



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E  
INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**“Síntesis y caracterización de  
espiroboratos derivados de 2-(2’-  
hidroxifenil)benzoxazoles conjugados y  
evaluación de sus propiedades  
fluorescentes”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
MAESTRA EN QUÍMICA

PRESENTA

L. Q. Xochilt Cerón Romero

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Susana Rojas Lima

Dr. Heraclio López Ruiz

MINERAL DE LA REFORMA, HGO. JUNIO DEL 2025



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1715/2025

Asunto: Autorización de impresión

**Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado**  
**Directora de Administración Escolar**  
**Presente.**

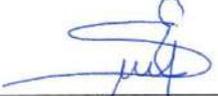
El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **“Síntesis y caracterización de espiroboratos derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles conjugados y evaluación de sus propiedades fluorescentes”**, realizada por la sustentante **Xochilt Cerón Romero** con **número de cuenta 242307** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

### AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

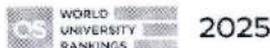
**Atentamente**  
**“Amor, Orden y Progreso”**  
**Mineral de la Reforma, Hidalgo a 06 de junio de 2025**

El Comité Tutorial

		
Dra. Susana Rojas Lima Directora de Tesis		Dr. Heraclio López Ruíz Codirector de Tesis
		
Dr. Salvador Pérez Estrada	Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería Área Académica de Química	Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184  
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40088, 40087  
aaq\_icbi@uaeh.edu.mx, nandrade@uaeh.edu.mx

“Amor, Orden y Progreso”



uaeh.edu.mx

Esta tesis se realizó en el Laboratorio 7 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Fue dirigida por la Doctora Susana Rojas Lima y el Doctor Heraclio López Ruiz y financiada por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) como parte del proyecto: CIENCIA DE FRONTERA 1715644.

Los resultados obtenidos en esta tesis se presentaron en los siguientes congresos:

- 6o Simposio Mexicano de Química Supramolecular. Trabajo titulado “Síntesis de espiroboratos derivados de 2-arilbenzoxazoles: Efecto de los sustituyentes sobre la estructura cristalina”. L. Q. Xochilt Cerón Romero, Dra. Susana Rojas Lima, Dr. Heraclio López Ruíz, Dr. Salvador Pérez Estrada y Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia. Presentación oral, congreso realizado del 2 al 4 de octubre del 2024 en el Auditorio de la Unidad de Posgrado de la UNAM.
- Congreso Internacional de la Sociedad Química de México 2024 (CISQM2024) y el 5° Congreso Internacional de Educación Química (5° CIEQ). Trabajo titulado “Síntesis de espiroboratos derivados de 2-arilbenzoxazoles utilizando mecanosíntesis y evaluación de sus propiedades fluorescentes (CISQM-QORG-PO02)”. L. Q. Xochilt Cerón Romero, Dra. Susana Rojas Lima, Dr. Heraclio López Ruíz, Dr. Salvador Pérez Estrada, Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia y Dr. Alfredo Guevara Lara. Presentación oral, congreso realizado del 19 al 22 de noviembre del 2024, Puerto Vallarta, Jalisco, México.

## Agradecimientos

A Dios por ser mi pilar, mi balsa y mi camino.

A mis padres. A mi mamá por se mi motivación y a mi papá por su ayuda y apoyo.

Agradezco a la Doctora Susana por brindarme su confianza y una nueva oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación. Al Doctor Heraclio por sus consejos, enseñanzas y el tiempo que me ha brindado.

A mis hermanos: Melina, Yésica y Jorge, por siempre animarme a seguir adelante. A Xime por recordarme como es ser niña. A Manuel, mi hermano pequeño, por ser mi compañero y mi amigo.

Agradezco a mi familia: mi tía Rita, Jaz, mi abuelita, tío Dany, Alex y Max por ser una fuente de apoyo y confianza.

A Rodrigo porque sé que siempre puedo contar contigo, no importa donde esté, que haya hecho, ni que decisiones haya tomado. Deseo con todo mi corazón que seas el hombre más feliz del mundo. A Marina, porque sin importar los años, me ha brindado su amistad y confianza.

A Lupita, por ser mi amiga incondicional y recordarme cada día. A Kevin por ser tan bueno conmigo siempre, escucharme, regañarme y cumplirme sueños

A mis compañeros del Laboratorio 7: Wendy, Vero, Israel, Belén, Meli, Adolfo, Irving, Adrián, Gustavo, Jesús, Isaí, Dara y Alam, todos fueron únicos y especiales, haber formado parte de su grupo de investigación me dio experiencias difíciles de olvidar.

A Alexis, tu ayuda fue esencial, además tu amistad en muy valiosa, a Edu, porque siempre has estado dispuesto a apoyarme, eres el mejor amigo Edu. A Alejandro, porque siempre me ayudaste con alegría y buen ánimo, de verdad lo aprecio. A Vane, por que nada habría sido igual sin sus pláticas y consejos.

A mis compañeros del AAQ, Claudia porque ser tu compañera fue una fuente de apoyo para mí, no me sentí sola en el proceso, a pesar de que las dos estábamos muy mal en todos los aspectos académicos. A Zyan, Wendo, Tane y a todos los estudiantes del laboratorio 6, pasé muy buenos momentos con todos.

A la Doctora Rosa Ángeles y al Doctor Alfredo Guevara por permitirme realizar pruebas en sus laboratorios. Al Doctor Jesús Martín por formar parte de mi comité tutorial y permitirme aprender de sus conocimientos y al Doctor Salvador, por sus consejos, enseñanzas y amistad.

A los amigos que han estado presentes en mis decisiones y caminos.

“Nadie nace en este mundo completamente solo”

# Índice

Símbolos, abreviaturas y acrónimos.....	i
Índice de compuestos sintetizados .....	iii
1. Introducción .....	1
1.1. Conducción en compuestos orgánicos.....	4
2. Antecedentes .....	7
2.1. Síntesis de organoboranos tetracoordinados con enlace intramolecular N→B .....	7
2.2. Síntesis de organoboranos tetracoordinados derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles.....	10
2.3. Síntesis y estudio de espiroboratos .....	14
3. Justificación.....	19
4. Objetivos .....	20
4.1. Objetivo general.....	20
4.2. Objetivos específicos.....	20
5. Resultados y discusión .....	21
5.1. Síntesis de los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles <b>1-5</b> .....	21
5.2. Síntesis y caracterización estructural por RMN de los 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles <b>6-9</b> .....	21
5.2.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal del 2-(5'- <i>p</i> -metoxifenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol <b>9</b> .....	29
5.2.2. Caracterización óptica de los 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles <b>7-9</b> ....	31
5.3. Síntesis y caracterización estructural por RMN de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles <b>10-12</b> .....	33
5.3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles <b>11</b> y <b>12</b> .....	40
5.3.2. Caracterización óptica en solución de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles <b>10-12</b> .....	43
5.4. Síntesis y caracterización estructural por RMN de los espiroboratos <b>18-20</b> .....	46
5.4.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal de espiroboratos .....	58
5.4.2. Caracterización óptica en solución de los espiroboratos <b>13-20</b> .....	65
5.4.3. Caracterización óptica en sólido de los espiroboratos <b>13-20</b> .....	68
6. Conclusiones .....	70
7. Desarrollo experimental .....	72

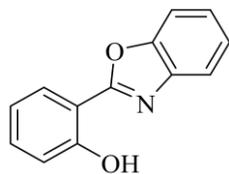
7.1.	Materiales y métodos .....	72
7.2.	Método general para la síntesis de los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles <b>1-5</b> .....	73
7.3.	Método general para la síntesis del 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol <b>6</b> ....	74
7.4.	Método general para la síntesis de los 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles <b>7-9</b> .....	75
7.4.1.	Preparación del 2-(5'-fenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol <b>7</b> .....	75
7.4.2.	Preparación del 2-(5'- <i>p</i> -metilfenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol <b>8</b> .....	76
7.4.3.	Preparación del 2-(5'- <i>p</i> -metoxifenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol <b>9</b> .....	77
7.5.	Método general para la síntesis de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles <b>10-12</b> .....	78
7.5.1.	Preparación del 2-(5'-fenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol <b>10</b> .....	78
7.5.2.	Preparación del 2-(5'- <i>p</i> -metilfenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol <b>11</b> .....	79
7.5.3.	Preparación del 2-(5'- <i>p</i> -metoxifenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol <b>12</b> .....	80
7.6.	Método general para la síntesis de espiroboratos .....	81
7.6.1.	Preparación del compuesto <b>13</b> .....	81
7.6.2.	Preparación del compuesto <b>14</b> .....	82
7.6.3.	Preparación del compuesto <b>15</b> .....	82
7.6.4.	Preparación del compuesto <b>16</b> .....	82
7.6.5.	Preparación del compuesto <b>17</b> .....	83
7.6.6.	Preparación del compuesto <b>18</b> .....	84
7.6.7.	Preparación del compuesto <b>19</b> .....	85
7.6.8.	Preparación del compuesto <b>20</b> .....	86
8.	Bibliografía .....	87
9.	Apéndices.....	89
A.	Espectros de RMN .....	89
B.	Difracción de rayos X de monocristal.....	118
C.	Caracterización por UV-vis y fluorescencia.....	138

**Símbolos, abreviaturas y acrónimos**

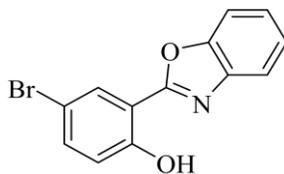
°C	Celsius
Å	Angstrom
<i>ar</i>	Aromático
COSY	Correlation Spectroscopy
CTH	Carácter tetraédrico
<i>d</i>	Señal doble
<i>dd</i>	Señal doble de dobles
DCM	Diclorometano
DMF	N, N-Dimetilformamida
DIPEA	N, N-Diisopropiletilamina
$\lambda_{em}$	Longitud de onda de emisión
$\lambda_{abs}$	Longitud de onda de absorción
AcOEt	Acetato de etilo
eV	Electronvoltio
g	Gramos
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Hz	Hercio
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
<i>m</i>	Señal múltiple
<i>st</i>	symmetric stretching
MHz	Megahercio
min	minutos
mL	Mililitro
nm	Nanómetros
p.f.	Punto de fusión
Ph	Grupo fenilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de boro once desacoplado a protón
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece desacoplado a protón
RMN $^1\text{H}$	Resonancia Magnética Nuclear de protón
<i>t</i>	Señal triple
<i>td</i>	Señal triple de dobles
THF	Tetrahidrofurano
UV/vis	Ultravioleta/Visible
W	Vatio

