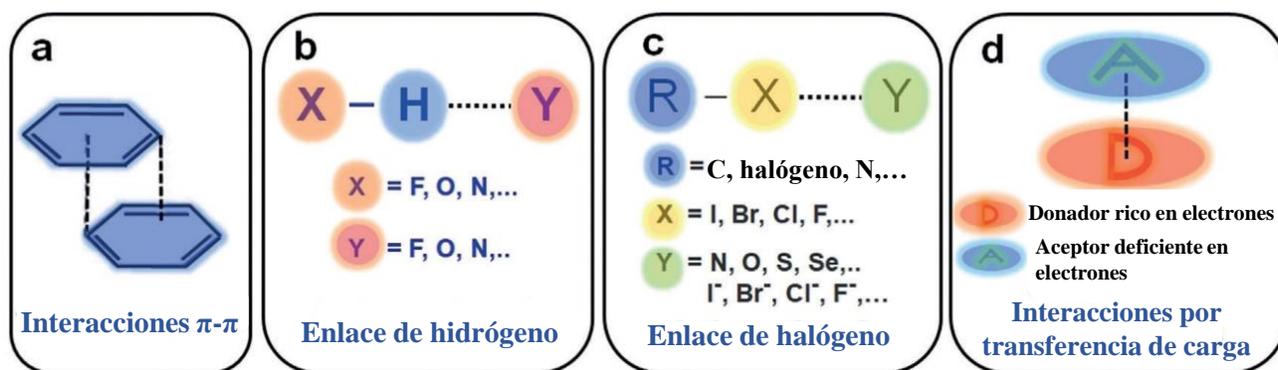
**Figura 4.** (Izquierda) Algunas moléculas donadoras yceptoras. (Derecha) Modos de apilamiento comunes en cocristales orgánicos.

Ambos métodos generalmente están acoplados con características de transferencia de carga,<sup>1</sup> que pueden atribuirse a las interacciones intermoleculares mencionadas anteriormente.<sup>6</sup> Los cocristales con apilamiento segregado suelen presentar alta conductividad eléctrica, mientras que los que se empaquetan de forma mixta suelen ser semiconductores orgánicos y en algunos casos aislantes.<sup>22</sup>

La elección de los donadores y aceptores es fundamental para el diseño de cocristales debido a que cada componente puede introducir sus características intrínsecas y promover un empaquetamiento o un grado de transferencia de carga distinto.<sup>6</sup> Comúnmente, los cocristales exhiben propiedades diferentes a las que se observan en los materiales de partida, sin embargo, existen ejemplos con tetracianobenceno (TCNB) en donde la fluorescencia azul intrínseca del material puro se mantiene muy similar aún en la formación de cocristales.<sup>23</sup>

### 2.3 Interacciones no covalentes

Las interacciones no covalentes más comunes, descritas acorde a los átomos y grupos funcionales involucrados, se ilustran la Figura 5. Estas interacciones son las que mantienen unidas a las especies supramoleculares siendo considerablemente más débiles que los enlaces covalentes, sin embargo, cuando estas interacciones se utilizan de manera cooperativa pueden dar lugar a un complejo supramolecular estable. En las siguientes secciones cada una de las interacciones no covalentes serán descritas con más detalle. En la Tabla 1 se resumen las energías de interacción típicas de las interacciones no covalentes descritas en función de su naturaleza electrostática.<sup>24</sup>



**Figura 5.** Representaciones esquemáticas de a) interacción  $\pi$ - $\pi$  b) enlace de hidrógeno c) enlace de halógeno y d) interacciones por transferencia de carga.<sup>25</sup>

**Tabla 1.** Fuerza de interacciones moleculares.<sup>24</sup>

Interacción	Fuerza (kJ mol <sup>-1</sup> )
Ion-Ion	200-300
Ion-dipolo	50-200
Dipolo-dipolo	5-50
Enlace de hidrógeno	4-120
Catión- $\pi$	5-80
$\pi$ - $\pi$	0-50
Van der Waals	< 5 kJ mol <sup>-1</sup> (variable según el área de superficie)
Hidrofóbica	En relación con la energía de interacción disolvente-disolvente

### 2.3.1 Interacciones por enlace de hidrógeno

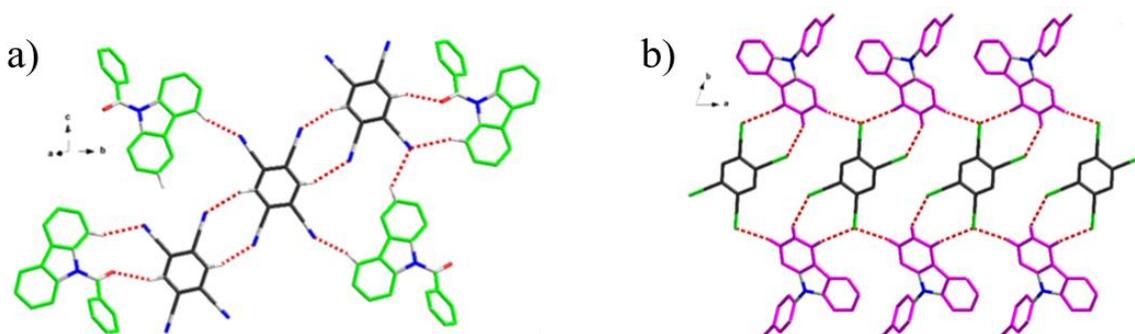
En un enlace de hidrógeno X-H...A el grupo X-H llamado donador interactúa con A, el aceptor. Los donadores de puente hidrógeno son grupos con un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo (como nitrógeno, oxígeno o flúor) formando un dipolo en donde el átomo de hidrógeno tiene una polarización positiva mientras que los aceptores son dipolos con átomos electroattractores capaces de interactuar con el átomo de hidrógeno deficiente en densidad electrónica.<sup>24</sup> La geometría del enlace y el tipo de donadores y aceptores determinan la fuerza, distancia y naturaleza de la interacción, cuyas propiedades se describen en la Tabla 2 permitiendo obtener una medida cuantitativa del enlace.

**Tabla 2.** Interacciones y propiedades del enlace de hidrógeno.<sup>26</sup>

Interacción/propiedad	Fuerte	Moderado	Débil
D-H...A	Principalmente covalente	Principalmente electrostático	Electrostático
Energía de enlace (kJ mol <sup>-1</sup> )	60-120	16-60	< 12
Distancia de enlace (Å)			

H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulo de enlace (°)	175-180	130-180	90-150

Diversos ejemplos en la literatura utilizan la formación de puentes de hidrógeno como una herramienta para modular las propiedades ópticas y electrónicas y, por lo tanto, modular la emisión de diversos sistemas cristalinos. Khan *et al.*, emplean derivados de carbazol como el 9-benzoil carbazol (BC) y 9-para-tolil-carbazol (TC) como donadores y 1,2,4,5-tetracianobenceno (TCNB) como aceptor para la formación de cocrystalos luminiscentes. Es importante destacar que la introducción del espaciador de carbonilo en BC mejora la interacción entre las moléculas y genera un mayor número de puentes de hidrógeno (Figura 6a) en comparación con TC (Figura 6b) generando un cambio en el color del cristal de verde a rojo, una estequiometría 3:2 y un empaquetamiento molecular DADA.



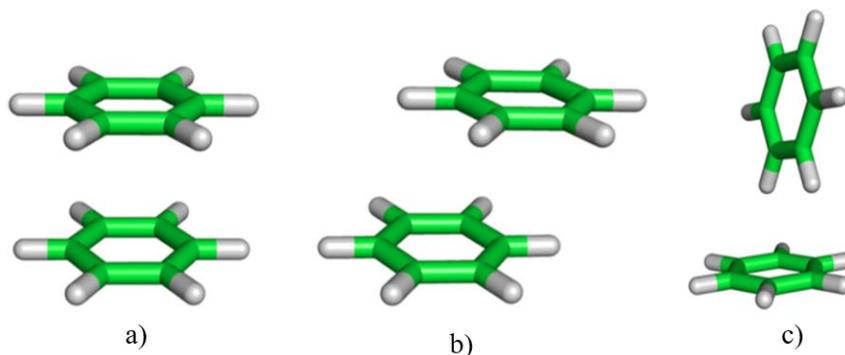
**Figura 6.** a) Red 2D generada a través de puentes de hidrógeno entre **BC** y **TCNB**; b) Red 2D generada a través de puentes de hidrógeno entre **TC** y **TCNB**.<sup>27</sup>

### 2.3.2 Interacciones $\pi$ - $\pi$

Los sistemas aromáticos están compuestos principalmente por átomos de carbono con una hibridación  $sp^2$  y electrones de valencia con carácter  $s$  y  $p$  que forman orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\pi$ <sup>28</sup>, siendo estabilizados principalmente por fuerzas de dispersión. Las interacciones aromáticas  $\pi$ - $\pi$  ocurren generalmente cuando se tiene una especie rica en electrones (o donador  $\pi$ ), *v.gr.*, derivados de aceno y porfirinas, y otra deficiente (aceptores  $\pi$ ) *v.gr.*, fulerenos.<sup>29-31</sup>

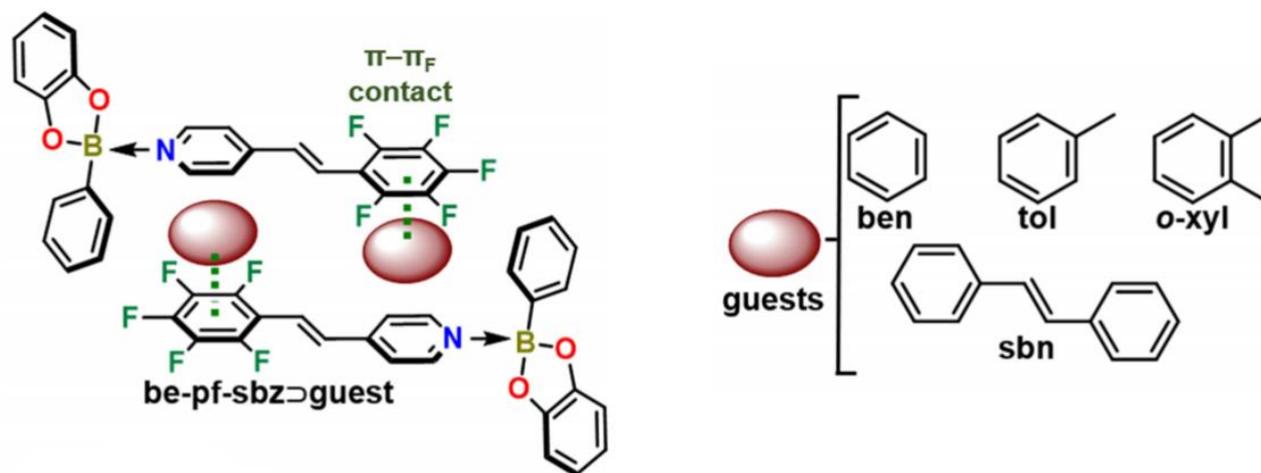
Los dímeros de benceno han sido ampliamente estudiados y se han consolidado como un ejemplo representativo para las interacciones aromáticas. A finales de 1980 se realizó un estudio que excluyó

la existencia de un apilamiento cara a cara paralelo (Figura 7a) debido a que corresponde a la mayor contribución de la energía de dispersión. Posteriormente, a partir de diversos estudios teóricos se ha demostrado que existen dos tipos de interacciones  $\pi$ - $\pi$ : *cara a cara* (Figura 7b) donde los sistemas de anillos se encuentran paralelos y desplazados, y la interacción que se propicia entre el centro de un anillo y la esquina de otro, y *borde a cara* (forma T) donde un átomo de hidrógeno de un anillo interactúa en una orientación perpendicular con respecto al centro de otro anillo (Figura 7c) presentando una menor estabilidad que *cara a cara*.<sup>24,28</sup>



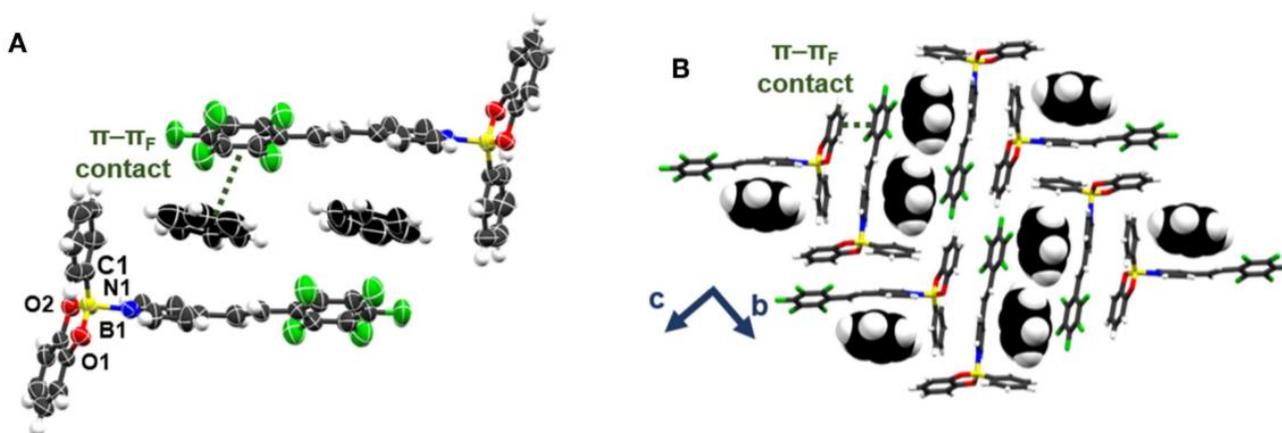
**Figura 7.** Tipos de interacciones: (a) cara a cara; (b) cara a cara desfasada; (c) borde a cara.

En un ejemplo reciente de Campillo Alvarado *et. al.* se describen las propiedades de confinamiento de un aducto B←N electrodeficiente hacia huéspedes ricos en electrones  $\pi$  comúnmente utilizados en la industria petroquímica como benceno, tolueno y o-xileno, así como la molécula de estilbena como se muestra en la Figura 8. En esta investigación se demostró que las interacciones aril-perfluoroaril ( $\pi$ - $\pi_F$ ) y los puentes de hidrógeno promueven el confinamiento de los huéspedes.<sup>32</sup>



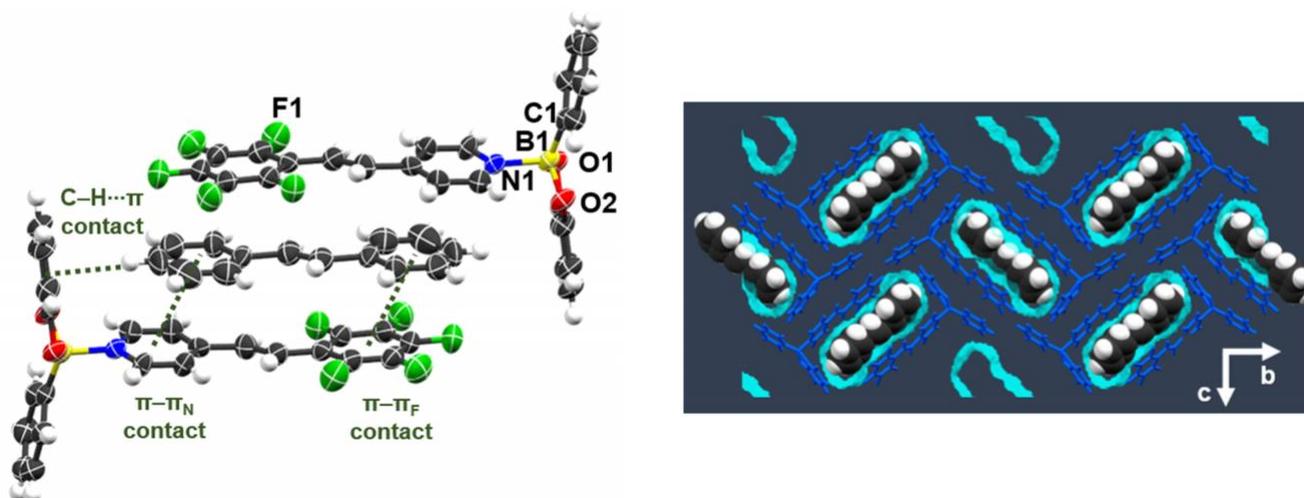
**Figura 8.** Izquierda: Autoensamble de **be-pf-sbz**ben a partir de un ácido fenilborónico catecol éster y *trans*-pentafluoroestilbazol. Derecha: Huéspedes aromáticos empleados. Código de colores: C: negro, N: azul, F: verde, B: amarillo, H: blanco.

Como se observa en la Figura 9, las moléculas de benceno se posicionan en canales unidimensionales formando una cavidad que las contiene a partir de complejos adyacentes en el eje *a*. Estos canales son estabilizados a través de interacciones  $\pi$ - $\pi_F$  cara a cara entre el benceno y el anillo perfluoroarilo, así como  $\text{CH}\cdots\pi$  y van der Waals entre la molécula de benceno y el grupo arilo del aducto.



**Figura 9.** Estructura de rayos X de **be-pf-sbz**ben: (A) apilamiento de **be-pf-sbz**ben en forma de T y (B) interacciones presentes en el plano bc. Código de colores: C: negro, N: azul, F: verde, B: amarillo, H: blanco.

Con la molécula de estilbeno se observó que debido a su coplanaridad y ortogonalidad las interacciones  $\pi$ - $\pi_F$  son maximizadas, además de que se obtienen contactos  $\pi$ - $\pi_N$  (Figura 10, derecha) que brindan una mayor estabilidad a los canales previamente descritos (Figura 10, izquierda).



**Figura 10.** Izquierda: Estructura de rayos X de **be-pf-sbz-sbn**. Derecha: vista de los canales de confinamiento a través del eje a.<sup>32</sup> Código de colores: C: negro, N: azul, F: verde, B: amarillo, H: blanco.

### 2.3.3 Interacciones por transferencia de carga

El diseño de moléculas y cristales es crucial para el control de las propiedades físicas en semiconductores orgánicos. Las interacciones por transferencia de carga son comunes entre donadores (D) aromáticos y aceptores (A) cromóforos los cuáles presentan complementariedad al formar un apilamiento alternado entre unidades de D y A. La banda de transferencia de carga surge a partir de una transición electrónica desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) del donador hasta el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) del aceptor.<sup>1</sup> La fuerza de la interacción depende de la energía de afinidad electrónica de los aceptores, el potencial de ionización del donador y las fuerzas electrostáticas entre los pares D-A.<sup>25</sup>

Los cocristales basados en interacciones por transferencia de carga han presentado diversas propiedades interesantes como superconductividad a alta temperatura, fotoconductividad, ferroelectricidad, transporte ambipolar y magnetismo<sup>33,34</sup> y son de gran interés debido a las potenciales aplicaciones que pueden presentar a través de tecnología moderna como dispositivos optoelectrónicos, sondas biológicas y sensores fluorescentes.<sup>35-40</sup>

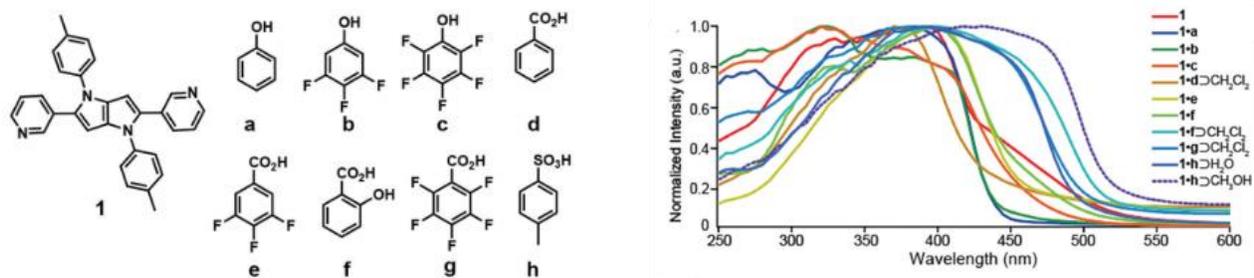
El grado de transferencia de carga está descrito por  $q$  ( $0 \leq q \leq 1$ ). Un valor grande de  $q$  hace referencia a un cocrystal dominado por interacciones de transferencia de carga que posee alta conductividad, mientras que si las interacciones son débiles presentará menor valor de  $q$  y menor conductividad.<sup>41</sup>

Un ejemplo reciente del grupo de Yano *et al.* es la formación de cocristales con emisión de colores distintos atribuidos a transferencia de carga intramolecular (ICT, por sus siglas en inglés) a partir de la naturaleza del donador y aceptor.

Las estructuras químicas de los componentes utilizados se describen en la Figura 11 en donde **1** es empleado para formar complejos con los ácidos fenol, ácido carboxílico y derivados de ácido sulfónico (a-h), reconocidos como pigmentos orgánicos novedosos. Los disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH y H<sub>2</sub>O se incluyen como huéspedes dependiendo de las condiciones de crecimiento de cristales.

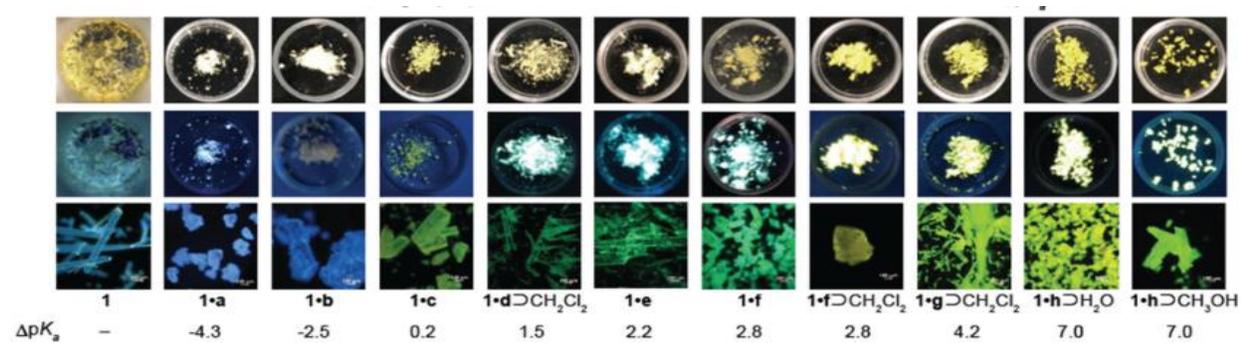
Los complejos que presentaron una banda de absorción intensa son los que incluyen a un ácido y alguno de los huéspedes anteriormente mencionados, por lo que se sugiere que la transferencia de carga intermolecular puede ser modulada de acuerdo con la fuerza del ácido que se utilice.

El compuesto **1** presenta una emisión azul y, al utilizar un ácido más débil que 3,4,5-trifluorofenol ( $\Delta pK_a < 0$ ) se forman cocristales que presentan una emisión azul (1a y 1b) mientras que los ácidos más fuertes que el ácido pentafluorobenzoico ( $\Delta pK_a > 3$ ) forman sales con una emisión amarilla (1c y 1e) y la denominada sal-cocrystal continua presenta una emisión verde a partir de ácidos con un  $pK_a$  intermedio ( $0 < \Delta pK_a < 3$ ). Esta serie de experimentos demuestra que la relación estructura-propiedad en los compuestos con emisión de luz se basa en la regla del  $\Delta pK_a$ .<sup>42</sup>



**Figura 11.** Izquierda: estructuras químicas empleadas para la formación de los cristales de dos componentes. Derecha: Espectros de UV-vis de difusión-reflectancia normalizados de **1** y **1·ácido**.<sup>42</sup>

Las fotografías de los sólidos anteriormente descritos se presentan en la Figura 12 donde se pueden observar las imágenes de los compuestos bajo la luz natural (primera fila), bajo luz UV (fila de en medio) y los cristales bajo el microscopio de fluorescencia bajo radiación UV (última fila) en donde es posible observar la variación en los colores de emisión de los compuestos.

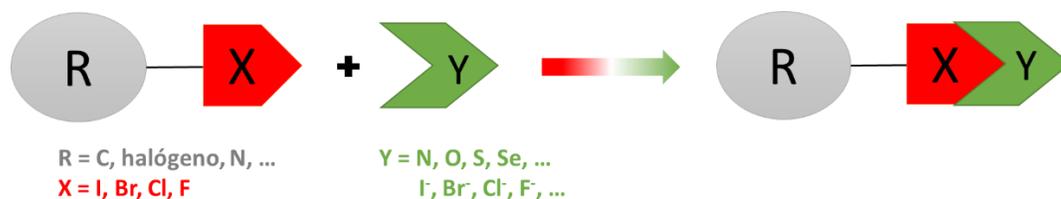


**Figura 12.** Sólidos cristalinos de **1** y **1·ácido** observados bajo luz natural (primera fila), luz UV (365 nm, fila en medio) y bajo el microscopio de fluorescencia (330-380 nm, monitoreado a > 420 nm, última fila).

### 2.3.4 Interacciones por enlace de halógeno

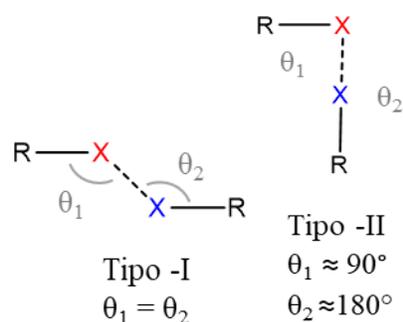
Los átomos de halógeno son considerados como sitios de alta densidad electrónica, siendo capaces de formar puentes de halógeno estables debido a su alta electronegatividad. La definición propuesta por la IUPAC en 2013 concluye que: “Un enlace de halógeno ocurre cuando hay evidencia de una interacción atractiva neta entre una región electrofílica (hoyo  $\pi$ ) asociada con un átomo de halógeno (donador de enlace de halógeno) en una entidad molecular y una región nucleofílica en otra o en la misma entidad molecular (el aceptor de enlace de halógeno)”.<sup>43</sup>

El enlace de halógeno se denota como  $R-X \cdots Y$  (Esquema 2) donde  $R-X$  representa un dihalógeno (e.g.,  $Br_2$ , un haloalcano (e.g., diiodoacetileno) o una haloimida (e.g., N-bromosuccinimida) mientras que,  $Y$  representa una base de Lewis, un sistema  $\pi$ , un anión o un átomo de halógeno.<sup>15</sup>



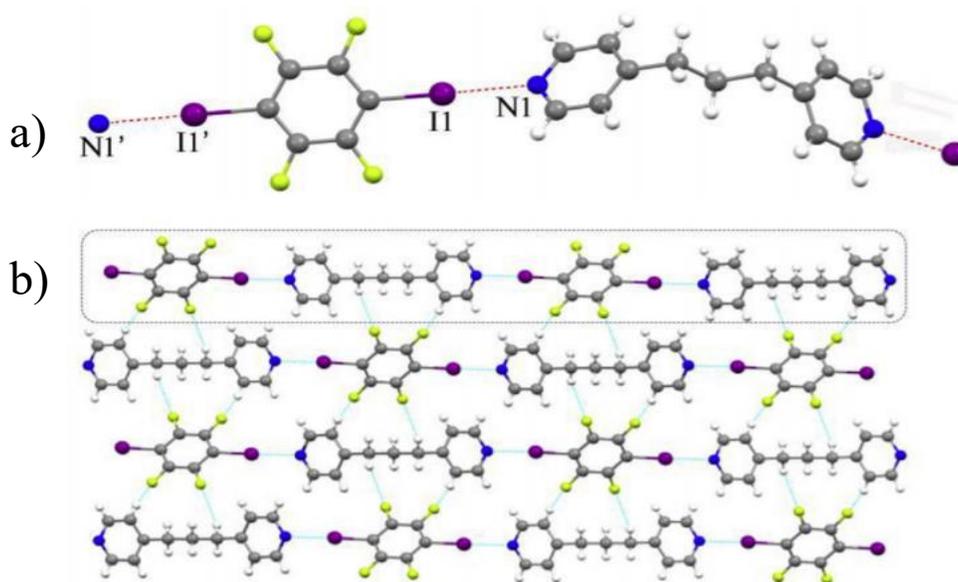
**Esquema 2.** Representación esquemática del enlace de halógeno.<sup>43</sup>

En 1963 T. Sakurai *et al.* definieron una clasificación para los contactos  $R-X \cdots X-R$  ( $X$ = átomo de halógeno) de acuerdo con su geometría (Figura 13), la cual años más tarde la retomaron G. R. Desiraju y R. Parthasarathy para establecer una clasificación como tipo I en donde  $\theta_1 = \theta_2$  y tipo II en donde  $\theta_1 \approx 180^\circ$  y  $\theta_2 \approx 90^\circ$ ).



**Figura 13.** Clasificaciones de contactos cortos halógeno...halógeno tipo I (izquierda) y tipo II (derecha). X= átomo de halógeno y R= C, N, O, átomo de halógeno, etc.<sup>43</sup>

El enlace de halógeno ha sido estudiado ampliamente para el autoensamble molecular especialmente en la ingeniería de cristales en donde el grupo de Lin *et al.*, utiliza 1,4-diiodoperfluorobenceno (1,4-ditfb) como donador de enlace de halógeno para la formación de cocristales con aceptores como 4,4'-trimetilen-dipiridina (Figura 14a) en donde se observa la formación de una cadena unidimensional estabilizada por enlaces de halógeno entre átomos de yodo y nitrógeno y enlaces de hidrógeno débiles (Figura 14b) en donde es importante resaltar que 1,4-ditfb puede ser donador y aceptor de enlace de halógeno, así como donador de hoyo  $\sigma$  lo que permite una diversidad y versatilidad en el diseño de cocristales con propiedades y aplicaciones deseables.<sup>44</sup>

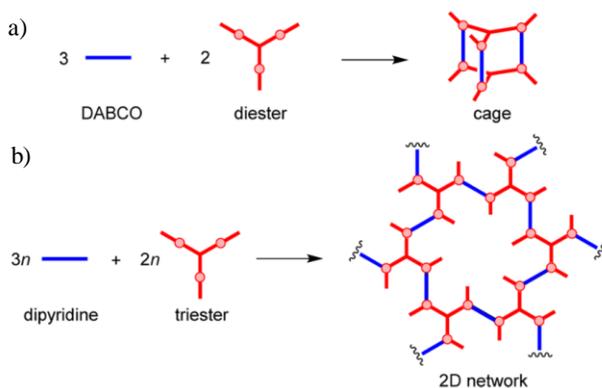


**Figura 14.** Estructura cristalina de **1,4-ditfb@1**. a) Unidad unidimensional y b) empaquetamiento a través del eje b.

Código de colores: C: gris, N: azul, F: verde, I: morado, H: blanco.

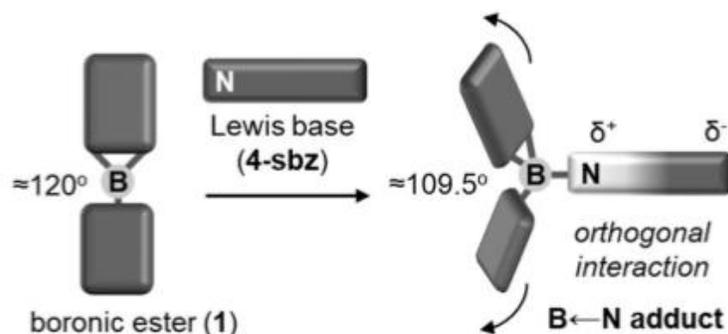
## 2.4 Solvatos y cocrisales con anfitriones tipo doble-pinza

La coordinación del átomo de boro en distintos ambientes moleculares ha sido estudiada ampliamente para la generación de compuestos supramoleculares. Diversos ejemplos incluyen cajas moleculares a través de ésteres triborónicos con 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (Esquema 3a) y ésteres borónicos que contienen ligantes donadores-N como cadenas laterales para la formación de redes cristalinas y estructuras supramoleculares poliméricas (Esquema 3b).<sup>45</sup>



**Esquema 3.** Agregación de ligantes donadores-N y ésteres borónicos a través de enlaces dativos B-N para preparar cajas moleculares y redes cristalinas en dos dimensiones.<sup>45</sup>

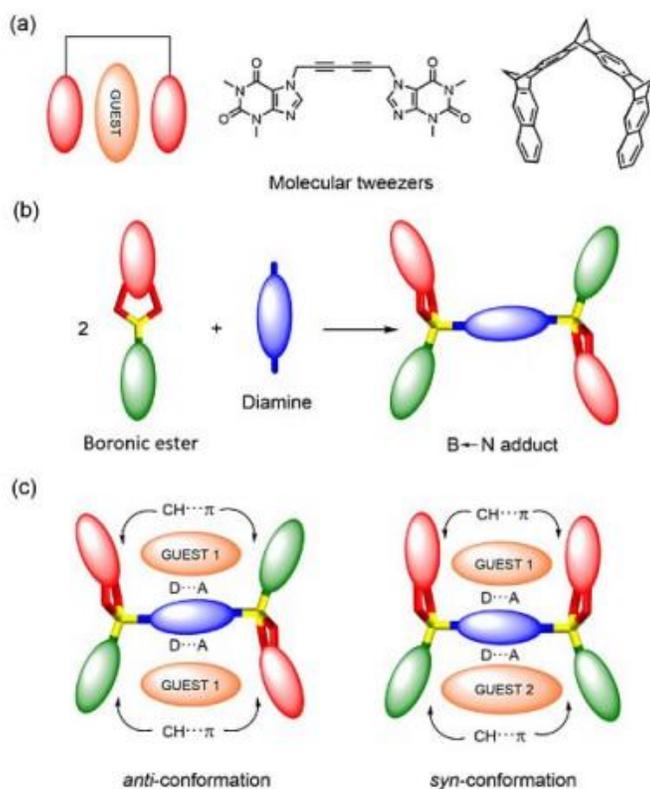
En un éster borónico la geometría de coordinación en el átomo de boro cambia de trigonal plana ( $sp^2$ ) a tetraédrica ( $sp^3$ ) cuando interacciona con bases de Lewis como la piridina y sus derivados, como se muestra en la Figura 15.<sup>46</sup>



**Figura 15.** Orientación de las entidades moleculares en la interacción del boro con un grupo pirídilo.

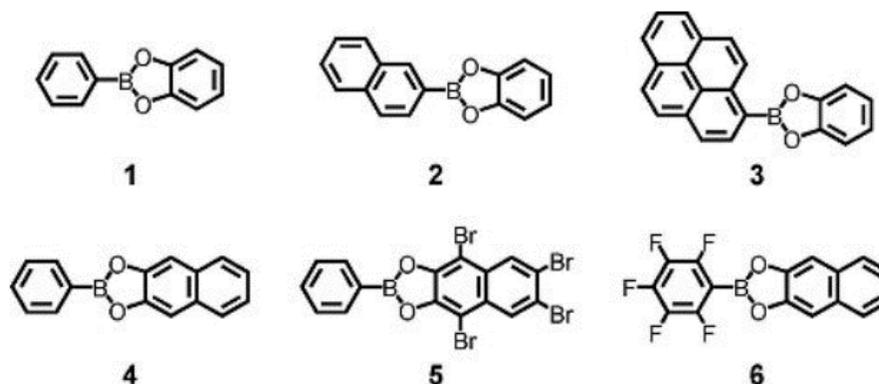
La estabilidad termodinámica de los enlaces dativos  $B \leftarrow N$  varía de  $-11$  a  $-25 \text{ kJmol}^{-1}$  y su disociación es promovida por disolventes polares coordinantes.<sup>47-50</sup> El diseño de materiales basados en boro requiere un entendimiento cuantitativo de la influencia de los fragmentos arilo en los ésteres borónicos para mejorar la asociación entre las aminas y los bloques de construcción, con el fin de generar un enlace  $B \leftarrow N$  termodinámicamente estable y una estabilidad en la red cristalina para el reconocimiento de moléculas aromáticas complejas.<sup>51</sup>

Originalmente, el término pinza molecular fue definido en 1978 por Whitlock y Klärner como receptores generalmente aromáticos, conectados entre sí por un grupo espaciador de rigidez variable que a través de interacciones supramoleculares sean capaces de actuar como anfitriones<sup>52,53</sup> (esquema 4a). Esta definición involucra diversas condiciones: 1) la presencia de un grupo espaciador que evite la autoasociación de los sitios de interacción; 2) Para permitir la inclusión de un sistema aromático, la distancia plano-plano o centroide-centroide entre los sitios de interacción mantenida por el grupo espaciador deberá ser mayor a  $7.0 \text{ \AA}$ ; 3) el grupo espaciador deberá mantener una conformación *sin* rígida.

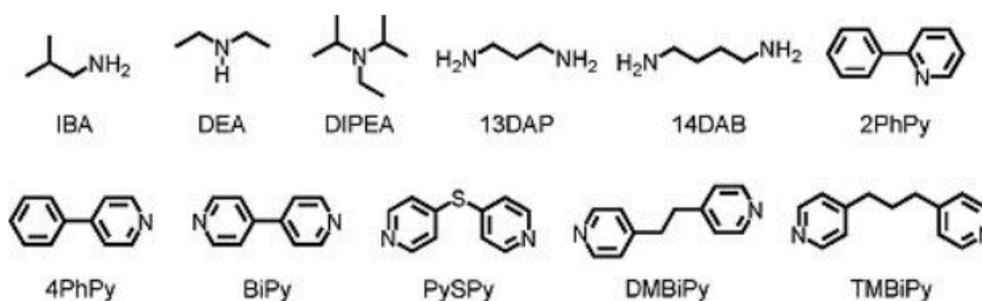


**Esquema 4.** a) Pinzas moleculares originalmente descritas por Whitlock y Klärner. b) Aductos  $B \leftarrow N$  como dobles pinzas moleculares a partir de una asociación 2:1 de ésteres borónicos y diaminas. c) Conformaciones potenciales *sin/anti* en anfitriones tipo doble pinza.<sup>51</sup>

Específicamente, la estabilidad en solución de este tipo de compuestos fue estudiada por Severin y colaboradores<sup>54,55</sup> y recientemente, Herrera-España reportó un estudio sistemático empleando un grupo de seis ésteres borónicos (**1-6**, esquema 5) en combinación con distintas aminas y diaminas (esquema 6) para determinar las condiciones adecuadas y así obtener anfitriones tipo doble pinza molecular estables en solución y en el estado sólido que puedan ser capaces de reconocer distintos huéspedes aromáticos ricos en densidad electrónica.



**Esquema 5.** Ésteres borónicos **1-6** empleados para la formación de aductos B←N con diversas aminas alifáticas y aromáticas y diaminas.



**Esquema 6.** Monoaminas y diaminas empleadas para la formación de aductos B←N con los ésteres borónicos **1-6**.

En este estudio, se demostró que la combinación de **13DAP** con dos equivalentes de **1** o **4** en disolventes como acetonitrilo o acetato de etilo produce aductos 2:1, los cuales pueden ser aislados como solvatos cristalinos que adoptan la conformación *sin* típicamente observada en los anfitriones tipo doble pinza. Con diaminas como BiPy y DMBiPy se obtienen aductos 2:1 estables en solución con **5**, sin embargo, no fue posible emplearlos para reconocimiento de huéspedes aromáticos ricos en densidad electrónica debido a su baja estabilidad ante interacciones aromáticas donador-aceptor en disolventes de baja polaridad. Por otro lado, en el estado sólido, el empleo del éster **4**, dio lugar a una

serie de nuevos aductos 2:1 que fueron aislados sin presencia de disolvente ( $((4)_2\text{BiPy})$ ), como solvatos ( $((4)_2\text{DMBiPy}\cdot\text{DCE})$ ) o cocristales ( $((4)_2\text{DMBiPy}\supset\text{TTF}$  y  $((4)_2\text{DMBiPy}\supset\text{PYR})$ ), confirmando que este tipo de aductos muestran una adaptabilidad conformacional hacia el huésped, siendo una herramienta de gran importancia para el diseño de sólidos multicomponentes con propiedades mejoradas en comparación con las de los sólidos de partida.<sup>51</sup>

En los grupos de investigación de Höpfl y Morales-Rojas, se han estudiado aductos  $\text{B}\leftarrow\text{N}$  formados a partir de ésteres arilborónicos con diaminas en una proporción 2:1 (éster borónico/diamina), aislados como materiales policristalinos o monocristales. Este tipo de compuestos presentan en el estado sólido una estructura tipo doble pinza molecular, con fragmentos aromáticos que tienen el potencial para actuar como sitios de interacción frente a otras moléculas huésped (Esquema 4b). Además, se ha demostrado que estas dobles pinzas moleculares son capaces de reconocer huéspedes en ambas cavidades (esquema 4c) y estructuralmente su isomerismo *sin/anti* hace posible la encapsulación de dos huéspedes diferentes al mismo tiempo.

Hasta ahora, se han empleado diversas diaminas como **BiPy**, **DPE**, **DPEt**, **ABiPy** y **DP1** (Figura 16). A partir de los huéspedes empleados en estos aductos  $\text{B}\leftarrow\text{N}$  se pueden obtener solvatos (donde el componente es líquido a temperatura ambiente) como benceno, tolueno o xileno y cocristales (donde el componente es sólido a temperatura ambiente) como naftaleno, antraceno o pireno, respectivamente, como se ilustra en la Figura 16.<sup>10,11</sup> En estos cocristales, un elemento esencial en la estructura del cocrystal son las interacciones complementarias entre la diamina deficiente en electrones y los huéspedes aromáticos ricos en densidad electrónica.