MO	Microondas
cd/A	Candela por amperio
$E_g$	Energía de la banda prohibida ( <i>band gap</i> )
$E^{\delta r}$	Relajación estructural
$E^{\ominus}$	Torsión angular
$E^{\text{res}}$	Energía de resonancia
$E^{\text{sub}}$	Efecto de los sustituyentes
$E^{\text{int}}$	Interacciones intermoleculares
PEDOT-PSS	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)
MDMO-PPV	Poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilvinileno]
OLED	Diodo Orgánico Emisor de Luz
OFET	Transistor Orgánico de Efecto de Campo
PXZ-TRZ	Fenoxazina- 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazin
HOMO	Orbital Molecular más Alto Ocupado
LUMO	Orbital Molecular más Bajo Desocupado
$\text{cm}^{-1}$	Centímetro recíproco
$\phi_F$	Rendimiento cuántico de Fluorescencia
%	Porcentaje
AIE	Emisión Inducida por Agregación
ACQ	Extinción Inducida por Agregación
DMSO	Dimetilsulfóxido
HBO	2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol
ESIPT	Transferencia de Protón Intramolecular en el Estado Excitado
fs	Femtosegundo
M	Molar
CPL	Luminiscencia Circular Polarizada
IR	Infrarrojo
MOM	Metoximetileter
$\sigma$	Sigma
$\sigma^*$	Sigma de anti enlace
TLC	Cromatografía en capa fina
TICT	Transferencia de Carga Intramolecular Torcida

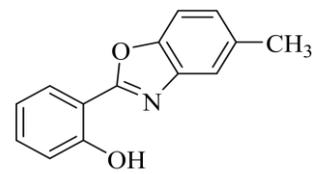
Índice de compuestos sintetizados



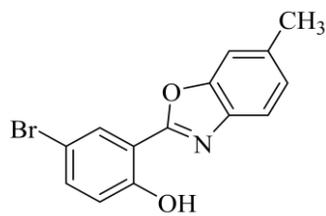
1



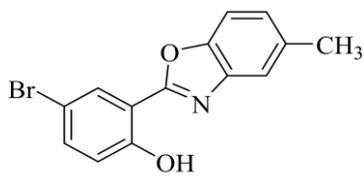
2



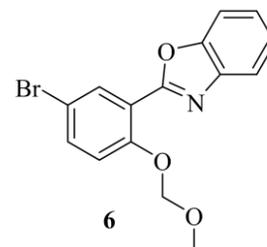
3



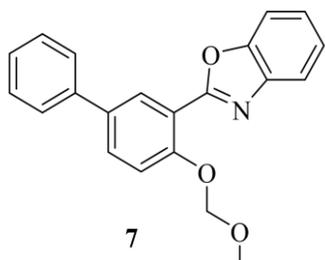
4



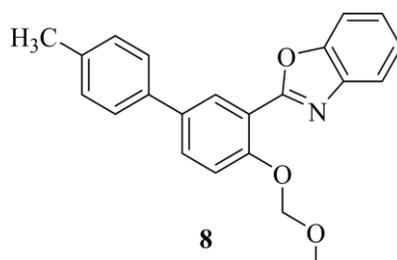
5



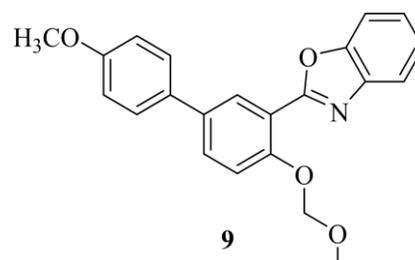
6



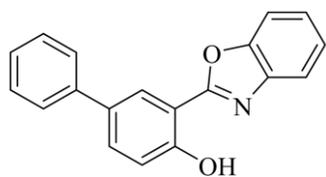
7



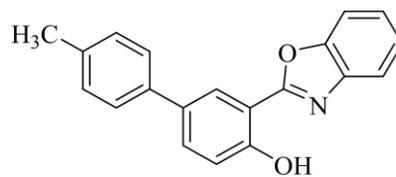
8



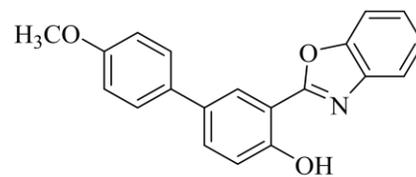
9



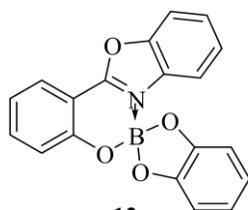
10



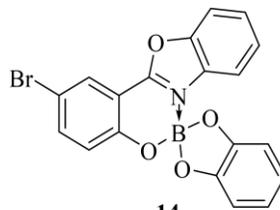
11



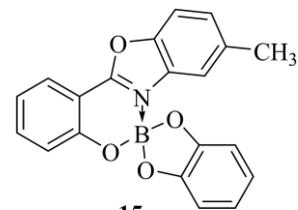
12



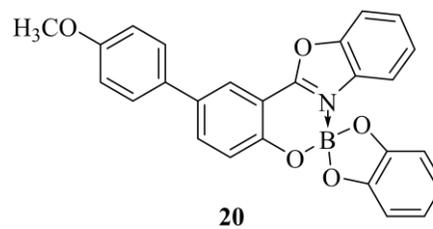
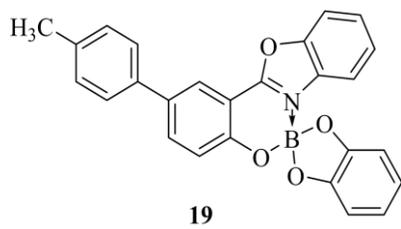
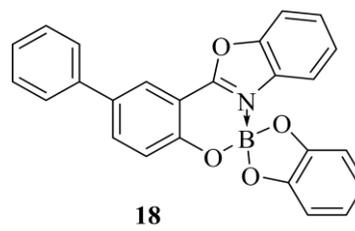
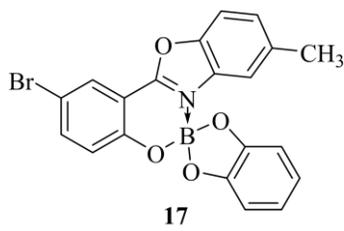
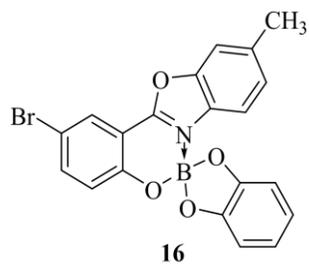
13



14

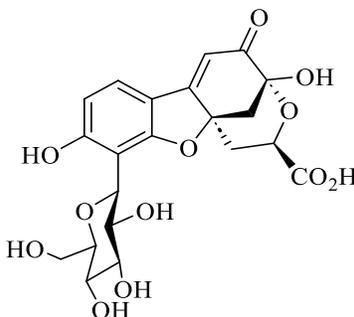


15



## 1. Introducción

La fluorescencia es un tipo de luminiscencia que se caracteriza por la absorción de uno o más fotones, lo que lleva a la especie absorbente a un estado electrónico excitado.<sup>[1]</sup> La primera observación de fluorescencia de la que se tiene registro data de 1565, cuando Nicolas Monardes observó el color azul que se formaba de una infusión hecha de una madera procedente de México conocida como “palo azul”, que hasta ese momento era escasa y costosa y se empleaba para tratar enfermedades renales y urinarias (Figura 1).



**Figura 1.** Estructura de matlanina, responsable de la fluorescencia observada por Monardes<sup>[1]</sup>.

El término de fluorescencia fue introducido en 1852 por Sir George Gabriel Stokes<sup>[1]</sup>, gracias a su trabajo experimental que consistía en formar el espectro electromagnético con un prisma. Stokes observó que al colocar una solución de sulfato de quinina en la región visible, no había ningún cambio, pero al colocar la solución en la región ultravioleta, ésta se iluminaba. Los resultados de sus observaciones se encuentran publicados en el trabajo titulado “Sobre la refrangibilidad de la luz” y entre los resultados más destacados se encuentran los siguientes:

- Ley de Stokes: La luz emitida siempre tiene una longitud de onda más larga que la luz excitante.
- La fluorescencia no requiere altas temperaturas y no produce calor perceptible (la denominó como “luz fría”).
- La fluorescencia es un proceso de dispersión instantánea que cesa inmediatamente después de que se corta la luz excitante, a lo que Stokes denominó como dispersión interna.

El diagrama de Perrin-Jablonski se utiliza para describir el proceso subsecuente a la absorción de luz por una molécula, en él se representan los estados electrónicos junto con flechas que indican las posibles transiciones electrónicas<sup>[2]</sup> (Figura 2).

Cuando una molécula es excitada por la absorción de un fotón, esta pasa del estado basal ( $S_0$ ) a un estado electrónico excitado ( $S_1, S_2, \dots, S_n$ ), posteriormente, la molécula excitada regresará al estado basal ( $S_0$ ) a través de las siguientes rutas:

1. La molécula excitada pasará del nivel excitado  $S_n$  al nivel  $S_1$  disipando parte de su energía en el medio circundante (conversión interna).
2. La molécula pasará del nivel  $S_1$  al estado fundamental  $S_0$  a través de alguno de los siguientes procesos:

- Emisión de un fotón de menor energía que el que produce el espectro de absorción, dando lugar al proceso denominado como fluorescencia ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), que no requiere la reorientación de espín.
- Transferir energía a otras moléculas vecinas por la colisión entre ellas.
- Experimentar un cruce entre sistemas que es un paso transitorio hacia el estado triplete ( $T_1$ ) que requiere reorientación de espín y es de menor energía que  $S_1$  donde la molécula puede experimentar la emisión de un fotón (fosforescencia), disipar la energía en procesos no radiativos o perder la energía por la colisión entre moléculas.

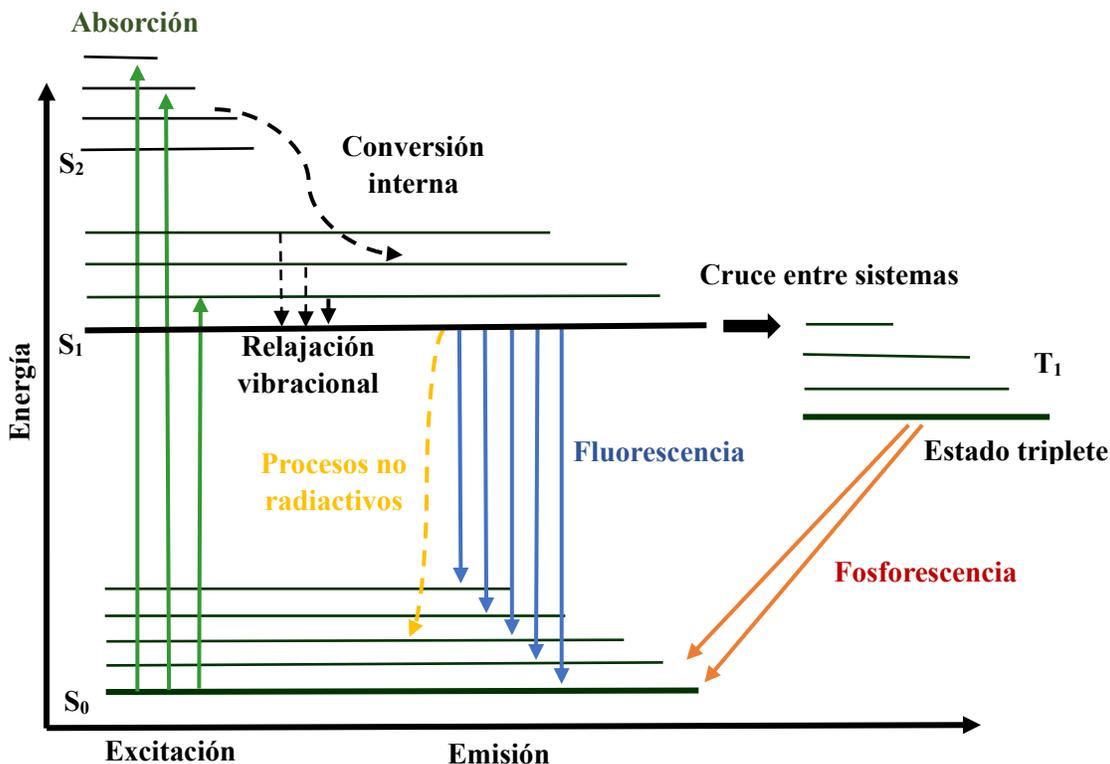


Figura 2. Diagrama de Perrin-Jablonski

Las propiedades fluorescentes de una molécula orgánica están relacionadas con sus características estructurales, se ha observado fluorescencia en especies que tienen dobles o triples enlaces conjugados que permiten deslocalización electrónica a lo largo de la estructura. Al incrementar el número de electrones  $\pi$  en una molécula orgánica se produce un aumento en las longitudes de onda de absorción y emisión. A manera de ejemplo se presentan las moléculas de naftaleno, antraceno, naftaceno y pentaceno, donde hay un aumento en la longitud de onda de absorción al incrementar el número de anillos aromáticos en el sistema<sup>[1]</sup> (Figura 3).

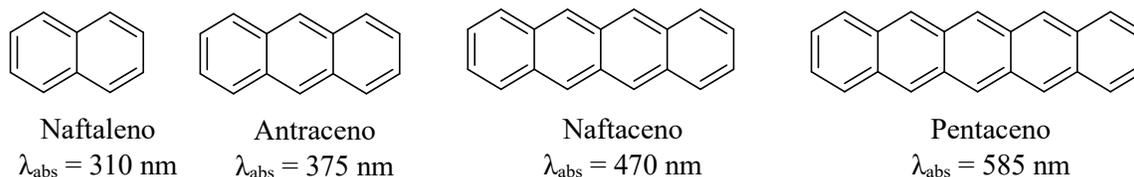
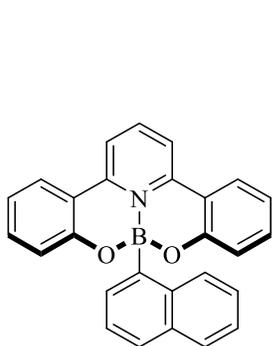


Figura 3. Moléculas orgánicas conjugadas

El número de electrones  $\pi$  no es el único factor importante que afecta la fluorescencia de una molécula orgánica. La sustitución por grupos donadores de densidad electrónica como -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, entre otros, inducen incremento en el coeficiente de extinción molar y desplazamientos en los espectros de absorción y emisión de una especie, mientras que la presencia de grupos atractores de densidad electrónica como -COOH y -NO<sub>2</sub> inducen a la extinción de los rendimientos cuánticos de fluorescencia ya que producen un cruce entre sistemas<sup>[2]</sup>. Otro factor que puede influir en la fluorescencia es la presencia de átomos pesados como sustituyentes en moléculas aromáticas (Br, I, Cl, etc.), dado que incrementan la posibilidad de cruces entre sistemas, la emisión de fluorescencia disminuye. A este fenómeno se le conoce como “efecto del átomo pesado”<sup>[2]</sup>.

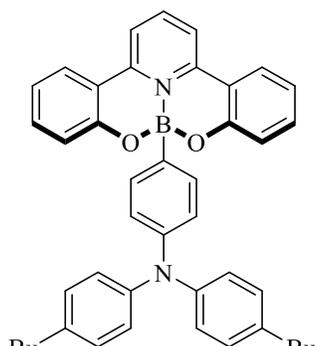
El desarrollo de compuestos fluorescentes es un campo de gran interés debido a su aplicabilidad en sistemas optoelectrónicos, sensoriales, dispositivos de electroluminiscencia, sensores de fluorescencia, entre otros<sup>[3]</sup>. La construcción de un sistema luminiscente eficiente requiere de un diseño estructural cuidadoso y ofrece ventajas de procesamiento que incluyen un bajo costo de fabricación, diseños con base en necesidades específicas, son fáciles de impregnar en diferentes superficies, además de tener menor impacto ambiental que los semiconductores inorgánicos convencionales<sup>[4]</sup>. Todo esto ha hecho que en los últimos años el interés en este campo haya ido en aumento, hasta obtener moléculas altamente eficientes.

Se han diseñado organoboranos tetracoordinados con estructuras rígidas y conjugadas donde se busca aumentar la movilidad electrónica y modular las propiedades ópticas en solución y estado sólido a través del aumento en la conjugación electrónica, el tipo y posición de los sustituyentes unidos al sistema, así como la variación de los átomos enlazados al centro de boro. Como resultado se han obtenido diversos organoboranos altamente emisivos, estables y con capacidad de movilidad electrónica, lo que facilita su aplicación en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como en materiales de imagen, diodos orgánicos emisores de luz (OLED) (Figura 4), transistores orgánicos de efecto de campo (OFETS), sensores y materiales de fotorespuesta<sup>[5]</sup>.



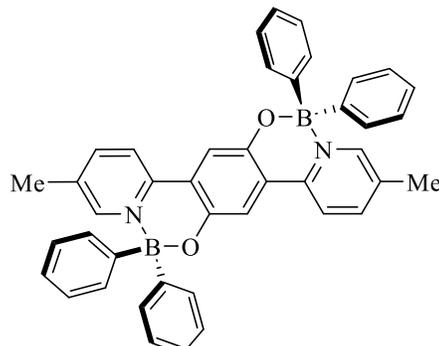
21

Eficiencia de 2.39 cd/A



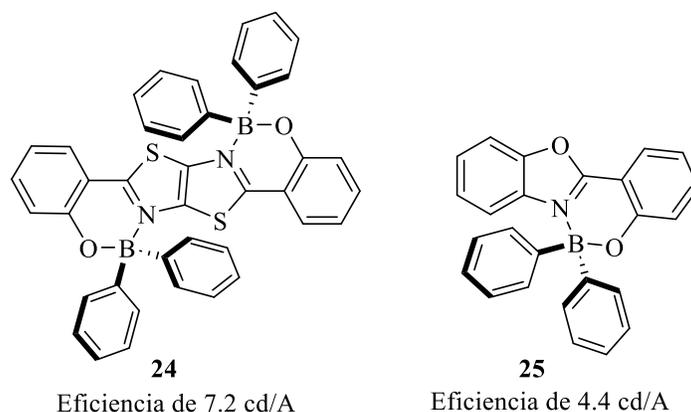
22

Eficiencia de 5.2 cd/A



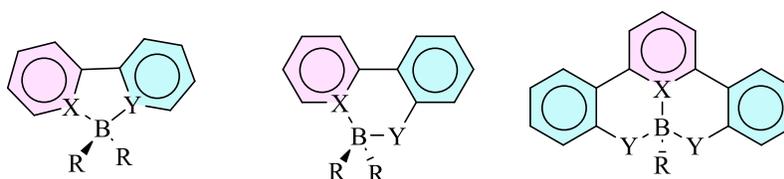
23

Eficiencia de 4.04 cd/A



**Figura 4.** Organoboranos tetracoordinados empleados en la construcción de OLEDs.

En la figura 5 se muestra la estructura general de los organoboranos tetracoordinados empleados en desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, en todos los casos, el átomo de boro mantiene la rigidez del sistema conjugado y asegura la coplanaridad, evitando el apilamiento en el estado sólido y la extinción de la emisión por formación de agregados.