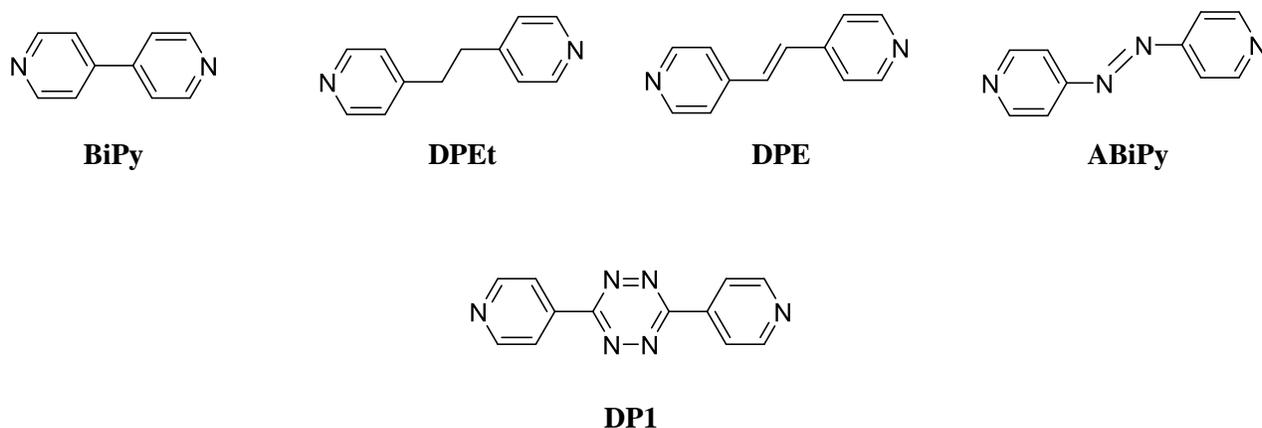
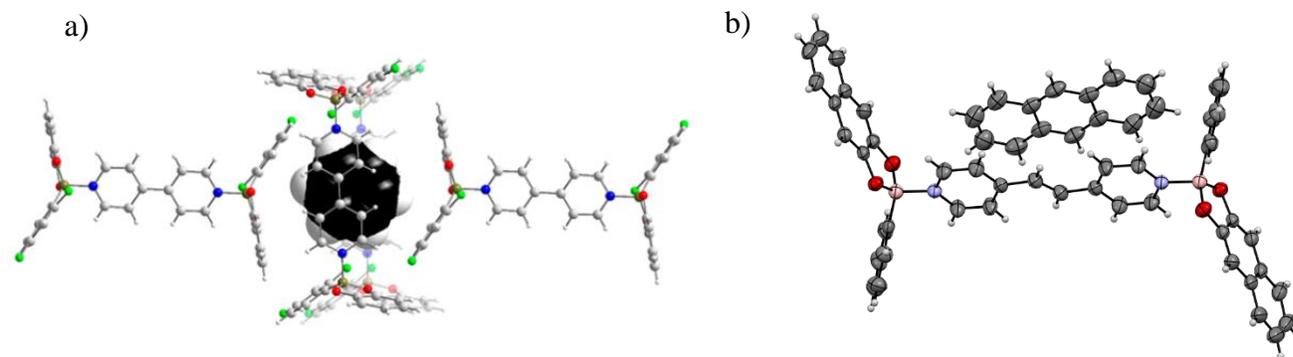
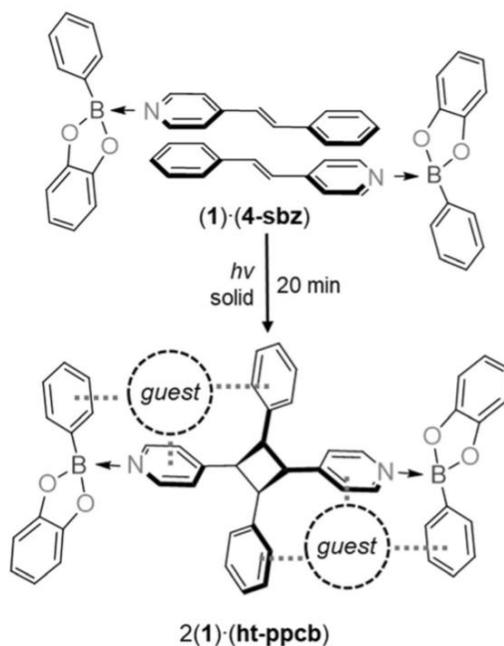


Figura 16. Diaminas empleadas en el grupo de investigación para el diseño de aductos  $\text{B}\leftarrow\text{N}$ .



**Figura 17.** (a) Estructura del solvato con benceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la biperidina. (b) Estructura del cocristal con antraceno de un anfitrión tipo doble-pinza derivado de la 1,2-di(4-piridil)etileno.<sup>10,11</sup>

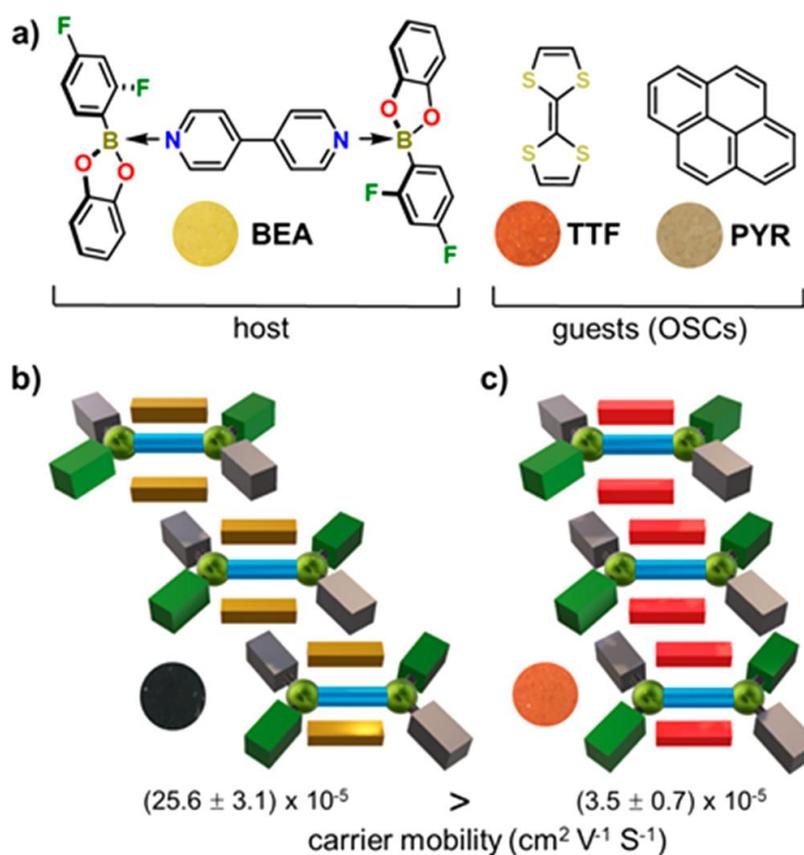
Recientemente, Campillo-Alvarado *et al.*, reportaron la interacción B←N entre un éster fenilborónico y un ligante monopiridilo **4-sbz**, en donde los fragmentos aromáticos adoptan una orientación ortogonal que permite dirigir la orientación relativa del doble enlace en el ligante y promover la fotodimerización [2+2] en el estado sólido para formar un anfitrión tipo pinza con dos cavidades (Figura 18). El empleo de este anfitrión tipo doble pinza **2(1)·(ht-ppcb)** hace posible la separación de mezclas relevantes en la industria como benceno/tiofeno.<sup>56</sup>



**Figura 18.** Interacción B←N entre un éster fenilborónico y un ligante monopiridilo **4-sbz**.

Otra aplicación interesante fue demostrada por Herrera-España mediante el empleo de anfitriones tipo doble pinza que actúan como ciclos de captura-liberación en mezclas de hidrocarburos aromáticos policíclicos como pireno,<sup>10</sup> así como el empleo de éstos para obtener la separación de *o*-xileno a partir de una mezcla equimolar de los isómeros *o*-, *m*- y *p*-xileno a través de enriquecimiento por cristalización fraccional.<sup>56</sup>

En una publicación reciente Campillo-Alvarado *et al.*, demuestran la generación de un cocristal conductor a partir de la cocristalización de un anfitrión de boro que contiene fragmentos aromáticos (**BEA**) con tetratiafulvaleno (**TTF**) o pireno (**PYR**) como huéspedes (esquema 7).

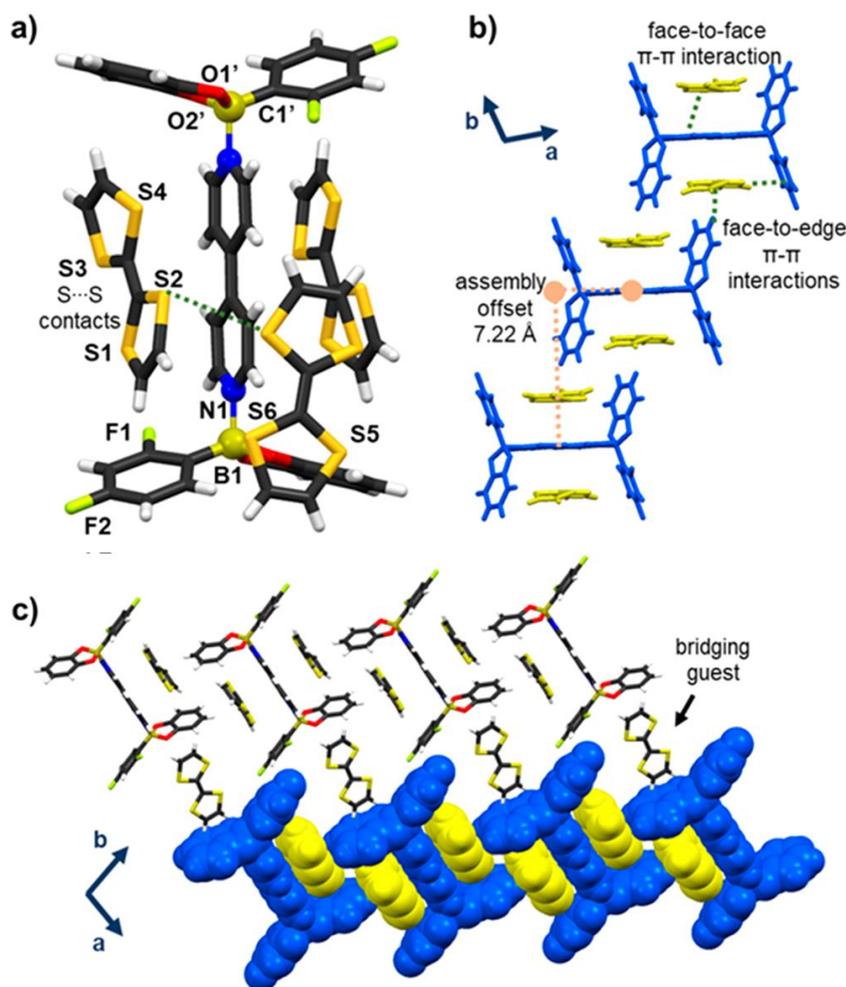


**Esquema 7.** a) Anfitrión **BEA**, huéspedes **TTF** y **PYR**, y apilamiento- $\pi$  de cocristales; b) **BEA** $\supset$ **TTF**; c) **BEA** $\supset$ **PYR**.<sup>57</sup>

A partir del autoensamble con cada huésped aromático, se forma un apilamiento unidimensional a través del eje *b* con una combinación de contactos cara a cara  $\pi \cdots \pi$  y cara-borde  $\text{C-H} \cdots \pi$ . Se demostró con microscopía de fuerza atómica de sonda conductora (CP-AFM, por sus siglas en inglés) que

**BEA**⊃**TTF** exhibe una movilidad de carga 7 veces mayor que **BEA**⊃**PYR** (esquema 7b) mientras que **BEA** de manera aislada es un aislante.

Específicamente, en **BEA**⊃**TTF** la coordinación del enlace B←N promueve un aducto tipo sándwich con 2 moléculas de **TTF** interactuando con **BEA** a través de los contactos previamente mencionados (figura 19b). Específicamente, las moléculas de **TTF** adoptan una conformación de bote (ángulo entre planos de los anillos igual a 19.3°) indicando un complejo de transferencia de carga. Adicionalmente, las moléculas de **TTF** forman un puente con columnas de apilamiento  $\pi$  a través de interacciones C-H $\cdots\pi$  para generar capas 2D en el plano *ab*, así como interacciones S $\cdots$ S también fueron observadas (figura 19c).<sup>57</sup>



**Figura 19.** Estructura de rayos X de **BEA**⊃**TTF**: a) apilamiento de **TTF** con **BEA**; b) columna de apilamiento  $\pi$ ; c) vista del empaquetamiento resaltando **TTF** adicional.<sup>57</sup>

Este tipo de compuestos han presentado ciertas características que se resumen a continuación<sup>11</sup>:

- 1) El autoensamble de los aductos 2:1 se logra a partir de reacciones multicomponentes por cristalización inducida.
- 2) Es posible la modificación en las propiedades electrónicas y estéricas a partir de la sustitución de los grupos arilo en el átomo de boro o el catecol.
- 3) El tamaño de la diamina y sus propiedades electrónicas puede ser modificado a partir del empleo de diferentes conectores de tipo alifático, aromático o una combinación entre estos.

## 2.5 Luminiscencia y fluorescencia

El término *luminiscencia* proviene del latín (lumen = luz) y fue introducido por primera vez como '*luminiscenz*' por el físico e historiador alemán Eilhard Wiedemann en 1888 para cualquier fenómeno de la luz que no estuviera condicionado únicamente a la incandescencia y en la actualidad es definida como "la emisión espontánea de radiación de una especie electrónicamente excitada (o de una especie vibratoriamente excitada) que no se encuentra en equilibrio térmico con su ambiente".<sup>58</sup> La luminiscencia ha sido de relevancia no solo para el ámbito científico, sino que también para otras áreas con aplicaciones prácticas por lo que no debería de sorprender que cada vez es mayor el número de investigaciones basadas en este tipo de fenómenos.<sup>58</sup> El desarrollo de luminóforos sólidos eficientes ha sido un tema de investigación durante muchos años debido a sus diversas aplicaciones, sin embargo, un obstáculo es que un gran número de luminóforos tienen una alta emisión cuando se encuentran en solución y, al solidificarse esta se ve reducida significativamente debido a la formación de excímeros y excíplejos. Éstos se definen como las especies diméricas (excímeros) o heterodiméricas (excíplejos) que pueden ser generadas en el estado excitado, pero se disocian en el estado basal.

La luminiscencia se ha observado en una gran diversidad de moléculas, sales y otros materiales, siendo común asociarla estructuralmente con la presencia de grupos aromáticos en los compuestos orgánicos. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) como el naftaleno y antraceno (Figura 4, izquierda) son ejemplo de luminóforos comunes, ya que contienen electrones  $\pi$  deslocalizados capaces de absorber energía en longitudes de onda en el UV y su emisión es a través de la fluorescencia.

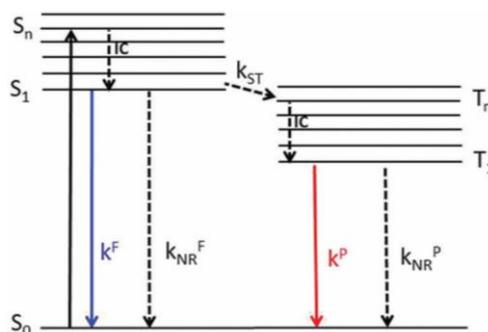
Existen diversos tipos de luminiscencia, los cuales son clasificados de acuerdo con su modo de excitación. Un ejemplo de esto es la fluorescencia y la fosforescencia que son formas de la

fotoluminiscencia originada a partir de la fotoexcitación directa de las especies que generan una emisión.

Cuando los términos fluorescencia y fosforescencia fueron introducidos por primera vez a mediados del siglo XIX, la distinción entre estos radicaba en la duración de la emisión, sin embargo, esto resultó insuficiente debido a la fluorescencia de larga duración y a la fosforescencia de corta duración.<sup>58</sup>

A partir de esto, se definió la fluorescencia como “un fenómeno óptico en el que la absorción molecular de energía en forma de fotones provoca la emisión de fotones fluorescentes con una longitud de onda más larga y a diferencia de la fosforescencia, es de corta duración y desaparece después de que cesa la excitación”.<sup>60</sup>

Como se observa en la Figura 20, cuando un fotón de energía apropiada es absorbido, se promueve un electrón desde el estado de singlete ( $S_0$ ) a un estado de alta energía ( $S_n$ ) y generalmente se relaja mediante conversión interna (IC, por sus siglas en inglés) no radiativa al estado de singlete excitado más bajo ( $S_1$ ), por lo tanto, la fluorescencia es el resultado de la desactivación (constante de velocidad  $k^F$ ) rápida (tiempos de vida,  $\tau$ , típicamente en el rango ns) del estado excitado  $S_1$  al  $S_0$ .<sup>61</sup>



**Figura 20.** Representación esquemática de los principales procesos de absorción y emisión de una molécula orgánica (Forni et al, 2018).

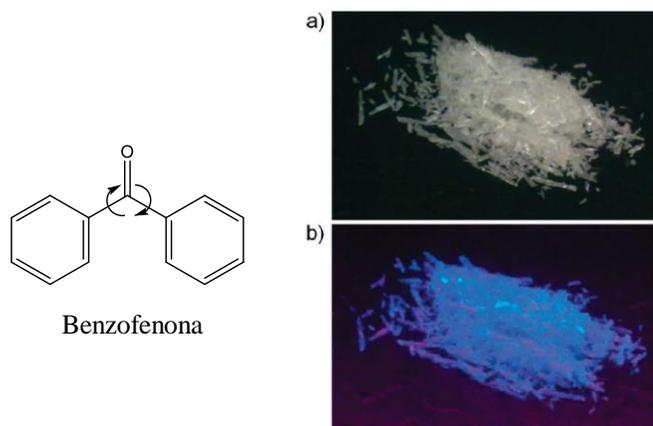
## 2.6 Fosforescencia intrínseca y la fosforescencia inducida por la cristalización (CIP)

La emisión de luz se denomina fosforescencia si ocurre un decaimiento radiativo desde el primer estado electrónico excitado triplete  $T_1$  hacia el estado electrónico basal ( $S_0$ ). Debido a la naturaleza prohibida de las transiciones entre estados con diferentes multiplicidades de espín, la fosforescencia es intrínsecamente más lenta que la fluorescencia, con una  $k^P$  generalmente en el rango de 10 ms-100 ms.<sup>61</sup> En la mayoría de las moléculas orgánicas, el estado de más baja energía es un singlete ( $S_0$ ) por

lo que el estado excitado de  $T_1$  no puede ser poblado por la absorción directa de luz y la fosforescencia es dependiente de la facilidad del tránsito electrónico entre los estados excitados de espín caracterizado por la constante  $k_{ST}$ .

La fosforescencia de moléculas orgánicas en solución a temperatura ambiente es un fenómeno poco común, y generalmente los compuestos fosforescentes que se usan en aplicaciones optoelectrónicas y en sistemas biológicos se generan a partir de complejos de coordinación metálicos y compuestos organometálicos (*v.gr.*, derivados de Ru(II), Os(II), Ir(III), Rh(III), Pt(II)). Por ello, el desarrollo de compuestos orgánicos que presenten buenas propiedades fosforescentes es un tema de mucho interés actual, ya que permitiría el reemplazo de luminóforos que contienen iones metálicos tóxicos y de alto costo.

Típicamente las moléculas orgánicas fosforescentes se han estudiado a bajas temperaturas (77K) empleando matrices poliméricas rígidas, sin embargo, un estudio seminal del grupo del grupo de B.Z. Tang <sup>59</sup> describió un grupo de moléculas orgánicas como el bifenilo (Figura 21), la benzofenona y algunos derivados halogenados, cuya fosforescencia en solución a temperatura ambiente es extremadamente baja, pero que al cristalizar se incrementa por factores de hasta cuatro órdenes de magnitud (figura 21, b), acuñando así el fenómeno de fosforescencia inducida por la cristalización (CIP, por sus siglas en inglés).



**Figura 21.** Izquierda: Movimiento rotacional en la benzofenona. Derecha: Fotografías de los cristales de benzofenona tomadas bajo a) luz del laboratorio y b) iluminación UV a temperatura ambiente.

Este efecto es opuesto al fenómeno de “apagamiento causado por la agregación” (ACQ, por sus siglas en inglés) que se ha observado en los luminóforos convencionales con estructuras planas o rígidas, las cuáles facilitan el apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , así como diversas interacciones físicas como transferencia de carga

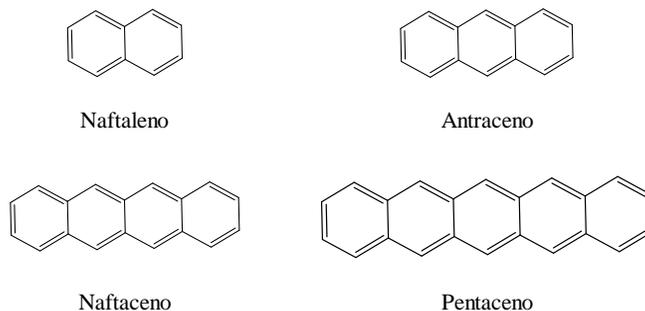
y reacciones en estados excitados <sup>62</sup> que generalmente debilita o apaga la emisión cuando se agregan las moléculas. <sup>63</sup>

En la actualidad, el efecto CIP actúa como una estrategia de diseño y modulación para incrementar la fosforescencia a temperatura ambiente <sup>62</sup> y su fundamento se basa en la restricción a los movimientos intramoleculares (RIM, por sus siglas en inglés), ya que la molécula en solución presenta todos los movimientos rotacionales y vibracionales activos, disipando la energía de forma no radiativa. Al agregarse en una estructura cristalina, la molécula restringe sus movimientos conformacionales a través de las interacciones intermoleculares en el cristal, lo que permite acceder a transiciones radiativas entre el estado excitado y basal. <sup>61</sup>

El efecto CIP es un caso particular del fenómeno general conocido como "emisión inducida por la agregación" (AIE, por sus siglas en inglés), en donde moléculas con múltiples grupos aromáticos que no están planas, incrementan su emisión de fluorescencia al incrementar su concentración en la solución o al cambiar a un estado agregado debido a un cambio en la polaridad del disolvente. <sup>38</sup>

## 2.7 Propiedades fotoluminiscentes de moléculas aromáticas

De manera general, el incremento en el número de anillos en un sistema  $\pi$  (e.g. grado de conjugación) genera una variación en el espectro de absorción y fluorescencia hacia mayores longitudes de onda. Esto es posible de observar con una serie de hidrocarburos aromáticos lineales como naftaleno, antraceno, tetraceno y pentaceno (figura 22), los cuales emiten fluorescencia en el ultravioleta que va del azul, verde hasta el rojo, respectivamente. <sup>64</sup>

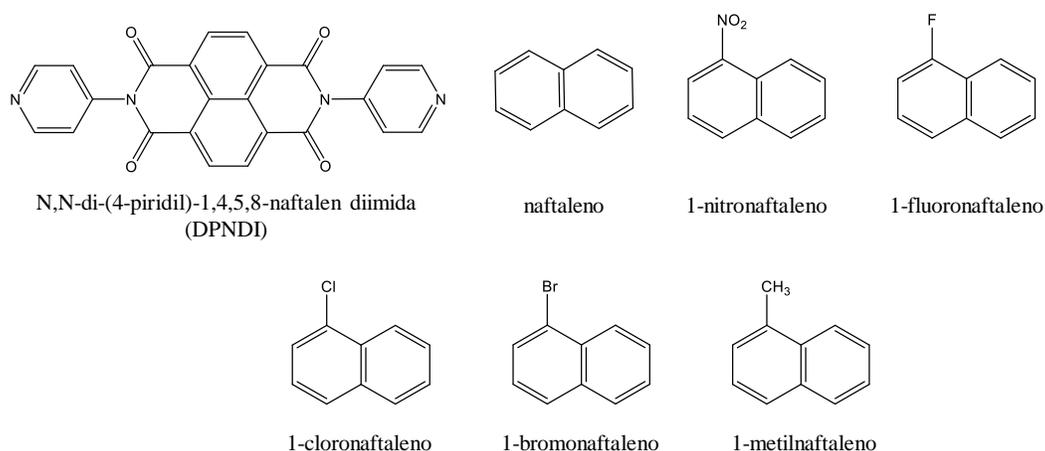


**Figura 22.** Hidrocarburos aromáticos lineales.

Comúnmente, las moléculas orgánicas pequeñas emiten luz azul cerca de la región ultravioleta, sin embargo, es posible que a través de la cocrystalización la emisión se vea modificada hacia el rojo hasta llegar al área de luz visible por medio de complejos de transferencia de carga. Esta modificación en la emisión también puede ser controlada a través de la elección de los materiales de partida en los distintos sistemas supramoleculares.

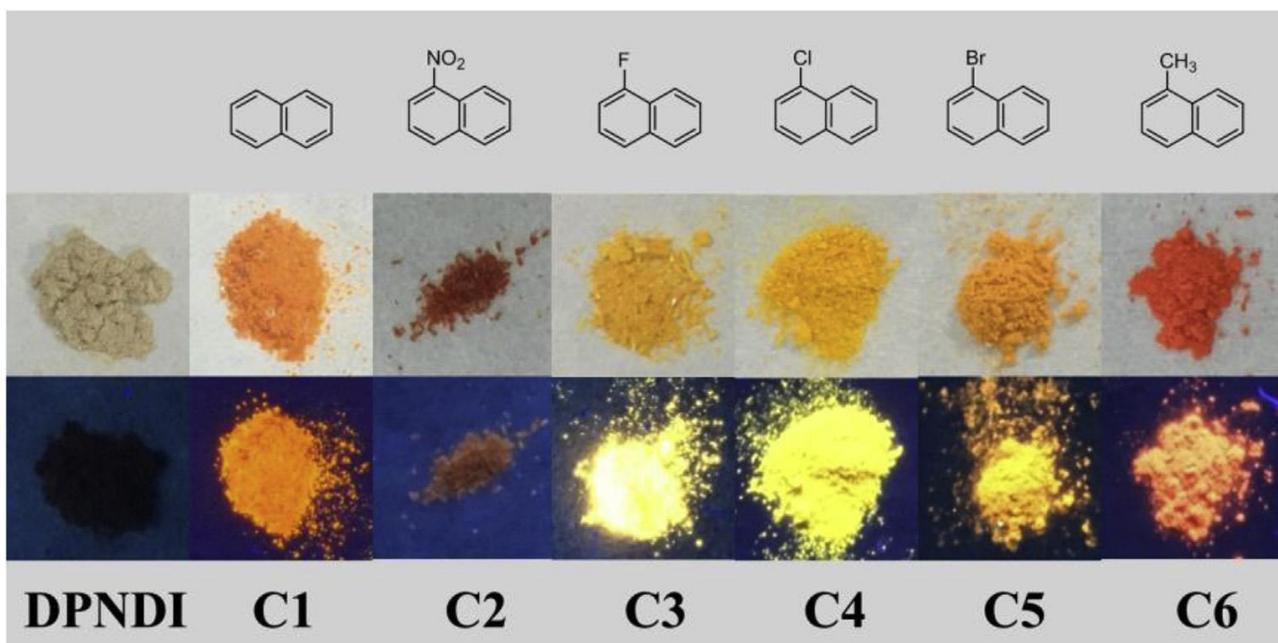
Específicamente, naftaleno es un compuesto aromático que presenta una superficie rica en electrones  $\pi$ , lo que lo hace un candidato ideal para la formación de cocrystalales con moléculas deficientes en densidad electrónica.

En 2018, Liu *et al.*, obtuvieron una serie de cocrystalales al combinar una diamina derivada del naftaleno DPNDI y una serie de derivados de naftaleno (esquema 8) para así modular la fluorescencia y obtener distintos colores en la emisión a través de interacciones donador-aceptor.<sup>65</sup>



**Esquema 8.** Estructuras químicas de los componentes de los cocrystalales.

Como se puede observar en la figura 23, el cambio del sustituyente en la misma posición genera distintas tonalidades en el sólido y en la emisión de fluorescencia debido a que los grados de transferencia de carga varían de un sólido a otro, resaltando la gran importancia en la elección de los materiales de partida.



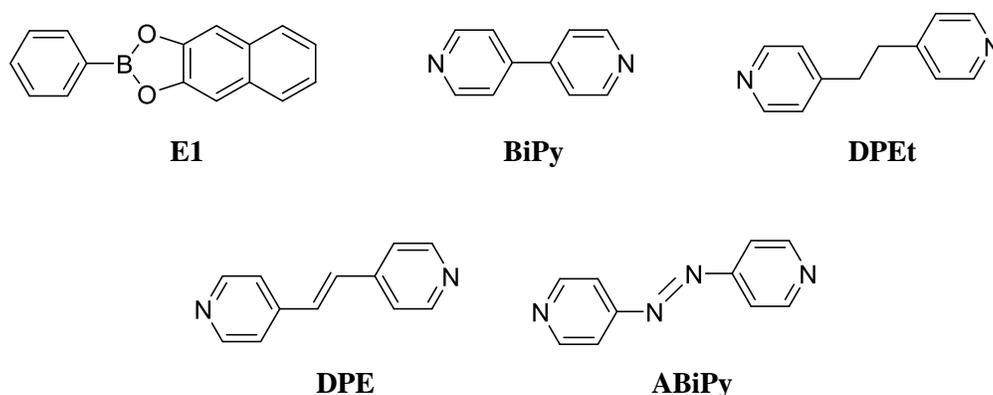
**Figura 23.** Fotografías de DPNDI y los cocrystalos obtenidos C1-C6 bajo luz de día (fila superior) y bajo lámpara de luz UV (365 nm, fila inferior).

De la misma forma, es posible el empleo de sustituyentes electrodonadores como -OH o -NH<sub>2</sub> debido a que esto incrementa su coeficiente de absortividad molar y genera una variación en la absorción y fluorescencia del compuesto. Además, la presencia de pares de electrones libres en el oxígeno o nitrógeno no cambia la naturaleza de las transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$  que ocurren en la molécula base (e.g. naftaleno).<sup>64</sup> Previamente se ha demostrado que las características de los materiales optoelectrónicos son determinadas a través de las estructuras químicas de los componentes y el empaquetamiento molecular relativo. Además, estas propiedades han sido mejoradas significativamente al modificar la orientación y el arreglo de los fluoróforos en el estado sólido.<sup>66</sup> Es por esto, que el interés en la obtención de sólidos moleculares multicomponentes ha incrementado con el fin de modular la luminiscencia para su aplicación en la próxima generación de materiales fotoluminiscentes,<sup>9</sup> así como su empleo en diodos emisores de luz, láser y sensores.<sup>67-71</sup>

### 3. JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, el estudio de la modulación de propiedades luminiscentes en cocristales orgánicos ha sido un tema de interés debido a las potenciales aplicaciones que pueden presentar en la optoelectrónica y como sensores.<sup>6</sup> A un nivel macroscópico, las propiedades físicas, termodinámicas, espectroscópicas y ópticas en los cocristales presentan modificaciones en relación con los componentes sólidos de partida, debido a la presencia de nuevos arreglos e interacciones en la red cristalina. En la modificación dirigida de las propiedades físicas de estos materiales es posible elegir los bloques de construcción para la formación de los cocristales.<sup>72</sup>

Previamente en el grupo de investigación se ha estudiado la síntesis de aductos B←N a partir de la combinación de ésteres borónicos y diaminas derivadas de la piridina (esquema 8). En este trabajo de investigación se plantea continuar con la generación y estudio de cocristales con anfitriones tipo doble pinza empleando como huéspedes la molécula de bifenilo (BF), isómeros de dihidroxinaftaleno (2,6-DHN y 2,7-DHN) y algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos (ANTR, FENA y PIRE). Se espera que al estar confinados dentro del anfitrión tipo doble pinza en el estado sólido, su movimiento conformacional se restrinja o bien surjan nuevas interacciones que puedan presentar una emisión con características distintas a las que se observa en su forma cristalina pura. En el Esquema 9, se ilustra el éster borónico y las diaminas que se emplearán para la formación de los anfitriones tipo doble-pinza.



**Esquema 9.** Éster borónico (**E1**) y las diaminas **BiPy**, **DPET**, **DPE** y **ABiPy** que se emplearán para la formación de aductos B←N.

## 4. OBJETIVOS

### General

Obtener cocristales orgánicos al combinar un anfitrión tipo doble-pinza molecular con huéspedes fotoluminiscentes como el bifenilo, isómeros de dihidroxinaftaleno e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) ligeros para estudiar la estructura en el estado sólido y las propiedades espectroscópicas de absorción y emisión.

### Particulares

- 1) Sintetizar los aductos tipo doble pinza molecular a partir del éster borónico 2-fenilnaftol[2,3-d][1,3,2]dioxaborol (**E1**) y una diamina como la 4,4'-Bipiridina (**BiPy**), 1,2-Bis(4-piridiletano) (**DPet**), 1,2-Bis(4-piridiletieno) (**DPE**) y 4,4'-Azopiridina (**ABiPy**), respectivamente.
- 2) Establecer mediante el empleo de la difracción de rayos X en polvos y la calorimetría (DSC-TGA) la formación de cocristales orgánicos al combinar la molécula de bifenilo (**BF**) con los diferentes aductos tipo doble pinza molecular en el estado sólido.
- 3) Caracterizar los cocristales orgánicos obtenidos mediante diferentes técnicas en el estado sólido como las espectroscopias en el UV-vis y en el IR, y la luminiscencia en estado estacionario. Si es posible, elucidar la estructura molecular de los cocristales mediante la difracción de RX en monocristales y estudiar su morfología por microscopía electrónica.
- 4) De forma similar, estudiar la formación de cocristales orgánicos con huéspedes derivados de isómeros de dihidroxinaftaleno e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) ligeros como antraceno, fenantreno y pireno, que permitan un estudio sistemático de la modulación de las propiedades físicas, espectroscópicas y ópticas.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1 Reactivos e instrumentación

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos comercialmente y se utilizaron sin purificación previa.

Los espectros de IR se obtuvieron con un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 6700 Thermo Scientific, empleando la técnica de ATR. Los experimentos homonucleares de  $^1\text{H}$  en solución se realizaron en el espectrofotómetro Varian Mercury de 200 MHz y Bruker de 500 MHz. Los experimentos de análisis termogravimétrico se llevaron a cabo en un equipo TA SDT Q600. Los análisis de UV-vis en el estado sólido se realizaron en el espectrofotómetro Agilent Cary 100. Los experimentos de análisis elemental se realizaron en un analizador elemental CE440 fabricado por Exeter Analytical. Los cálculos de potencial electrostático se realizaron en DFT/B3LYP/6-31G\* con el programa Wavefunction Spartan. Los análisis de difracción de rayos X de polvos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un intervalo  $2\Theta$  de  $5\text{--}45^\circ$  en un difractómetro marca Bruker-D8 Advance equipado con detector LynxEye ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ , monocromador de germanio), además de un difractómetro Bruker D2 Phaser. Los datos de rayos x en monocristales se colectaron en un difractómetro Bruker D8 Quest equipado con un detector de área CMOS photon 100 empleando radiación ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Los experimentos de emisión de fluorescencia en estado sólido se llevaron a cabo en un fluorímetro Perkin Elmer LS-55.

### 5.2 Síntesis de éster

El éster borónico **E1** se sintetizó de acuerdo a la literatura <sup>10</sup> partiendo de una mezcla equimolar del ácido fenilborónico (AFB) y 2,3-dihidroxinaftaleno calentando y agitando a reflujo en acetonitrilo por 60 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto se obtuvo por filtración. DRXP,  $2\Theta/^\circ$ : 5.7 (39.6), 5.9(39.2), 8.2 (45.5), 15.4 (100), 15.9 (58.4), 18.56 (39.6), 24.5 (38.4), 26.4 (45.5).

### 5.3 Síntesis de aductos

Aducto **A1**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol) y 9 mg de **BiPy** (0.0576 mmol) fueron suspendidos en 1 ml de cloroformo. La mezcla resultante fue agitada por 5 minutos; posteriormente el precipitado de color

amarillo fue colectado por filtración (17mg, 43%). DRXP, 2Theta/°: 8.9, 10.9, 12.6, 12.7, 13.5, 15.5, 16.7, 17.6, 18.6, 19.3, 20.0, 21.2, 22.0, 22.5, 22.9, 23.2, 23.9, 24.8, 26.3.

Aducto **A2**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol) y 11 mg de **DPEt** (0.0597mmol) fueron suspendidos en 1 ml de DCE. La mezcla resultante fue agitada por 5 minutos; posteriormente el precipitado de color blanco fue colectado por filtración (13 mg, 31%). El sólido fue transferido a un matraz el cual fue conectado a la bomba de vacío y colocado en un baño de aceite a 100°C por 30 minutos (35 mg, 85%). DRXP, 2Theta/°: 9.6, 11.8, 16.4, 16.7, 19.0, 21.9, 22.3, 22.6, 24.1, 24.7, 25.6, 27.0, 28.7. IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1628, 1456, 1436, 1338, 1243, 1156, 1073, 1035, 1002, 989, 933, 848, 837, 827, 775, 761, 750, 731, 701, 675, 643, 612.

Aducto **A3**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol) y 11 mg de **DPE** (0.060 mmol) fueron suspendidos en 1 ml de cloroformo. La mezcla resultante fue agitada por 5 minutos; posteriormente el precipitado de color amarillo fue colectado por filtración (25 mg, 60%). DRXP, 2Theta/°: 10.6, 12.6, 13.2, 14.2, 14.5, 15.7, 17.3, 18.1, 18.3, 18.8, 19.8, 21.3, 21.7, 22.3, 22.6, 23.1, 23.5, 25.0, 25.5, 26.4, 26.6, 26.7, 26.7, 27.7. IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3040, 2359, 1624, 1508, 1460, 1441, 1346, 1304, 1249, 1212, 1160, 1081, 1054, 1035, 981, 957, 854, 839, 784, 752, 738, 710, 643.

Aducto **A4**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol) y 11 mg de **ABiPy** (0.0597 mmol) fueron suspendidos en 1 ml de cloroformo. La mezcla resultante fue agitada por 5 minutos; posteriormente el precipitado de coloración rojiza fue colectado por filtración (14 mg, 34%). DRXP, 2Theta/°: 10.5, 13.5, 14.1, 14.6, 17.4, 18.3, 18.6, 18.7, 18.8, 18.9, 21.6, 21.9, 22.1, 23.3, 23.4, 23.9, 26.2, 26.2, 27.2, 27.2, 28.1. IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3039, 1618, 1571, 1460, 1430, 1249, 1214, 1159, 1065, 1036, 984, 961, 848, 780, 738, 710, 642, 611.

#### 5.4 Síntesis de cocristales entre los aductos y BF

**A2**→**BF**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol), 11 mg de **DPEt** (0.0597 mmol) y 9 mg de **BF** (0.0583 mmol) fueron suspendidos 1 ml de cloroformo. La mezcla resultante fue agitada por 5 minutos;

posteriormente el precipitado fue colectado por filtración (36 mg, 72%). RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ(ppm): 8.54 (4H, d, *J*=5.3 Hz), 7.79 (2H, m), 7.65 (3H, m), 7.57 (4H, m), 7.46 (4H, m), 7.41 (4H, m), 7.35 (5H, m), 7.24 (3H, m), 7.17 (4H, m), 7.10 (2H, s), 7.06 (2H, s), 2.99 (4H, s). DRXP, 2Theta/°: 7.5, 12.6, 13.0, 15.1, 15.3, 16.6, 18.1, 18.8, 19.0, 20.5, 20.7, 22.5, 23.0, 24.6, 24.7, 25.0861, 25.5, 28.1. IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3056, 1615, 1559, 1461, 1428, 1251, 1217, 1161, 1098, 1059, 1035, 985, 958, 909, 848, 781, 748, 737, 714, 698, 638, 609. Anal. calcd. para C<sub>56</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 80.98; H, 5.34; N, 3.37. Encontrado: C, 78.52; H, 4.82; N, 2.95.

**A3**→**BF**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol), 11 mg de **DPE** (0.060 mmol) y 46 mg de **BF** (0.2982 mmol) fueron suspendidos en 1 ml de cloroformo. La mezcla resultante fue agitada por 5 minutos; posteriormente el precipitado fue colectado por filtración (42 mg, 48%). RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ(ppm): 8.70 (4H, d, *J*=3.1 Hz), 7.80 (2H, m), 7.77 (4H, d, *J*=5.7 Hz), 7.65 (5H, m), 7.48 (3H, m), 7.45 (3H, m), 7.36 (4H, m), 7.25 (3H, m), 7.17 (4H, m), 7.09 (4H, d, *J*=15.5 Hz). DRXP, 2Theta/°: 7.5, 8.8, 12.8, 13.0, 15.1, 15.5, 16.7, 18.0, 18.9, 20.4, 20.7, 21.8, 22.9, 25.0, 25.4, 25.6, 25.8, 28.0. IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3032, 2359, 1621, 1462, 1435, 1252, 1219, 1162, 1076, 1049, 1035, 984, 950, 908, 857, 832, 785, 747, 735, 714, 698, 642, 609. Anal. calcd. para C<sub>56</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 81.18; H, 5.11; N, 3.38. Encontrado: C, 78.28; H, 4.68; N, 3.14.

**A4**→**BF**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol), 11 mg de **ABiPy** (0.059 mmol) y 9 mg de **BF** (0.0583 mmol) fueron suspendidos en 1 ml de cloroformo. La mezcla resultante fue agitada por 5 minutos; posteriormente el precipitado fue colectado por filtración (27 mg, 54%). RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ(ppm): 8.90 (4H, m), 7.82 (4H, m), 7.80 (3H, m), 7.65 (3H, m), 7.57 (4H, m), 7.48 (5H, m), 7.35 (5H, m), 7.24 (2H, m), 7.17 (4H, m), 7.11 (1H, s). DRXP, 2Theta/°: 7.5, 12.9, 15.5, 16.8, 18.0, 20.3, 20.7, 21.9, 25.1, 25.5, 26.0, 28.0. IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3056, 1615, 1569, 1461, 1428, 1251, 1217, 1161, 1098, 1059, 1035, 985, 958, 909, 848, 781, 748, 737, 714, 698, 638, 609. Anal. calcd. para C<sub>54</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 78.09; H, 4.85; N, 6.75. Encontrado: C, 76.45; H, 4.49; N, 6.52.

## 5.5 Síntesis de cocristales entre los aductos y el derivado 2,6-DHN

**A2**→**2,6-DHN**. 200 mg de **E1** (0.8127 mmol) y 65 mg de **2,6-DHN** (0.4070 mmol) fueron suspendidos en 5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar

a temperatura ambiente se adicionaron 75 mg de **DPeT** (0.4071 mmol) agitando por 30 minutos; posteriormente el sólido fue colectado por filtración (267 mg, 78%). Se tomaron 89 mg del sólido obtenido, se le añadió 0.5 ml de acetonitrilo y se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente; el sólido resultante se colectó por filtración (62 mg, 69%). RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ(ppm): 9.31 (1H, s), 8.54 (4H, d, *J*=5.8 Hz), 7.79 (2H, m), 7.56 (4H, m), 7.52 (2H, d, *J*=8.7 Hz), 7.41 (7H, m), 7.33 (2H, m), 7.24 (3H, m), 7.17 (4H, m), 7.08 (5H, d, *J*=21.3 Hz), 7.01 (2H, d, *J*=2.3 Hz), 6.98 (2H, dd, *J*=8.7, 2.4 Hz), 2.99 (4H, s). DRXP, 2Theta/°: 7.7, 11.6, 13.0, 15.4, 16.7, 17.7, 18.0, 18.9, 20.5, 23.6, 27.7. IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3503, 3039, 1626, 1603, 1559, 1552, 1508, 1459, 1437, 1368, 1248, 1218, 1183, 1161, 1114, 1076, 1054, 1033, 1003, 968, 961, 948. Anal. calcd. para C<sub>54</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C, 77.53; H, 5.06; N, 3.35. Encontrado: C, 76.31; H, 4.67; N, 3.29.