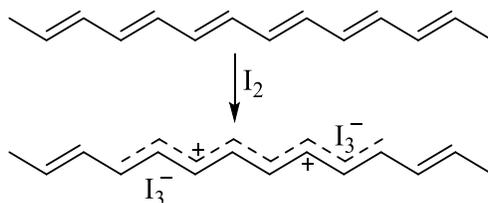
X, Y: Heteroátomos (O, N), a veces X = C de un anillo arilo  
R: Típicamente sustituyentes arilo o fluoruro.

**Figura 5.** Estructura general de organoboranos tetracoordinados.

## 1.1. Conducción en compuestos orgánicos

Los heterociclos y compuestos aromáticos son las principales especies orgánicas que se encuentran en los semiconductores orgánicos,<sup>[4]</sup> gracias a que presentan deslocalización electrónica favorecida por los dobles y triples enlaces conjugados que permiten el transporte de cargas eléctricas.

El concepto de “semiconductor orgánico” nace en 1977, cuando Alan Heeger, Alan MacDiarmic y Hideki Shirakawa<sup>[6]</sup> demostraron que al dopar químicamente una película de poliacetileno con yodo, se pasaba de un material aislante a uno conductor (Figura 6). Dicho descubrimiento les permitió ganar el premio Nóbel de química en el año 2000, dando paso al desarrollo de la electrónica orgánica.

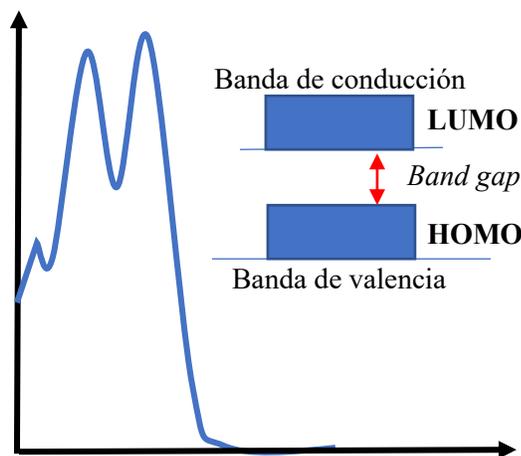


**Figura 6.** Poliacetileno dopado.

Los semiconductores orgánicos poseen la habilidad de transportar cargas, debido a que las moléculas conjugadas pueden ser ionizadas con relativa facilidad y un electrón de valencia puede pasar del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), lo que crea una vacancia de electrones; después de dicha excitación el electrón puede migrar a través de la molécula produciendo el transporte eléctrico<sup>[5]</sup>.

La suma de los orbitales moleculares ocupados de una molécula forma una banda de valencia y la suma de los orbitales moleculares desocupados forma una banda de conducción; cuando los orbitales se encuentran orientados en la misma dirección permiten la deslocalización de electrones a través de ellos, dando lugar al proceso de conducción. Al aumentar el número de enlaces  $\pi$  conjugados se aumenta el número de orbitales moleculares, lo que disminuye la diferencia energética entre los orbitales HOMO-LUMO, conocida como *band gap*,<sup>[5][7][8]</sup> que se encarga de determinar las propiedades ópticas y electrónicas de una molécula.

Para que una molécula sea considerada como un semiconductor orgánico, es necesario que el *band gap* se encuentre entre 1.5 y 5.0 eV<sup>[8]</sup>. Este *band gap* puede calcularse a partir del espectro de UV de una molécula pura e indica la cantidad de luz que una muestra absorbe a diferentes valores de longitud de onda. El pico máximo de un espectro de UV corresponde a la línea de una transición electrónica, mientras que el resto del espectro está formado por líneas que corresponden a transiciones rotacionales y vibracionales (Figura 7). Para el cálculo del *band gap* suele emplearse el método de Tauc plot, que consiste en graficar la raíz cuadrada del producto del coeficiente de absorción por la energía del fotón  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  contra la energía del fotón ( $h\nu$ (eV)). Como resultado se obtiene un gráfico que permite trazar una línea recta en la región lineal de la curva el cual interseca al eje x y corresponde a la banda prohibida óptica (*band gap*).



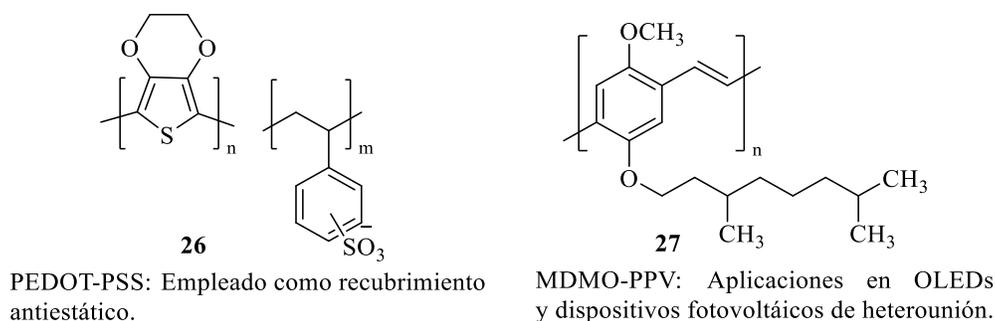
**Figura 7.** Band gap en moléculas orgánicas.

Ya que el *band gap* está relacionado con la estructura de una molécula orgánica, existen 5 contribuciones fisicoquímicas que permiten modularlo de acuerdo a la siguiente ecuación:  $E_g = E^{\delta r} + E^{\ominus} + E^{\text{res}} + E^{\text{sub}} + E^{\text{int}}$ . Donde:

- $E^{\delta r}$ : Sugiere que al aumentar la conjugación efectiva se puede disminuir el *band gap*.
- $E^{\ominus}$ : Indica que la planaridad de una molécula puede influir significativamente en el valor del *band gap*. Una molécula plana donde los orbitales  $p$  no hibridizados se encuentran alineados permitirá el flujo de electrones a través de los orbitales de la cadena conjugada, dando lugar a una cadena de conducción.

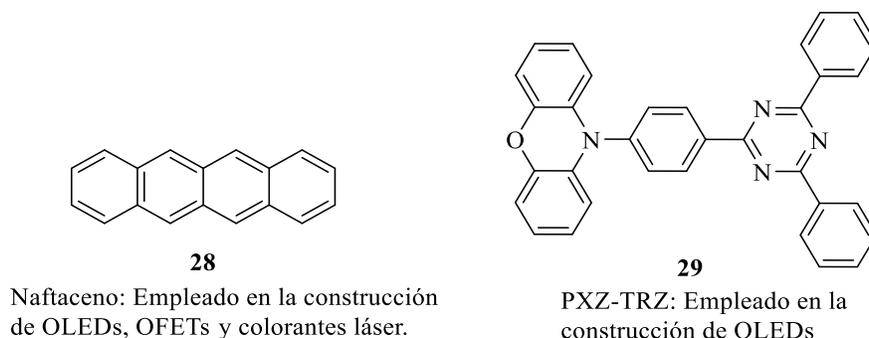
- $E^{\text{res}}$ : Es la energía relacionada con la estabilidad de la aromaticidad de un ciclo y la energía de deslocalización para la formación de estructuras quinoides.
- $E^{\text{sub}}$ : Los sustituyentes electroattractores y electrodonadores pueden favorecer el efecto push-pull en una molécula, provocando la redistribución de la densidad electrónica por los efectos inductivos electrónicos y mesoméricos.
- $E^{\text{int}}$ : Se relaciona con el acoplamiento inter e intramolecular en el estado sólido.

Los semiconductores orgánicos pueden dividirse en dos grupos principales: polímeros y moléculas de bajo peso molecular. Los polímeros (Figura 8) son capaces de formar películas delgadas, regulares, flexibles y estables; además, el tamaño de sus cadenas permite la conducción de cargas eléctricas; sin embargo, son difíciles de disolver, por lo que su procesamiento para la construcción de dispositivos optoelectrónicos se ve limitado. Además, generalmente no presenta un peso molecular definido, por lo que los dispositivos fabricados a partir de ellos podrían presentar propiedades ópticas variables.



**Figura 8.** Ejemplos de semiconductores orgánicos poliméricos y su aplicación.

En contraste, las moléculas de bajo peso molecular (Figura 9) tienen estructuras definidas, son solubles en una gran cantidad de solventes, son fáciles de sintetizar y modificar estructuralmente y su costo de fabricación es menor que el de los semiconductores inorgánicos convencionales, sin embargo, ya que algunos de ellos tienden a degradarse fácilmente y a formar agregados cristalinos; es necesaria la búsqueda de nuevas moléculas que permitan conservar las ventajas estructurales ya descritas y que sean altamente estables y fáciles de sintetizar, por lo que en este proyecto se busca obtener nuevas moléculas orgánicas estables térmica, química y electroquímicamente y con las características para ser empleadas como semiconductores orgánicos.



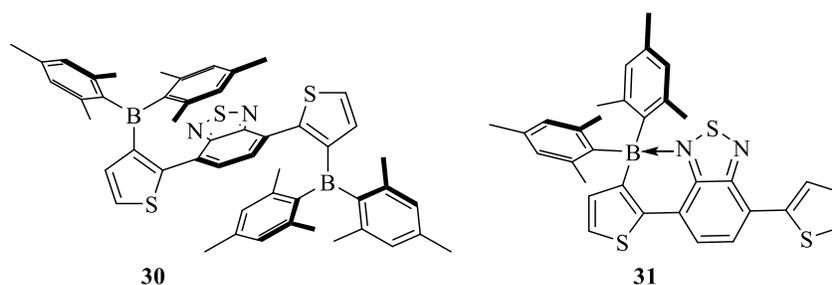
**Figura 9.** Ejemplos de semiconductores orgánicos de bajo peso molecular y su aplicación.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Síntesis de organoboranos tetracoordinados con enlace intramolecular N→B

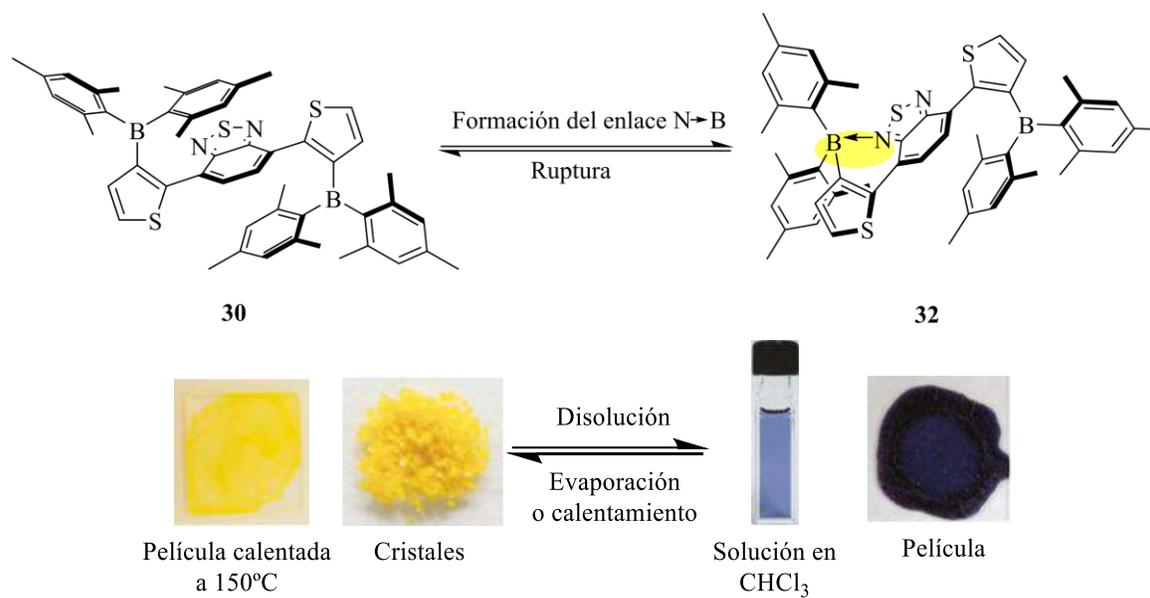
La presencia de enlace intramolecular N→B en sistemas de organoboranos tetracoordinados permite mejorar propiedades como la absorción, las bandas prohibidas, los niveles de energía, el transporte de cargas y el rendimiento de las moléculas; debido a la modificación de los estados electrónicos que surge por el acoplamiento electrónico entre boro y nitrógeno<sup>[9][10]</sup>. El enlace N→B es un enlace débil, susceptible a romperse en presencia de nucleófilos como piridina, trifenilfosfina, trietilamina y en algunos casos, también es inestable frente a disolventes próticos polares<sup>[9][10][11]</sup>, algunos grupos de investigación han centrado su atención en aprovechar estas características para estudiar las propiedades ópticas en diversos sistemas.

Murata y colaboradores<sup>[10]</sup> estudiaron la formación reversible del enlace intramolecular N→B frente a estímulos externos que involucran variaciones de temperatura, fuerza mecánica y cambios de solvente del 4,7-Bis[3-(dimesilboril)tien-2-il]benzotiadiazol (**30**) y su derivado monoborilado (**31**) (Figura 10).



**Figura 10.** Estructura de los benzotiadiazoles **30** y **31**.

Los resultados mostraron cambios en las propiedades ópticas debidas al cambio en la estructura electrónica de las formas abierta y cerrada del compuesto **30** (Esquema 1). Algunas de las observaciones más importantes señalan la fuerte dependencia a la temperatura y al cambio de polaridad del disolvente, llegando a la conclusión que los disolventes no polares y temperaturas elevadas favorecen la formación de los derivados tricoordinados (Tabla 1).



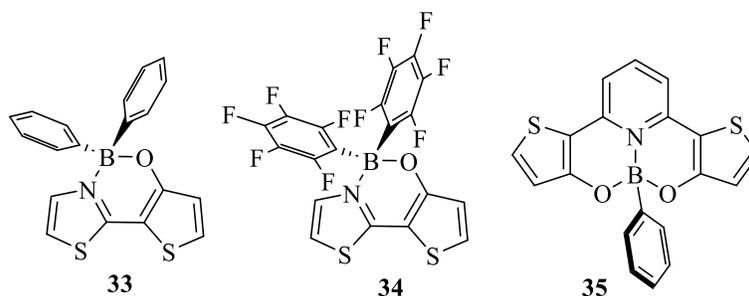
**Esquema 1.** Formación reversible del enlace N→B en el compuesto **30**.

**Tabla 1.** Propiedades ópticas de los compuestos **30** y **32** en CHCl<sub>3</sub>, estado sólido y cálculos teóricos utilizando un nivel de teoría TD-DFT M06-2X/6-31G(d).

Compuesto	CHCl <sub>3</sub>	Estado sólido	Cálculos teóricos
	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$
<b>30</b>	577	430	422
<b>32</b>	577	591	556

El interés por conocer la influencia de la posición del enlace N→B en la estabilidad de los organoboranos con fragmentos N→BO llevó a Huang y colaboradores<sup>[9]</sup> a estudiar la fuerza de la coordinación intramolecular de los compuestos **33**, **34** y **35** (Figura 11) por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal, voltamperometría cíclica, UV/vis y fluorescencia en solución y en estado sólido, cálculos teóricos y estudios de RMN <sup>11</sup>B{H} de temperatura variable.

Los resultados mostraron que los grupos perfluorofenilo en el compuesto **34** mejoran la resistencia electroquímica y aumentan el rendimientos cuánticos en solución gracias a los grupos voluminosos y la cadena principal torcida, pero ocasionan incremento en la diferencia de energía entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) (*Band gap* de 3.00 eV), también se observaron desplazamientos hipsocrómicos en los espectros de absorción y emisión y disminución de la estabilidad térmica, todo esto atribuido a la transferencia de carga intramolecular desde los grupos laterales a la cadena principal donde se localiza el enlace N→B. La inserción de un átomo extra de oxígeno rico en electrones y la posición del enlace N→B en el compuesto **35** generaron una disminución considerable en la diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO (*Band gap* de 2.41 eV), también se observaron desplazamientos batocrómicos en los espectros de absorción y emisión y aumento en la estabilidad térmica, lo que fue atribuido al aumento de la conjugación electrónica del sistema (Tabla 2).



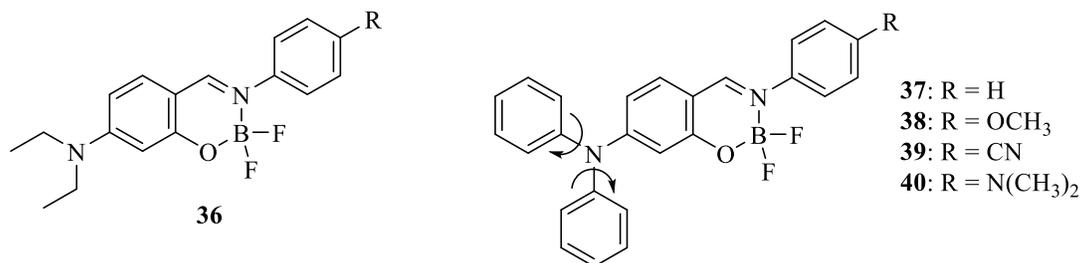
**Figura 11.** Estructura de los organoboranos **33-35**.

**Tabla 2.** Propiedades ópticas en solución y estado sólido de los organoboranos **33-35**.

Compuesto	Solución				Estado sólido	
	$\lambda_{abs}(nm)$	$\lambda_{em}(nm)$	Desplazamiento de Stokes ( $cm^{-1}$ )	$\phi_F$ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	$\phi_F$ (%)
<b>33</b>	300*, 370	445	4195	27	470	25
<b>34</b>	300, 370*	428	3883	85	465	6
<b>35</b>	292, 343*, 420	486	3236	7	492	2

\*Desplazamiento más intenso

Algunos organoboranos tetracoordinados con enlace intramolecular  $N \rightarrow B$  han presentado efectos de emisión en el estado sólido. Un ejemplo de ello fue reportado por Zhao y colaboradores<sup>[12]</sup> quienes informaron sobre la síntesis de los compuestos **37-40** (Figura 12) que presentaron efectos de emisión inducida por agregación (AIE) tras reemplazar los grupos etilo de la molécula **36** (que originalmente mostraba efectos de extinción inducida por agregación (ACQ)) por anillos de fenilo que giran libremente en solución y que en el estado sólido inducen la formación de una estructura con la rotación impedida que evita la formación de apilamientos  $\pi$ . La medición de las propiedades ópticas en estado agregado (Tabla 3) permitió observar que la sustitución de los grupos etilo por anillos aromáticos da como resultado desplazamientos batocrómicos de emisión de entre 90 y 120 nm y aumentos considerables en los rendimientos cuánticos ( $\phi_F$ ), dando lugar a que los compuestos **37** y **40** fueran efectivos en aplicaciones como sondas fluorescentes para la obtención de imágenes en células vivas.