**A3**→**2,6-DHN**. 500 mg de **A1** (0.7414 mmol) y 120 mg de **2,6-DHN** (0.7419 mmol) fueron suspendidos en 20 ml de cloroformo y la mezcla se calentó a reflujo por 60 minutos y, posteriormente, se agitó a temperatura ambiente por 30 minutos. El sólido fue colectado por filtración (577 mg, 93%). RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ(ppm): 9.31 (2H, s), 8.70 (4H, d, *J*=4.2 Hz), 7.80 (2H, m), 7.77 (3H, d, *J*=5.4 Hz), 7.65 (2H, s), 7.58 (4H, m), 7.50 (4H, m), 7.32 (6H, m), 7.17 (4H, m), 7.11 (2H, s), 7.08 (2H, s), 7.02 (2H, d, *J*=2.4 Hz), 6.99 (2H, dd, *J*=8.7, 2.4 Hz). DRXP, 2Theta/°: 7.6, 13.0, 13.3, 15.2, 15.4, 15.8, 17.6, 18.3, 18.8, 20.4, 21.6, 22.1, 23.9, 24.7, 25.0, 25.4, 26.1, 26.7, 28.1. IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3513, 1622, 1601, 1462, 1435, 1363, 1251, 1220, 1203, 1164, 1079, 1049, 1035, 1001, 984, 948, 908, 860, 834, 768, 752, 740, 715, 644, 609. Anal. calcd. para C<sub>54</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C, 77.22; H, 4.83; N, 3.36. Encontrado: C, 76.94; H, 4.47; N, 2.94.

**A4**→**2,6-DHN**. 200 mg de **E1** (0.8127 mmol) y 65 mg de **2,6-DHN** (0.4058 mmol) fueron suspendidos en 5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar a temperatura ambiente se adicionaron 75 mg de **ABiPy** (0.4071 mmol) agitando por 30 minutos; posteriormente el sólido fue colectado por filtración (242 mg, 71%). Se tomaron 65 mg del sólido obtenido, se añadió 0.5 ml de acetonitrilo y se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente; el sólido resultante se colectó por filtración (40 mg, 61%). RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ(ppm): 9.31 (2H, s), 8.90 (4H, d, *J*=2.88 Hz), 7.82 (4H, m), 7.80 (3H, m), 7.57 (5H, m), 7.50 (2H, m), 7.39 (1H, m), 7.33 (2H, m), 7.24 (2H, m), 7.16 (5H, m), 7.10 (3H, s), 6.99 (5H, m). DRXP, 2Theta/°: 7.6, 12.9, 13.3, 15.1, 15.5, 15.8, 18.3, 18.7, 19.5, 20.4, 21.6, 22.2, 24.8, 25.1, 25.6, 26.0, 26.9, 27.6. IR

(ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3509, 1615, 1602, 1568, 1519, 1462, 1429, 1364, 1250, 1218, 1176, 1163, 1112, 1099, 1062, 1035, 1001, 984, 955, 909, 854, 783, 752, 742, 715, 641, 609. Anal. calcd. para  $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_6$ : C, 74.66; H, 4.58; N, 6.70. Encontrado: C, 73.50; H, 4.19; N, 6.24.

### 5.5 Síntesis de cocristales entre los aductos y el derivado 2,7-DHN

**A2**→**2,7-DHN**. 200 mg de **E1** (0.8127 mmol) y 65 mg de **2,7-DHN** (0.4070 mmol) fueron adicionados a 5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar a temperatura ambiente se adicionaron 75 mg de **DPEt** (0.4071 mmol) agitando por 30 minutos; posteriormente el sólido fue colectado por filtración (265 mg, 77%). Se tomaron 73 mg del sólido obtenido, se añadió 0.5 ml de acetonitrilo y se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente; el sólido resultante se colectó por filtración (48 mg, 65%). RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm): 9.52 (4H, s), 8.50 (4H, d,  $J=5.3$  Hz), 7.79 (3H, m), 7.56 (5H, m), 7.40 (2H, m), 7.33 (6H, m), 7.17 (4H, m), 7.10 (4H, s), 6.88 (2H, m), 6.82 (3H, dd,  $J=8.7, 2.4$  Hz), 2.97 (4H, m). DRXP, 2Theta/°: 7.6, 13.0, 15.3, 18.5, 18.9, 20.6, 21.7, 24.0, 25.3, 26.2, 28.3. IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3506, 1627, 1521, 1462, 1437, 1251, 1219, 1163, 1079, 1035, 984, 948, 907, 860, 829, 784, 747, 714, 642, 610. Anal. calcd. para  $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6$ : C, 77.53; H, 5.06; N, 3.35. Encontrado: C, 76.85; H, 4.74; N, 3.07.

**A3**→**2,7-DHN**. 500 mg de **A1** (0.7414 mmol) y 120 mg de **2,6-DHN** (0.7419 mmol) fueron suspendidos en 20 ml de cloroformo y la mezcla se calentó a reflujo por 60 minutos y, posteriormente, se agitó a temperatura ambiente por 30 minutos. El sólido fue colectado por filtración (537 mg, 87%). RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm): 9.51 (4H, s), 8.69 (4H, d,  $J= 4.87$  Hz), 7.80 (2H, m), 7.76 (4H, d,  $J=5.5$  Hz), 7.64 (2H, s), 7.57 (6H, m), 7.48 (2H, m), 7.32 (2H, m), 7.25 (3H, m), 7.17 (4H, m), 7.09 (4H, m), 6.89 (2H, m), 6.82 (2H, dd,  $J= 8.72, 2.39$  Hz). DRXP, 2Theta/°: 7.6, 12.9, 13.2, 15.8, 17.7, 18.6, 20.8, 21.6, 22.1, 23.7, 24.0, 24.7, 25.4, 25.9, 26.8, 27.5, 27.6, 28.0. IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3508, 1622, 1522, 1462, 1435, 1251, 1220, 1204, 1164, 1078, 1049, 1035, 983, 947, 907, 861, 834, 784, 751, 740, 713, 643, 610. Anal. calcd. para  $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6$ : C, 77.22; H, 4.83; N, 3.36. Encontrado: C, 77.10; H, 4.55; N, 3.32.

**A4**→**2,7-DHN**. 200 mg de **E1** (0.8127 mmol) y 65 mg de **2,7-DHN** (0.4058 mmol) fueron suspendidos en 5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar

a temperatura ambiente se adicionaron 75 mg de **ABiPy** (0.4071 mmol) agitando por 30 minutos; posteriormente el sólido fue colectado por filtración (256 mg, 75%). Se tomaron 68 mg del sólido obtenido, se añadió 0.5 ml de acetonitrilo y se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente; el sólido resultante se colectó por filtración (36 mg, 52%). RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9.51 (4H, s), 8.91 (4H, m), 7.83 (3H, m), 7.80 (2H, m), 7.56 (6H, m), 7.50 (2H, m), 7.33 (2H, m), 7.24 (3H, m), 7.19 (4H, s), 7.11 (2H, s), 6.89 (2H, d, *J*=2.4 Hz), 6.82 (2H, dd, *J*=8.7, 2.3 Hz). DRXP, 2Theta/°: 7.6, 12.9, 13.3, 15.2, 15.5, 15.8, 17.7, 18.3, 18.7, 20.3, 20.5, 21.5, 22.3, 23.9, 25.1, 25.6, 26.0, 26.8, 27.5, 27.6. IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3508, 1615, 1521, 1462, 1430, 1250, 1217, 1185, 1164, 1061, 1035, 983, 949, 907, 854, 837, 781, 752, 742, 712, 641, 609. Anal. calcd. para C<sub>52</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C, 74.66; H, 4.58; N, 6.70. Encontrado: C, 74.06 H, 4.30 N, 6.14.

### 5.7 Síntesis de cocristales entre los aductos y ANTR

**A2**→**ANTR**. 200 mg de **E1** (0.8127 mmol) y 72 mg de **ANTR** (0.4039 mmol) fueron suspendidos en 5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar a temperatura ambiente se adicionaron 75 mg de **DPEt** (0.4070 mmol) agitando por 30 minutos; posteriormente el sólido fue colectado por filtración (243 mg, 70%). DRXP, 2Theta/°: 7.5, 12.3, 13.0, 15.0, 15.2, 15.9, 17.9, 18.9, 19.9, 20.4, 21.3. Anal. calcd. para C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 81.51; H, 5.19; N, 3.28. Encontrado: C, 80.07 H, 4.39 N, 3.17.

**A3**→**ANTR**. 200 mg de **E1** (0.8127 mmol) y 72 mg de **ANTR** (0.4039 mmol) fueron suspendidos en 5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar a temperatura ambiente se adicionaron 74 mg de **DPE** (0.4061 mmol) agitando por 30 minutos; posteriormente el sólido fue colectado por filtración (254 mg, 73%). DRXP, 2Theta/°: 7.5, 12.4, 12.9, 13.13, 15.0, 15.1, 15.8, 17.2, 17.9, 19.1, 19.8 20.5, 21.2, 22.5, 24.1, 24.6, 25.3, 26.4, 27.4, 28.1. Anal. calcd. para C<sub>58</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 81.71; H, 4.97; N, 3.29. Encontrado: C, 79.85 H, 4.72 N, 3.26.

### 5.8 Síntesis de cocristales entre los aductos y PIRE

**A2**→**PIRE**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol) y 12 mg de **PIRE** (0.0593 mmol) fueron suspendidos en 1.5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar a temperatura ambiente se adicionaron 11 mg de **DPEt** (0.0597 mmol) agitando por 30 minutos;

posteriormente el sólido fue colectado por filtración (42 mg, 79%). DRXP, 2Theta/°: 7.3, 12.6, 13.3, 14.5, 15.0, 15.6, 17.4, 18.3, 19.7, 19.9, 21.2, 22.0, 24.7, 25.0, 25.1. Anal. calcd. para C<sub>60</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 82.21; H, 5.05; N, 3.19. Encontrado: C, 80.07 H, 4.68 N, 3.07.

**A3**⇒**PIRE**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol) y 12 mg de **PIRE** (0.0593 mmol) fueron suspendidos en 1.5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar a temperatura ambiente se adicionaron 11 mg de **DPE** (0.0603 mmol) agitando por 30 minutos; posteriormente el sólido fue colectado por filtración (37 mg, 69%). DRXP, 2Theta/°: 7.2, 12.5, 13.3, 14.6, 15.2, 15.8, 17.3, 18.3, 19.7, 21.0, 22.0, 24.6, 25.0, 25.4, 27.8. Anal. calcd. para C<sub>60</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 82.21; H, 4.83; N, 3.2. Encontrado: C, 81.31 H, 4.39 N, 3.03.

## 5.9 Síntesis de cocrisales entre los aductos y FENA

**A2**⇒**FENA**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol) y 11 mg de **FENA** (0.0617 mmol) fueron suspendidos en 1.5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar a temperatura ambiente se adicionaron 11 mg de **DPEt** (0.0603 mmol) agitando por 30 minutos; posteriormente el sólido fue colectado por filtración (39 mg, 75%). DRXP, 2Theta/°: 7.5, 12.9, 13.2, 14.9, 15.0, 15.7, 17.7, 18.8, 19.9, 20.2, 21.2, 22.3, 24.5, 25.2, 25.4, 26.0, 27.7. Anal. calcd. para C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 81.51; H, 5.19; N, 3.28. Encontrado: C, 80.41 H, 4.88 N, 3.20.

**A3**⇒**FENA**. 30 mg de **E1** (0.1219 mmol) y 11 mg de **FENA** (0.0617 mmol) fueron suspendidos en 1.5 ml de cloroformo. La mezcla fue agitada a 80°C hasta disolver todos los componentes y, al llegar a temperatura ambiente se adicionaron 11 mg de **DPE** (0.0603 mmol) agitando por 30 minutos; posteriormente el sólido fue colectado por filtración (34 mg, 65%). DRXP, 2Theta/°: 7.4, 12.8, 13.3, 14.9, 15.1, 15.7, 17.7, 18.6, 20.1, 21.4, 22.5, 24.8, 25.7, 25.4, 27.6. Anal. calcd. para C<sub>58</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 81.71; H, 4.97; N, 3.29. Encontrado: C, 80.43 H, 4.51 N, 3.14.

## 5.10 Obtención de monocristales

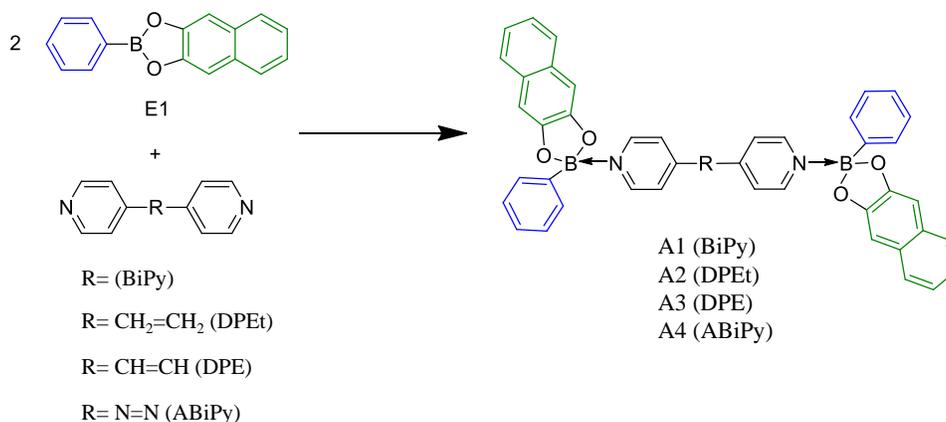
10 mg de **DPE** y 10 mg de **BF** se colocaron en 0.5 ml de acetona (solución I). 25 mg de **E4** se disolvieron a punto de ebullición en 1.5 ml de acetona (solución II). La solución II fue añadida

lentamente a la solución I y se dejó cristalizar a 4°C. Los monocristales aptos para el análisis por difracción de RX fueron obtenidos después de 2 horas.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Diseño de aductos B←N y sus cocrisales en el estado sólido

En trabajos previos<sup>10,11, 51, 57,73</sup>, los aductos B←N fueron obtenidos a partir de la combinación de ésteres arilborónicos con diaminas derivadas de la piridina que presentan variaciones en la distancia de los nitrógenos donadores y en su naturaleza electrónica (Esquema 10 y Tabla 3). La elección de estos bloques de construcción para la formación de los aductos se basó en estudios de estabilidad en solución y se demostró que a partir de la combinación de las diaminas aromáticas con el éster 2-fenilnaftol[2,3-d][1,3,2]dioxaborol (**E1**) (Esquema 10) se generan los aductos más estables en estado sólido.<sup>10,51</sup>



**Esquema 10.** Componentes moleculares utilizados para el autoensamble de aductos B←N.

**Tabla 3.** Distancias N···N (Å) de las diaminas empleadas.

Diamina	BiPy <sup>a</sup>	DPET <sup>a</sup>	DPE <sup>a</sup>	ABiPy <sup>a</sup>
Longitud N···N (Å)	7.10	9.29	9.41	9.01

<sup>a</sup>Las distancias N···N (Å) para estas diaminas se obtuvieron a partir de las estructuras cristalográficas de los aductos B←N previamente obtenidas en el grupo de investigación.

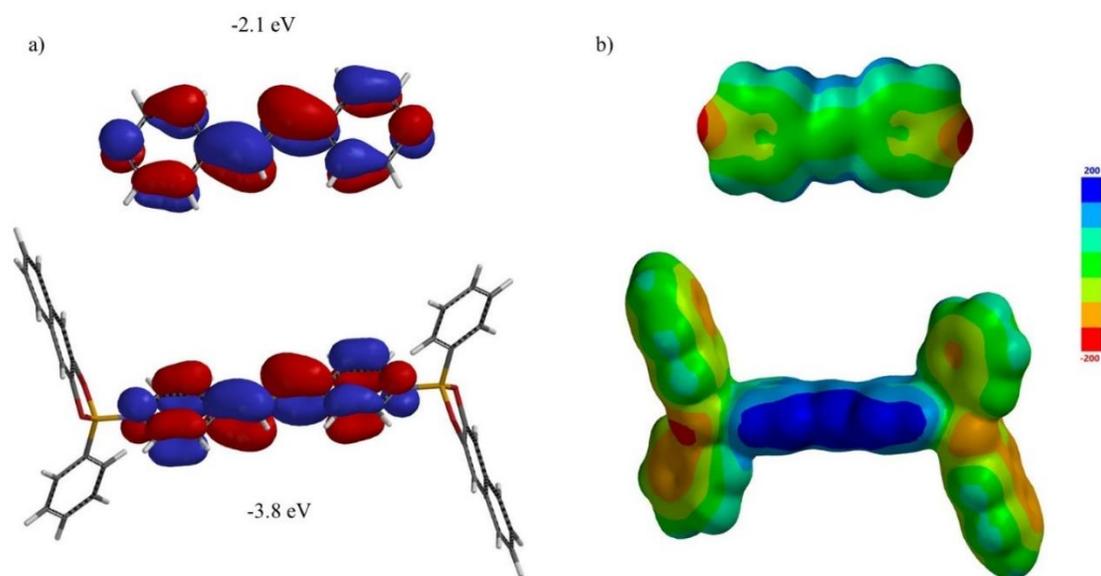
---

A la fecha se conocen las estructuras moleculares de los aductos **A1**, **A2** y **A3** a partir de estudios por difracción de Rayos X en monocristales, así como en algunos cocristales formados con huéspedes aromáticos como antraceno, pireno y tetratriafulvaleno (*v.gr.*, **A3**⊃**ANT**, **A2**⊃**PYR**, y **A2**⊃**TTF**). Para alcanzar un mejor entendimiento de la potencialidad de estos aductos en la formación de cocristales con moléculas ricas en densidad electrónica, en este trabajo se evaluó la energía relativa de los orbitales de frontera de las diaminas **BiPy**, **DPeT** y **DPE**, así como de sus respectivos aductos con el éster borónico **E1**, a través del cálculo de la estructura electrónica a un nivel DFT (Teoría de Funcionales de la Densidad, por sus siglas en inglés) en su implementación en el programa Spartan 18 (Wavefunction Inc.).<sup>74</sup>

En los aductos estudiados (**A1**, **A2** y **A3**), el orbital molecular desocupado de mayor energía (LUMO, por sus siglas en inglés) se localiza en el fragmento de la diamina aromática, mientras que el orbital molecular ocupado de menor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) se localiza en el fragmento del grupo 2,3-dioxonaftaleno. Debido a esta distribución electrónica, por ejemplo, el aducto **A3** presentó en la red cristalina un apilamiento cara-cara entre los fragmentos  $\pi$ -donadores y  $\pi$ -aceptores formando columnas infinitas a lo largo del eje *c*.

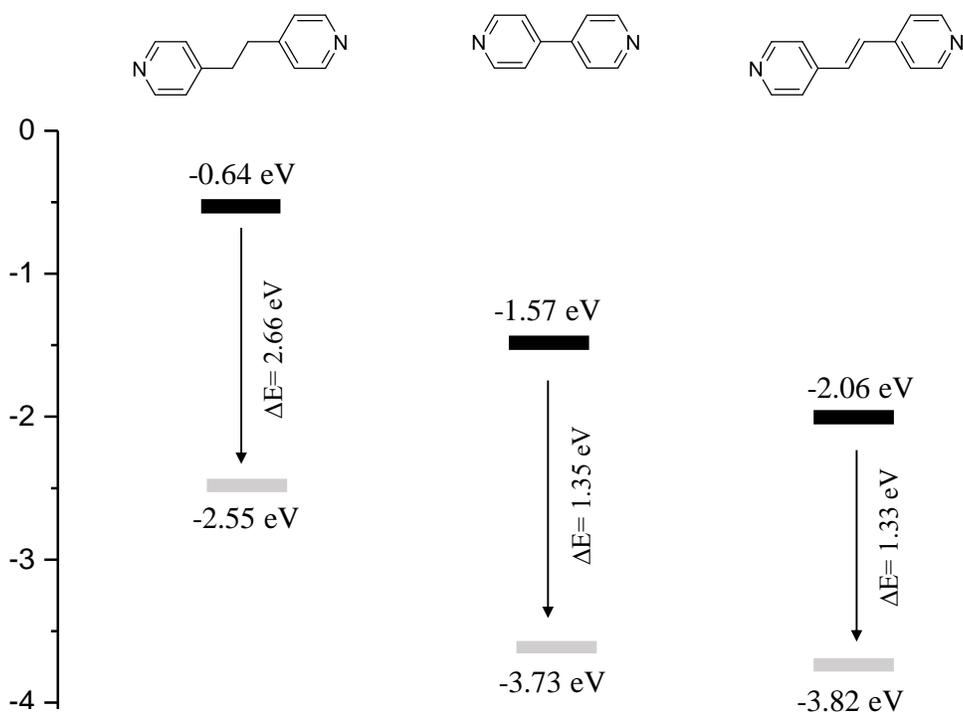
En los cálculos computacionales, las energías de los orbitales de frontera de las diaminas **BiPy**, **DPeT** y **DPE**, resultaron de mayor magnitud en relación con sus respectivos aductos **A1**, **A2** y **A3**. Por ejemplo, en la figura 24a se observa que de forma aislada **DPE** presenta un LUMO en  $-2.1$  eV, mientras que en **A3** este orbital se modifica a  $-3.8$  eV. Esta disminución en la energía del LUMO en el aducto predispone la aceptación de moléculas ricas en densidad electrónica debido a que el fragmento dipiridilo se vuelve más electrodeficiente.

Adicionalmente, en las superficies de potencial electrostático ilustradas en la figura 24b para **DPE** y el aducto **A3**, es posible observar la disminución en la densidad electrónica del fragmento **DPE** a partir de la formación del enlace B←N en el aducto, en comparación con su forma libre. Lo anterior, promueve una polarización en los fragmentos aromáticos de las diaminas que permite la interacción con moléculas aromáticas ricas en densidad electrónica.



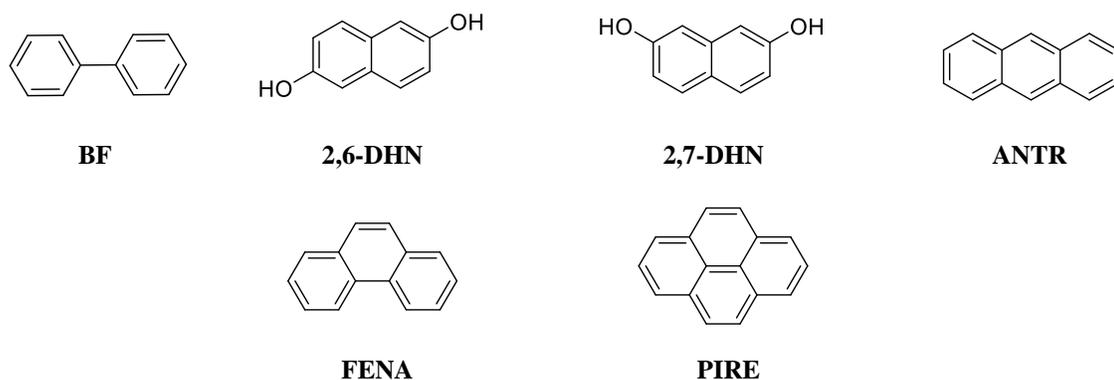
**Figura 24.** a) Superficies del orbital molecular de frontera LUMO de **DPE** (arriba) y aducto **A3** (abajo). b) superficies de potencial electrostático de **DPE** (arriba) y aducto **A3** (abajo), calculadas a un nivel DFT/B3LYP/6-31G(d) con el programa Spartan 18 (Wavefunction). Escala: Min  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Max  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

De manera análoga, la disminución en la energía de los orbitales moleculares y la densidad electrónica en los fragmentos dipiridilo se observa también en la formación de los aductos **A1** y **A2** (ver anexo A.4). Las energías de los orbitales moleculares LUMO de **BiPy**, **DPEt** y **DPE**, así como de sus respectivos aductos se representan en la figura 25, en donde es posible observar que debido a que **DPEt** es un sistema aromático no conjugado, su energía es disminuida en mayor proporción en comparación con el resto de las diaminas con un  $\Delta E = 2.66 \text{ eV}$ . Es importante destacar que la diferencia en energía entre **BiPy** y **DPE** y sus respectivos aductos es similar, sin embargo, hasta ahora en el grupo de investigación han sido pocos los ejemplos que se han obtenido de cocristales y solvatos empleando **BiPy** debido a que el tamaño de la diamina es una limitante y, además, ha sido necesario modificar los ésteres arilborónicos con distinto número de átomos de flúor para promover la formación de cocristales.<sup>11</sup>



**Figura 25.** Energías del orbital molecular LUMO de las diaminas y sus aductos, representadas en negro y gris, respectivamente. Cálculos a un nivel DFT/B3LYP/6-31G(d) con el programa Spartan 18 (Wavefunction).

En los estudios realizados por Herrera-España y Campillo-Alvarado,<sup>75</sup> las propiedades espectroscópicas de absorción y de emisión de los aductos tipo doble-pinza molecular, y sus respectivos cocristales con moléculas aromáticas, no se investigaron de manera completa. En los cocristales con hidrocarburos policíclicos como antraceno, fenantreno y pireno,<sup>10</sup> se observó de forma cualitativa la emisión de fluorescencia al irradiar los sólidos con una lámpara de luz UV ( $\lambda_{ex}$  365nm). En un reporte posterior, los cocristales de un aducto B←N derivado de **BiPy** conteniendo pireno muestran la formación de complejos de transferencia de carga a través del espectro de absorción electrónica que presenta una banda ancha a menor energía en relación a sus componentes.<sup>57</sup> Los resultados anteriores resaltan la enorme posibilidad de modular las características fotoluminiscentes de los huéspedes aromáticos al estar confinados en el estado sólido en los anfitriones doble-pinza. Por ello, para profundizar con esta línea de investigación, en este trabajo se eligió reproducir la síntesis de los aductos **A1-A4** para emplearlos como anfitriones en la formación de cocristales con moléculas fotoluminiscentes como bifenilo (**BF**), dos isómeros del dihidroxinaftaleno (**2,6-DHN** y **2,7-DHN**) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (**ANTR**, **FENA** y **PIRE**) que se muestran en la Figura 26, y caracterizar sus propiedades espectroscópicas de absorción y de emisión en el estado sólido.



**Figura 26.** Huéspedes fotoluminiscentes para la formación de cocristales orgánicos con los aductos B←N.

## 6.2 Síntesis y caracterización de aductos B←N en el estado sólido.

La baja solubilidad de los ésteres arilborónicos y **BiPy** en disolventes de mediana y baja polaridad, resultó ser un factor importante para la obtención de los aductos a través de experimentos de precipitación. Debido a esto, una característica esencial del éster y las diaminas elegidas fue la alta solubilidad en los disolventes empleados, debido a que la separación del producto de las aguas madres permitió la obtención de sólidos con alta pureza y la formación del precipitado fue la primera evidencia de la generación de una nueva especie química.

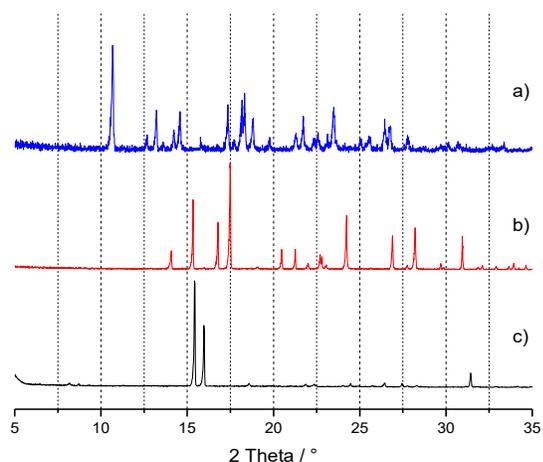
Para la obtención de los aductos **A1**, **A2**, **A3** y **A4** se hicieron reaccionar dos equivalentes del éster **E1** y un equivalente de las diaminas correspondientes (**BiPy**, **DPEt**, **DPE**, y **ABiPy**) en un vial y se disolvieron en 1 ml de cloroformo. Se colocó en agitación por 5 minutos a temperatura ambiente obteniendo precipitados que fueron colectados por filtración (Esquema 10).

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por DRXP, DRXM, IR y TGA. A continuación, se describe la caracterización del sólido **A3**. Para el resto de los sólidos los datos de caracterización se encuentran en el apéndice A.1.

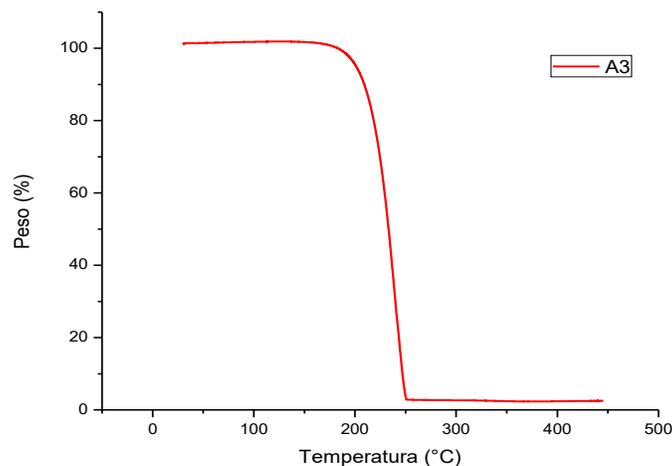
En la Figura 27 se presenta el difractograma del aducto **A3** con picos de difracción en los siguientes ángulos 2 Theta (intensidad relativa): 10.6 (100), 13.2 (39.5), 14.2 (21.0), 14.5 (38.2), 17.3 (44.6), 18.1 (49.0), 18.3 (55.4), 21.7 (33.7), 23.5 (42.0), 26.4 (31.2). Al comparar el patrón de difracción de

**A3** con sus materias primas no se observan picos residuales de **E1** o **DPE**, por lo que se confirma la obtención de una nueva fase sólida.

En el análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 28), se observa que no hay presencia de algún componente volátil en el compuesto **A3**, siendo estable térmicamente hasta los 200°C, terminando la descomposición a los 250°C sin dejar remanentes. Lo anterior corrobora que el compuesto se encuentra de forma anhidra.

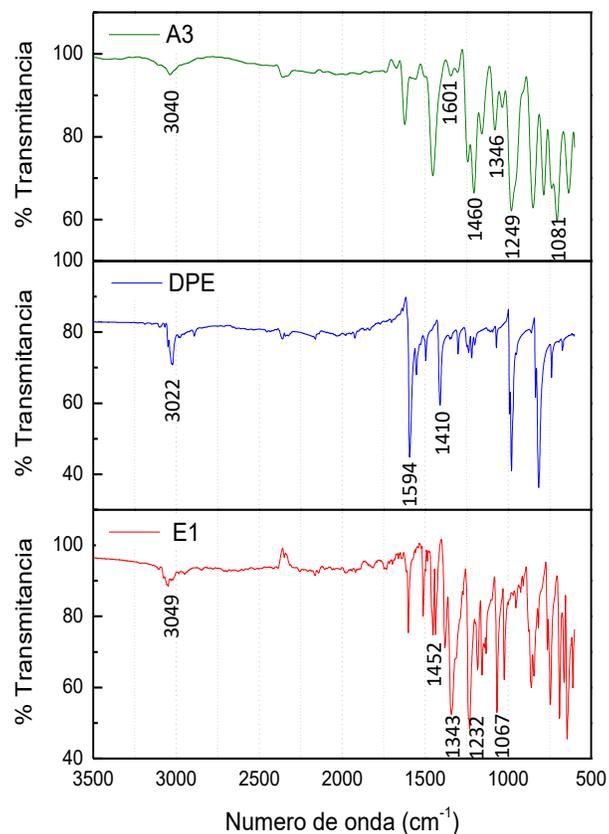


**Figura 27.** Patrones de DRXP de a) **E1** b) **DPE** y c) **A3**.



**Figura 28.** Análisis termogravimétrico de **A3**.

En la Tabla 4, se resumen las bandas de los espectros de infrarrojo (IR) características del aducto **A3** y las materias primas **DPE** y **E1** (Figura 29) en donde es posible observar la banda característica del enlace  $B \leftarrow N$  que se forma entre el átomo de nitrógeno de la diamina y el átomo de boro del éster borónico en  $1249 \text{ cm}^{-1}$ , siendo la más importante para determinar la formación del aducto.

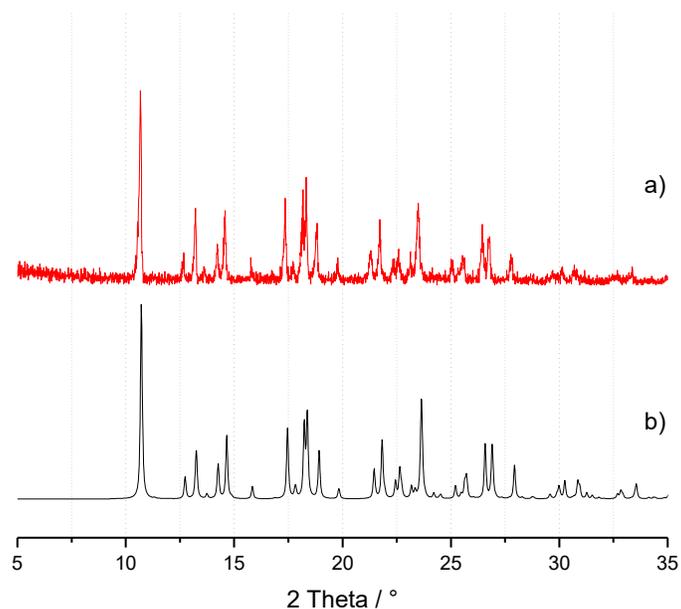


**Figura 29.** Espectros de infrarrojo de aducto **A3** y sus materias primas.

**Tabla 4.** Bandas de IR representativas de las materias primas **DPE**, **E1** y **A3**.

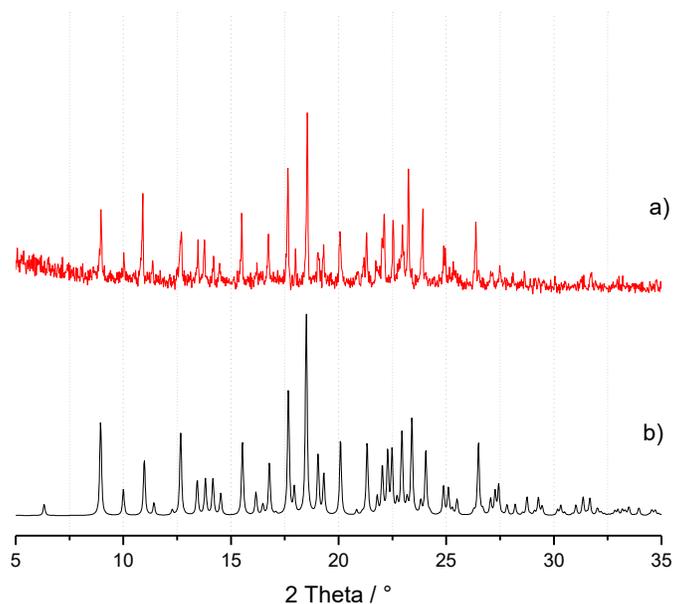
Compuesto	Banda (cm <sup>-1</sup> )							
	N-B	B-O	B-C	C-O	=C-H	C=N	C=C	
<b>A3</b>		1460	1346	1249	1081	3040	1601	1441
<b>E1</b>	----	1343	1232	1067	3049	---	1452	
<b>DPE</b>	----	----	----	----	3022	1594	1410	

En trabajos previos,<sup>75</sup> fue posible la obtención de cristales aptos para su difracción por rayos X de monocristal (DRXM) de un solvato del aducto **A3** con dos moléculas de acetona. Recientemente, la forma anhidra de **A3** se pudo aislar y estudiar por DRXM.<sup>76</sup> Por ello, para corroborar la identidad del aducto **A3**, el patrón experimental de DRXP se comparó con el simulado a partir del monocristal indicando que en efecto corresponden a la misma fase sólida (Figura 30).

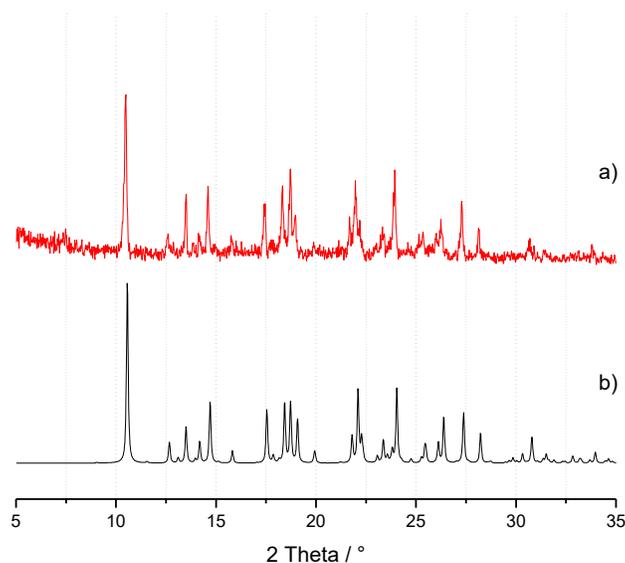


**Figura 30.** Patrones de DRXP de a) **A3** y b) **A3** (simulado a partir del monocristal).

De la misma manera, se han obtenido monocristales adecuados para DRXM de **A1**<sup>51</sup> (Figura 31) y **A4**<sup>10</sup> (Figura 32) y al comparar los patrones experimentales de DRXP de los aductos con el patrón simulado a partir del monocristal se observan que son idénticos y corresponden a la misma fase. En conjunto con el resto de las técnicas de caracterización previamente mencionadas, es posible corroborar la estructura química de los aductos B←N.



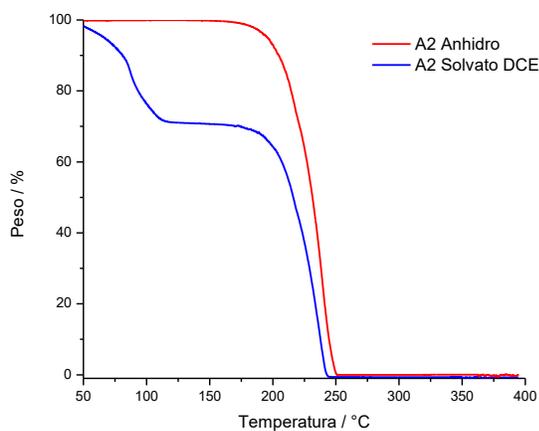
**Figura 31.** Patrones de DRXP de: a) **A1** y b) **A1** (simulado a partir del monocristal).



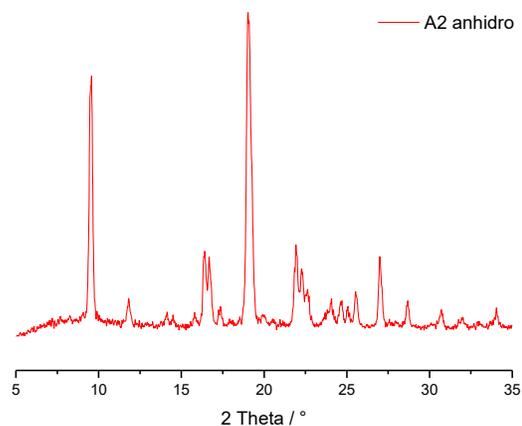
**Figura 32.** Patrones de DRXP de: a) **A4** y b) **A4** (simulado a partir del monocristal).

En relación al aducto **A2**, se reportó previamente su aislamiento y caracterización en forma de un cocristal conteniendo la molécula de 2,3-dihidroxinaftaleno a través de experimentos de RMN-<sup>1</sup>H.<sup>75</sup> Posteriormente, después de diversos ensayos de cristalización empleando distintos disolventes, se observó que era posible obtener **A2** como un solvato de dicloroetano (DCE), conteniendo 2 moléculas del disolvente cristalográficamente independientes y la mitad de la molécula del aducto en la unidad asimétrica.<sup>51</sup>

Con base en estos resultados, se realizó la síntesis de **A2** a partir de dos equivalentes de **E1** y un equivalente de **DPEt** suspendidos en 1 ml de DCE. La mezcla resultante fue agitada por 5 minutos a temperatura ambiente y el precipitado fue colectado por filtración. El análisis termogravimétrico de este sólido corroboró la presencia de dos moléculas de DCE (Figura 33) y no las cuatro anteriormente reportadas.<sup>51</sup> Además, el patrón de **A2** con 2 moléculas de DCE no coincide con el calculado a partir del monocristal para **A2** con 4 moléculas de DCE (Figura 65, Apéndice A.1.2). Posterior al tratamiento térmico del sólido en un baño de aceite a 100°C por 30 minutos y empleando la bomba de vacío, se obtuvo un sólido cristalino (Figura 33) que no presentó componentes volátiles en el análisis por TGA (Figura 34). La fácil remoción del disolvente de la red cristalina indica que no presenta interacciones intensas en el sólido.