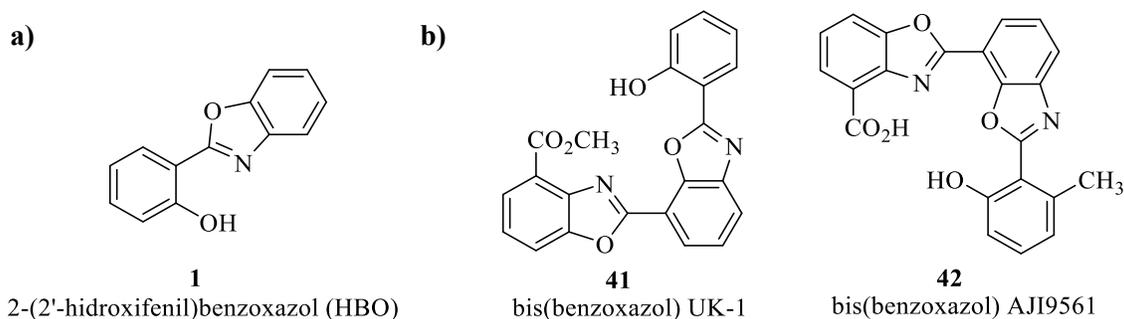
**Figura 12.** Organoboranos sintetizados (**37-40**)

**Tabla 3.** Propiedades ópticas de los compuestos **36-40** en estado sólido.

Compuesto	$\lambda_{em}$ (nm) en DMSO/H <sub>2</sub> O (mezcla 1/99)	$\phi_F$ (%)
<b>36</b>	460	2.3
<b>37</b>	567	41.6
<b>38</b>	550	18.2
<b>39</b>	573	16.5
<b>40</b>	580	12.2

## 2.2. Síntesis de organoboranos tetracoordinados derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles

Los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles (HBO) (Figura 13a) y sus derivados son moléculas orgánicas heterocíclicas conocidas por sus aplicaciones farmacéuticas como anticancerígenos<sup>[13]</sup>. Destacan las moléculas de UK-1 y AJI9561 (Figura 13b) que tiene actividad inhibidora del crecimiento de células de cáncer murino P388; además, la molécula de UK-1 presenta una potente actividad anticancerígena contra leucemia, linfoma y algunas líneas celulares derivadas de tumores sólidos<sup>[14]</sup>.

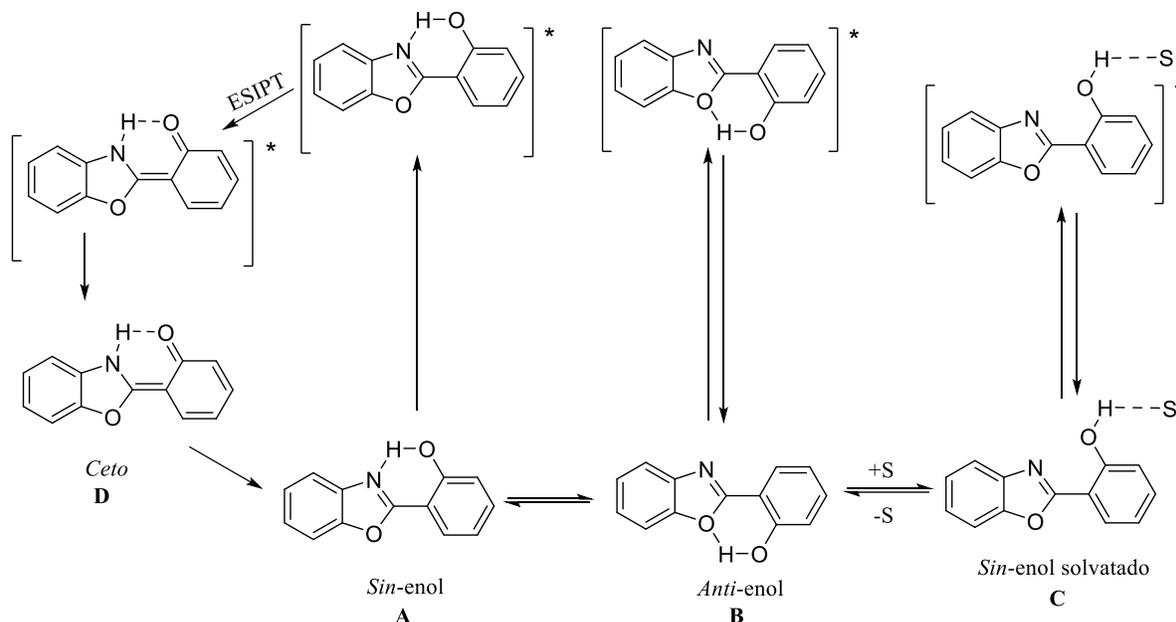


**Figura 13. a)** Estructura del 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol. **b)** Benzoxazoles UK-1 y AJI9561 con propiedades farmacéuticas.

Los HBO también han sido de gran interés en diversas aplicaciones optoelectrónicas gracias a sus propiedades ópticas únicas, debido a que tienen la capacidad de realizar la transferencia de protón intramolecular en el estado excitado (ESIPT), lo que les permite formar tautómeros fácilmente<sup>[15]</sup> (Figura 14).

El estudio de las propiedades ópticas en solución<sup>[15]</sup> permitió determinar que, en el estado fundamental, los HBO se encuentran formando el tautómero enol, que se encuentra en equilibrio entre las formas *sin* (**A**) y *anti* (**B**). En el isómero *anti*-enol, el grupo hidroxilo del fenilo forma un enlace de hidrógeno intramolecular fuerte con el oxígeno del benzoxazol. Por otra parte, en el isómero *sin*-enol, el protón del hidroxilo del fenilo puede interactuar con el disolvente y formar el *sin* enol **C** o

formar un puente de hidrógeno intramolecular con el átomo de nitrógeno del benzoxazol. Después de la excitación de este último, el protón se transfiere del oxígeno al nitrógeno (ESIPT) en 170 fs. Lo que da como resultado la formación del tautómero *ceto* (**D**) en el estado excitado, cuyo tiempo de vida medio depende del disolvente (Figura 14).



**Figura 14.** Equilibrio conformacional de los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles (HBO).

Una observación importante señala que sólo el isómero *sin-enol* (**A**) es capaz de formar el tautómero *ceto* (**D**), debido a que en el isómero *anti-enol* (**B**) el átomo de oxígeno no tiene las condiciones adecuadas de basicidad para sustraer el protón.

En cuanto a las propiedades ópticas, la excitación del *sin-enol* (**A**) da como resultado la formación de dos bandas de emisión en regiones diferentes del espectro electromagnético. La forma *sin-enol* (**A**) normalmente se encuentra en 362-370 nm y se observa como una banda poco intensa (debido a que el proceso ESIPT provoca disminución de fluorescencia). En cuanto a la forma *ceto* (**D**), esta es una banda de fluorescencia más intensa que la forma enol y se encuentra a una longitud de onda entre 474-500 nm.

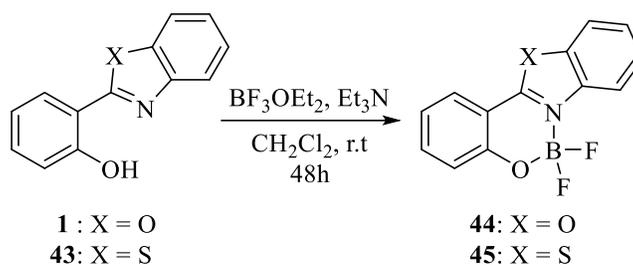
La naturaleza del disolvente puede influir significativamente en la formación de los tautómeros *enol* y *ceto*<sup>[15]</sup>. En los disolventes que no pueden competir por el protón fenólico como el hexano, la excitación da como resultado un proceso ESIPT muy eficiente y una emisión de fluorescencia a longitud de onda larga (tautómero *ceto*). En cambio, en disolventes próticos, que pueden competir por el protón fenólico, la excitación de la molécula resulta en la formación de dos bandas de fluorescencia, una a longitudes de onda en 362-370 nm que corresponde a la forma *enol* y una a longitudes de onda mayores (474-500 nm), que se atribuye a la forma *ceto*. Donde la intensidad de las señales varía dependiendo de la concentración del *sin-enol* en relación con los solvatados y *anti-enoles*.

Kim y colaboradores<sup>[16]</sup> plantearon la posibilidad de sintetizar organoboranos tetracordinados a base de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (**1**) y 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (**43**) donde se impide el proceso

de transferencia de protón intramolecular (ESIPT) y se favorece el desplazamiento hipsocrómico de los productos, lo que podría resultar en una posible aplicación en la construcción de tintes azules.

Para corroborar esta hipótesis, el equipo de trabajo de Kim sintetizó los compuestos **44** y **45** (Esquema 2) que presentaron emisión azul intensa bajo irradiación UV en solución y estado sólido. Los espectros de absorción en solución mostraron desplazamientos batocrómicos de 24 nm y 32 nm (compuestos **44** y **45** respectivamente) con respecto a sus ligantes **1** y **43** y los espectros de emisión en sólido mostraron desplazamientos hipsocrómicos en emisión de 92 nm y 97 nm (compuestos **44** y **45** respectivamente) con respecto a sus ligantes **1** y **43** (Tabla 4).

Los coeficientes de extinción molar de los compuestos **44** y **45** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fueron de 21,200 y 23,000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> con rendimientos cuánticos ( $\phi_F$ ) superiores a los mostrados por **1** y **43**, lo que fue atribuido a la rigidez de la estructura, que evitó que la energía se perdiera en forma no radiactiva.