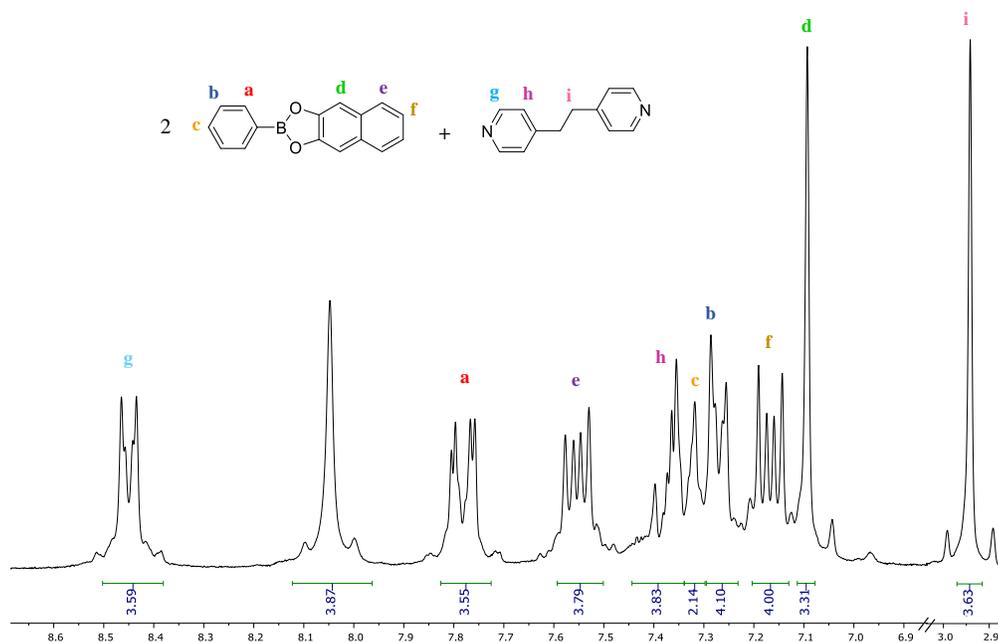


**Figura 33.** Comparación de A2 anhidro y A2 como solvato de DCE por análisis termogravimétrico.



**Figura 34.** Patrón de DRXP de A2 anhidro.

El sólido obtenido fue analizado por RMN- $^1\text{H}$  en DMSO- $\text{d}_6$  con el fin de establecer su composición relativa (*i.e.*, la proporción de éster y diamina) debido a que, en un disolvente coordinante como el DMSO, el aducto se disocia hacia sus componentes de partida. En el espectro de la Figura 35, se tomó como base de integración a los hidrógenos **f** del éster debido a que son los menos influenciados por los heteroátomos y se comparó con respecto a los hidrógenos **g** de la diamina. Al obtener una integración de cuatro para ambas señales y debido a que no se observan las señales correspondientes a 2,3-dihidroxi-naftaleno, es posible establecer la estequiometría 2:1 (éster:diamina) sin la obtención de un cocrystal.



**Figura 35.** Espectro parcial de RMN- $^1\text{H}$  de A2 anhidro en DMSO- $\text{d}_6$ , 500 MHz.

Como parte de la caracterización, en la Tabla 5 se compara el análisis elemental calculado y experimental para una fórmula mínima de  $C_{44}H_{34}B_2N_2O_4$  que corresponde a la composición 2:1 (éster:diamina), en donde es posible observar una buena correspondencia entre ambos.

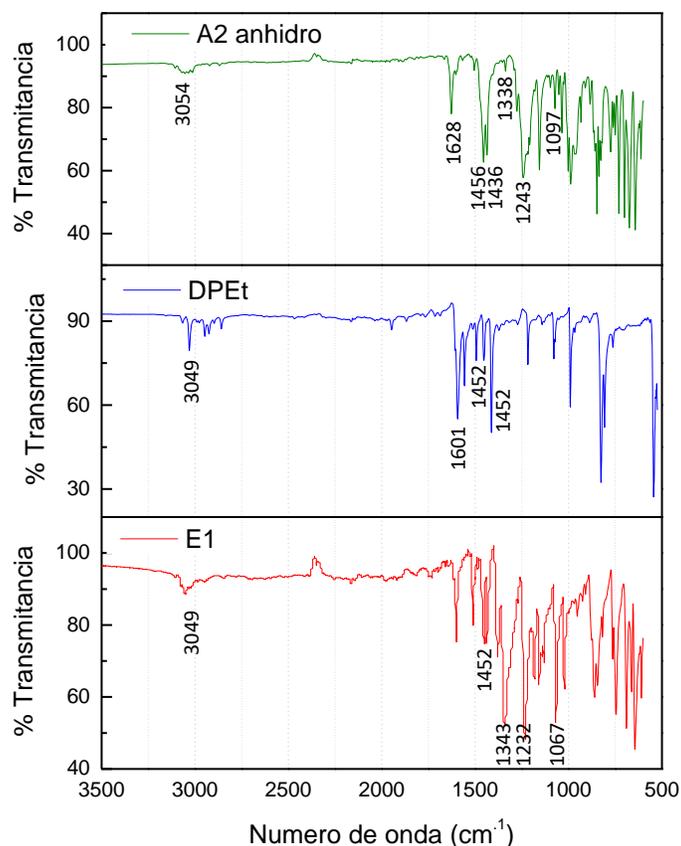
**Tabla 5.** Análisis elemental experimental y calculado.

<b>A2</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
<b>Calculado</b>	78.13	5.07	4.14
<b>Experimental</b>	77.93	4.83	4.06

En la Tabla 6, se muestra la comparación entre las bandas representativas a partir de los espectros de infrarrojo (IR) del aducto **A2** y sus materias primas, el éster **E1** y la diamina **DPEt**. Es importante destacar que se observa la generación del enlace  $B\leftarrow N$  en el aducto **A2** en  $1456\text{ cm}^{-1}$  y se mantiene el enlace  $B-O$  en  $1338\text{ cm}^{-1}$ . Además, no se observa la banda de  $OH$ , que sería indicativo de la presencia de 2,3-dihidroxi-naftaleno en el sólido (Figura 36).

**Tabla 6.** Bandas de IR representativas de **A2**, **E1** y **DPEt**.

<b>Banda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\nu N-B</math></b>	<b><math>\nu B-O</math></b>	<b><math>\nu B-C</math></b>	<b><math>\nu C-O</math></b>	<b><math>\nu=C-H</math></b>	<b><math>C=N</math></b>	<b><math>C=C</math></b>
<b>A2</b>	1456	1338	1243	1097	3054	1628	1436
<b>E1</b>	----	1343	1232	1067	3049	---	1452
<b>DPEt</b>	----	----	----	----	3030	1594	1453

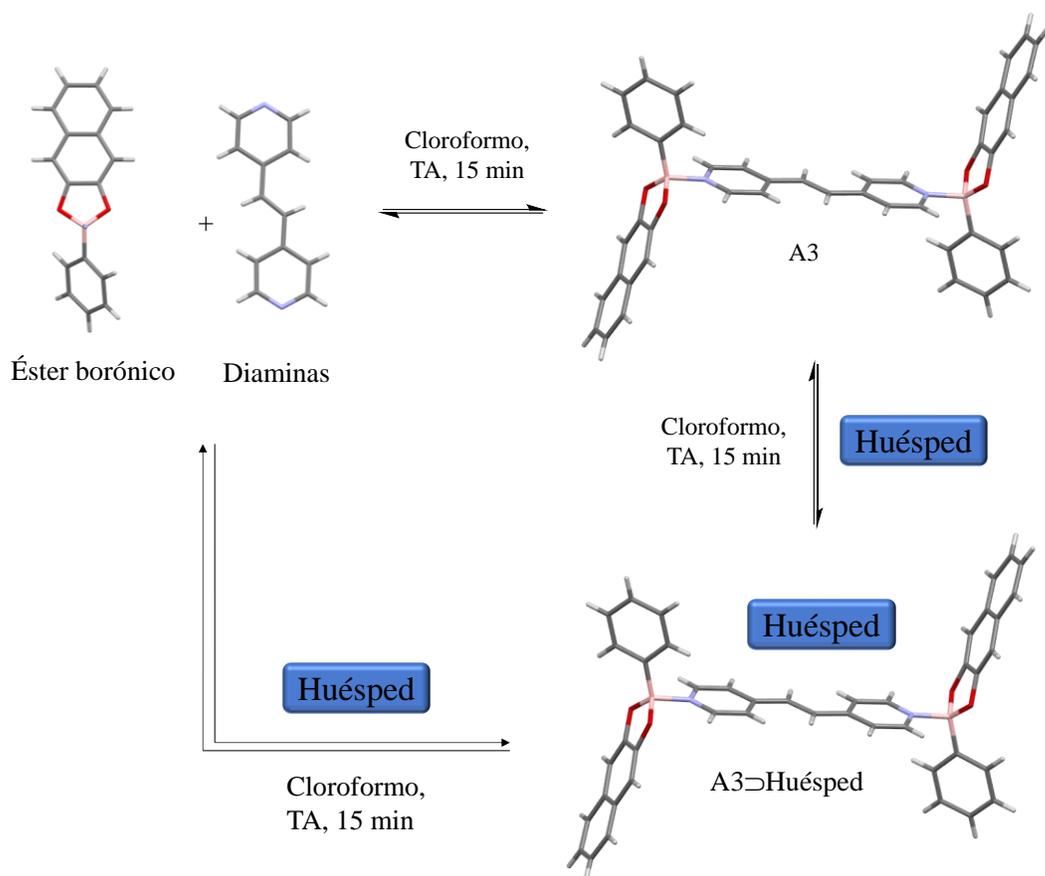


**Figura 36.** Espectros de infrarrojo de aducto **A2** anhidro y sus materias primas.

A partir del empleo de las técnicas de caracterización previamente descritas, es posible corroborar que el sólido corresponde al aducto **A2** anhidro con una estequiometría 2:1.

### 6.3 Síntesis y caracterización de cocrisales en el estado sólido.

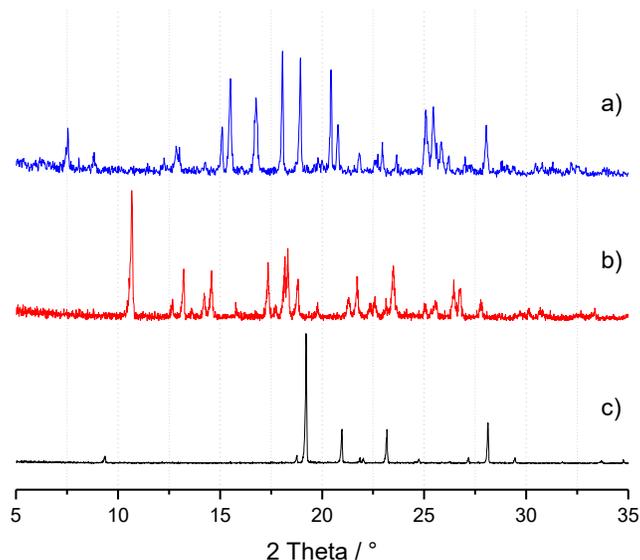
El interés por explorar la complejación de los aductos **A1-A4** con moléculas aromáticas ricas en densidad electrónica surge a partir de la capacidad de las diaminas espaciadoras (Esquema 9) para interactuar con moléculas donadoras de densidad electrónica (Figura 26) para la formación de complejos de transferencia de carga en el estado sólido (CT, por sus siglas en inglés).<sup>58,77</sup>



**Esquema 11.** Componentes moleculares utilizados para el autoensamble de aductos B←N con los huéspedes aromáticos propuestos: **BF**, **2,6DHN**, **2,7DHN**, **ANTR**, **PIRE** y **FENA**. A manera de ejemplo, se observa el aducto **A3**.

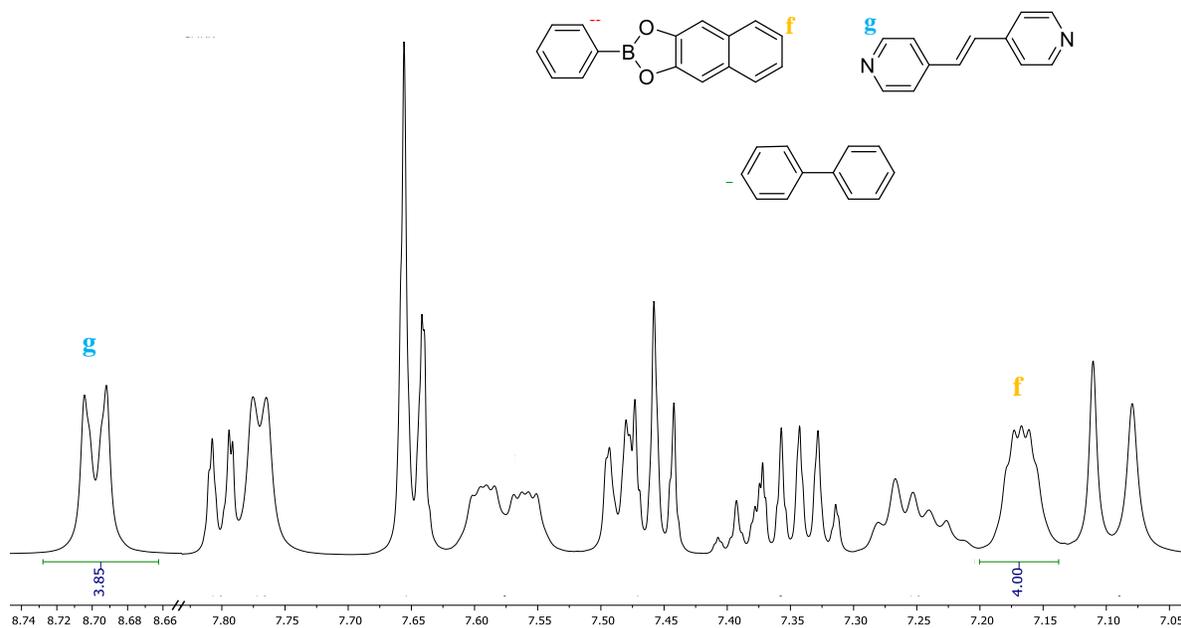
Partiendo de la obtención de los aductos B←N, se estudió la formación de cocristales en el estado sólido con los huéspedes propuestos en la Figura 26. Los experimentos se llevaron a cabo preparando soluciones independientes en cloroformo, empleando dos equivalentes de **E1**, un equivalente de la diamina correspondiente (**BiPy**, **DPeT**, **DPE** o **ABiPy**) y un equivalente del huésped, como se muestra en el Esquema 11. Se agitó a temperatura ambiente por 5 minutos y bajo estas condiciones precipitó un sólido que posteriormente fue aislado por filtración. En algunos casos, la reacción se realizó partiendo de un equivalente del aducto y un equivalente del huésped correspondiente bajo el mismo procedimiento anteriormente descrito. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por DRXP, espectroscopía IR, UV-vis y análisis elemental en el estado sólido. A manera de ejemplo, en esta sección se describen los resultados para el sólido **A3 ⊃ BF**, y los resultados completos de todas las reacciones se resumen más adelante en la Tabla 9.

En la Figura 37 se realiza la comparación del patrón de DRXP del huésped **BF**, **A3** y el sólido obtenido, en donde se observa la aparición de nuevos picos de difracción que no corresponden a las materias primas, sino a una nueva especie química.



**Figura 37.** Patrones de DRXP de: a) **A3**⊃**BF**; b) **A3**; c) **BF**.

El sólido obtenido fue analizado por RMN-<sup>1</sup>H en DMSO-d<sub>6</sub> con el fin de establecer su composición relativa (*i.e.*, proporción de éster, diamina y huésped). En el espectro de la Figura 38, es posible observar que al comparar la integral que corresponde a los hidrógenos **f** del éster con respecto a los hidrógenos **g** de la diamina, ambas corresponden a cuatro, lo que confirma la estequiometría 2:1 (éster:diamina). Con excepción de los hidrógenos pertenecientes a los grupos OH de **2,6DHN** y **2,7DHN**, no es posible realizar las asignaciones de las señales características de los huéspedes debido a que se traslapan con las regiones de las señales aromáticas de los aductos en el espectro. En el caso de **A3**⊃**BF**, el doblete y los dos tripletes esperados para **BF** se traslapan con las señales que se observan para los hidrógenos **a**, **b** y **c** del éster **E1** en la región de 7.2-7.5 ppm. Además, en este tipo de compuestos, es posible que el DMSO pueda estar coordinado con alguna de las especies o existen diversos equilibrios en solución que ocurren más rápido que el tiempo de adquisición del espectro, lo que dificulta el análisis del resto de las señales.



**Figura 38.** Espectro parcial de RMN-<sup>1</sup>H de **A3-BF** en DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz.

En el análisis por medio de FT-IR se comparó el espectro del huésped **BF**, el aducto **A3** y el cocrystal **A3⊃BF** (Figura 39). Es posible observar en el espectro de **BF** las bandas características en 1478 y 1429 cm<sup>-1</sup> para C=C aromático y 3034 para =C-H. Mientras que para el aducto **A3** se pueden observar las bandas correspondientes en 1249 cm<sup>-1</sup> para B-C, 1346 cm<sup>-1</sup> B-O, 3040 cm<sup>-1</sup> para =C-H y 1430 para B←N. Al analizar el espectro de **A3⊃BF** se puede observar que se mantiene la banda característica del enlace B←N en 1435 cm<sup>-1</sup>, las bandas correspondientes a **A3** y al huésped con ligeras modificaciones. En la Tabla 7 se resumen las bandas representativas del huésped **BF**, el aducto **A3** y el cocrystal.

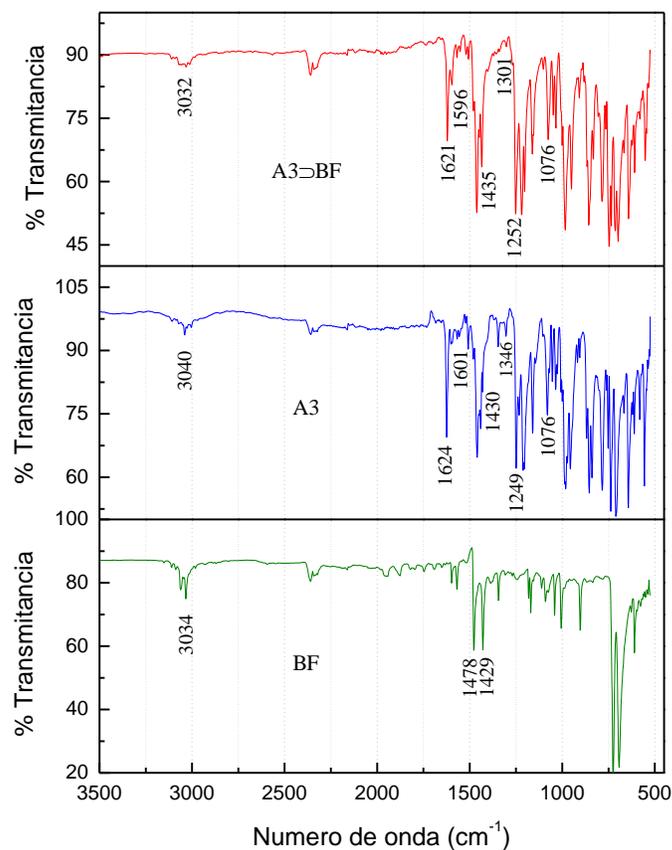


Figura 39. Espectros de infrarrojo de A3⊃BF y sus materias primas.

Tabla 7. Bandas de IR representativas de BF, A3 y A3⊃BF.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	vN-B	vB-O	vB-C	vC-O	v=C-H	C=N	C=C
A3⊃BF	1435	1301	1252	1076	3032	1596	1462, 1435
A3	1430	1346	1249	1081	3040	1601	1460, 1441
BF	----	----	----	----	3034	----	1478, 1429

Comparando el análisis elemental experimental y el calculado (Tabla 8) para una fórmula mínima de C<sub>56</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que corresponde a la composición 1:1 de A3:BF, se observa que el carbono y el nitrógeno no presentan buena correspondencia debido a que se ha reportado previamente que los

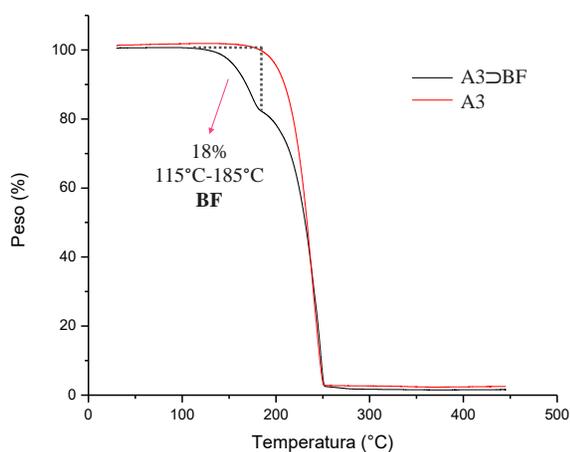
compuestos de boro producen residuos incombustibles que complican la exactitud del análisis elemental.<sup>11</sup>

**Tabla 8.** Análisis elemental experimental y calculado.

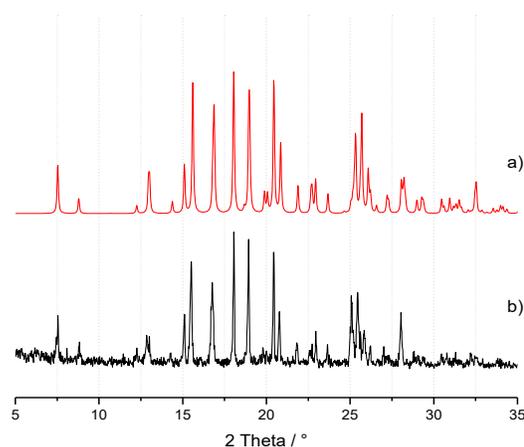
<b>A3▷BF</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
<b>Calculado</b>	81.18	5.11	3.38
<b>Experimental</b>	78.28	4.68	3.14

Se realizó el análisis termogravimétrico del sólido **A3▷BF** (Figura 40), en donde se observa una estabilidad térmica similar a la del aducto precursor **A3**, presentando una única pérdida de peso del 18% en un rango de temperatura de 115-185°C, la cual corresponde al huésped **BF** hasta llegar a su descomposición a partir de 250°C sin dejar residuos.

Finalmente, en la Figura 41 el patrón de difracción obtenido del polvo se comparó con el calculado a partir del monocristal (cuya estructura será descrita más adelante en la sección 6.4) resultando ser idénticos, indicando el mismo arreglo cristalino y confirmando la estructura química de **A3▷BF**.

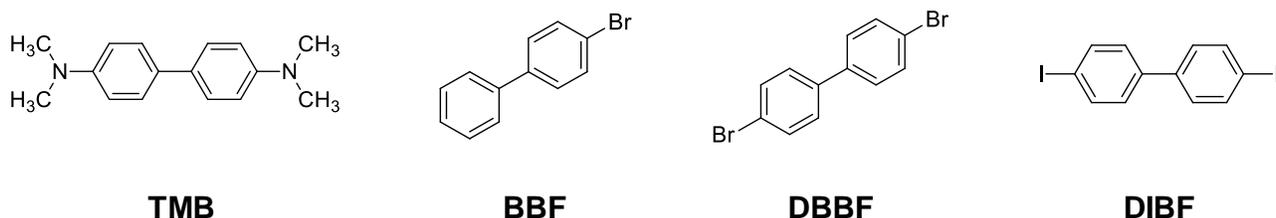


**Figura 40.** Análisis termogravimétrico del sólido **A3▷BF**.



**Figura 41.** Patrones de DRXP de a) **A3▷BF** calculado del monocristal y b) **A3▷BF** experimental.

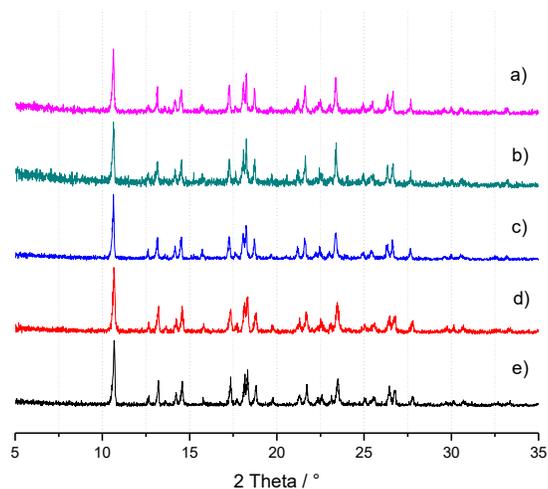
Motivados por los resultados previos, se realizaron experimentos empleando derivados comercialmente disponibles de la molécula de bifenilo como huéspedes (figura 42) y la diamina con una mayor longitud (**DPE**) para la posible generación de cocristales.



**Figura 42.** Huéspedes derivados de la molécula de bifenilo.

Los experimentos se llevaron a cabo preparando soluciones individuales con un equivalente de cada uno de los huéspedes y 2 equivalentes de **E1** en 2 ml de cloroformo. Se agitó a 75°C hasta disolver los componentes y al llegar a temperatura ambiente se añadió 1 equivalente de **DPE** en estado sólido y se colocó en agitación por 15 minutos.

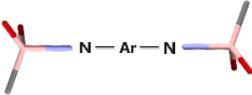
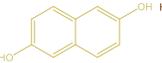
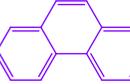
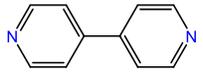
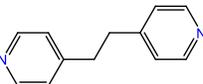
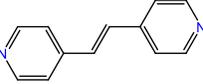
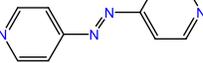
En la Figura 43, se observan los patrones de DRXP de los sólidos obtenidos de **A3** con derivados de bifenilo tales como tetrametilbencidina (**TMB**), bromobifenilo (**BBF**), dibromobifenilo (**DBBF**) y diiodobifenilo (**DIBF**), obteniendo en cada caso, solo la formación de **A3** y no de cocristales. Estos resultados destacan la importancia de la complementariedad entre el volumen disponible en la cavidad del aducto **A3** y el volumen de los huéspedes aromáticos.



**Figura 43.** Patrones de DRXP de: a) **A3**⊃**DIBF** (b) **A3**⊃**DBBF** (c) **A3**⊃**BBF** (d) **A3**⊃**TMB** (e) **A3**.

De forma análoga a la síntesis del sólido **A3**⊃**BF**, se exploró la formación de cocrystalos orgánicos entre los aductos **A1-A4** y el resto de los huéspedes aromáticos incluidos en la figura 26 (**2,6-DHN**, **2,7-DHN**, **ANTR**, **FENA** y **PIRE**), respectivamente. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 9.

**Tabla 9.** Cocrystalos obtenidos a partir de la combinación de los aductos **A1-A4** con los huéspedes aromáticos.

Cocrystalos	BF	2,6DHN	2,7DHN	ANTR	FENA	PIRE
						
	×	×	×	×	×	×
	<b>A2</b> ⊃ <b>BF</b>	<b>A2</b> ⊃ <b>2,6DHN</b>	<b>A2</b> ⊃ <b>2,7DHN</b>	<b>A2</b> ⊃ <b>ANTR</b>	<b>A2</b> ⊃ <b>FENA</b>	<b>A2</b> ⊃ <b>PIRE</b>
	<b>A3</b> ⊃ <b>BF</b>	<b>A3</b> ⊃ <b>2,6DHN</b>	<b>A3</b> ⊃ <b>2,7DHN</b>	<b>A3</b> ⊃ <b>ANTR</b>	<b>A3</b> ⊃ <b>FENA</b>	<b>A3</b> ⊃ <b>PIRE</b>
	<b>A4</b> ⊃ <b>BF</b>	<b>A3</b> ⊃ <b>2,6DHN</b>	<b>A4</b> ⊃ <b>2,7DHN</b>	×	×	<b>A4</b> ⊃ <b>PIRE</b> *

\* Cocrystal obtenido previamente en el grupo de investigación.<sup>10</sup>

Bajo las condiciones de síntesis utilizadas, el aducto **A1** no formó un nuevo sólido con ninguno de los huéspedes aromáticos. Lo anterior es probablemente la consecuencia de un pobre ajuste estérico anfitrión-huésped, a pesar de que en investigaciones anteriores se han cocrystalizado aductos de BiPy con huéspedes como el 1-hidroxinaftaleno. Otras combinaciones en donde no se observó un nuevo sólido fueron también **A4-ANT** y **A4-FEN**. En todas las combinaciones restantes se obtuvieron nuevos sólidos, los cuales fueron caracterizados mediante DRXP, TGA, FTIR y NMR-<sup>1</sup>H (ver resultados completos en el apéndice). Los nuevos sólidos obtenidos presentan un patrón de DRXP distinto a las materias de partida, así como una relación molar aducto:huésped 1:1 observada en el espectro de NMR-<sup>1</sup>H. Por ello, en todos estos casos proponemos la formación de cocrystalos de forma análoga a los productos **A3**⊃**BF** y **A3**⊃**ANTR** que se pudieron analizar por DRX en monocristal.

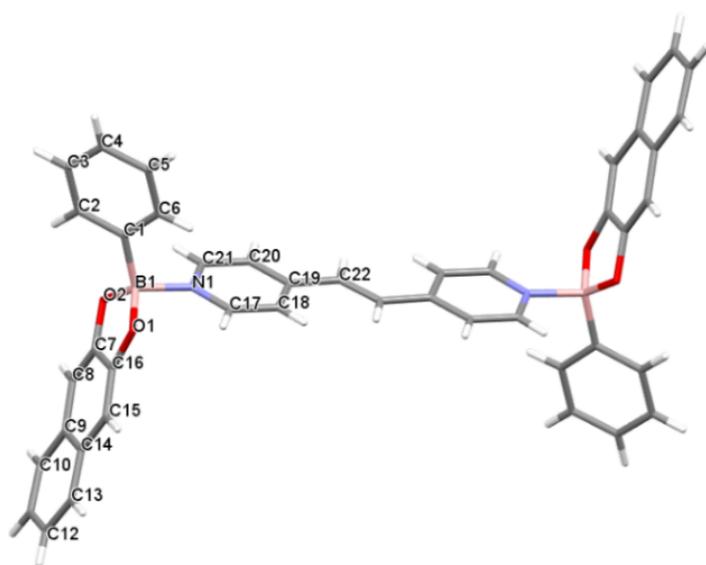
## 6.4 Análisis estructural de aductos B←N y cocristales en estado sólido

En este trabajo se obtuvieron cristales aptos para el análisis de DRXM del compuesto **A3**⊃**BF**. Previamente, en los trabajos de Herrera-España<sup>10,75</sup> se reportaron las estructuras cristalográficas de los compuestos **A3** y **A3**⊃**ANTR** anhidros. Los datos cristalográficos de estas tres estructuras se agrupan en la Tabla 10, y serán discutidas en esta sección.

**Tabla 10.** Datos cristalográficos de **A3** y **A3**⊃**BF**.

	<b>A3</b> <sup>76</sup>	<b>A3</b> ⊃ <b>BF</b>	<b>A3</b> ⊃ <b>ANTR</b> <sup>75</sup>
<b>Fórmula</b>	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
<b>PM</b>	674.38	830.59	852.55
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>F</i> dd2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
<b>a</b> (Å)	8.36089(9)	28.8697(14)	7.3455(9)
<b>b</b> (Å)	12.87404(13)	40.211(2)	20.4878(9)
<b>c</b> (Å)	15.83090(17)	7.1365(3)	14.8282(7)
<b>α</b> (°)	90	90	90
<b>β</b> (°)	99.5467(10)	90	103.6060(10)
<b>γ</b> (°)	90	90	90
<b>V</b> (Å <sup>3</sup> )	1680.41	8284.62	2169.06(17)
<b>Z</b>	2	8	2
<b>μ</b> (mm <sup>-1</sup> )	0.669	0.648	0.081
<b>ρ<sub>calc</sub></b> (g cm <sup>-3</sup> )	1.333	1.329	1.305
<b>R</b>	0.039	0.031	0.0458

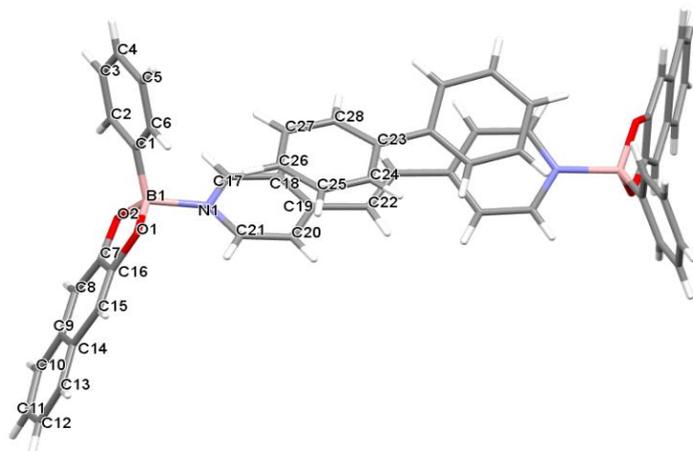
<b>wR<sub>2</sub></b>	0.0869	0.0773	0.1252
<b>Goof</b>	1.032	1.061	1.170



Distancia / Å	
N(1)-B(1)	1.642(2)
O(2)-B(1)	1.474(1)
O(1)-B(1)	1.479(1)
C(1)-B(1)	1.602(2)
B(1)-B(2)	12.638(2)
Ángulo / °	
O(1)-B(1)-O(2)	106.2(9)
O(1)-B(1)-N(1)	105.6(8)
O(1)-B(1)-C(1)	114.4(9)
O(2)-B(1)-N(1)	105.6(8)
O(2)-B(1)-C(1)	115.3(9)
N(1)-B(1)-C(1)	109.0(9)

**Figura 44.** Estructura de **A3** obtenida por DRXM, longitudes de enlace y ángulos entorno al átomo de boro.

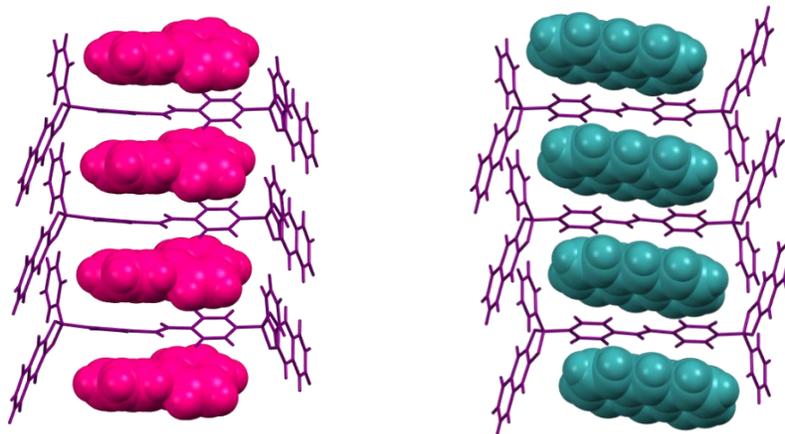
En la figura 44 se muestra la estructura molecular del aducto **A3**, el cual cristalizó en el grupo espacial centrosimétrico  $P2_1/c$  perteneciente al sistema cristalino monoclinico, con un carácter tetraédrico<sup>46</sup> (THC, por sus siglas en inglés) de 78.9%. Es importante resaltar que ambos átomos de boro están tetracoordinados como resultado de la formación de enlaces dativos B←N entre una molécula de **DPE** y dos moléculas de **E1** cuya distancia es 1.642(2) Å y con una distancia B-B de 12.638(2) Å. El aducto **A3** presenta una conformación tipo doble-pinza similar a la reportada en el cocrystal con antraceno.<sup>10</sup> La estructura molecular obtenida del cocrystal **A3**⇌**BF** anhidro se muestra en la Figura 45, el cuál cristalizó en el grupo espacial no centrosimétrico Fdd2, siendo un sistema cristalino ortorrómbico con un THC<sup>46</sup> del 75.5%. Cabe destacar que, en comparación con el aducto **A3**, la distancia B-B se ve reducida a 12.604(6) Å mientras que la distancia B←N N→B solo es modificada ligeramente a 1.647(5) Å, así como la variación de los ángulos entre los átomos, es entre 1 y 2 Å.



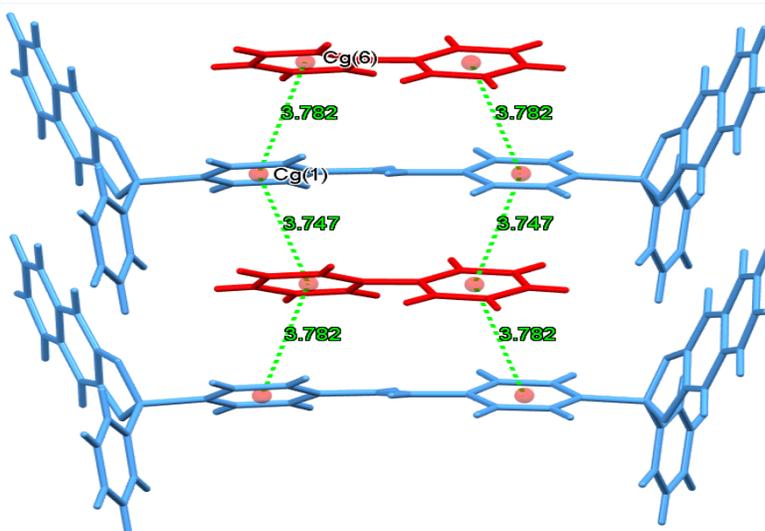
Distancia / Å	
N(1)-B(1)	1.647(5)
O(2)-B(1)	1.483(5)
O(1)-B(1)	1.479(5)
C(1)-B(1)	1.589(6)
B(1)-B(2)	12.604(6)
Ángulo / °	
O(1)-B(1)-O(2)	105.7(3)
O(1)-B(1)-N(1)	106.6(3)
O(1)-B(1)-C(1)	115.9(3)
O(2)-B(1)-N(1)	106.5(3)
O(2)-B(1)-C(1)	113.7(3)
N(1)-B(1)-C(1)	107.8(3)

Figura 45. Estructura de **A3**⊃**BF** obtenida por DRXM, longitudes de enlace y ángulos entorno al átomo de boro.

La red cristalina de **A3**⊃**ANTR** está constituida principalmente por interacciones entre el aducto **A3** y la diamina **DPE**. Es importante destacar que este fragmento **DPE** une las moléculas de **ANTR** en una estructura tipo sándwich con un apilamiento DADA infinito en el eje *a* con distancias centroide⋯centroide que varían de 3.52 a 3.87 Å (Figura 46, izquierda). En **A3**⊃**BF**, el crecimiento de la red cristalina es mediante un apilamiento DADA sobre el eje *c* (Figura 46, derecha), siendo el huésped rico en densidad electrónica (**BF** o **ANTR**) el donador y el la diamina electrodeficiente **DPE** el aceptor. Las interacciones aromáticas en la estructura cristalina ocurren entre un grupo piridilo del aducto (azul) y un anillo aromático del huésped bifenilo (rojo) con distancias centroide⋯centroide de 3.782 y 3.747 Å, respectivamente (Figura 47).

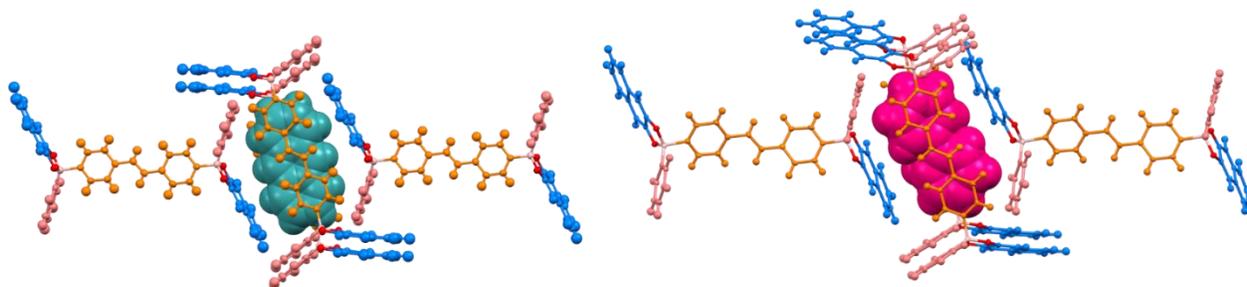


**Figura 46.** Pilares de apilamiento DADA infinito en **A3**⊃**BF** a través del eje c y **A3**⊃**ANTR** a través del eje a (izquierda).



**Figura 47.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  presentes en la red cristalina de **A3**⊃**BF**.

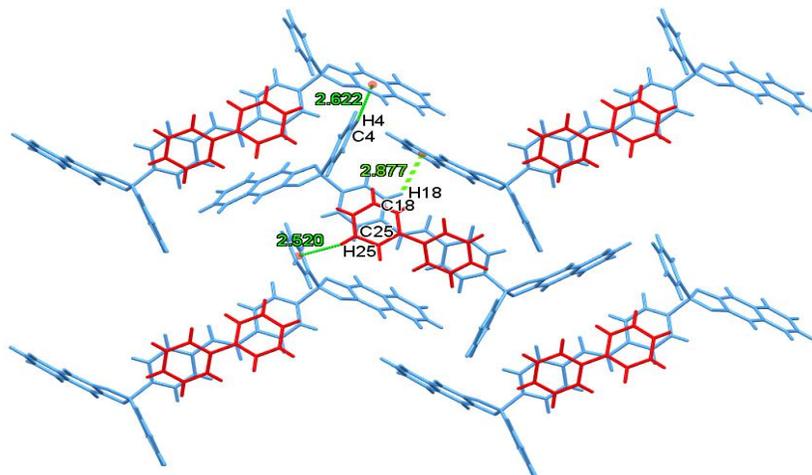
Previamente, se había observado con antraceno<sup>10</sup> (Figura 48, izquierda) y benceno<sup>11</sup> que las moléculas de los aductos son capaces de interactuar entre sí para formar cavidades estabilizadas por tres interacciones  $\text{CH}\cdots\pi$  alrededor de los huéspedes. El mismo resultado se obtuvo con el huésped **BF** (Figura 48, derecha).



**Figura 48.** Cavidad formada por cuatro unidades de **A3** en el cristal de **A3**⊃**BF** (derecha) y **A3**⊃**ANTR** (izquierda).

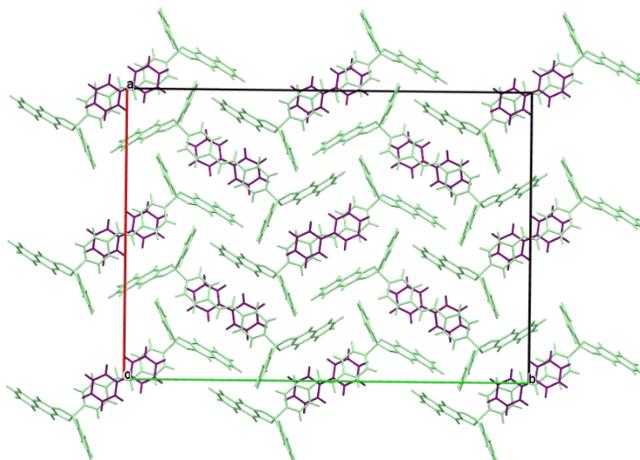
En la estructura cristalina de **A3**⊃**BF** es posible observar la interacción  $\text{CH}\cdots\pi$  entre un anillo del grupo naftilo y un grupo fenilo pertenecientes al éster **E1** de dos moléculas distintas, con una distancia  $\text{CH}\cdots$ centroide de 2.622 Å. De la misma manera, entre un fragmento piridilo de **DPE** y el anillo

consecuente del grupo naftilo del éster **E1** con una distancia de 2.877 Å y, finalmente, otra interacción entre un grupo arilo de **E1** y un anillo del huésped **BF** con una distancia de 2.520 Å (Figura 49).

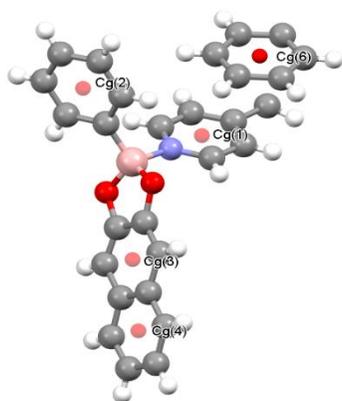


**Figura 49.** Interacciones CH- $\pi$  presentes en la estructura cristalina de **A3**⊃**BF**.

En la Figura 50, se muestra el crecimiento de la red en dos dimensiones en el plano *ab* de la celda unitaria del cristal, en donde se puede observar la formación de capas 2D, las cuales tienen un apilamiento en el eje *c*. En la Figura 51 se definen los centroides presentes y en la Tabla 11 se resumen los parámetros geométricos de las interacciones no covalentes selectas de **A3**⊃**BF**.



**Figura 50.** Perspectiva 2D de las capas presentes en el cristal de la estructura **A3**⊃**BF** (en verde se presentan las moléculas del aducto **A3** y en morado las moléculas de **BF**).



Cg(1): N(1)-C(17)-C(18)-C(19)-C(20)-C(21)  
 Cg(2): C(7)-C(8)-C(9)-C(14)-C(15)-C(16)  
 Cg(3): C(7)-C(8)-C(9)-C(14)-C(15)-C(16)  
 Cg(4): C(9)-C(10)-C(11)-C(12)-C(13)-C(14)  
 Cg(6): C(23)-C(24)-C(25)-C(26)-C(27)-C(28)

**Figura 51.** Centroides presentes en la estructura cristalina de **A3⊃BF**. Se omite parte de la molécula para mayor claridad.

**Tabla 11.** Parámetros geométricos de interacciones supramoleculares en la red cristalina de **A3⊃BF**.

Interacción	D-H(Å)	D⋯A(Å)	H⋯A (Å)	< DHA (°)	Operador de simetría
<b>C(4)-H(4)⋯Cg(3)</b>	0.951	3.517	2.62	157.02	1/4+x,5/4-y,-3/4+z
<b>C(18)-H(18)⋯Cg(4)</b>	0.951	3.598	2.88	133.47	3/4-x,1/4+y,-1/4+z
<b>C(25)-H(25)⋯Cg(2)</b>	0.948	3.374	2.52	149.79	-1/4+x,5/4-y,-1/4+z
	Cg⋯Cg (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Operador de simetría
<b>Cg(1)⋯Cg(6)</b>	3.747(2)	3.79(17)	23.41	26.24	X,Y,Z
<b>Cg(1)⋯Cg(6)</b>	3.782(2)	3.79(17)	26.49	23.59	X,Y,1+Z

En la Tabla 12 se resumen los ángulos entre planos, los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$ , y los ángulos de torsión descritos previamente por el grupo de Severin<sup>45</sup> para **A3** y **A3⊃BF**. A partir de la comparación entre estos, es importante destacar que en el cocrystal se observa una rotación significativa de las moléculas, lo cual se confirma con los ángulos entre planos de los anillos presentes que son mayores a los observados en **A3**. Asimismo, los ángulos de torsión se ven modificados con la inclusión del huésped bifenilo.

**Tabla 12.** Parámetros geométricos de **A3** y **A3⊃BF**.

	<b>A3</b>	<b>A3⊃BF</b>
<b>Ángulos entre planos (°)</b>		
<b>Py-py</b>	0	34.07
<b>Diol-diol</b>	0	29.73
<b>Aril-aril</b>	0	12.31
<b><math>\alpha_{\text{ari}}</math></b>	43.73	76.75
<b><math>\alpha_{\text{py}}</math></b>	79.63	51.64
<b><math>\alpha_{\text{diol}}</math></b>	88.60	89.99
<b><math>B_{\text{ari-py}}</math></b>	109.45	105.68
<b><math>B_{\text{ari-diol}}</math></b>	143.55	141.34
<b><math>B_{\text{diol-py}}</math></b>	106.95	112.94
<b>Ángulos de torsión</b>		
<b>Ari-B-B'-ari</b>	180	110.09
<b>Ari-B-B'-diol</b>	-4.65	-71.59
<b>Diol-B-B-diol</b>	180	106.74

## **6.5 Propiedades ópticas de aductos y cocristales en el estado sólido.**

### **6.5.1 Propiedades de absorción en el estado sólido de los aductos y cocristales.**

Una evidencia cualitativa de la transferencia de carga es el color que presenta el cocrystal (Figura 52) en comparación con sus materias primas. El aducto **A2** es un sólido de color blanco y en la formación de los cocristales (*v.gr.*, **A2⊃BF**, **A2⊃ANTR**) no hay una variación significativa en el color, por lo que se considera que no hay transferencia de carga entre el huésped y el aducto. En el caso del aducto

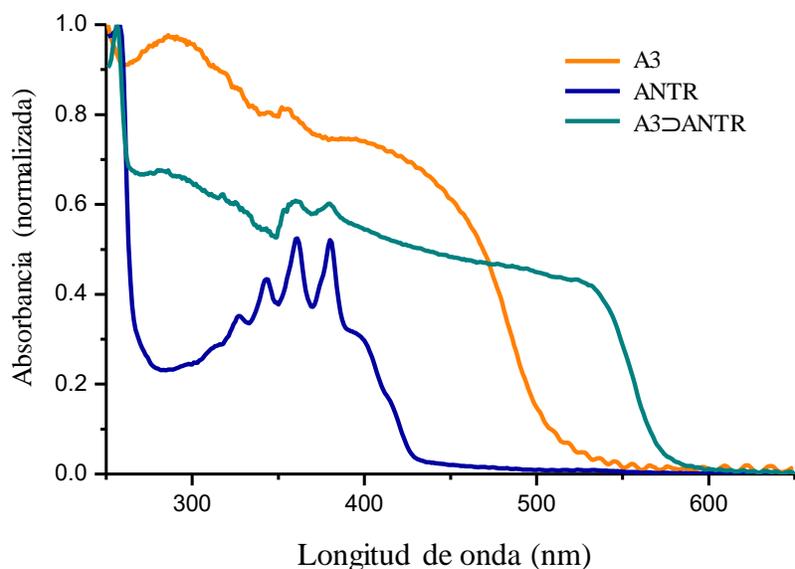
**A3**, éste es un sólido de color amarillo que al combinarse con **2,6-DHN**, **ANTR** y **PIRE**, respectivamente, se observa una coloración naranja en los cocristales obtenidos, mientras que la combinación de **A3** con los huéspedes **2,7-DHN**, **BF** y **FENA**, no presenta un cambio distinguible a simple vista en sus respectivos cocristales, manteniendo una tonalidad amarilla. Para el primer grupo, el cambio de coloración indica la presencia de transferencia de carga en el cocrystal.

Por otro lado, el aducto **A4** de tonalidad rojiza, presentó solo una ligera variación en la tonalidad en la formación de cocristales con **BF** y **2,6-DHN**, mientras que se observó un cambio hacia un tono café al emplear **2,7-DHN**. En estos cocristales no es distinguible a simple vista la transferencia de carga.



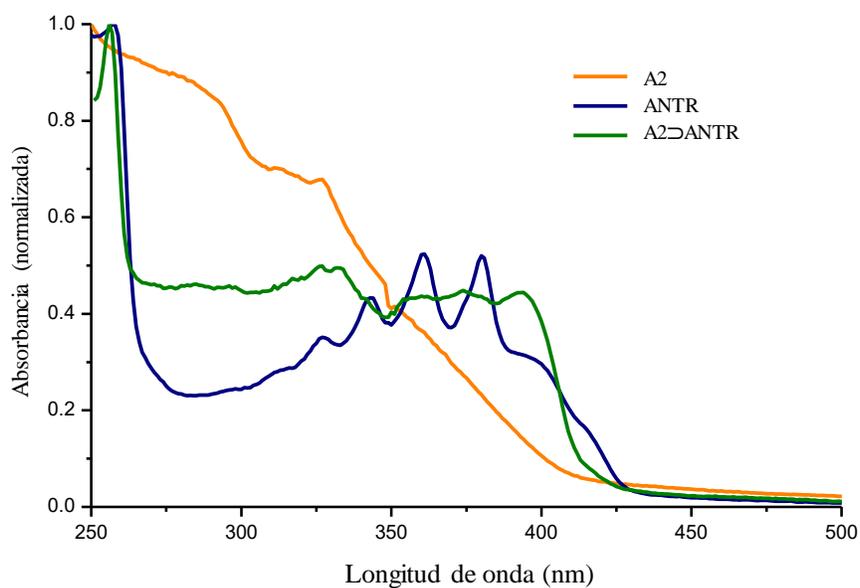
**Figura 52.** Fotografías de los cocristales con **A2** (fila superior), **A3** (fila en medio) y **A4** (fila inferior).

La espectroscopía en la región UV-Vis en el estado sólido ha sido ampliamente utilizada para corroborar la formación del estado de transferencia de carga en los cocristales con estas características.<sup>78</sup> Tomando el caso específico de **A3** con **ANTR**, en la Figura 53 se observa que el aducto **A3** presenta una banda de absorción en un intervalo de 250-500 nm, por lo tanto, emite un color amarillo. El huésped por su parte presenta una banda de absorción entre 300-410 nm con máximos en 327 nm, 342 nm, 360 nm y 380 nm. El cocrystal absorbe en una banda ancha en un intervalo de 260-580 nm emitiendo un color naranja. La aparición de la banda de absorción a mayores longitudes de onda indica que la inclusión del huésped modifica la absorción del sólido y confirma la transferencia de carga. Para el resto de los sólidos, las comparaciones se encuentran en el apéndice A.4 y es posible corroborar que solo al emplear los huéspedes **2,6 DHN** y **PIRE** en combinación con el aducto **A3**, propicia un estado de transferencia de carga.



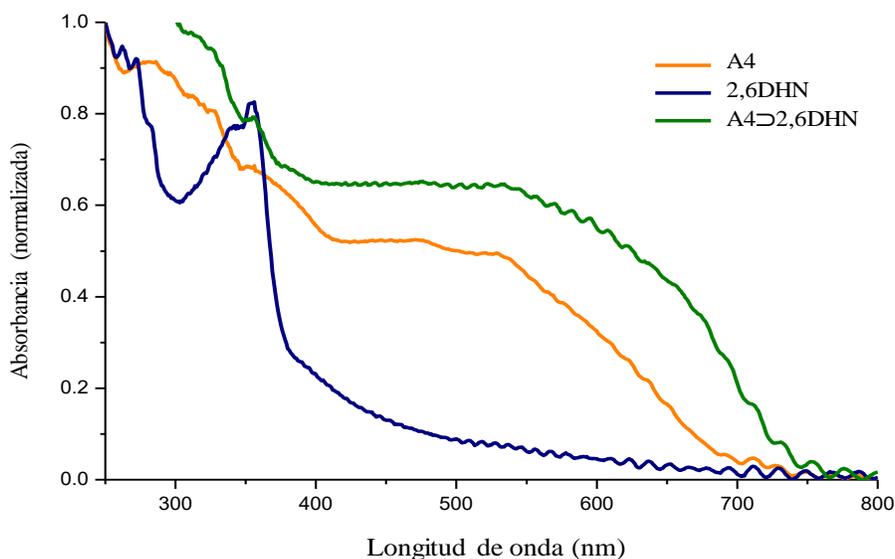
**Figura 53.** Espectros de absorción UV-Vis de  $A3\supset ANTR$  y las materias primas.

Para el aducto **A2**, tomando como ejemplo  $A2\supset ANTR$ , al comparar el cocrystal con las materias primas se observa que no hay una variación significativa en las bandas de absorción (Figura 54), es decir que la absorción no es modificada en la formación del cocrystal, por lo que el sólido aún posterior a la formación del cocrystal mantiene su color blanco. Para el resto de los sólidos, las comparaciones se encuentran en el apéndice A.4 y es posible corroborar que ningún huésped en combinación con el aducto **A2** propicia un estado de transferencia de carga.



**Figura 54.** Espectros de absorción UV-Vis de  $A2\supset ANTR$  y las materias primas.

Finalmente, tomando el ejemplo de **A4**⇌**2,6-DHN** para el aducto **A4**, es posible observar que el cocrystal absorbe a mayores longitudes de onda, en comparación con sus materias primas, lo que confirma una transferencia de carga (Figura 55). Debido a esto, es posible observar la ligera variación en la tonalidad del sólido cocrystalino. Para el resto de los sólidos, las comparaciones se encuentran en el anexo A.6, en donde es posible corroborar que la combinación de **BF** y **2,7DHN** con el aducto **A4**, no propicia un estado de transferencia de carga.



**Figura 55.** Espectros de absorción UV-Vis de **A4**⇌**2,6-DHN** y las materias primas.

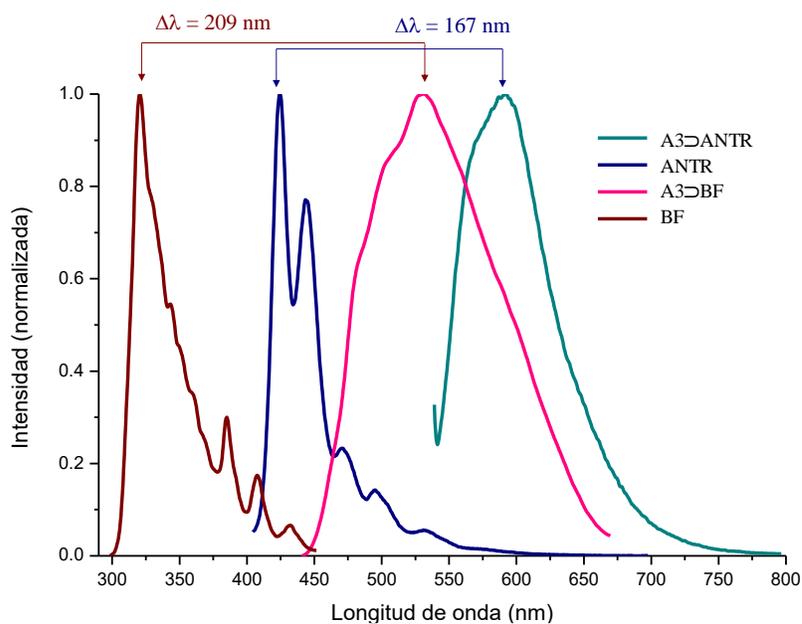
### 6.5.2 Propiedades de emisión en el estado sólido de los aductos y cocrystalos.

Las propiedades de fotoluminiscencia provenientes de la agregación de sistemas orgánicos  $\pi$ -conjugados tanto en solución como en el estado sólido, dependen de la disposición relativa de los pigmentos cromofóricos. Por ello, la influencia de las interacciones de corto y largo alcance tanto en la absorción como en la emisión de luz de sistemas agregados ha recibido mucho interés, y se ha propuesto una explicación formal (denominada teoría de Kasha) para describir los agregados tipo J y H, dominados por interacciones Coulombicas.<sup>79</sup> No obstante, cuando el apilamiento en los sistemas  $\pi$ -conjugados se encuentra en distancias cortas entre 3.5-4 Å, se facilita el traslape orbital HOMO-LUMO entre moléculas vecinas complicando la descripción de los estados excitados dentro de la teoría de Kasha.<sup>79</sup> Una descripción teórica acerca de los avances en el entendimiento del papel que

juegan las interacciones por transferencia de carga en las propiedades fotofísicas de sistemas  $\pi$ -conjugados densamente empacados esta fuera de los objetivos del presente estudio. Pero es importante mencionar que al momento, cualquier aproximación de este tipo requiere del conocimiento de la estructura del complejo supramolecular, ya que todavía no es posible predecir los rasgos estructurales de un sólido cristalino solamente a partir del conocimiento de la estructura de las moléculas.<sup>80</sup>

En este trabajo, los estudios de fluorescencia en el estado sólido se llevaron a cabo para explorar la relación fenomenológica de los arreglos cristalinos y el comportamiento luminiscente de los cocristales obtenidos en comparación con sus huéspedes fotoluminiscentes. De los quince sólidos cocrystalinos que se han obtenido entre los aductos **A2-A4** y los huéspedes aromáticos (Figura 26), se cuenta con la estructura cristalina de **A3** $\supset$ **BF** y **A3** $\supset$ **ANTR** (ver sección 6.4) y por ello, comenzaremos esta sección con el análisis de estos casos.

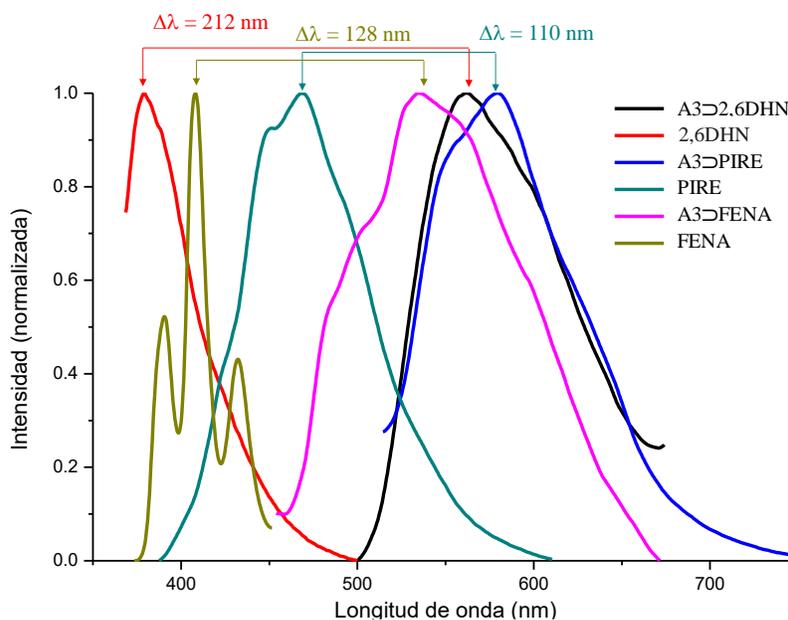
En la figura 57 es posible observar el espectro de emisión de los cocristales obtenidos a partir de **A3** con **ANTR** y **BF**, respectivamente. En ambos sólidos se presenta un efecto batocrómico en la emisión de fluorescencia en comparación con la emisión de los huéspedes aromáticos puros, con un  $\Delta\lambda = 209$  nm para **BF** y  $\Delta\lambda = 167$  nm para **ANTR**. Cabe mencionar que el aducto **A3** no contribuye a la emisión de fluorescencia en esta región del espectro.



**Figura 56.** Espectro de emisión de **A3** $\supset$ **ANTR** ( $\lambda_{ex}$ =527 nm), **ANTR** ( $\lambda_{ex}$ =365 nm), **A3** $\supset$ **BF** ( $\lambda_{ex}$ =355 nm) y **BF** ( $\lambda_{ex}$ =268 nm).

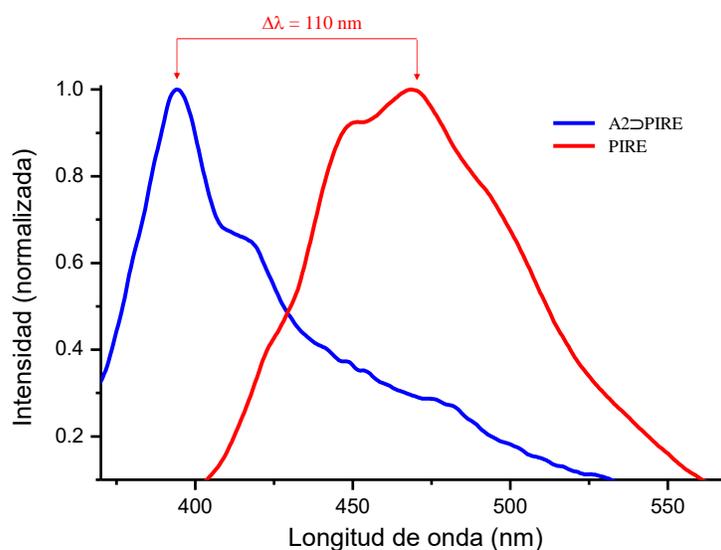
La modificación hacia el rojo en la luminiscencia en estos cocrisales podría estar vinculada con el apilamiento DADA observado previamente en las estructuras cristalina de **A3**⊃**BF** y **A3**⊃**ANTR** (figura 46), en donde los huéspedes aromáticos establecen un estado de transferencia de carga debido a la cercanía con los fragmentos aromáticos del aducto, por ejemplo, con distancias de 3.782 y 3.747 Å en **A3**⊃**BF** (ver Fig. 27). Algo importante a destacar en la estructura obtenida por DRXM de **A3**⊃**BF**, el huésped restringe su conformación a solo una de las dos posibles en las que podría encontrarse y el fragmento de la diamina adopta una conformación parecida para reconocer al huésped, lo que podría estar ayudando a que la fluorescencia no se apague y se recorra a menores energías (Figura 56, izquierda). Por otra parte, en **A3**⊃**ANTR** la diamina mantiene una conformación plana y rígida (Figura 46, derecha) para adaptarse a la forma del huésped y promover la transferencia de carga.

Un efecto batocrómico en el espectro de fluorescencia también se observó en los cocrisales que se forman a partir de la combinación del aducto **A3** con **2,6-DHN** ( $\Delta\lambda = 212$  nm), **FENA** ( $\Delta\lambda = 128$  nm) y **PIRE** ( $\Delta\lambda = 110$  nm), respectivamente, como se ilustra en la Figura 57. En dos de estos cocrisales se observó una banda de transferencia de carga en el espectro UV-vis (Figura 52). Aunque no se conoce la estructura cristalina de estos compuestos se puede inferir que también forman un apilamiento DADA similar el observado en los cocrisales de **A3**⊃**ANTR**.



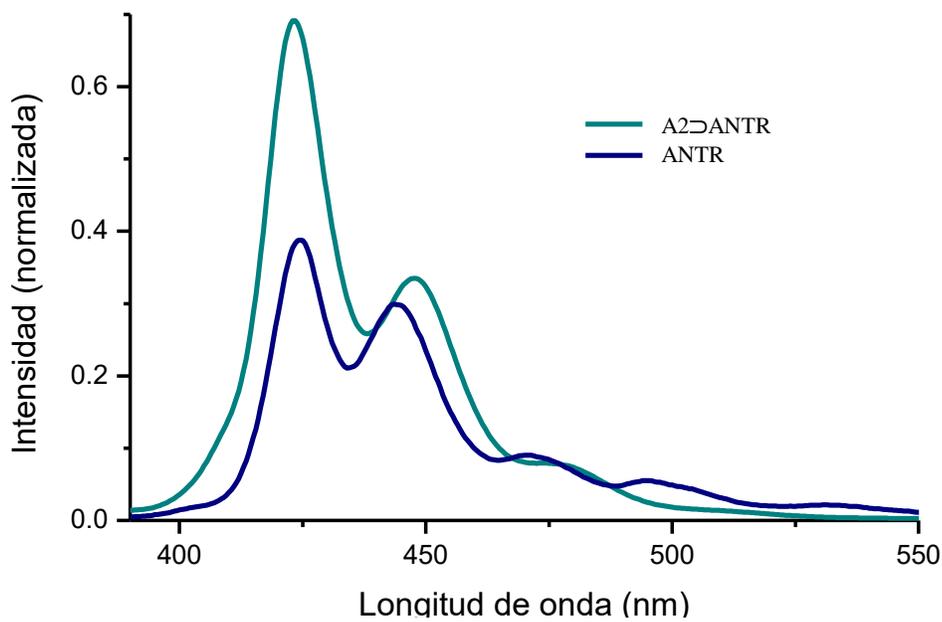
**Figura 57.** Espectro de emisión de **A3**⊃**2,6-DHN** ( $\lambda_{ex}=355$  nm), **A3**⊃**PIRE** ( $\lambda_{ex}=450$  nm), **A3**⊃**FENA** ( $\lambda_{ex}=365$  nm), **2,6-DHN** ( $\lambda_{ex}=355$  nm), **PIRE** ( $\lambda_{ex}=355$  nm) y **FENA** ( $\lambda_{ex}=345$  nm).

A diferencia de los casos anteriores, es notable que el efecto contrario ocurre en el cocrystal de **A2**⊃**PIRE**, en el cual la fluorescencia presenta un efecto hipsocrómico (un corrimiento hacia el azul) con un  $\Delta\lambda = -110$  nm entre la emisión que presenta el huésped como sólido puro en comparación con el cocrystal (Figura 58). En este cocrystal los grupos piridilo en la diamina no están conjugados entre sí, ya que los une un fragmento alifático. Esto promueve la disminución en la transferencia de carga con el huésped, y explica que no se presente un cambio de color en la formación del cocrystal en comparación con el aducto **A2**, como se discutió previamente en la sección 6.5.1. El arreglo estructural en el cocrystal **A2**⊃**PIRE** debe ser un caso especial, ya que el efecto hipsocrómico en la fluorescencia no se observó en otros cocrystalales con el aducto **A2**.



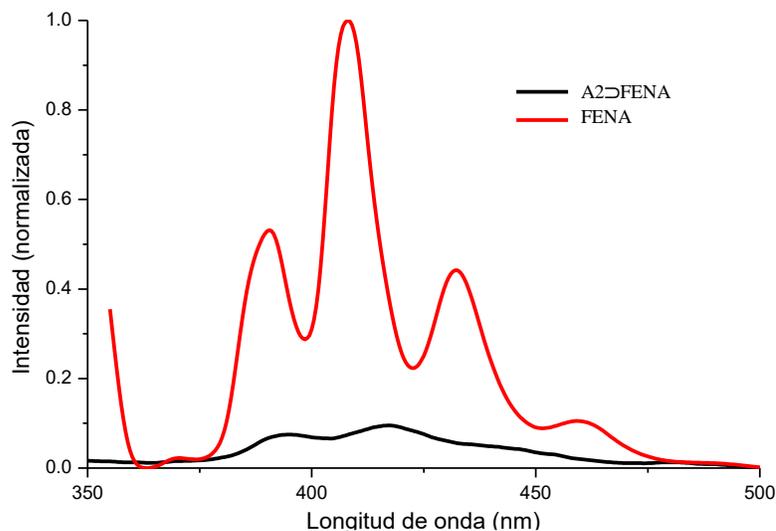
**Figura 58.** Espectro de emisión de **A2**⊃**PIRE** ( $\lambda_{ex}=350$  nm) y **PIRE** ( $\lambda_{ex}=335$  nm).

Otro efecto interesante se observó en el cocrystal **A2**⊃**ANTR** (Figura 60), en donde la forma del espectro de **ANTR** se conserva, sufriendo solo un cambio batocrómico pequeño en la banda de menor energía ( $\Delta\lambda = 1$  nm y 4 nm, respectivamente para cada pico) y un aumento en la intensidad de fluorescencia del cocrystal en comparación con el huésped sólido en forma pura. En este caso podemos esperar que el **ANTR** sea de un tamaño complementario hacia la diamina, lo cual facilitaría que se rigidice y junto con otras interacciones presentes en el cocrystal, mantenga sus propiedades fotoluminiscentes. Sin duda, la obtención de la estructura de rayos X de monocristal podría ayudar a entender mejor lo que ocurre en este cocrystal. El aducto **A2** no contribuye a la emisión de fluorescencia en esta región del espectro.



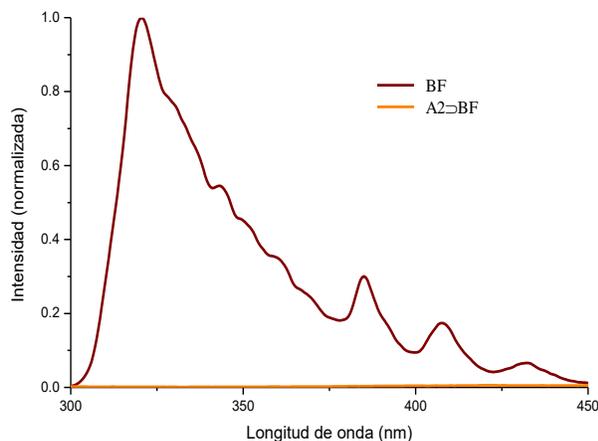
**Figura 59.** Espectro de emisión de **A2⊃ANTR** ( $\lambda_{ex}=365$  nm) y **ANTR** ( $\lambda_{ex}=365$  nm).

Finalmente, en todos los casos restantes de los cocristales obtenidos se observó un apagamiento en la fluorescencia del huésped. Por ejemplo, con el cocrystal **A2⊃FENA**, las propiedades fotoluminiscentes del huésped disminuyen en la formación del cocrystal sin apagarse por completo y sin presentar una modificación en las longitudes de onda de emisión (Figura 60).

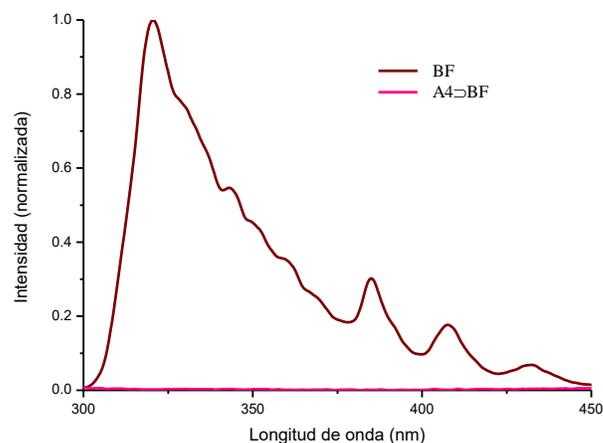


**Figura 60.** Espectro de emisión de **A2⊃FENA** ( $\lambda_{ex}=300$  nm) y **FENA** ( $\lambda_{ex}=3450$  nm).

En los cocristales de **A2**⊃**BF** (Figura 61), **A2**⊃**2,6-DHN** (Apéndice A.7.1), **A2**⊃**2,7-DHN** (Apéndice A.7.2), **A3**⊃**2,7-DHN** (Apéndice A.7.3), **A4**⊃**BF** (Figura 62), **A4**⊃**2,6-DHN** (Apéndice A.7.4) y **A4**⊃**2,7-DHN** (Apéndice A.7.5) se modifican drásticamente las propiedades de los huéspedes fotoluminiscentes que de forma pura presentan fluorescencia mientras que en el sólido cocrystalino ya no es observable, es decir la fluorescencia se apaga. El aducto **A4** no contribuye a la emisión de fluorescencia en esta región del espectro.



**Figura 61.** Espectro de emisión de **A2**⊃**BF** ( $\lambda_{ex}=268$  nm) y **BF** ( $\lambda_{ex}=268$  nm).

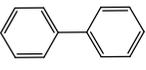
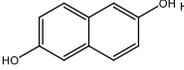
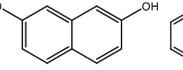
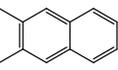
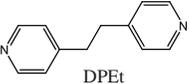
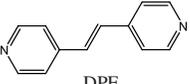
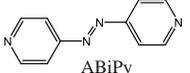


**Figura 62.** Espectro de emisión de **A4**⊃**BF** ( $\lambda_{ex}=268$  nm) y **BF** ( $\lambda_{ex}=268$  nm).

En la Tabla 13 se agrupan todos los resultados obtenidos a partir de los estudios de fluorescencia en el estado sólido de los cocristales. Es destacable la influencia de la deslocalización electrónica en la diamina espaciadora en los cocristales obtenidos con **A3** (que contiene **DPE**) en comparación con **A2** (que contiene **DPEt**), ya que para todos los casos (con excepción de **2,7-DHN**) se observó un efecto batocrómico. Por el otro lado, todos los cocristales obtenidos con el aducto **A2** presentan diferencias en su comportamiento, siendo la disminución de fluorescencia el resultado predominante. Para el caso de los huéspedes **2,6-DHN** y **2,7-DHN**, el apagamiento en su fluorescencia podría deberse a las transiciones vibracionales no radiativas inducidas por los grupos OH. En otros casos como **BF** y **FENA**, un inadecuado ajuste estérico debido a su tamaño y la orientación de los anillos, así como la ausencia de interacciones por transferencia de carga, podría generar una mayor dinámica y la pérdida de la fluorescencia por colisiones no radiativas. Finalmente, en todos los cocristales con **A4** (que contiene **ABiPy**) la fluorescencia es apagada en su totalidad debido al mayor carácter electrodeficiente en esta diamina, que podría producir complejos muy estables en el estado basal.

Para analizar con mayor claridad los comportamientos observados, es deseable obtener las estructuras de rayos X de monocristal.

**Tabla 13.** Fluorescencia presentada en los cocristales de **A2**, **A3** y **A4** con los huéspedes aromáticos.

Fluorescencia						
<b>A2</b> 	X	↓	↓	↑	↓	←
<b>A3</b> 	→	→	X	→	→	→
<b>A4</b> 	X	X	X	*	*	*

\* No se obtuvieron cocristales  
 X No presenta fluorescencia  
 → Efecto batocrómico  
 ← Efecto hipsocrómico  
 ↑ Aumento en fluorescencia  
 ↓ Disminución de fluorescencia

Los resultados anteriores de emisión de fluorescencia en estado estacionario (*i.e.*, steady state) son una buena referencia cualitativa de las propiedades luminiscentes de los cocristales. No obstante, el estudio cuantitativo de tiempo de vida media del decaimiento de la fluorescencia y la medición del rendimiento cuántico completaría la caracterización fotofísica de estos sólidos, y ayudaría en la comprensión de los cambios observados.

## 7. CONCLUSIONES

Con base en los resultados presentados en este trabajo, se puede establecer que la combinación del éster borónico **E1** y las diaminas **BiPy**, **DPE**, **DPeT**, **ABiPy** en una proporción 2:1 (éster/diamina) permite la obtención de aductos B←N tipo doble pinza molecular estables en el estado sólido.

A partir de los cálculos computacionales, se determinó que existe una disminución en la energía del LUMO de **DPE** (-2.1 eV), en comparación con su aducto **A3** (-3.8 eV). Debido a que **DPeT** es un sistema aromático no conjugado, la energía del LUMO de **DPeT** (-0.64 eV), es disminuida en mayor proporción en comparación con su aducto **A2** (-2.55 eV) y el resto de las diaminas ( $\Delta E = 2.66$  eV). Estas disminuciones en la energía propician la aceptación de moléculas ricas en densidad electrónica debido a que el fragmento dipiridilo se vuelve más electrodeficiente.

A través de la complementariedad que se genera a partir de la deficiencia en densidad electrónica que promueve el enlace B←N en el espaciador diamina y las moléculas aromáticas ricas en densidad electrónica, fue posible la obtención de 15 cocristales orgánicos estables en el estado sólido, cuya síntesis se puede realizar por medio de reacciones multicomponentes.

El análisis de la organización supramolecular de los cocristales en las estructuras de rayos X de **A3**⊃**BF** y **A3**⊃**ANTR**, permitió establecer los motivos estructurales que predominan en estos sólidos tales como interacciones cara-cara entre los anillos aromáticos de los huéspedes y los anillos aromáticos electrodeficientes de la diamina, la formación de una cavidad estabilizada por tres interacciones CH⋯π que rodea a los huéspedes y el crecimiento de la red cristalina mediante apilamiento donador-aceptor alternados (DADA).

La selectividad observada en los aductos B←N, es atribuida a la complementariedad requerida entre el volumen disponible en la cavidad del aducto y el volumen de los huéspedes aromáticos, así como a la naturaleza electrónica de las diaminas empleadas cuya energía es disminuida al estar contenidas en los diferentes aductos.

En el estudio de las propiedades ópticas de los cocristales obtenidos, a partir de los espectros de absorción en el estado sólido, se confirmó la obtención de cuatro cocristales que presentan transferencia de carga (**A3**⊃**ANTR**, **A3**⊃**2,6DHN**, **A3**⊃**PIRE** y **A4**⊃**2,6DHN**).

Con base en la emisión intrínseca de los huéspedes, se observó que la elección de la diamina, así como el empaquetamiento de los cristales, influye en las características de emisión de los cocristales,

ya que al emplear **DPE** para el aducto **A3**, la fluorescencia en sus cocristales presenta un efecto batocrómico, mientras que al remover ese doble enlace empleando **DPEt** para el aducto **A2**, es posible observar diversos fenómenos como un aumento y disminución en la fluorescencia, así como un efecto hipsocrómico. En los cocristales con el aducto **A4**, la fluorescencia intrínseca de los huéspedes se ve apagada por completo, siendo la única diamina que presenta esta característica.