**Esquema 2.** Síntesis de los organoboranos tetracoordinados **44** y **45**.

**Tabla 4.** Propiedades ópticas en solución y sólido de los compuestos **1** y **43-45**.

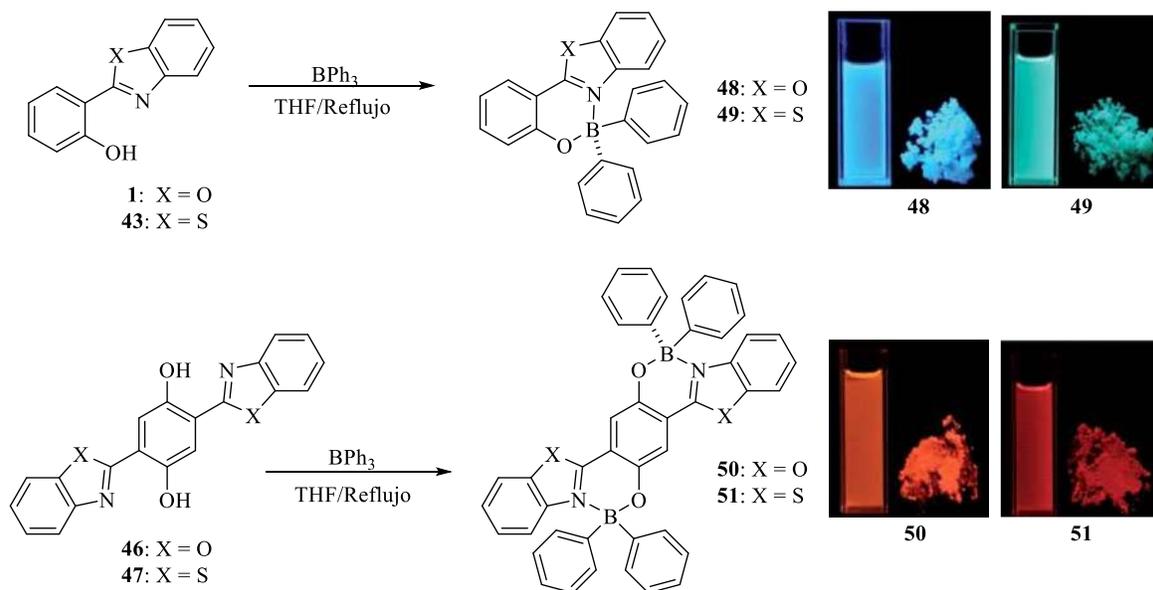
Compuesto	Solución			Sólido
	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\phi_F$ (%)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
<b>1</b>	320	332	2	505
<b>43</b>	316	336	0.6	527
<b>44</b>	344	408	20	428
<b>45</b>	346	433	23	466

Con el objetivo de obtener organoboranos tetracoordinados derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles (**1**) y 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazoles (**43**) con emisiones en la región roja del espectro electromagnético, Zhang y colaboradores<sup>[17]</sup> sintetizaron los compuestos **50** y **51** (Esquema 3) empleando como estrategia la extensión de la conjugación electrónica en los compuestos **48** y **49** que fueron empleados como referencia.

El estudio de las propiedades ópticas en solución y estado sólido de los compuestos **48** y **49** mostraron valores de rendimientos cuánticos altos (entre 53 y 65%) (Tabla 5), observaron que, el impedimento estérico de los anillos de fenilo unidos a boro previene de manera eficiente la agregación molecular. Los compuestos **50** y **51** con sistemas de 7 anillos conjugados mostraron máximos de absorción en 491 y 515 nm y emisión en 610 y 660 nm (**50** y **51** respectivamente), que al compararse con los compuestos **48** y **49** (que presentan 4 anillos fusionados) presentaron desplazamientos batocrómicos

bastante significativos, de más de 120 nm, lo que reflejó la influencia de la extensión de los sistemas  $\pi$  conjugados sobre las propiedades ópticas.

Los resultados que obtuvieron por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal les permitió observar la presencia de interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  en el organoborano **50** (derivado de **1**) y ausencia de ellas en el compuesto **51**, lo que se reflejó en los rendimientos cuánticos en estado sólido, donde el compuesto **50** presentó menor eficiencia que **51** ( $\phi_F$  de 30 y 41% respectivamente).



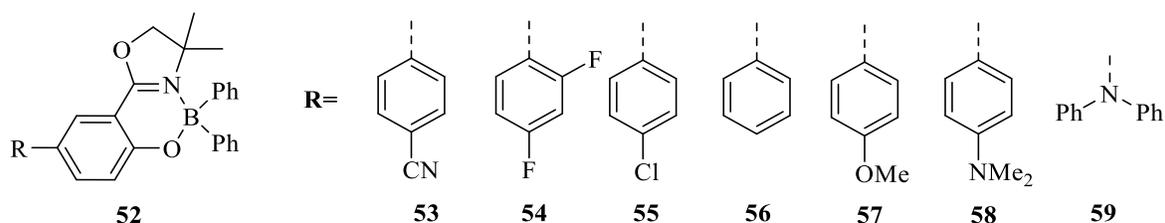
**Esquema 3.** Síntesis de los compuestos 48-51.

**Tabla 5.** Propiedades ópticas en solución y estado sólido de compuestos 48-51.

Compuesto	Solución (DCM)			Sólido		
	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\phi_F$ (%)	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\phi_F$ (%)
<b>48</b>	369	452	55	No reportado	462	53
<b>49</b>	389	485	65	No reportado	494	60
<b>50</b>	491	610	55	508	632	30
<b>51</b>	515	660	34	539	670	41

Kang y colaboradores<sup>[18]</sup> estudiaron el efecto producido por diferentes sustituyentes electroattractores y electrodonadores en la posición 5' de los organoboranos **53** a **59** sintetizados a partir de oxazolil fenolatos (Figura 15). Los compuestos obtenidos fueron estables frente a la humedad y al aire y no mostraron interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en el estado sólido, pero sí se observaron múltiples interacciones por puente de hidrógeno. Los espectros de absorción y emisión mostraron fuerte dependencia a la naturaleza de los sustituyentes con rangos de absorción de 361 a 422 nm y emisiones de 438 a 520 nm, donde las especies que donan más densidad electrónica se desplazaron hacia longitudes de onda mayores. Los rendimientos cuánticos se vieron mejorados en comparación con sus precursores, con rangos de 4 a 34% (Tabla 6).

Como resultado de la estabilidad por la coordinación de boro, se observó solvatocromismo en los espectros de emisión de **58** y **59** que tienen la mayor donación electrónica por parte de los sustituyentes, lo que indicó una interacción donador-aceptor fuerte en el estado excitado.



**Figura 15.** Estructura de los organoboranos **52** a **59**.

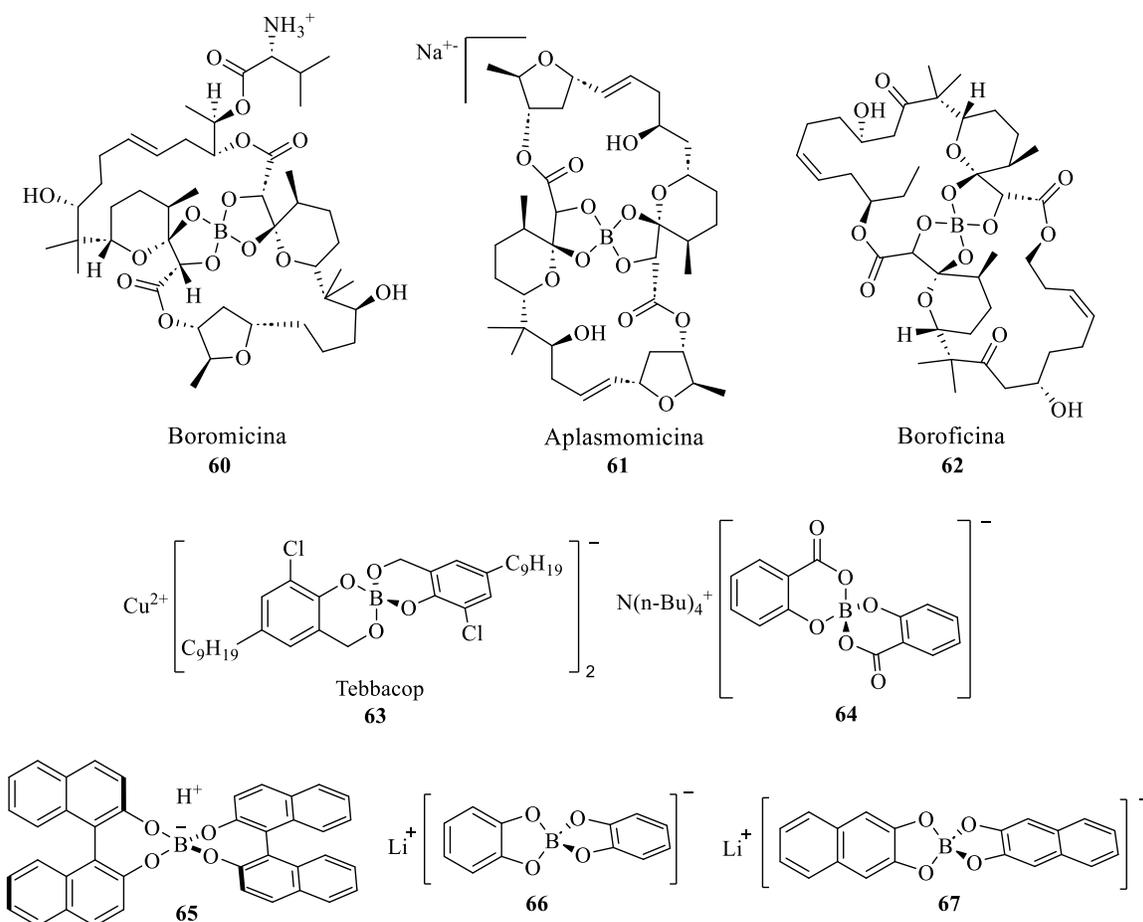
**Tabla 6.** Propiedades ópticas en solución y en película de los organoboranos **53** a **59**.

Compuesto	Solución				Película
	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})^{\text{a}}$	Desp. Stokes ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\phi_{\text{F}}(\%)$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$
<b>53</b>	361	438	4870	4 <sup>c</sup> , 5 <sup>d</sup>	440
<b>54</b>	362	422	3928	5 <sup>c</sup> , 3 <sup>d</sup>	442
<b>55</b>	368	448	4853	9 <sup>c</sup> , 10 <sup>d</sup>	453
<b>56</b>	369	451	4928	12 <sup>c</sup> , 10 <sup>d</sup>	454
<b>57</b>	374	464	5187	15 <sup>c</sup> , 12 <sup>d</sup>	465
<b>58</b>	385	514, 577 <sup>b</sup>	6519, 8644 <sup>b</sup>	10 <sup>c</sup> , 1 <sup>d</sup>	515
<b>59</b>	422	520, 537 <sup>b</sup>	4466, 5075 <sup>b</sup>	34 <sup>c</sup> , 22 <sup>d</sup>	527

<sup>a</sup> En Cloroformo <sup>b</sup> En DMF, <sup>c</sup> En tolueno, <sup>d</sup> En CH<sub>3</sub>CN.