## 8. PERSPECTIVAS

- Continuar con ensayos de cristalización y así, obtener monocristales aptos para su difracción por rayos X. El conocimiento de las estructuras cristalinas en estado sólido permitiría establecer el tipo de interacciones entre las moléculas aromáticas y el aducto, y así entender la modulación de la fluorescencia con base en la elección de la diamina y los diferentes huéspedes.
- Realizar estudios del tiempo de vida media y rendimiento cuántico para conocer cuantitativamente la emisión emitida de todos los sólidos.
- Obtener cocristales de tamaño micrométrico para estudiar la posible influencia de la talla del cristal en la fluorescencia de estos compuestos.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

1. Das, A. & Ghosh, S. Supramolecular assemblies by charge-transfer interactions between donor and acceptor chromophores. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 2038–2054 (2014).
2. Cram, D. J. Preorganization—From Solvents to Spherands. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **25**, 1039–1057 (1986).
3. Karimi-Jafari, M., Padrela, L., Walker, G. M. & Croker, D. M. Creating cocrystals: A review of pharmaceutical cocrystal preparation routes and applications. *Cryst. Growth Des.* **18**, 6370–6387 (2018).
4. Wang, Y., Zhu, W., Dong, H., Zhang, X., Li, R. & Hu, W. Organic Cocrystals: New Strategy for Molecular Collaborative Innovation. *Top. Curr. Chem.* **374**, 5–34 (2016).
5. Park, S. K., Cho, I., Gierschner, J., Kim, J. H., Kim, J. H., Kwon, J. E., Kwon, O. K., Whang, D. R., Park, J. H., An, B. K. & Park, S. Y. Stimuli-Responsive Reversible Fluorescence Switching in a Crystalline Donor-Acceptor Mixture Film: Mixed Stack Charge-Transfer Emission versus Segregated Stack Monomer Emission. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 203–207 (2016).
6. Sun, L., Zhu, W., Yang, F., Li, B., Ren, X., Zhang, X. & Hu, W. Molecular cocrystals: Design, charge-transfer and optoelectronic functionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 6009–6023 (2018).
7. Zhu, W., Zheng, R., Fu, X., Fu, H., Shi, Q., Zhen, Y., Dong, H. & Hu, W. Revealing the charge-transfer interactions in self-assembled organic cocrystals: Two-dimensional photonic applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 6785–6789 (2015).
8. Zhu, W., Zheng, R., Zhen, Y., Yu, Z., Dong, H. & Fu, H. Rational Design Charge-transfer Interactions in Halogen-bonded Co- crystals towards Versatile Solid-state Optoelectronics. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11038–11046 (2015).
9. Yan, D. & Evans, D. G. Molecular crystalline materials with tunable luminescent properties: From polymorphs to multi-component solids. *Mater. Horizons* **1**, 46–57 (2014).
10. Herrera-España, A. D., Campillo-Alvarado, G., Román-Bravo, P., Herrera-Ruiz, D., Höpfl, H. & Morales-Rojas, H. Selective isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons by self-assembly of a tunable N→B clathrate. *Cryst. Growth Des.* **15**, 1572–1576 (2015).
11. Campillo-Alvarado, G., Vargas-Olvera, E. C., Höpfl, H., Herrera-España, A. D., Sánchez-Guadarrama, O., Morales-Rojas, H., Macgillivray, L. R., Rodríguez-Molina, B. & Farfán, N. Self-Assembly of Fluorinated Boronic Esters and 4,4'-Bipyridine into 2:1 N→B Adducts and Inclusion of Aromatic Guest Molecules in the Solid State: Application for the Separation of o, m, p -Xylene. *Cryst. Growth Des.* **18**, 2726–2743 (2018).
12. Desiraju, G. R. Crystal engineering: From molecule to crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9952–9967 (2013).
13. Desiraju, G. R. Crystal engineering: A holistic view. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 8342–8356 (2007).
14. Duggirala, N. K., Perry, M. L., Almarsson, Ö. & Zaworotko, M. J. Pharmaceutical cocrystals: Along the path to improved medicines. *Chem. Commun.* **52**, 640–655 (2016).
15. Corpinot, M. K. & Bučar, D. K. A Practical Guide to the Design of Molecular Crystals. *Cryst. Growth Des.* **19**, 1426–1453 (2019).
16. Nangia, A. K. & Desiraju, G. R. Crystal Engineering: An Outlook for the Future. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58**, 4100–4107 (2019).
17. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. The chemistry and applications of

- metal-organic frameworks. *Science* (80-. ). **341**, 1230444 (2013).
18. Steed, J. W. & Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry: Second Edition. Supramolecular Chemistry: Second Edition* (2009).
  19. Park, S. K., Kim, J. H. & Park, S. Y. Organic 2D Optoelectronic Crystals: Charge Transport, Emerging Functions, and Their Design Perspective. *Adv. Mater.* **30**, 1–26 (2018).
  20. Hosseini, M. W. Molecular tectonics: From simple tectons to complex molecular networks. *Acc. Chem. Res.* **38**, 313–323 (2005).
  21. Wuest, J. D. Engineering crystals by the strategy of molecular tectonics. *Chem. Commun.* **47**, 5830–5837 (2005).
  22. Zhu, L., Yi, Y., Li, Y., Kim, E. G., Coropceanu, V. & Brédas, J. L. Prediction of remarkable ambipolar charge-transport characteristics in organic mixed-stack charge-transfer crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2340–2347 (2012).
  23. Iwata, S., Tanaka, J. & Nagakura, S. Molecular Complexes between 1,2,4,5-Tetracyanobenzene and Some Aromatic Electron Donors. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 894–902 (1966).
  24. Steed, J. W., Turner, D. R., & Wallace, K. *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*. (2007). doi:10.1021/ja0769853.
  25. Huang, Y., Wang, Z., Chen, Z. & Zhang, Q. Organic Cocrystals: Beyond Electrical Conductivities and Field-Effect Transistors (FETs). *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58**, 9696–9711 (2019).
  26. Steed, J. W., Turner, D. R. & Wallace, K. J. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. Journal of the American Chemical Society* (2007). doi:10.1021/ja0769853.
  27. Khan, A., Usman, R., Sayed, S. M., Li, R., Chen, H. & He, N. Supramolecular Design of Highly Efficient Two-Component Molecular Hybrids toward Structure and Emission Properties Tailoring. *Cryst. Growth Des.* **19**, 2772–2778 (2019).
  28. Riley, K. E. & Hobza, P. On the importance and origin of aromatic interactions in chemistry and biodisciplines. *Acc. Chem. Res.* **46**, 927–936 (2013).
  29. Li, S. & Yan, D. Two-Component Aggregation-Induced Emission Materials: Tunable One/Two-Photon Luminescence and Stimuli-Responsive Switches by Co-Crystal Formation. *Adv. Opt. Mater.* **6**, 1800445 (2018).
  30. Zhang, J., Xu, W., Sheng, P., Zhao, G. & Zhu, D. Organic Donor-Acceptor Complexes as Novel Organic Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **50**, 1654–1662 (2017).
  31. Lin, H., Chang, X., Yan, D., Fang, W. H. & Cui, G. Tuning excited-state-intramolecular-proton-transfer (ESIPT) process and emission by cocrystal formation: a combined experimental and theoretical study. *Chem. Sci.* **8**, 2086–2090 (2017).
  32. Campillo-Alvarado, G., D’mello, M. M., Sinnwell, M. A., Höpfl, H., Morales-Rojas, H. & MacGillivray, L. R. Channel Confinement of Aromatic Petrochemicals via Aryl–Perfluoroaryl Interactions With a B←N Host. *Front. Chem.* **7**, 1–9 (2019).
  33. Das, A. & Ghosh, S. Supramolekulare Anordnungen mit Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptor-Chromophoren. *Angew. Chemie* **126**, 2068–2084 (2014).
  34. Shibaeva, R. P. & Yagubskii, E. B. Molecular conductors and superconductors based on trihalides of BEDT-TTF and some of its analogues. *Chemical Reviews* vol. 104 5347–5378 (2004).
  35. Mishra, A. & Bäuerle, P. Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future

- solar energy technology. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 51 2020–2067 (2012).
36. Sirringhaus, H. 25th anniversary article: Organic field-effect transistors: The path beyond amorphous silicon. *Adv. Mater.* **26**, 1319–1335 (2014).
  37. Nielsen, C. B., Holliday, S., Chen, H. Y., Cryer, S. J. & McCulloch, I. Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **48**, 2803–2812 (2015).
  38. Mei, J., Leung, N. L. C., Kwok, R. T. K., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chem. Rev.* **115**, 11718–11940 (2015).
  39. Yang, Z., Mao, Z., Xie, Z., Zhang, Y., Liu, S., Zhao, J., Xu, J., Chi, Z. & Aldred, M. P. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 915–1016 (2017).
  40. Zhao, Z., Gao, S., Zheng, X., Zhang, P., Wu, W., Kwok, R. T. K., Xiong, Y., Leung, N. L. C., Chen, Y., Gao, X., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Rational Design of Perylenediimide-Substituted Triphenylethylene to Electron Transporting Aggregation-Induced Emission Luminogens (AIEgens) with High Mobility and Near-Infrared Emission. *Adv. Funct. Mater.* **28**, (2018).
  41. Torrance, J. B. The Difference between Metallic and Insulating Salts of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ): How to Design an Organic Metal. *Acc. Chem. Res.* **12**, 79–86 (1979).
  42. Yano, Y., Ono, T., Hatanaka, S., Gryko, D. T. & Hisaeda, Y. Salt–cocrystal continuum for photofunction modulation: stimuli-responsive fluorescence color-tuning of pyridine-modified intramolecular charge-transfer dyes and acid complexes. *J. Mater. Chem. C* **7**, 8847–8854 (2019).
  43. Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G. & Terraneo, G. The halogen bond. *Chem. Rev.* **116**, 2478–2601 (2016).
  44. Lin, J., Chen, Y., Zhao, D., Lu, X. & Lin, Y. Versatile supramolecular binding modes of 1,4-diodotetrafluorobenzene for molecular cocrystal engineering. *J. Mol. Struct.* **1187**, 132–137 (2019).
  45. Luisier, N., Bally, K., Scopelliti, R., Fadaei, F. T., Schenk, K., Pattison, P., Solari, E. & Severin, K. Crystal Engineering of Polymeric Structures with Dative Boron-Nitrogen Bonds: Design Criteria and Limitations. *Cryst. Growth Des.* **16**, 6600–6604 (2016).
  46. 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).
  47. Bosch, L. I., Fyles, T. M. & James, T. D. Binary and ternary phenylboronic acid complexes with saccharides and Lewis bases. *Tetrahedron* **60**, 11175–11190 (2004).
  48. Zhu, L., Shabbir, S. H., Gray, M., Lynch, V. M., Sorey, S. & Anslyn, E. V. A structural investigation of the N-B interaction in an o-(N,N-dialkylaminomethyl)arylboronate system. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1222–1232 (2006).
  49. Collins, B. E., Sorey, S., Hargrove, A. E., Shabbir, S. H., Lynch, V. M. & Anslyn, E. V. Probing intramolecular B-N interactions in ortho-aminomethyl arylboronic acids. *J. Org. Chem.* **74**, 4055–4060 (2009).
  50. Larkin, J. D., Fossey, J. S., James, T. D., Brooks, B. R. & Bock, C. W. A computational investigation of the nitrogen-boron interaction in o-(N, N-dialkylaminomethyl)arylboronate systems. *J. Phys. Chem. A* **114**, 12531–12539 (2010).
  51. Herrera-España, A. D., Höpfl, H., & Morales-Rojas, H. Self-Assembly Characteristics of B ↔ N Double-Tweezers in Solution - Host-Guest Behavior in the Solid-State. *Chempluschem* **85**, 548–560 (2019).

52. Chen, C. W. & Whitlock, H. W. Molecular Tweezers: A Simple Model of Bifunctional Intercalation. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4921–4922 (1978).
53. Klärner, F. G. & Kahlert, B. Molecular Tweezers and Clips as Synthetic Receptors. Molecular Recognition and Dynamics in Receptor-Substrate Complexes. *Acc. Chem. Res.* **36**, 919–932 (2003).
54. Sheepwash, E., Luisier, N., Krause, M. R., Noé, S., Kubik, S. & Severin, K. Supramolecular polymers based on dative boron-nitrogen bonds. *Chem. Commun.* **48**, 7808–7810 (2012).
55. Christinat, N., Scopelliti, R. & Severin, K. Boron-based rotaxanes by multicomponent self-assembly. *Chem. Commun.* 3660–3662 (2008).
56. Campillo-Alvarado, G., D’mello, K. P., Swenson, D. C., Santhana Mariappan, S. V., 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 - Int. Ed.* **58**, 5413–5416 (2019).
57. Ray, K. K., Campillo-Alvarado, G., Morales-Rojas, H., Höpfl, H., Macgillivray, L. R. & Tivanski, A. V. Semiconductor Cocrystals Based on Boron: Generated Electrical Response with  $\pi$ -Rich Aromatic Molecules. *Cryst. Growth Des.* **20**, 3–8 (2020).
58. Valeur, B. & Berberan-santos, N. Emergence of Quantum Theory. *J. Chem. Educ. Educ.* **88**, 731–738 (2011).
59. Wang, C. R., Gong, Y. Y., Yuan, W. Z. & Zhang, Y. M. Crystallization-induced phosphorescence of pure organic luminogens. *Chinese Chem. Lett.* **27**, 1184–1192 (2016).
60. Hegyi, J. & Hegyi, V. *New Developments in Fluorescence Diagnostics. Imaging in Dermatology* (2016).
61. Forni, A., Lucenti, E., Botta, C. & Cariati, E. Metal free room temperature phosphorescence from molecular self-interactions in the solid state. *J. Mater. Chem. C* **6**, 4603–4626 (2018).
62. Huang, Y., Xing, J., Gong, Q., Chen, L. C., Liu, G., Yao, C., Wang, Z., Zhang, H. L., Chen, Z. & Zhang, Q. Reducing aggregation caused quenching effect through co-assembly of PAH chromophores and molecular barriers. *Nat. Commun.* **10**, 1–9 (2019).
63. Hong, Y., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5361–5388 (2011).
64. Barry R. Masters. *Molecular Fluorescence Principles and Applications. Journal of Biomedical Optics* vol. 18 (2013).
65. Liu, J. J., Liu, T., Xia, S. B., He, C. X., Cheng, F. X., Lin, M. J. & Huang, C. C. Cocrystals of naphthalene diimide with naphthalene derivatives: A facile approach to tune the luminescent properties. *Dye. Pigment.* **149**, 59–64 (2018).
66. Ono, T., Taema, A., Goto, A. & Hisaeda, Y. Switching of Monomer Fluorescence, Charge-Transfer Fluorescence, and Room-Temperature Phosphorescence Induced by Aromatic Guest Inclusion in a Supramolecular Host. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 17487–17496 (2018).
67. Wang, R., Liu, D., Ren, H., Zhang, T., Yin, H., Liu, G. & Li, J. Highly efficient orange and white organic light-emitting diodes based on new orange iridium complexes. *Adv. Mater.* **23**, 2823–2827 (2011).
68. Sato, Y., Ichinosawa, S. & Kanai, H. Operation characteristics and degradation of organic electroluminescent devices. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **4**, 40–48 (1998).
69. Che, Y. & Zang, L. Enhanced fluorescence sensing of amine vapor based on ultrathin nanofibers.

- Chem. Commun.* 5106–5108 (2009).
70. Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., Dos Santos, D. A., Brédas, J. L., Lögdlund, M. & Salaneck, W. R. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **397**, 121–128 (1999).
  71. Tu, S., Kim, S. H., Joseph, J., Modarelli, D. A. & Parquette, J. R. Self-assembly of a donor-acceptor nanotube. a strategy to create bicontinuous arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19125–19130 (2011).
  72. Mahns, B., Kataeva, O., Islamov, D., Hampel, S., Steckel, F., Hess, C., Knupfer, M., Büchner, B., Himcinschi, C., Hahn, T., Renger, R. & Kortus, J. Crystal growth, structure, and transport properties of the charge-transfer salt picene/2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane. *Cryst. Growth Des.* **14**, 1338–1346 (2014).
  73. Celymar, D. R.-O. de L. Ensamblés Supramoleculares en Estado Sólido: Síntesis y Análisis Estructural. (Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2017).
  74. Band, Y. B. & Avishai, Y. *Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science. Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science* (2013).
  75. Herrera-España, A. D. FORMACIÓN DE ADUCTOS NITRÓGENO-BORO Y SU ESTUDIO COMO ANFITRIONES PARA HUÉSPEDES AROMÁTICOS. (Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2015).
  76. Herrera-España, A. D., Montes-Tolentino, P., Domínguez-Chávez, J. G., Höpfl, H. & Morales-Rojas, H. Crystal-to-Cocrystal Transformation as Novel Approach for the Removal of Aromatic Sulfur Compounds from Fuels. *Cryst. Growth Des.* **0**, (2020).
  77. Zhu, W., Zhu, L., Sun, L., Zhen, Y., Dong, H., Wei, Z. & Hu, W. Uncovering the Intramolecular Emission and Tuning the Nonlinear Optical Properties of Organic Materials by Cocrystallization. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 14023–14027 (2016).
  78. Blackburn, A. K., Sue, A. C. H., Shveyd, A. K., Cao, D., Tayi, A., Narayanan, A., Rolczynski, B. S., Szarko, J. M., Bozdemir, O. A., Wakabayashi, R., Lehrman, J. A., Kahr, B., Chen, L. X., Nassar, M. S., Stupp, S. I. & Stoddart, J. F. Lock-arm supramolecular ordering: A molecular construction set for cocrystallizing organic charge transfer complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 17224–17235 (2014).
  79. Hestand, N. J. & Spano, F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chem. Rev.* **118**, 7069–7163 (2018).
  80. Cruz-Cabeza, A. J. Crystal structure prediction: Are we there yet? *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72**, 437–438 (2016).

## 10. APÉNDICES

### A. Síntesis y caracterización

#### A.1 Aductos B←N

##### A.1.1 A1

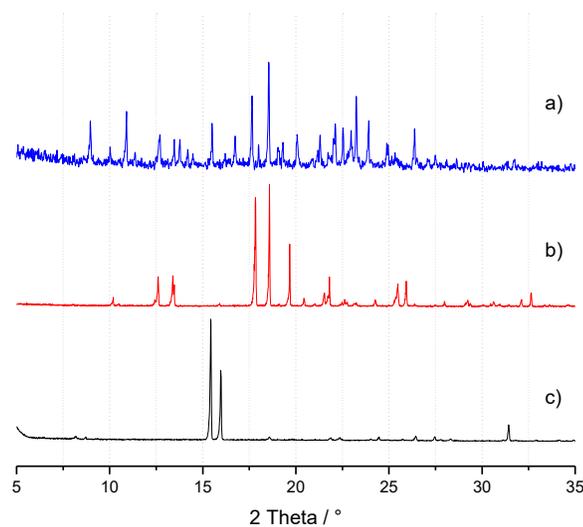


Figura 63. Patrones de DRXP de a) E1 b) BiPy y c) A1.

##### A.1.2 A2

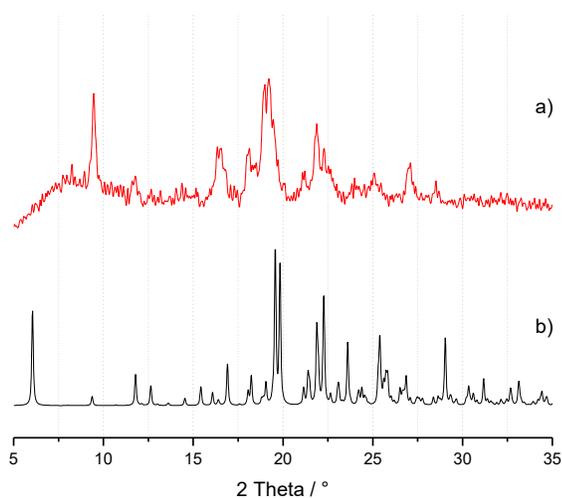
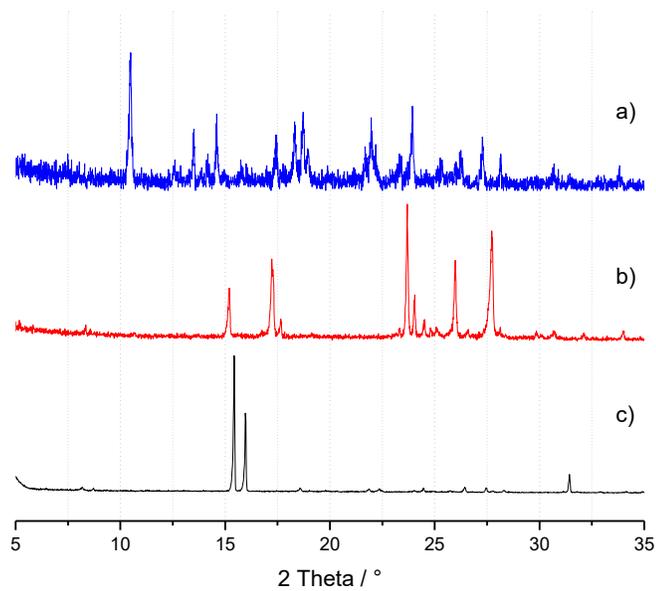
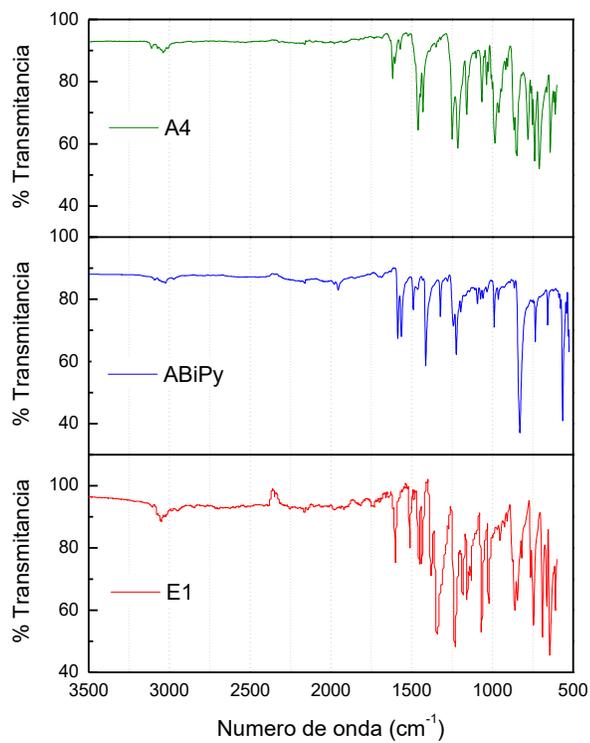


Figura 64. Patrones de DRXP de a) Solvato de A2 con 2 moléculas de DCE b) Solvato de A2 con 4 moléculas de DCE (calculado del monocristal).

### A.1.3 A3



**Figura 65.** Patrones de DRXP de a) **A4** b) **ABiPy** y c) **E1**.



**Figura 66.** Espectro de infrarrojo de aducto **A4**

## A.2 Sólidos obtenidos de mezcla de A1⊃Huéspedes

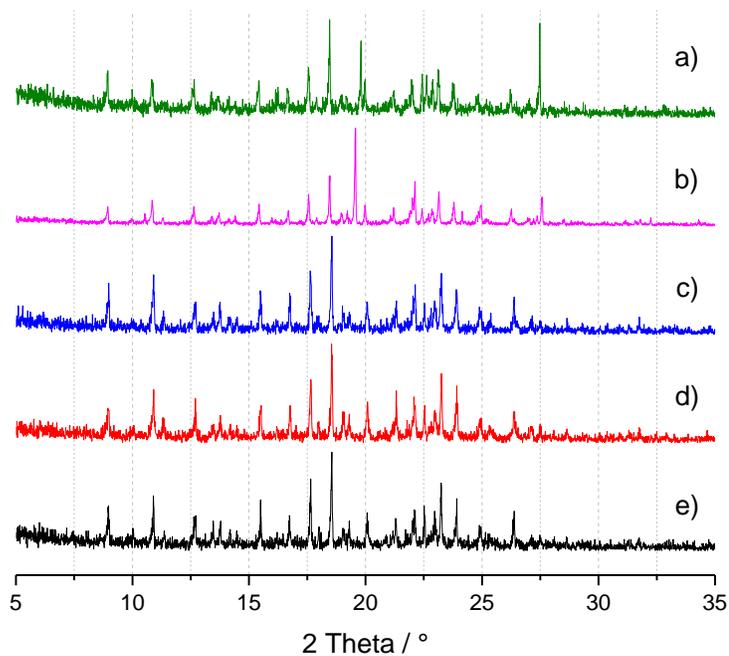


Figura 67. Patrones de DRXP de los sólidos recuperados de los experimentos realizados con a) 2,7DHN b) 2,6DHN, c) TMB, d) BF y e) patrón de DRXP de A1.

## A.3 Cocristales

### A.3.1 A2⊃BF

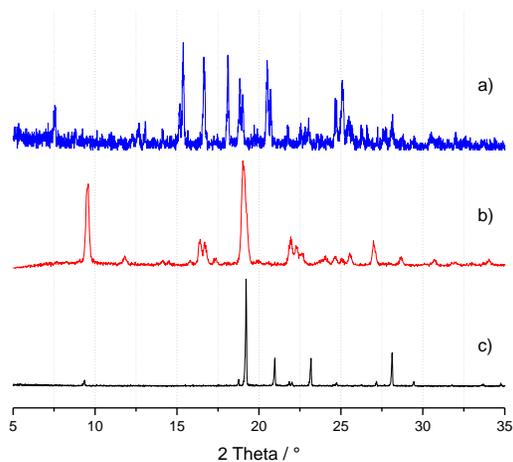


Figura 68. Patrones de DRXP a) A2⊃BF b) A2 y c) BF.

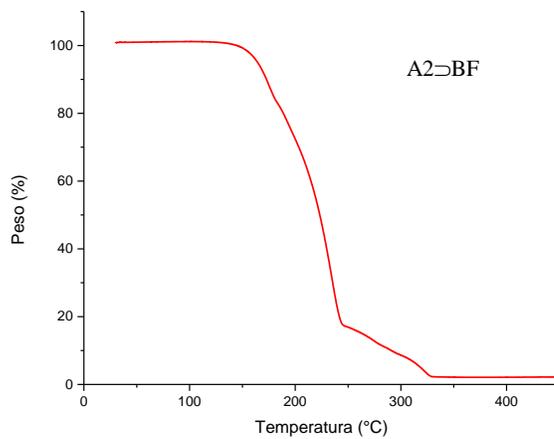
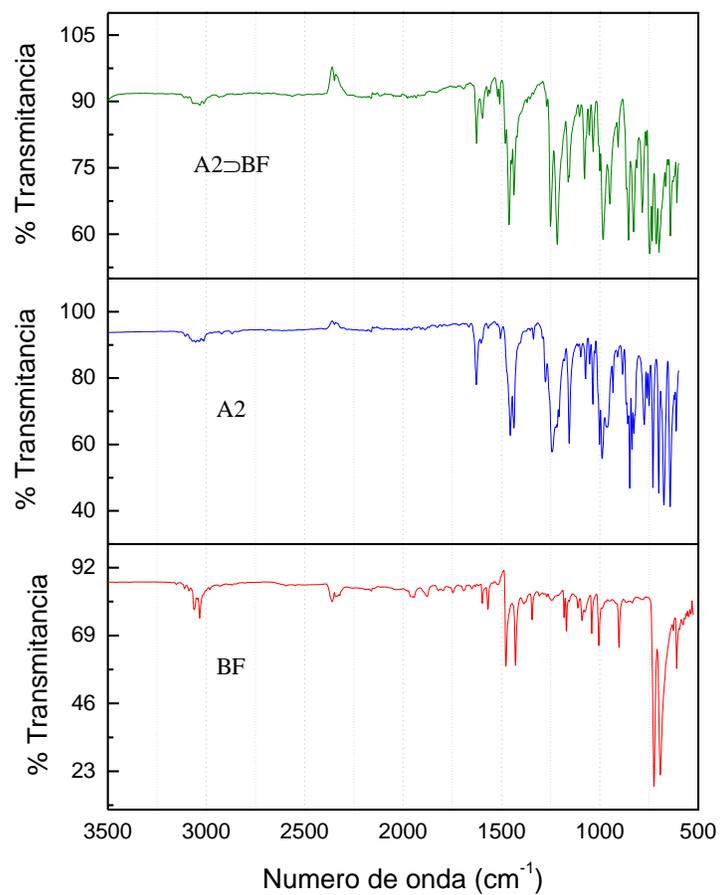
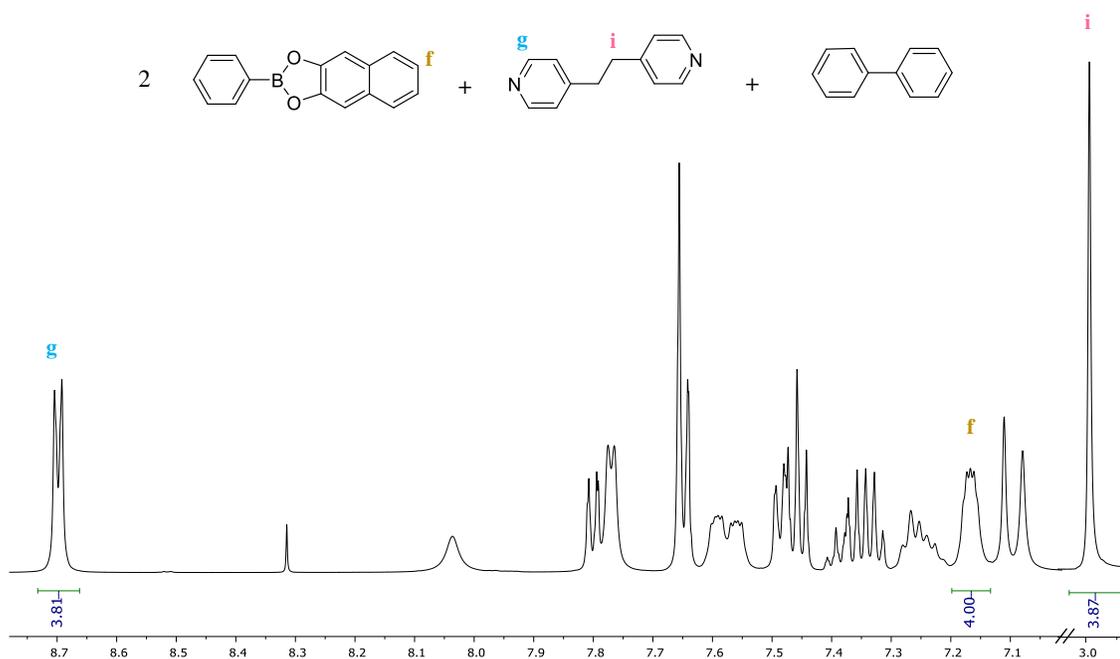


Figura 69. Análisis termogravimétrico del sólido A2⊃BF.

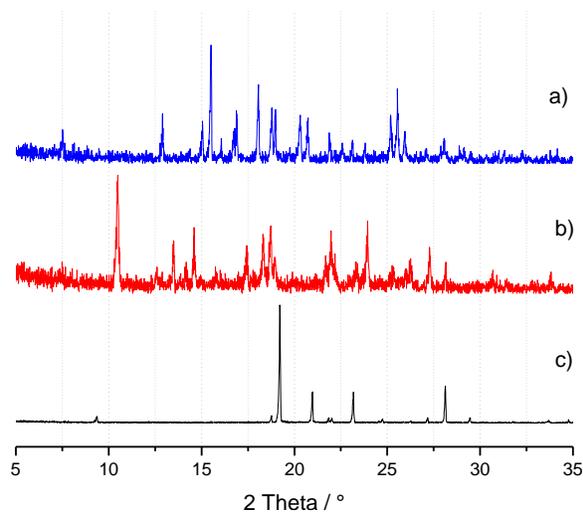


**Figura 70.** Espectro de infrarrojo de  $A2\supset BF$ .

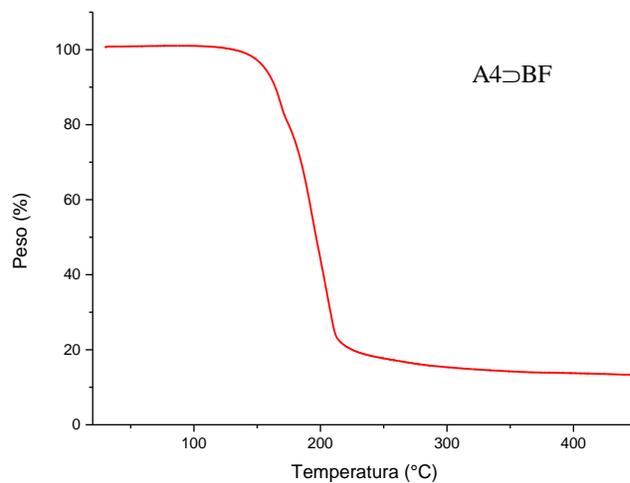


**Figura 71.** Espectro parcial de RMN-1H de  $A2\supset BF$  en  $DMSO-d_6$ , 500 MHz.

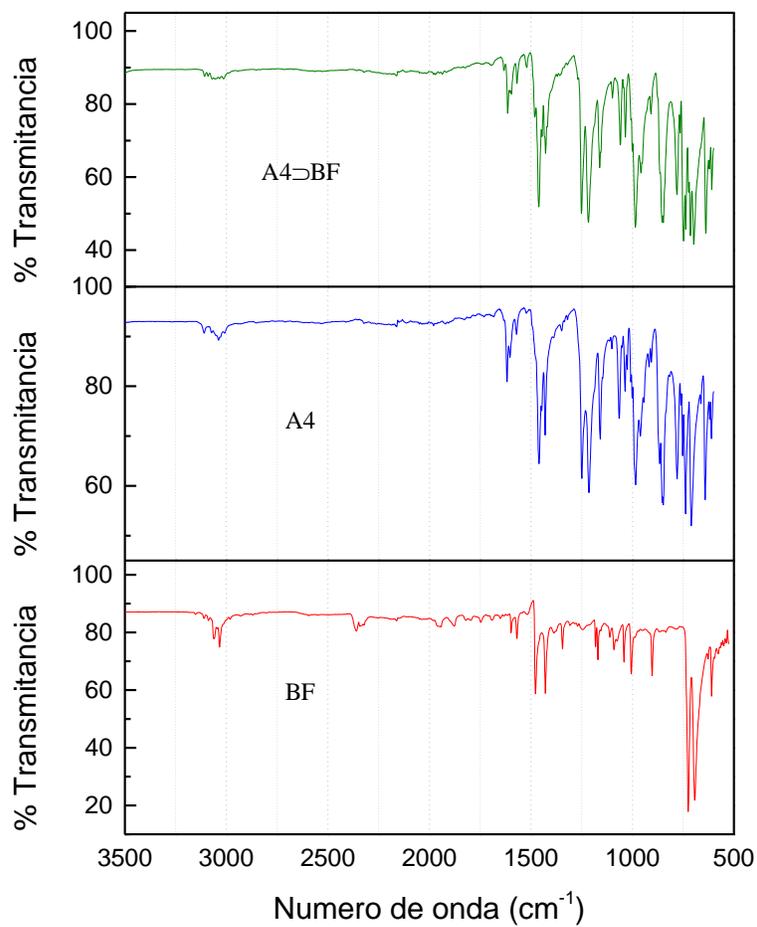
### A.3.3 A4 $\supset$ BF



**Figura 72.** Patrones de DRXP a) A4 $\supset$ BF b) A4 y c) BF.



**Figura 73.** Análisis termogravimétrico del sólido A4 $\supset$ BF.



**Figura 74.** Espectro de infrarrojo de A4 $\supset$ BF y sus materias primas.

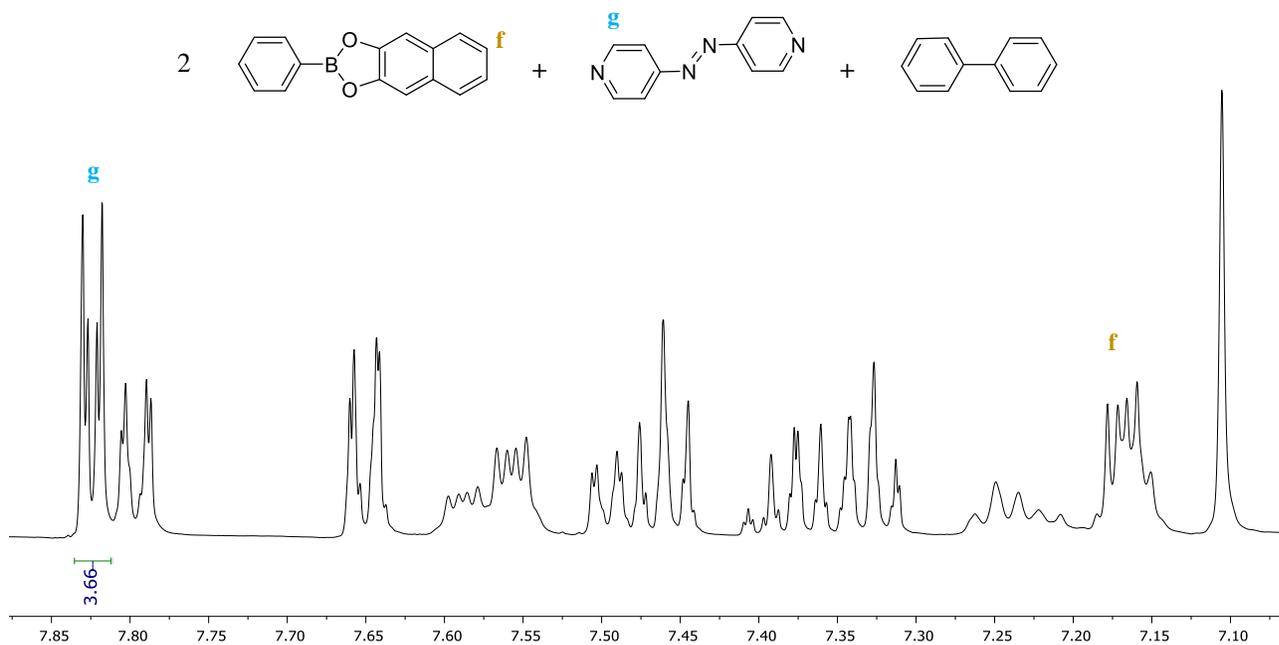


Figura 75. Espectro parcial de RMN-1H de A4 $\supset$ BF en DMSO-d6, 500 MHz.

### A.3.4 A2 $\supset$ 2,6-DHN

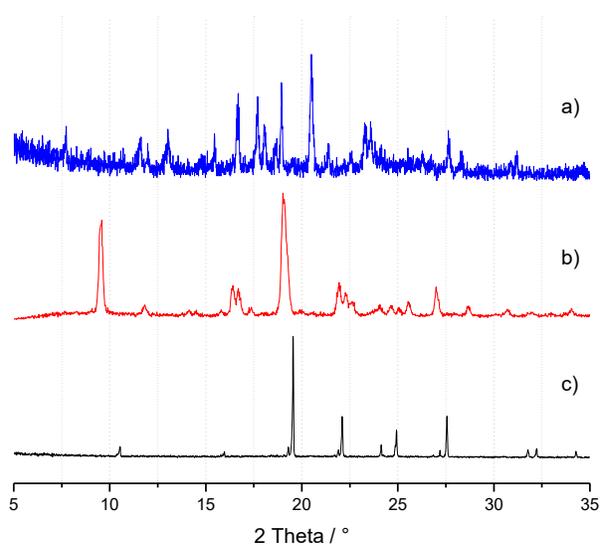


Figura 76. Patrones de DRXP de a) A2 $\supset$ 2,6-DHN b) A2 y c) 2,6-DHN.

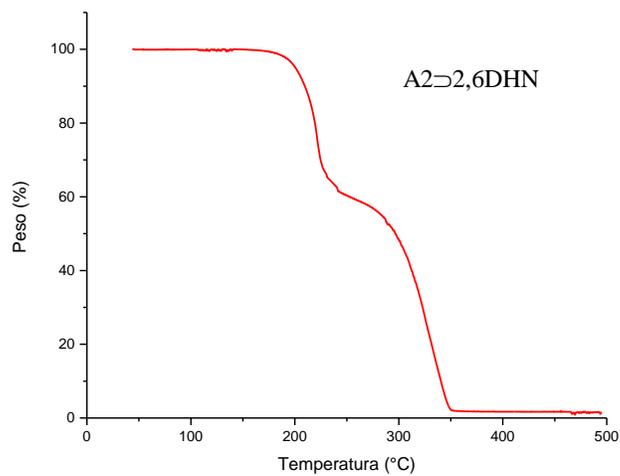
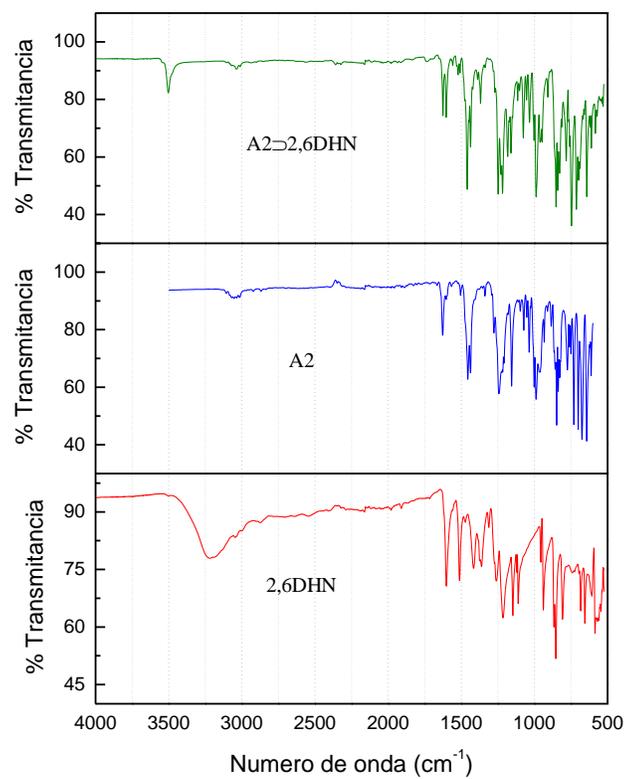
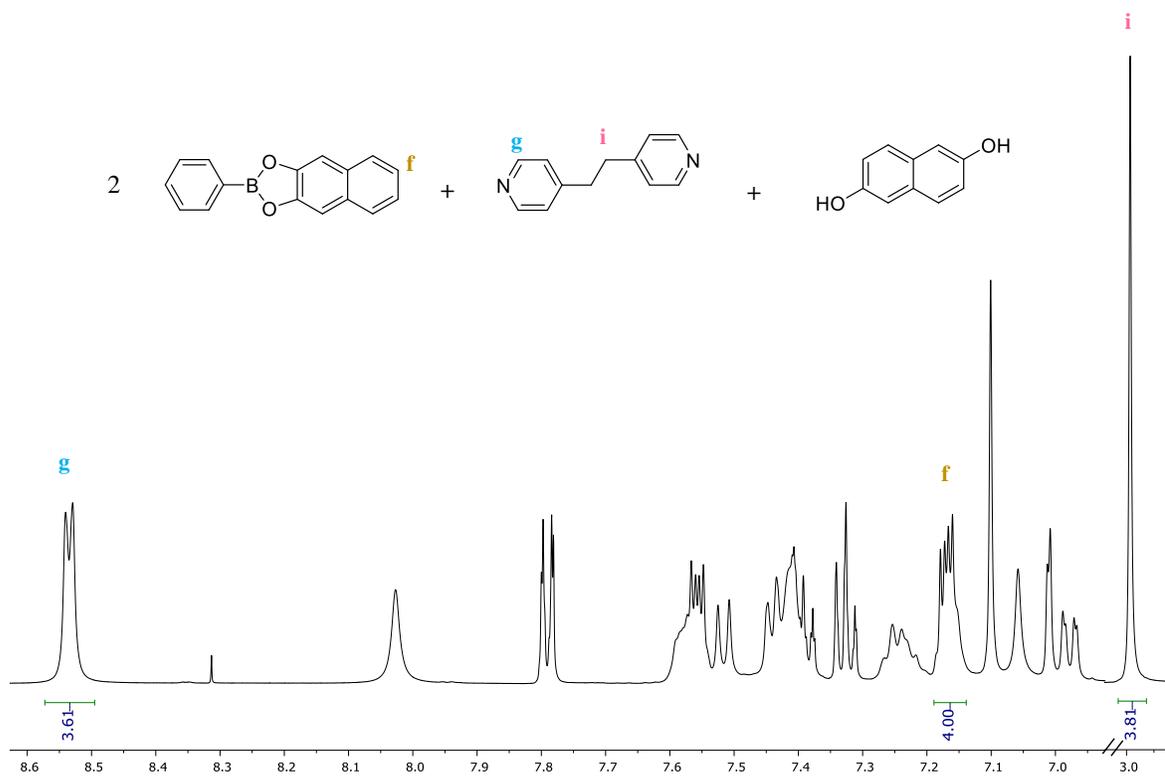


Figura 77. Análisis termogravimétrico del sólido A2 $\supset$ 2,6-DHN.

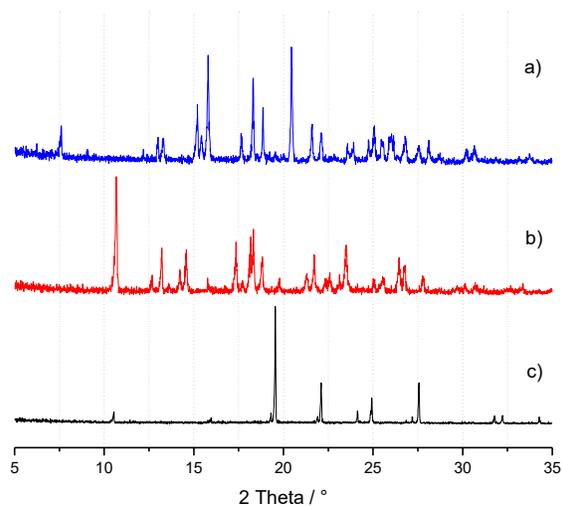


**Figura 78.** Espectro de infrarrojo de A2⇨2,6-DHN y sus materias primas.

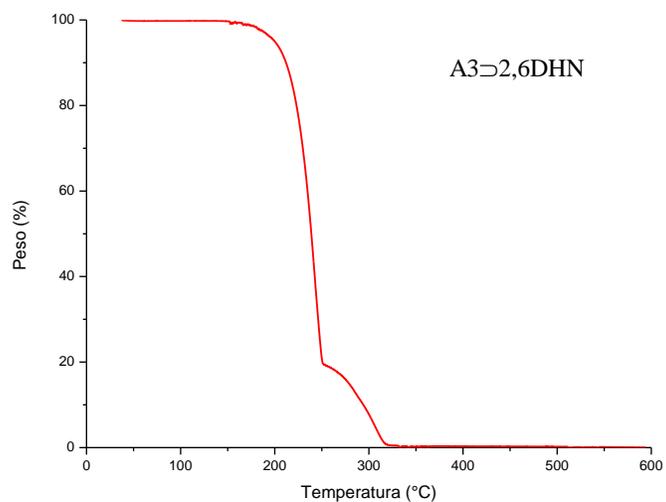


**Figura 79.** Espectro parcial de RMN-1H de A2⇨2,6-DHN en DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz.

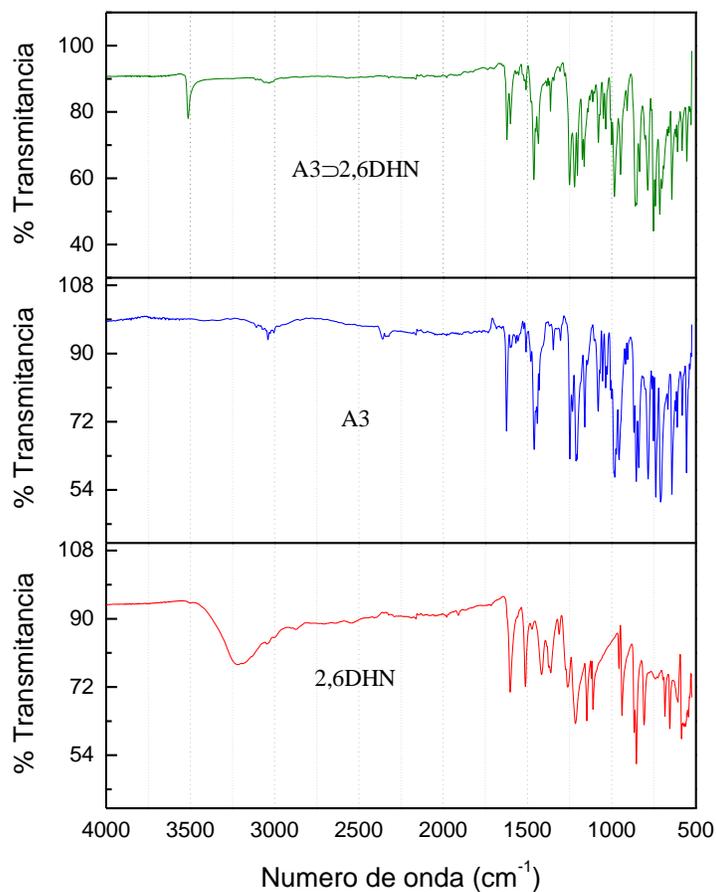
### A.3.5 A3 $\Rightarrow$ 2,6-DHN



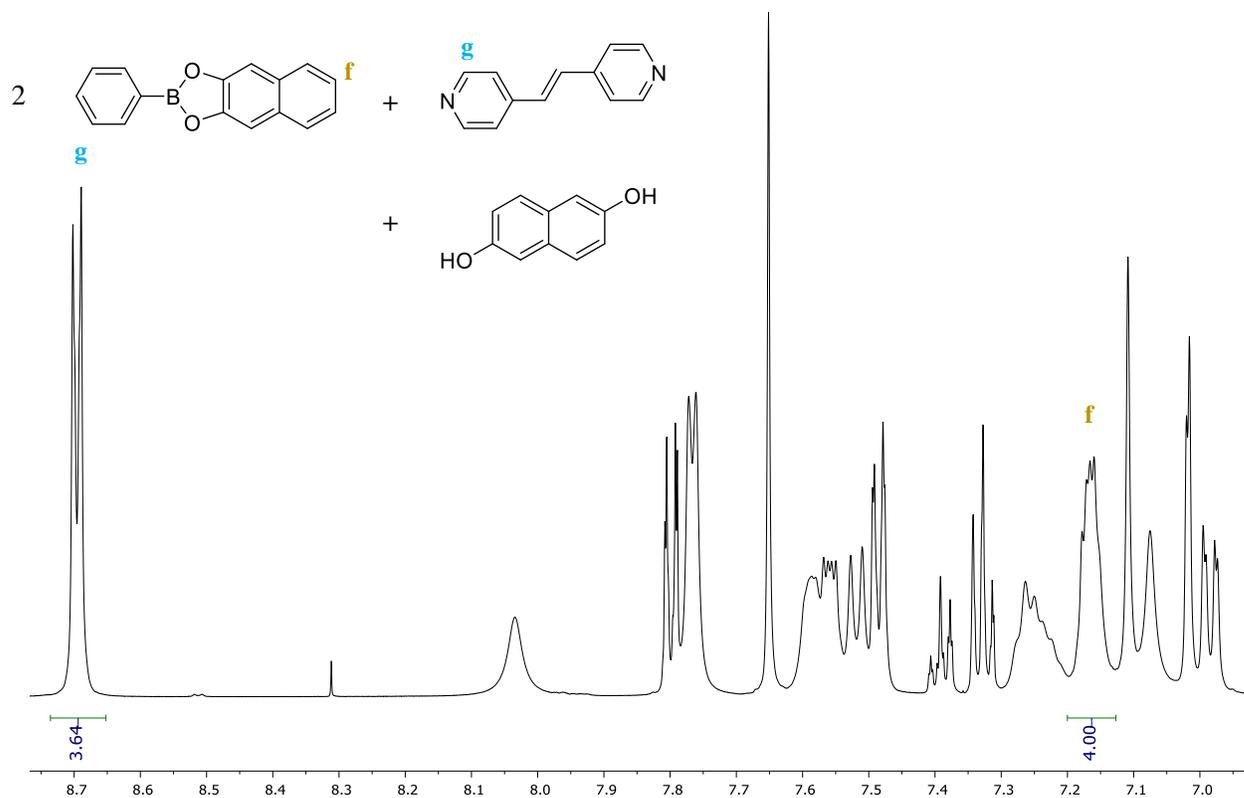
**Figura 80.** Patrones de DRXP de a) A3 $\Rightarrow$ 2,6-DHN b) A2 y c) 2,6-DHN.



**Figura 81.** Análisis termogravimétrico del sólido A3 $\Rightarrow$ 2,6-DHN.

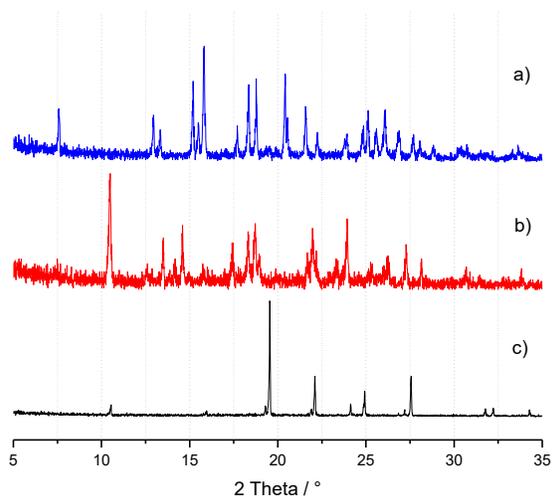


**Figura 82.** Espectro de infrarrojo de A3 $\Rightarrow$ 2,6-DHN y sus materias primas.

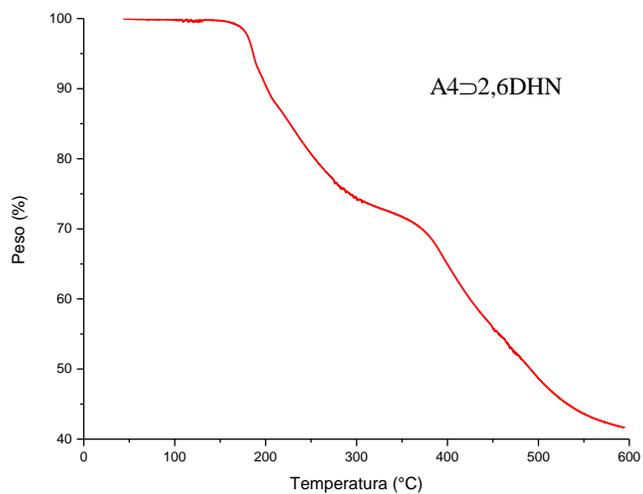


**Figura 83.** Espectro parcial de RMN-1H de **A3-2,6-DHN** en DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz.

### A.3.6 **A4-2,6-DHN**



**Figura 84.** Patrones de DRXP de a) **A4-2,6-DHN** b) **A4** y c) **2,6-DHN**.



**Figura 85.** Análisis termogravimétrico del sólido **A4-2,6-DHN**.

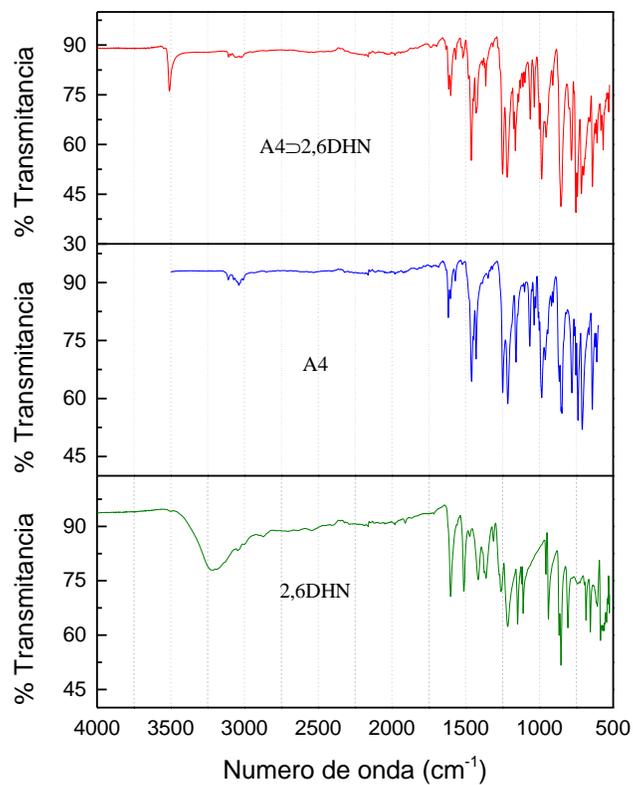


Figura 86. Espectro de infrarrojo de A4⇨2,6-DHN y sus materias primas.

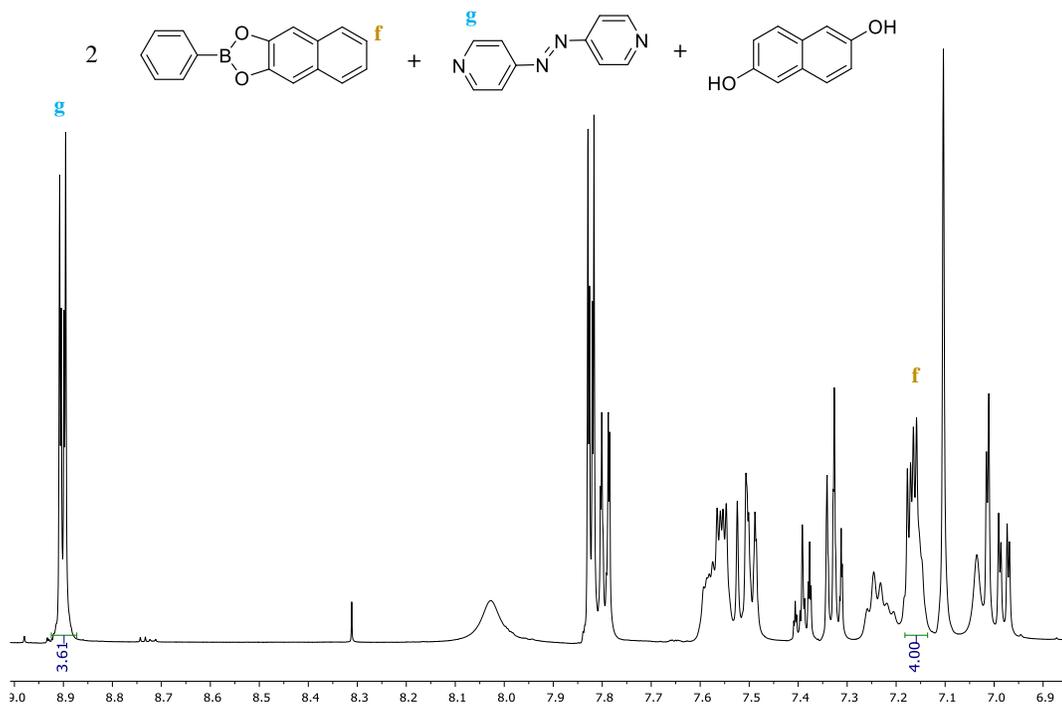
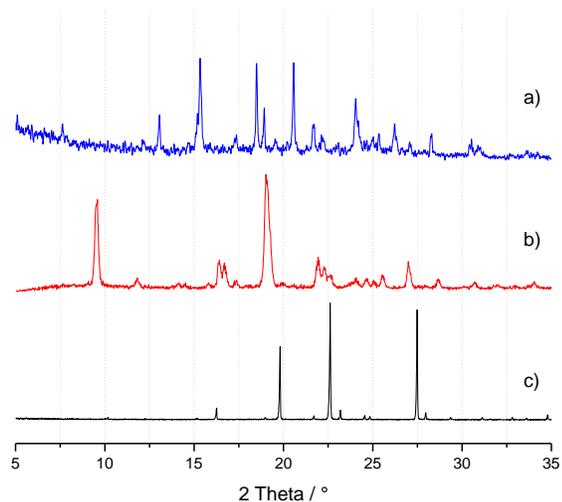
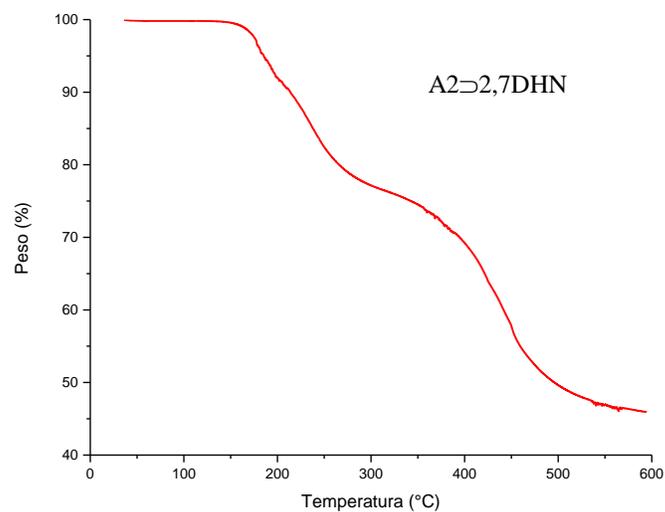


Figura 87. Espectro parcial de RMN-1H de A4⇨2,6-DHN en DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz.

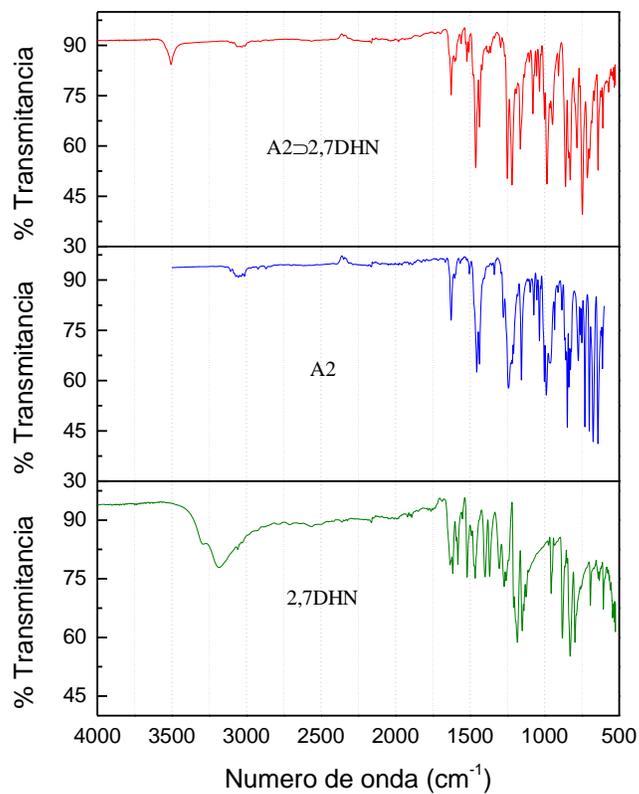
### A.3.7 A2 $\Rightarrow$ 2,7-DHN



**Figura 88.** Patrones de DRXP de a) A2 $\Rightarrow$ 2,7-DHN b) A2 y c) 2,7-DHN.



**Figura 89.** Análisis termogravimétrico del sólido A2 $\Rightarrow$ 2,7-DHN.



**Figura 90.** Espectro de infrarrojo de A2 $\Rightarrow$ 2,7-DHN y sus materias primas.

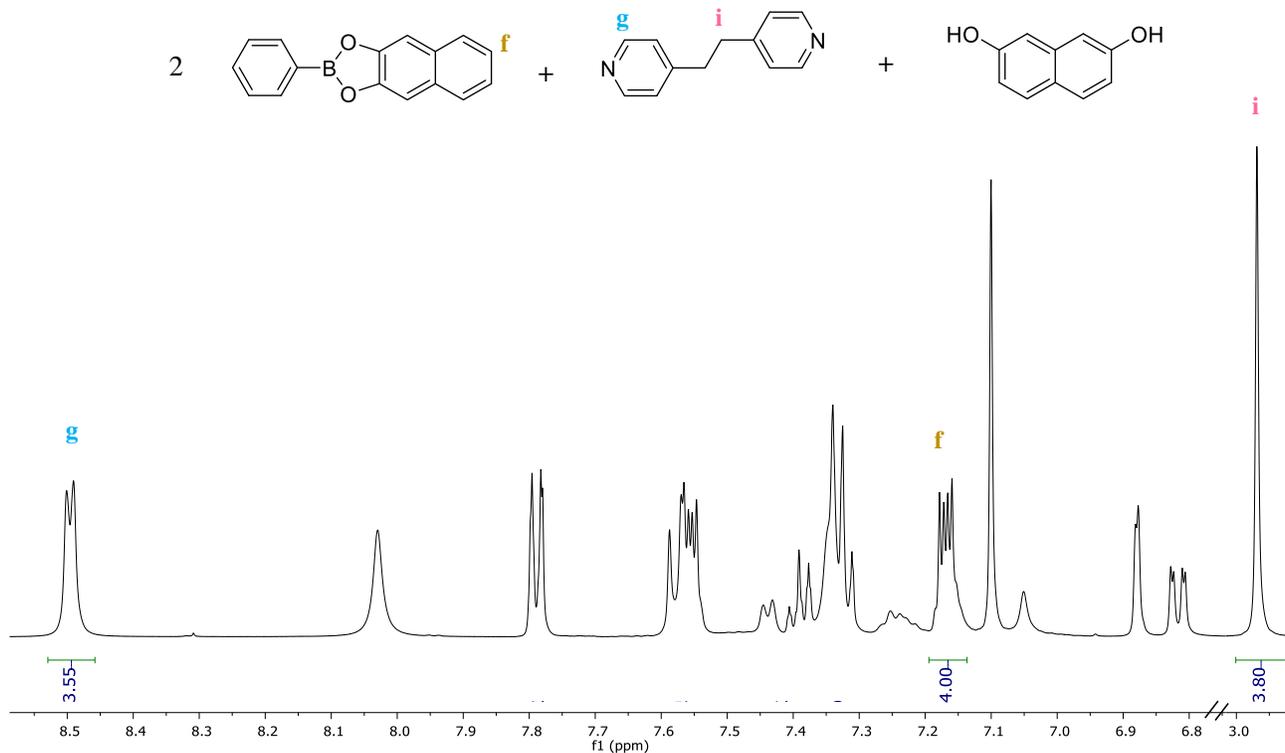


Figura 91. Espectro parcial de RMN-1H de A2-2,7-DHN en DMSO-d6, 500 MHz.

### A.3.8 A3-2,7-DHN

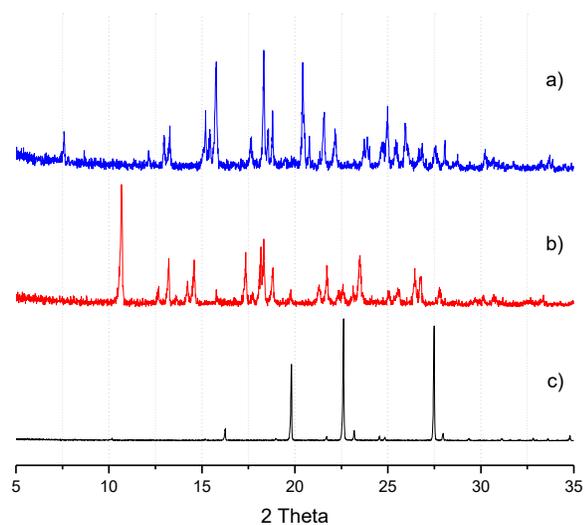


Figura 92. Patrones de DRXP de a) A3-2,7-DHN b) A3 y c) 2,7-DHN.

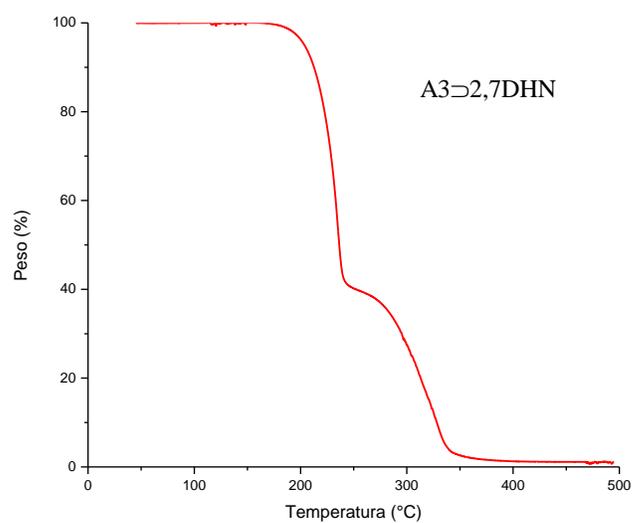
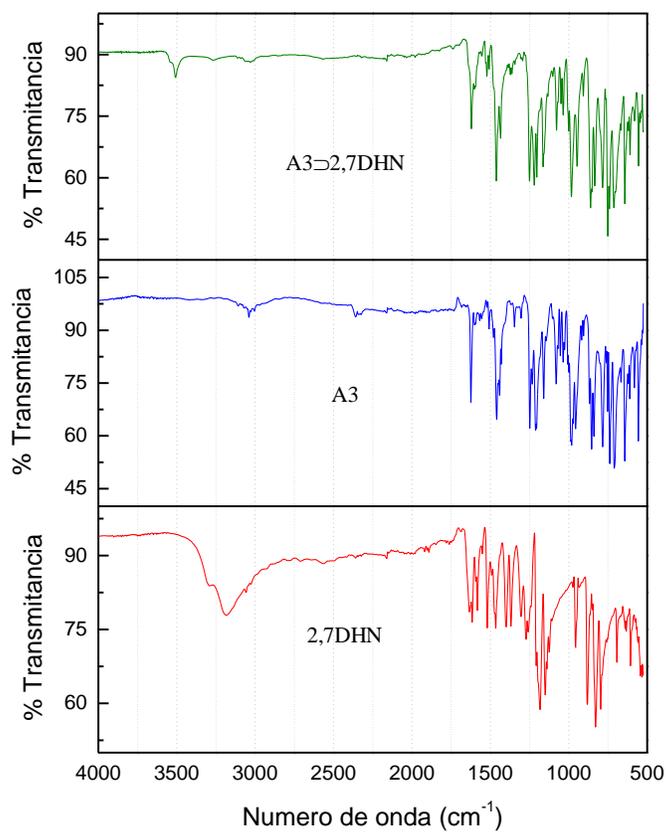
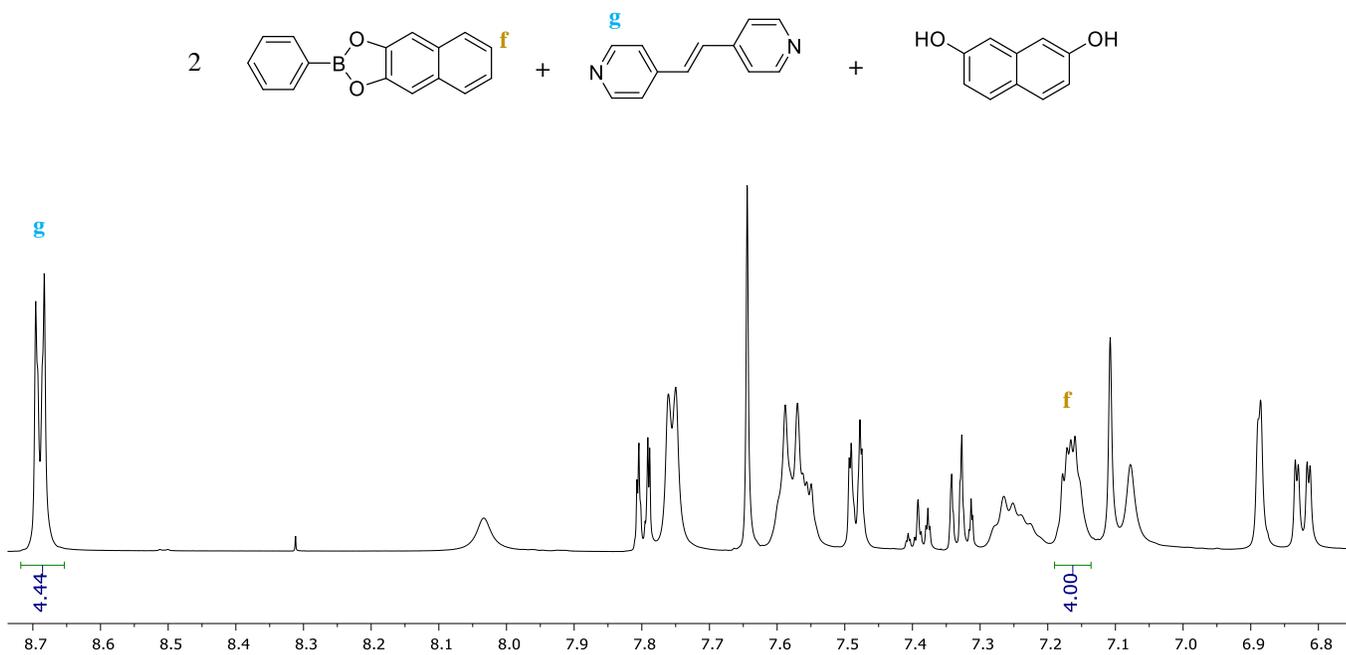


Figura 93. Análisis termogravimétrico del sólido A3-2,7-DHN.

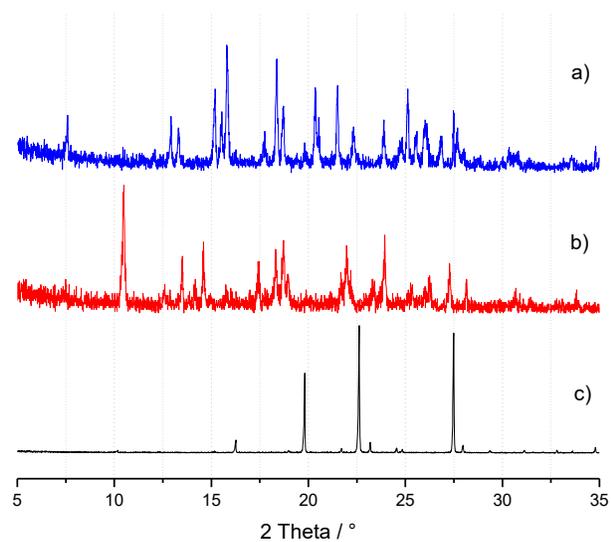


**Figura 94.** Espectro de infrarrojo de **A3⇨2,7-DHN** y sus materias primas.

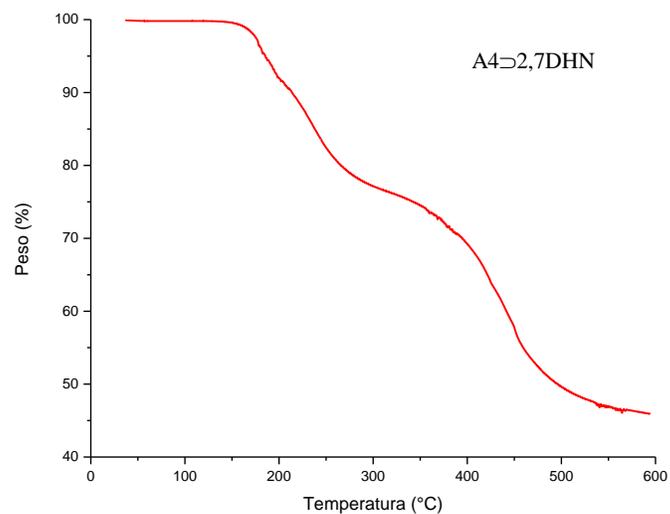


**Figura 95.** Espectro parcial de RMN-1H de **A3⇨2,7-DHN** en DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz.

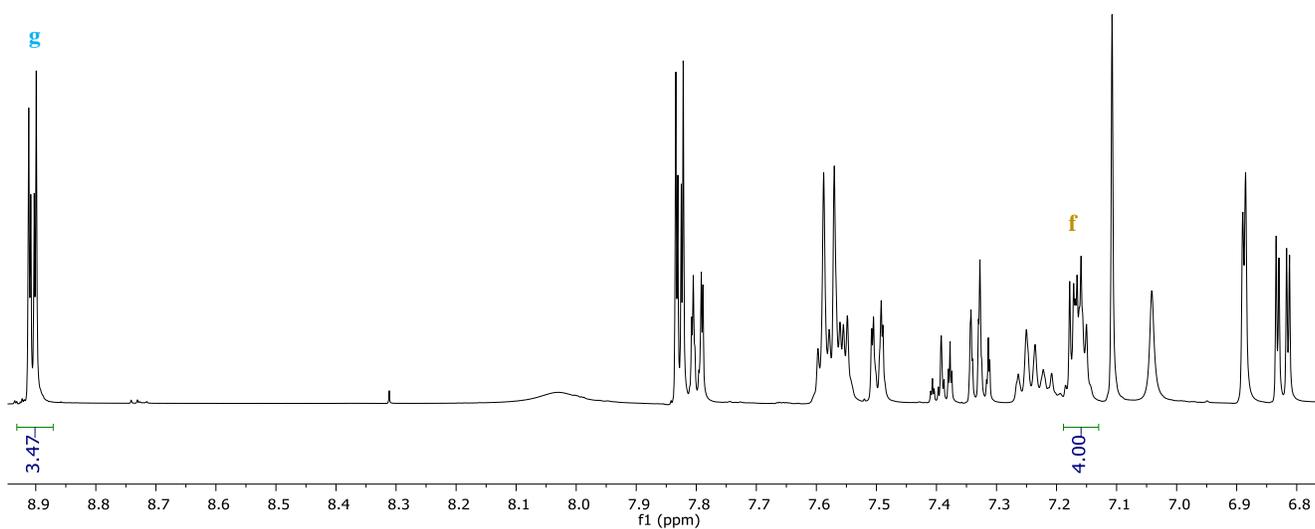
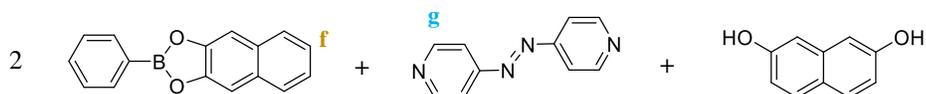
### A.3.9 A4 $\supset$ 2,7-DHN



**Figura 96.** Patrones de DRXP de a) A4 $\supset$ 2,7-DHN b) A4 y c) 2,7-DHN.

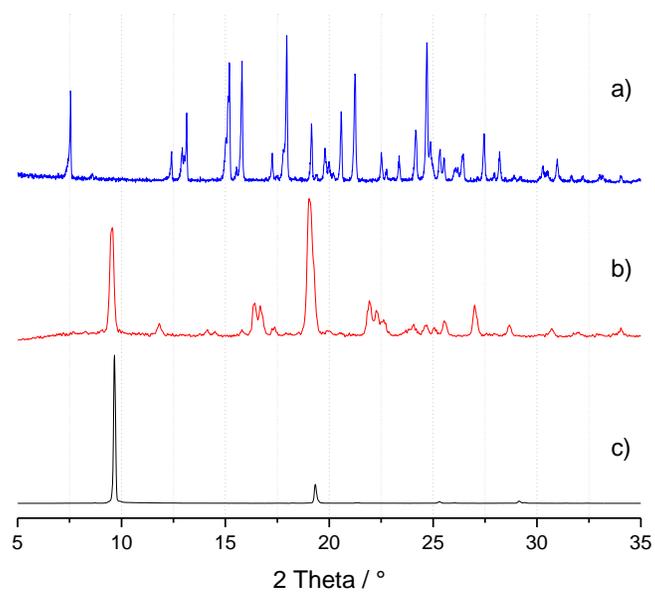


**Figura 97.** Análisis termogravimétrico del sólido A4 $\supset$ 2,7-DHN.



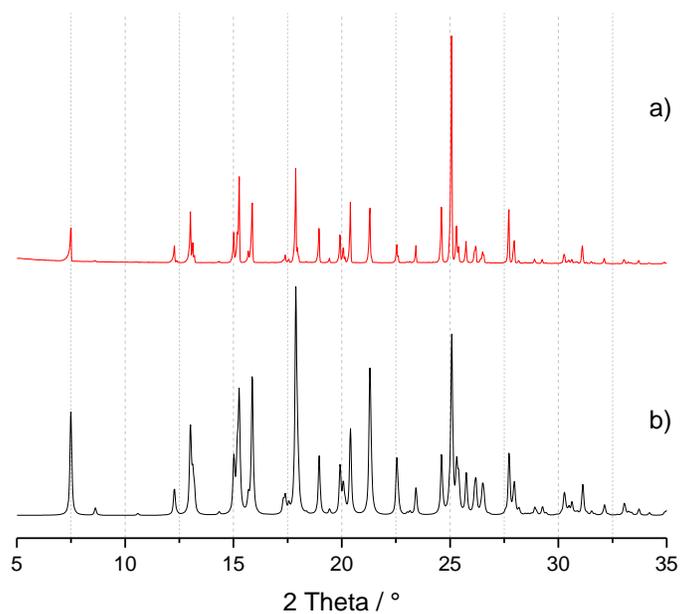
**Figura 98.** Espectro parcial de RMN-1H de A4 $\supset$ 2,7-DHN en DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz.

### A.3.10 A2 $\supset$ ANTR



**Figura 99.** Patrones de DRXP de a) A2 $\supset$ ANTR, b) A2 anhidro y c) ANTR.

### A.3.11 A3 $\supset$ ANTR



**Figura 100.** Patrones de DRXP de a) A3 $\supset$ ANTR y b) A3 $\supset$ ANTR calculado a partir del monocristal.

### A.3.12 A2 $\rightarrow$ FENA

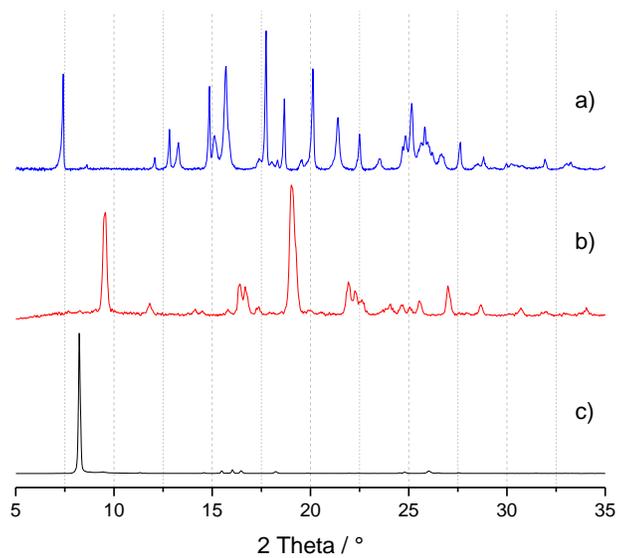


Figura 101. Patrones de DRXP de a) A2 $\rightarrow$ FENA, b) A2 anhidro y c) FENA.

### A.3.13 A3 $\rightarrow$ FENA

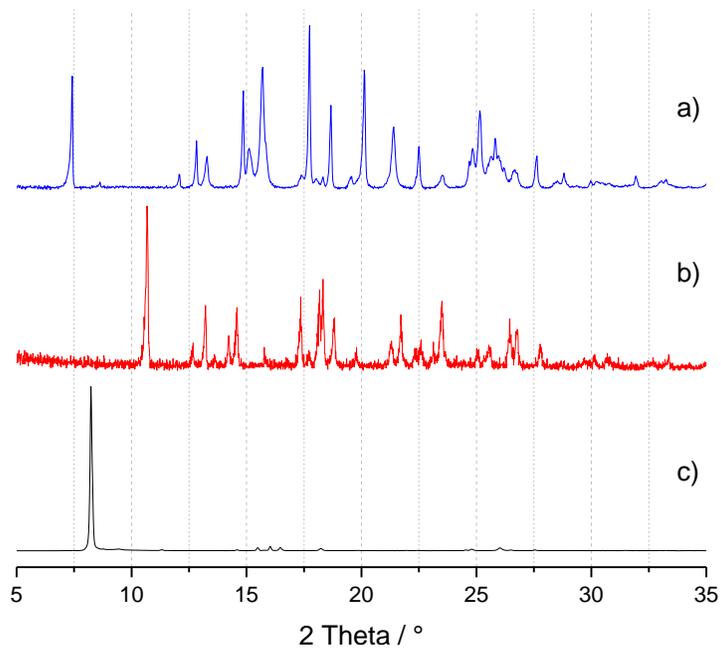


Figura 102. Patrones de DRXP de a) A3 $\rightarrow$ FENA, b) A3 y c) FENA.

### A.3.14 A2 $\supset$ PIRE

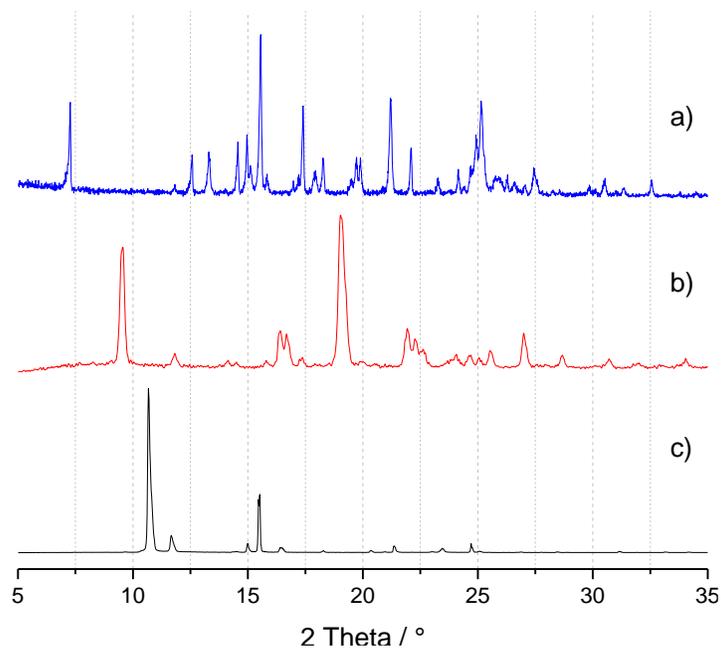


Figura 103. Patrones de DRXP de a) A2 $\supset$ PIRE, b) A2 anhidro y c) PIRE.

### A.3.15 A3 $\supset$ PIRE

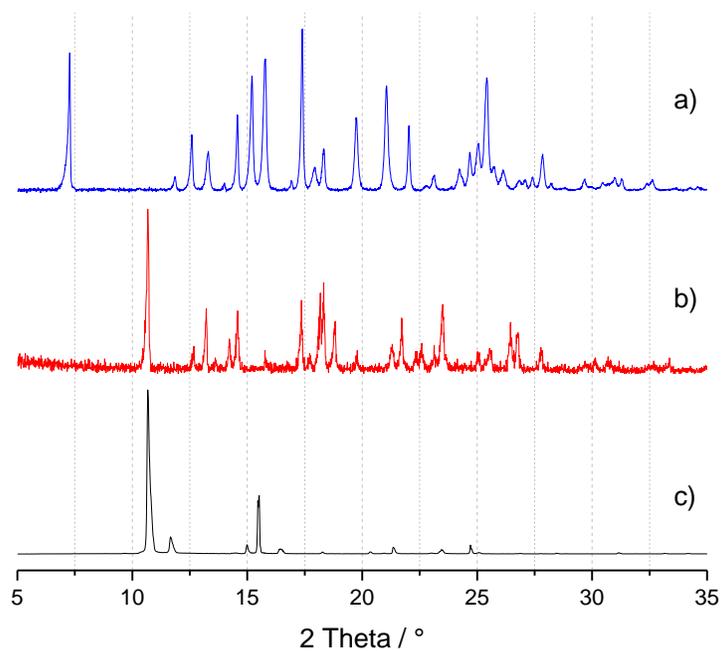


Figura 104. Patrones de DRXP de a) A3 $\supset$ PIRE, b) A3 y c) PIRE.

#### A.4 Espectros de absorción de cocrisales con A2

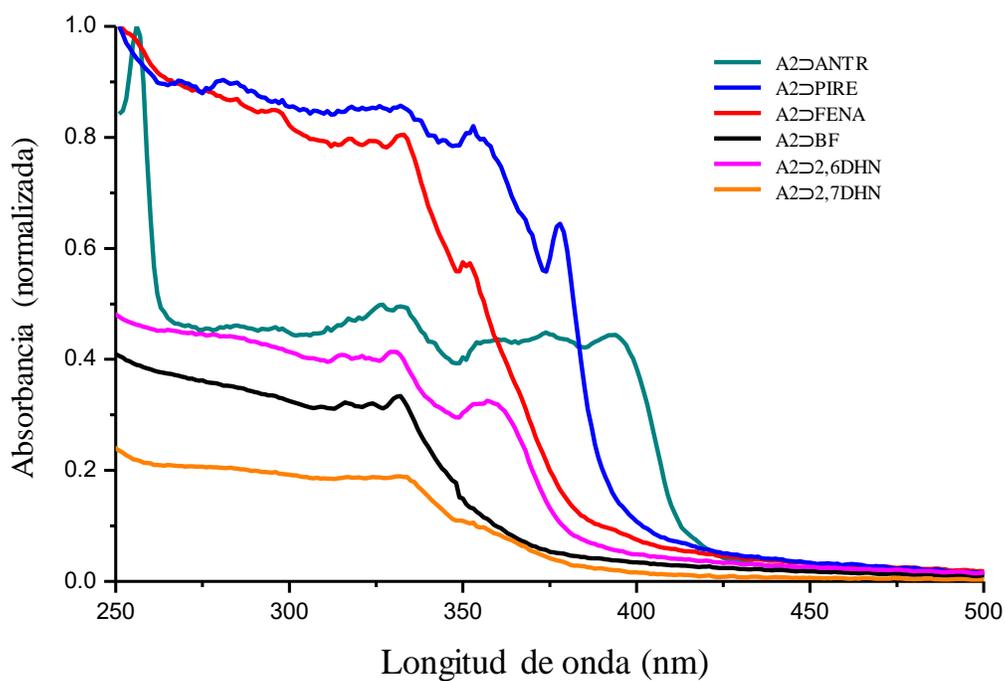


Figura 105. Espectros de absorción UV-Vis de los cocrisales obtenidos con A2.

##### A.4.1 A2⊃BF

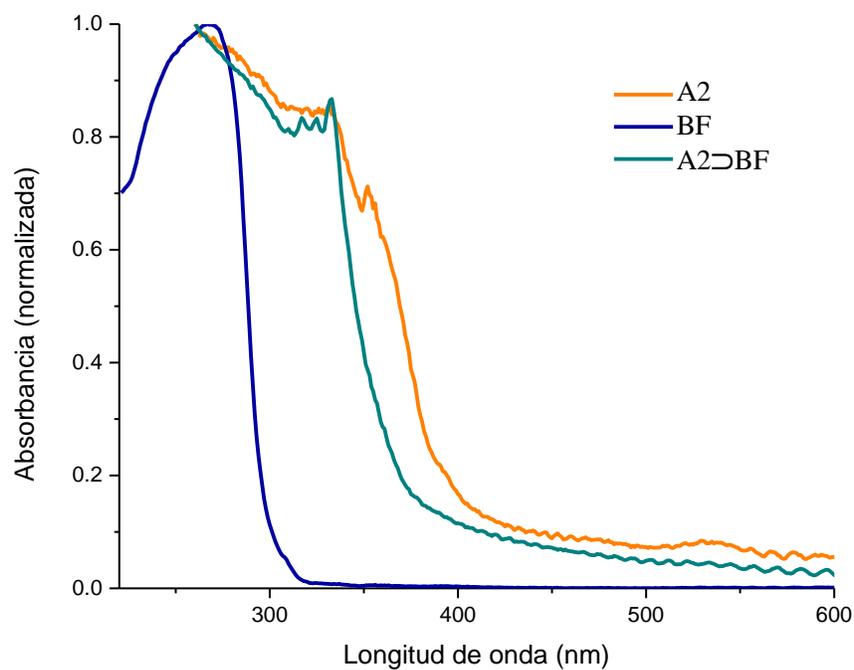


Figura 106. Espectros de absorción UV-Vis de A2⊃BF, A2 y BF.

#### A.4.2 A2 $\rightarrow$ 2,6DHN

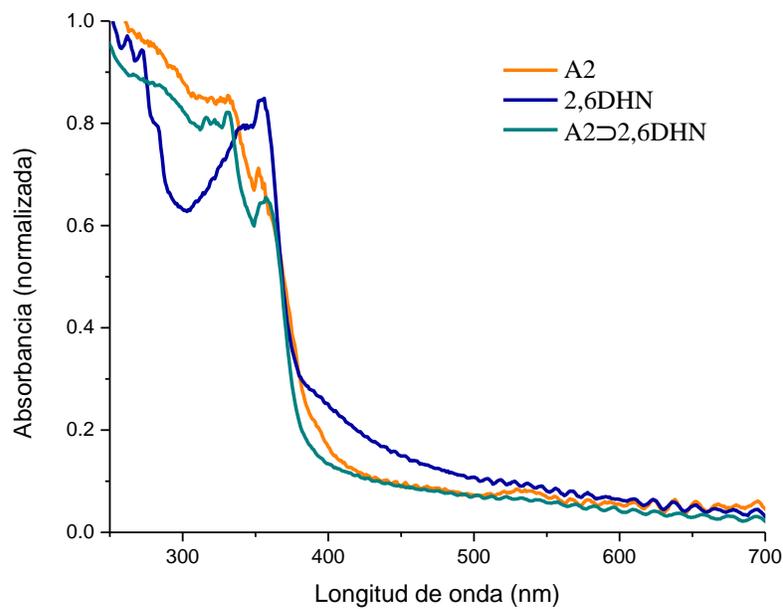


Figura 107. Espectros de absorción UV-Vis de A2 $\rightarrow$ 2,6DHN, A2 y 2,6DHN.

#### A.4.3 A2 $\rightarrow$ 2,7DHN

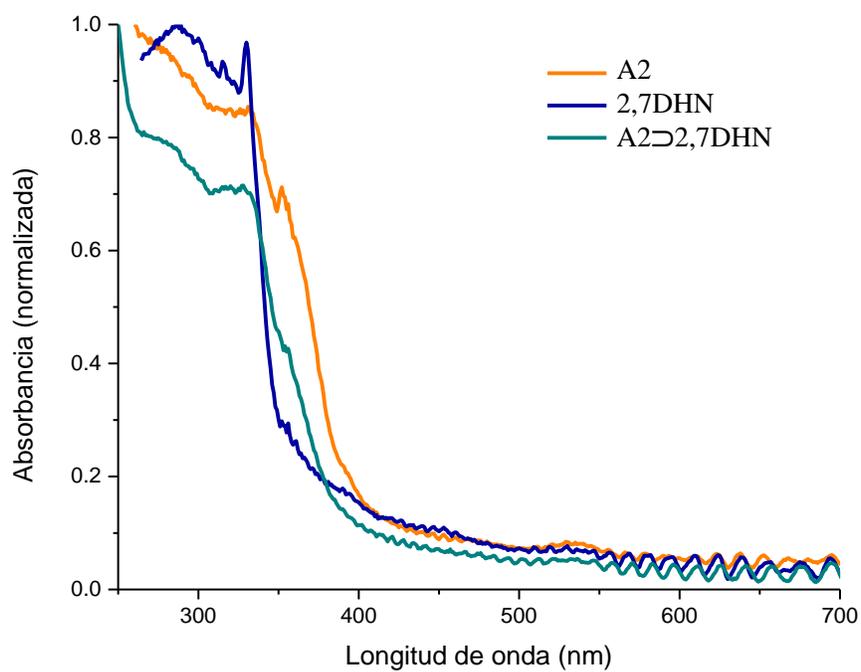


Figura 108. Espectros de absorción UV-Vis de A2 $\rightarrow$ 2,7DHN, A2 y 2,7DHN.

#### A.4.4 A2 $\rightarrow$ FENA

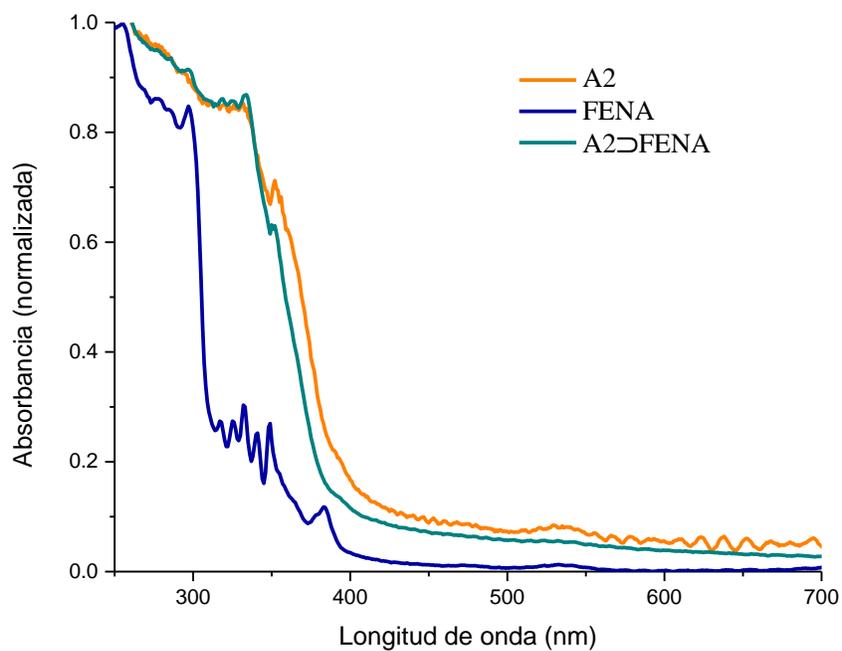


Figura 109. Espectros de absorción UV-Vis de A2 $\rightarrow$ FENA, A2 y FENA.

#### A.4.5 A2 $\rightarrow$ PIRE

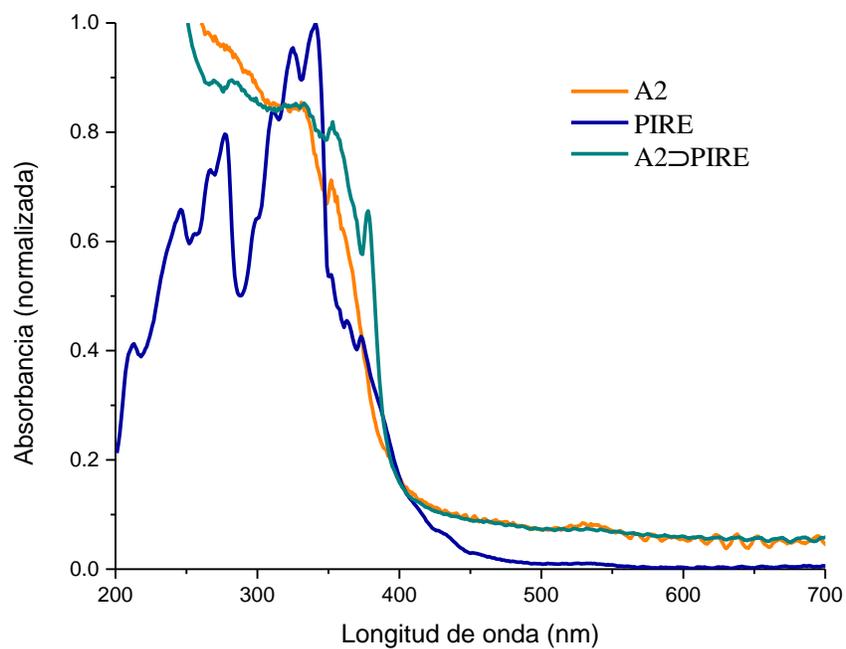


Figura 110. Espectros de absorción UV-Vis de A2 $\rightarrow$ PIRE, A2 y PIRE.

## A.5 Espectros de absorción de cocrisales con A3

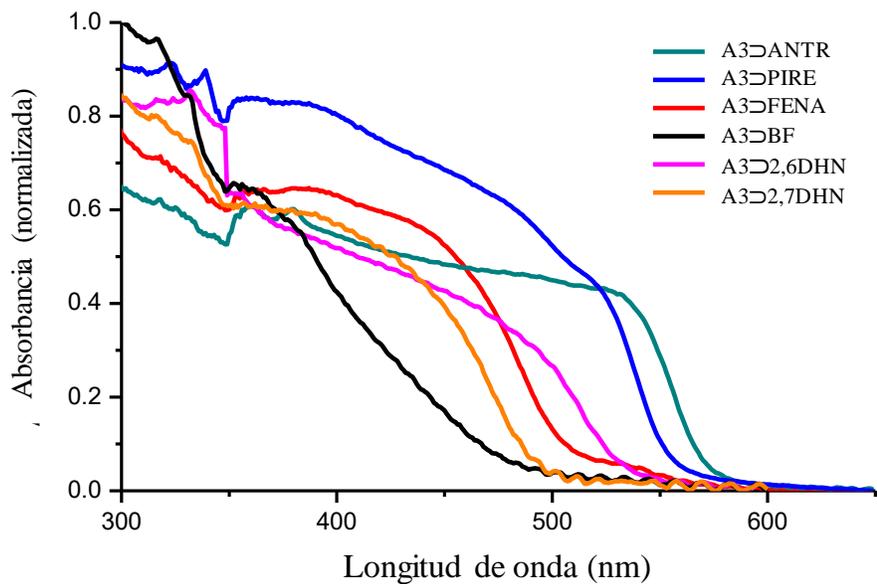


Figura 111. Espectros de absorción UV-Vis de los cocrisales obtenidos con A3.

### A.5.1 A3⊃BF

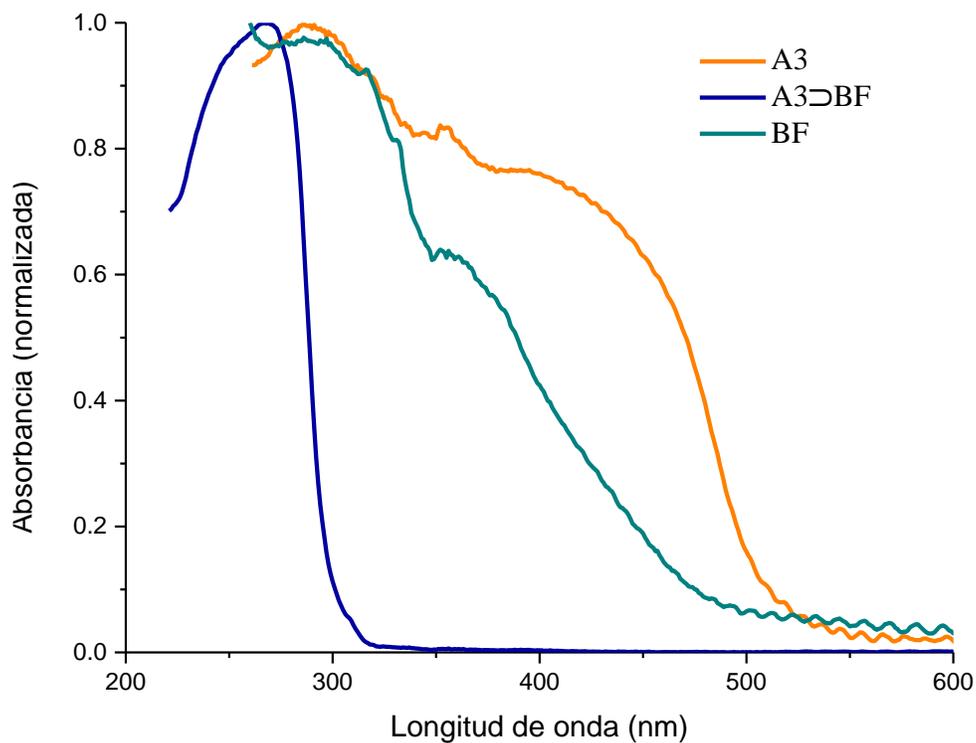


Figura 112. Espectros de absorción UV-Vis de A3⊃BF, A3 y BF.

### A.5.2 A3 $\rightarrow$ 2,6DHN

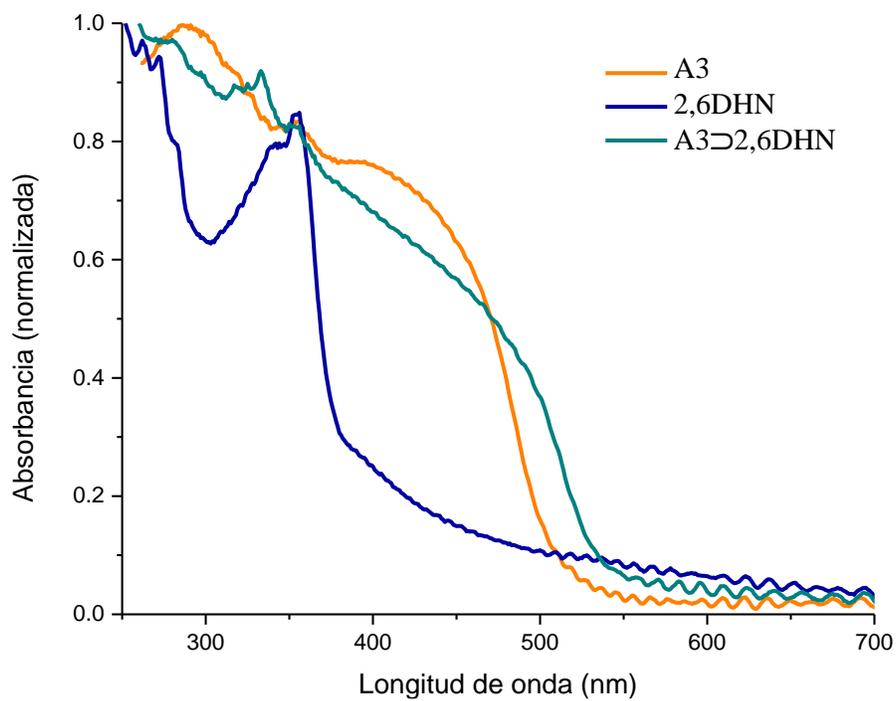


Figura 113. Espectros de absorción UV-Vis de A3 $\rightarrow$ 2,6DHN, A3 y 2,6DHN.

### A.5.3 A3 $\rightarrow$ 2,7DHN

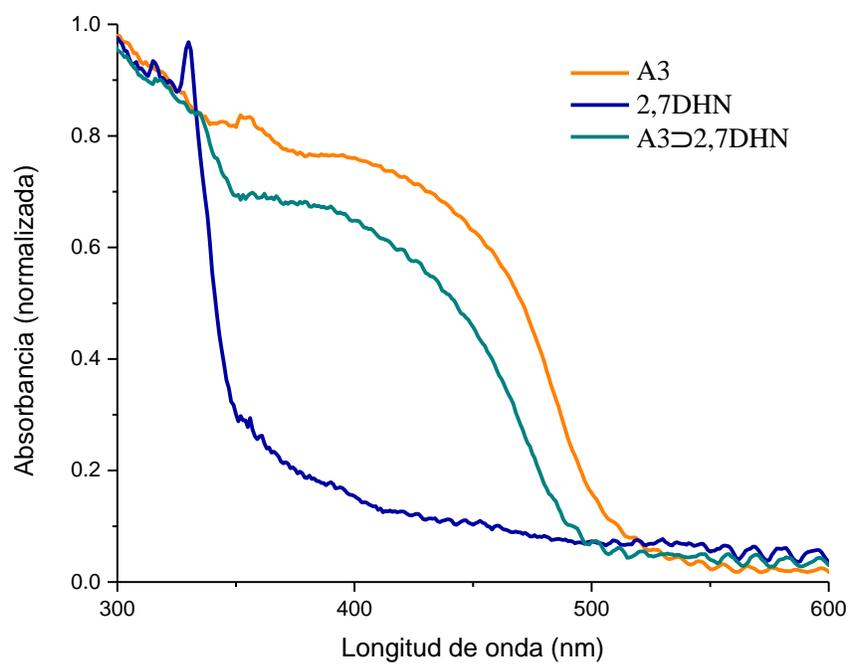


Figura 114. Espectros de absorción UV-Vis de A3 $\rightarrow$ 2,7DHN, A3 y 2,7DHN.

#### A.5.4 A3⊃FENA

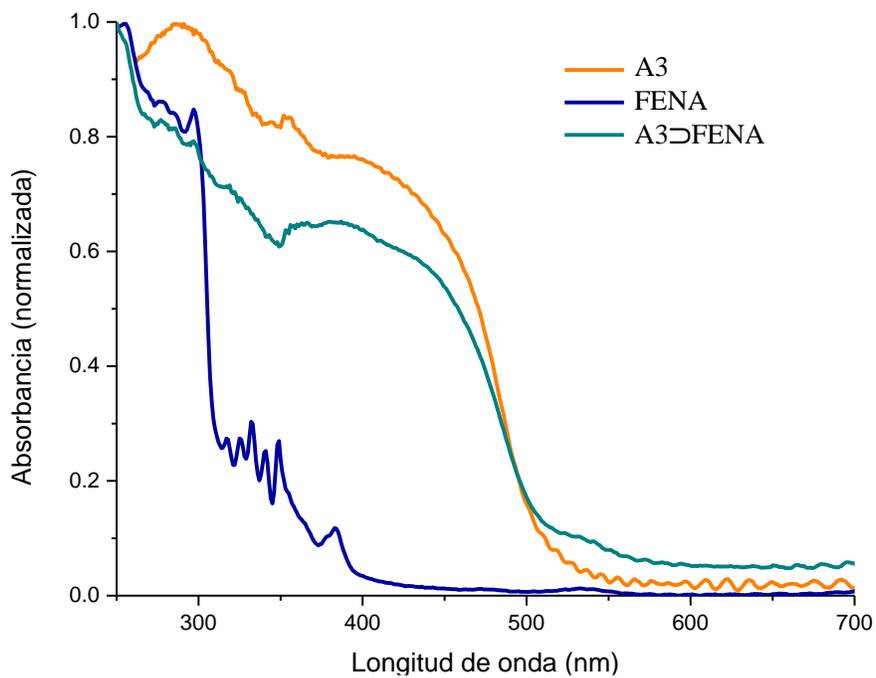


Figura 115. Espectros de absorción UV-Vis de A3⊃FENA, A3 y FENA.

#### A.4.1 A3⊃PIRE

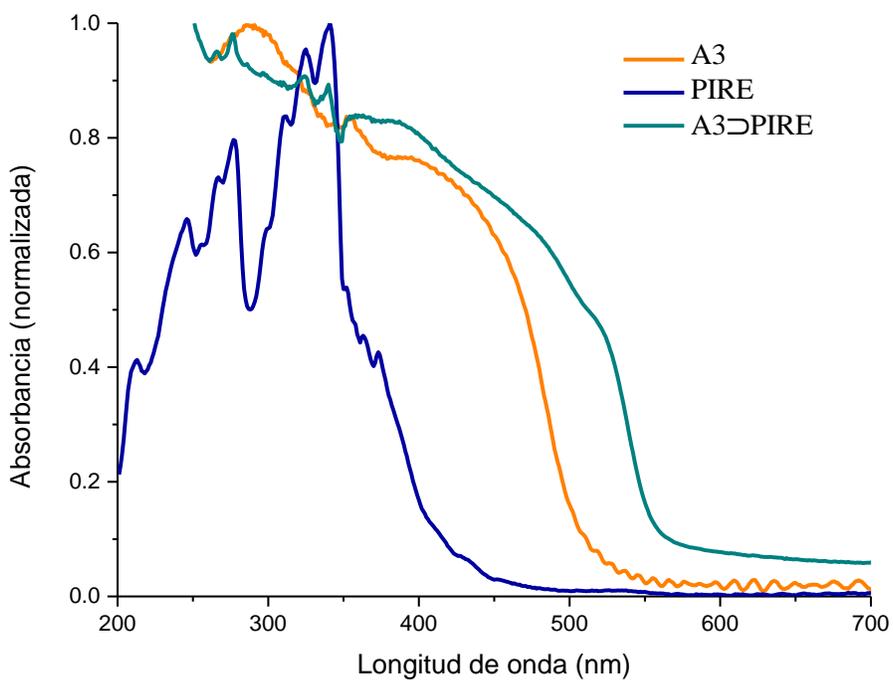


Figura 116. Espectros de absorción UV-Vis de A3⊃PIRE, A3 y PIRE.

## A.6 Espectros de absorción de cocrisales con A4

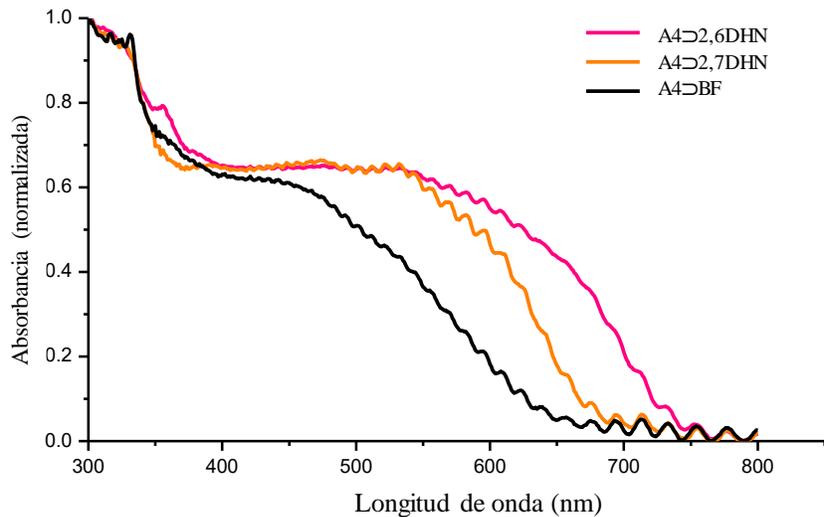


Figura 117. Espectros de absorción UV-Vis de los cocrisales obtenidos con A4.

### A.6.1 A4⊃BF

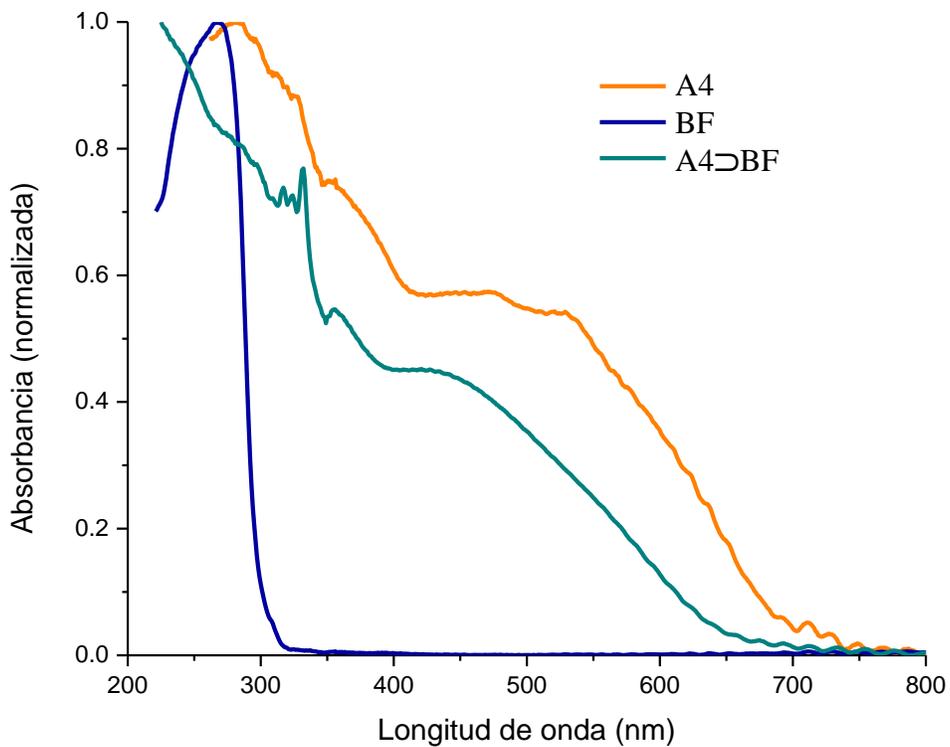


Figura 118. Espectros de absorción UV-Vis de A4⊃BF, A4 y BF.

### A.6.3 A4 $\rightarrow$ 2,7DHN

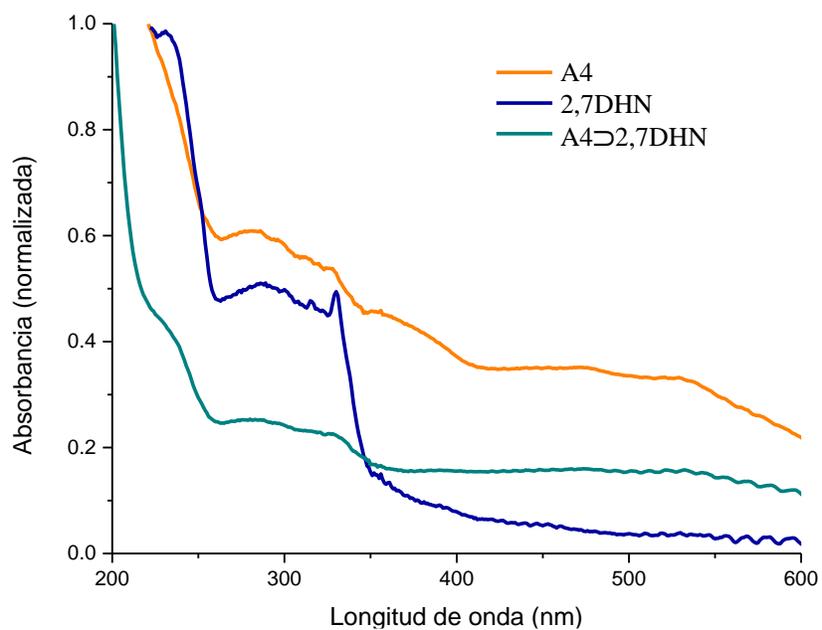


Figura 119. Espectros de absorción UV-Vis de A4 $\rightarrow$ 2,7DHN, A4 y 2,7DHN.

## A.7 Espectros de emisión de fluorescencia de cocristales

### A.7.1 A2 $\rightarrow$ 2,6-DHN

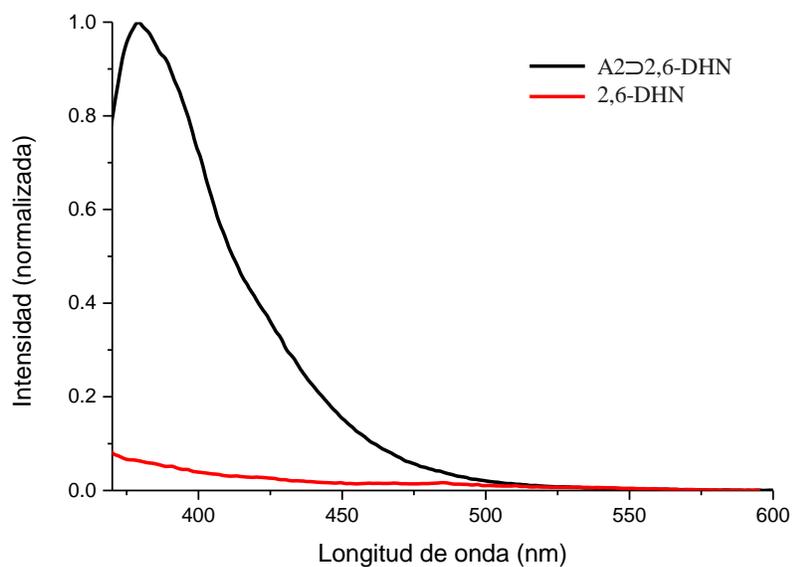


Figura 120. Espectro de emisión de A2 $\rightarrow$ 2,6-DHN y 2,6-DHN ( $\lambda_{ex}$ =355 nm).

### A.7.2 A2 $\rightarrow$ 2,7-DHN

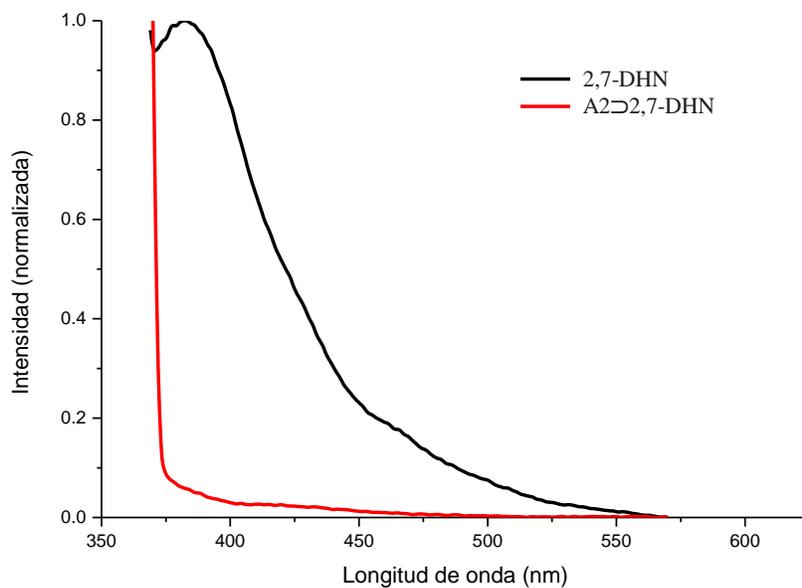


Figura 121. Espectro de emisión de A2 $\rightarrow$ 2,7-DHN y 2,7-DHN ( $\lambda_{ex}$ =355 nm).

### A.7.3 A3 $\rightarrow$ 2,7-DHN

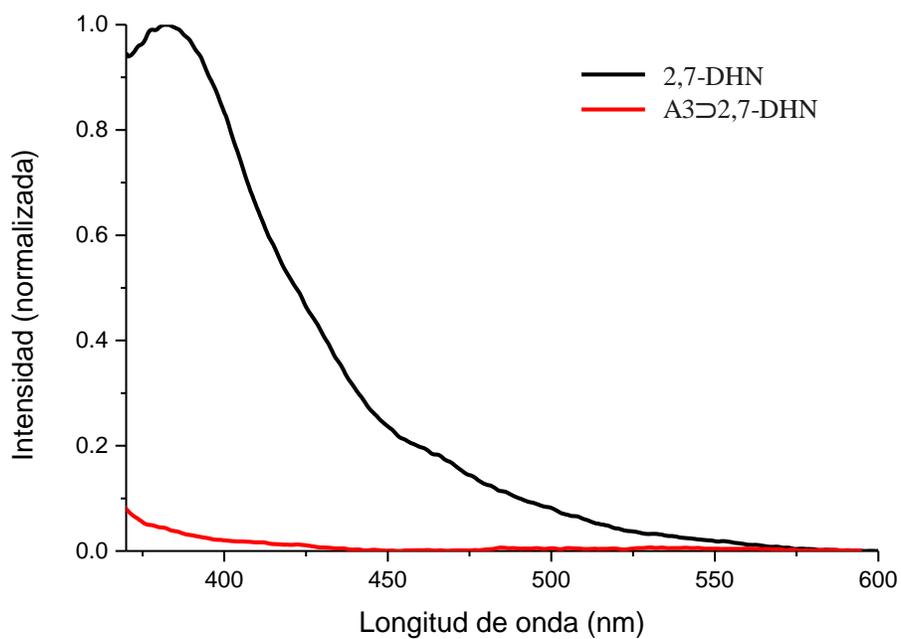


Figura 122. Espectro de emisión de A3 $\rightarrow$ 2,7-DHN y 2,7-DHN ( $\lambda_{ex}$ =355 nm).

#### A.7.4 A4 $\rightarrow$ 2,6-DHN

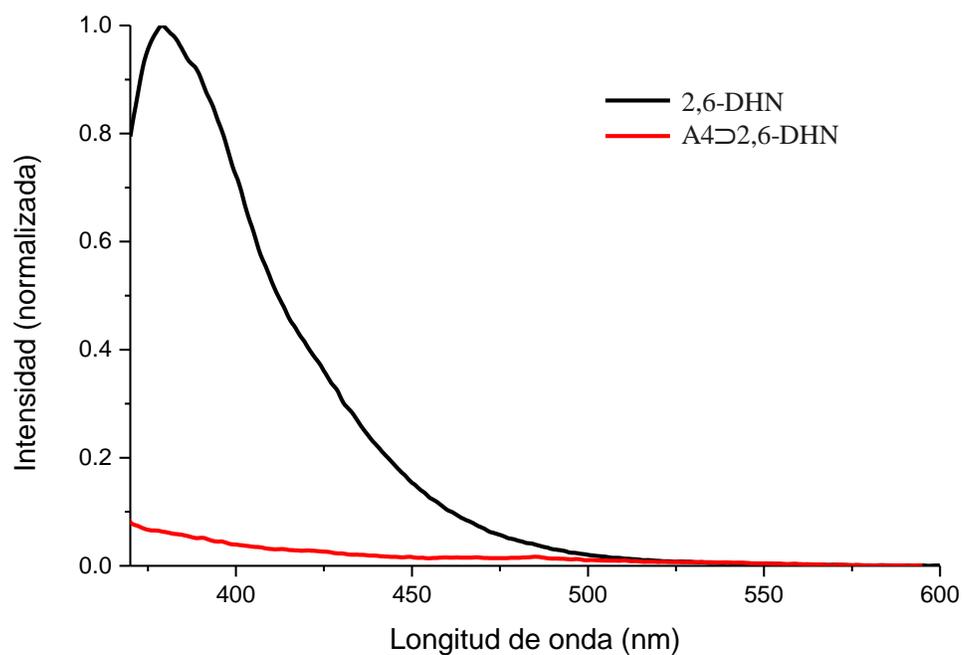


Figura 123. Espectro de emisión de A4 $\rightarrow$ 2,6-DHN y 2,6-DHN ( $\lambda_{ex}$ =355 nm).

#### A.7.5 A4 $\rightarrow$ 2,7-DHN

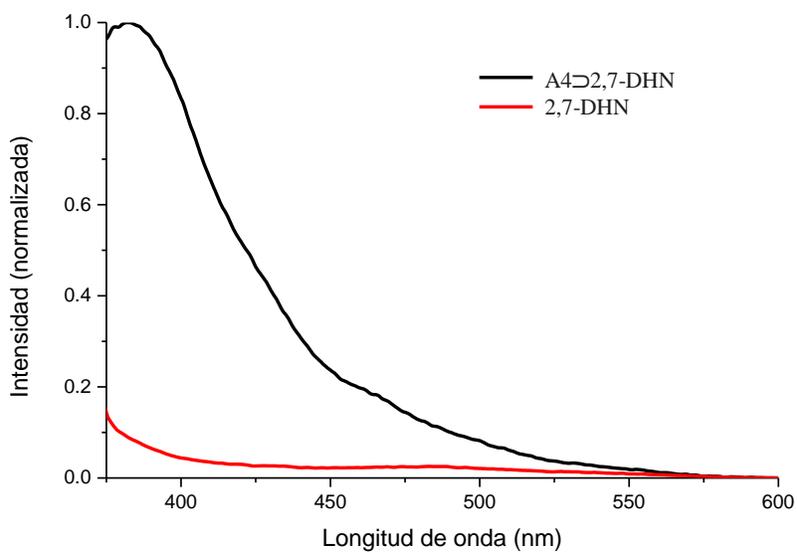
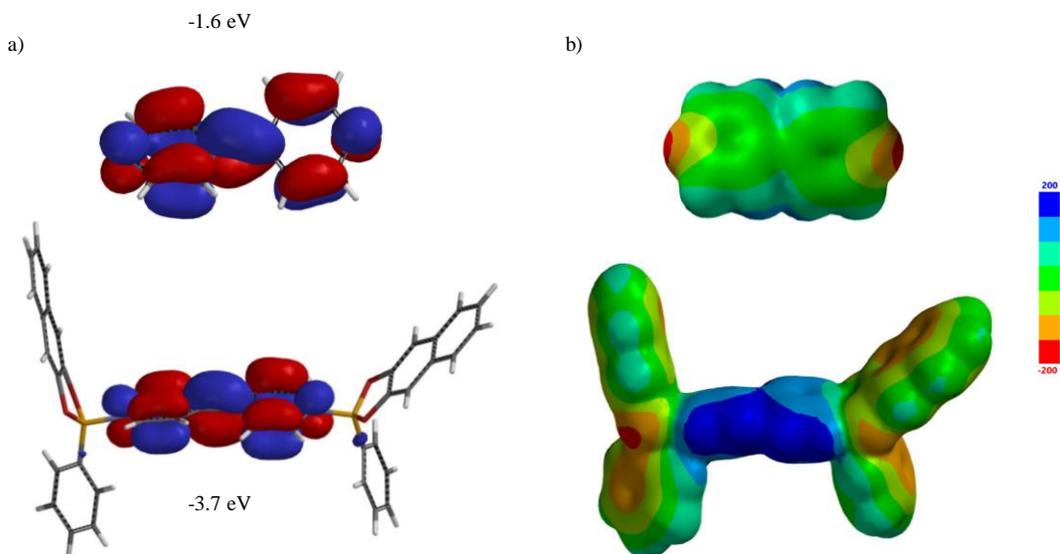


Figura 124. Espectro de emisión de A4 $\rightarrow$ 2,7-DHN y 2,7-DHN ( $\lambda_{ex}$ =355 nm).

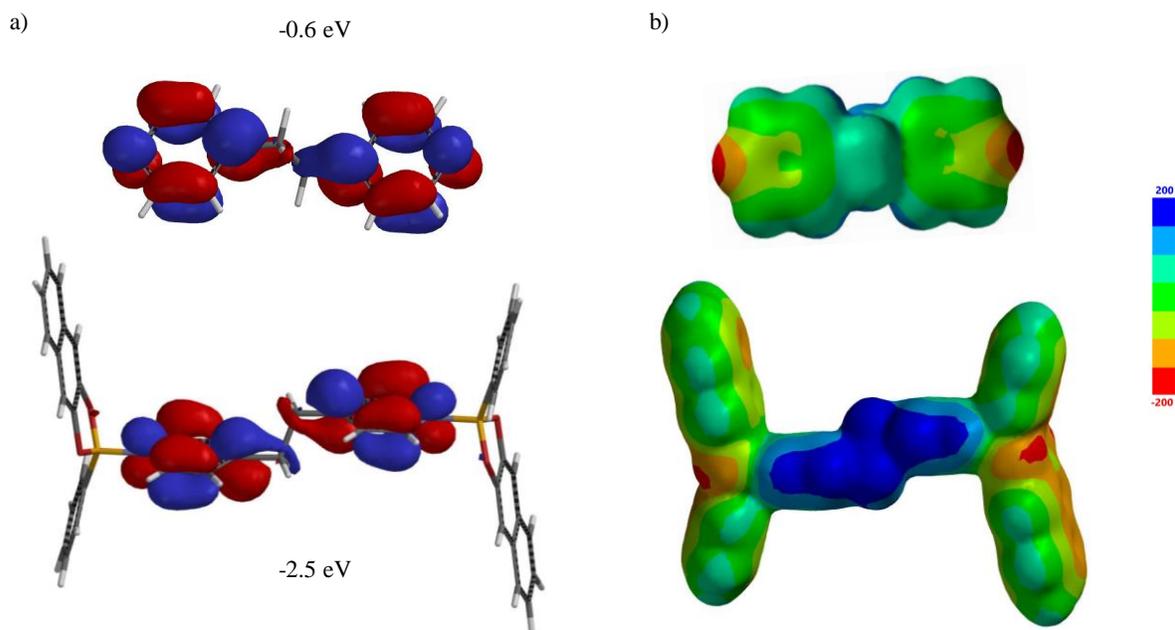
## A.8 Cálculos de la estructura electrónica

### A.8.1 BiPy y aducto A1



**Figura 125.** a) Superficies del orbital molecular de frontera LUMO de **BiPy** (arriba) y aducto **A1** (abajo) b) superficies de potencial electrostático de **BiPy** (arriba) y aducto **A1** (abajo), calculadas a un nivel DFT/B3LYP/6-31G con el programa Wavefunction Spartan. Escala: Min -200; Max 200 kJ mol<sup>-1</sup>.

### A.8.2 DPET y aducto A2



**Figura 126.** a) Superficies del orbital molecular de frontera LUMO de **DPET** (arriba) y aducto **A2** (abajo) b) superficies de potencial electrostático de **DPET** (arriba) y aducto **A2** (abajo), calculadas a un nivel DFT/B3LYP/6-31G con el programa Wavefunction Spartan. Escala: Min -200; Max 200 kJ mol<sup>-1</sup>.