### 2.3. Síntesis y estudio de espiroboratos

Un espiroborato es una molécula orgánica tetracoordinada que se compone de dos anillos fusionados a través de un átomo de boro, formando dos sistemas  $\pi$  orientados ortogonalmente uno con respecto al otro<sup>[19]</sup> (Figura 16). Presentan un tipo único de deslocalización electrónica sobre el centro de espiroboro que surge de la donación  $\pi$  de los átomos de oxígeno hacia el orbital vacío tipo  $p$  del boro. Hay un número importante de reportes de espiroboratos derivados de 1,3-dihidroxinaftaleno, ácido salicílico, ácido 2,3-dihidroxibenzoico, 2,2'-dihidroxibifenilo, catecol, etc.<sup>[19][20]</sup>, que presentan aplicaciones importantes, como los antibióticos naturales **60-62**. Algunos de ellos se han empleado en aplicaciones como fungicidas para madera (**63** y **64**), catalizadores en reacciones Diels-Alder (**65**), precursores en síntesis orgánica, electrolitos en baterías de litio (**66** y **67**), etc. (Figura 16). Los espiroboratos generalmente no son tóxicos, son de bajo costo de fabricación, fáciles de sintetizar y estables térmica, química y electroquímicamente<sup>[21]</sup>.



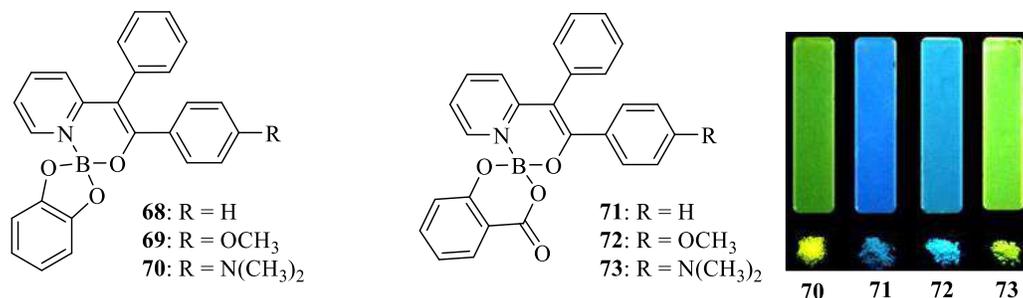
**Figura 16.** Espiroboratos con aplicaciones importantes.

Dentro de los espiroboratos se encuentran los espiroaminoboratos, que contienen un fragmento  $\text{N} \rightarrow \text{BO}_3$  donde el enlace de coordinación  $\text{N} \rightarrow \text{B}$  mejora la estabilidad térmica y electroquímica de estos compuestos<sup>[22]</sup>. En este sentido, se busca mejorar las propiedades ópticas de los espiroaminoboratos y aprovechar su estabilidad térmica y electroquímica para aplicarlos en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Con el propósito de mejorar las propiedades ópticas en el estado sólido, Liu y colaboradores<sup>[23]</sup> estudiaron la serie de compuestos **68-73** sustituidos con diferentes grupos donadores de densidad electrónica (Figura 17), para evitar la formación de interacciones intermoleculares de apilamiento. Observaron que, en solución y estado sólido había desplazamientos batocrómicos dependientes del grado de donación electrónica de los sustituyentes. En este sentido, los espectros de **70** y **73** se desplazaron hacia el rojo en comparación con el resto, con rendimientos cuánticos bajos en solución, pero notablemente mejorados en el estado sólido gracias a la restricción de la rotación interna que impidió que la energía se perdiera de forma no radiativa (Tabla 7).

Los espiroboratos **70** y **73** presentaron solvatocromismo, mostrando una fuerte dependencia de la fluorescencia con la polaridad del disolvente, desplazándose hacia longitudes de onda más largas al pasar de hexano a etilenglicol. Esto se debe al aumento de la transferencia de carga intramolecular en el estado excitado causado por la donación de densidad electrónica de los sustituyentes R.

En los estudios de difracción de rayos X de monocristal observaron que no existen interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , pero si múltiples interacciones cortas por puente de hidrógeno C-H $\cdots$ O e interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  que mantienen la conformación rígida y la restricción de las rotaciones intramoleculares en el estado sólido.

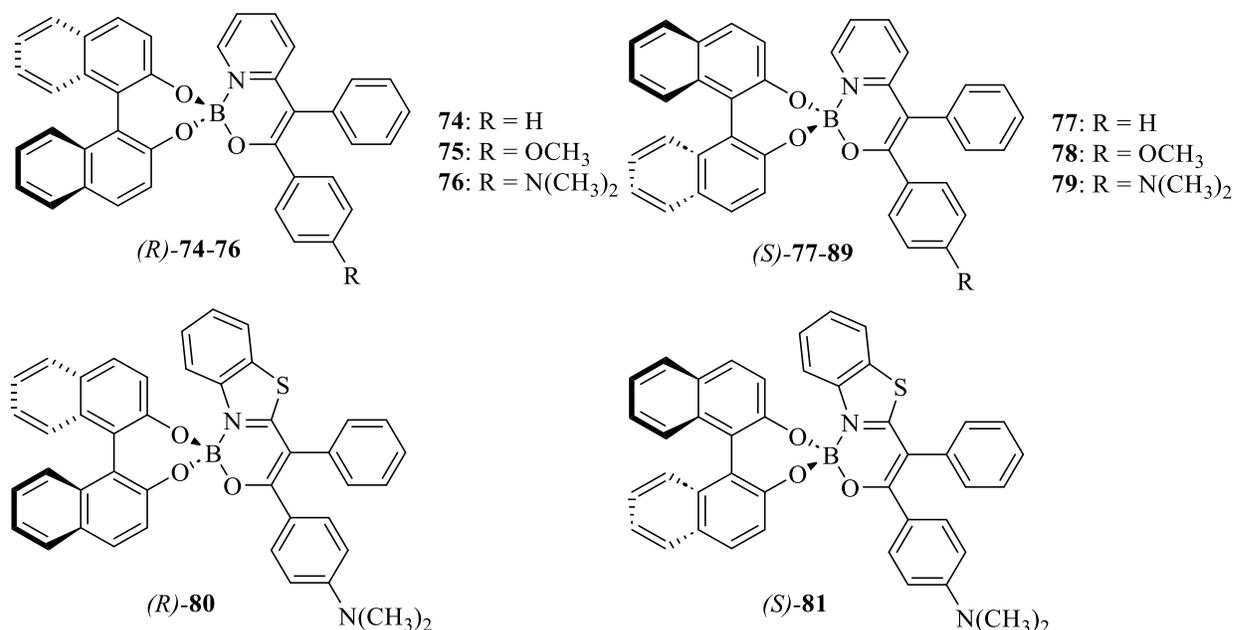


**Figura 17.** Estructura de los compuestos **68** a **73**.

**Tabla 7.** Propiedades ópticas en solución y estado sólido de los compuestos **68** a **73**.

Compuesto	Solución (THF)			Sólido		
	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\phi_{\text{F}}(\%)$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\phi_{\text{F}}(\%)$
<b>68</b>	371	-	-	-	-	-
<b>69</b>	384	-	-	-	-	-
<b>70</b>	423	523	1.0	426	545	25
<b>71</b>	373	450	<1.0	373	465	37
<b>72</b>	386	457	2.0	387	475	33
<b>73</b>	427	533	16	433	545	32

Duan y colaboradores<sup>[24]</sup> sintetizaron los espiroboratos quirales **74-81** (Figura 18) que presentan propiedades de luminiscencia circular polarizada (CPL) que puede ser aprovechada para obtener información de la quiralidad de los estados electrónicos excitados. Esto tiene una potencial aplicación en el desarrollo de laser CPL, dispositivos optoelectrónicos, fotointerruptores y sondas de detección quirales.



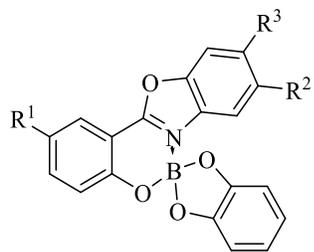
**Figura 18.** Estructura de los espiroboratos quirales **74-81** sintetizados por Duan y colaboradores.

El estudio de las propiedades ópticas en estado sólido mostró que los compuestos **74**, **75**, **77**, y **78** no presentaban fluorescencia debido a un proceso de transferencia de carga en el estado excitado desde el fragmento de BINOL hasta el centro de boro. En cambio, los compuestos **76** y **79** presentaron emisión intensa entre 520-522 nm con rendimientos cuánticos ( $\phi_F$ ) del 86% lo que fue atribuido a la capacidad de donación de densidad electrónica del grupo *N,N*-dimetilamino que inhibe el proceso de transferencia de carga del fragmento de BINOL al centro de boro. Observaron que los compuestos **80** y **81** formados por un anillo de benzotiadiazol presentaban transferencia de carga débil y rendimientos cuánticos de 82 y 81% (respectivamente) (Tabla 8); además, en el estado sólido las estructuras en forma de hélice restringieron las rotaciones intermoleculares y bloquearon la relajación no radiactiva.

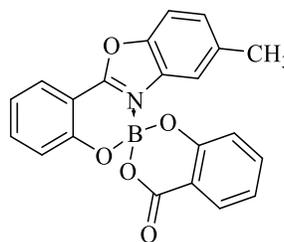
**Tabla 8.** Propiedades ópticas en el estado sólido de los compuestos **76** y **79** a **81**.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\phi_F$ (%)	Desplazamiento de Stokes (cm <sup>-1</sup> )
<b>76</b>	425	520	86	4299
<b>79</b>	425	522	86	4372
<b>80</b>	446	559	82	4532
<b>81</b>	445	551	81	4323

En la búsqueda por desarrollar nuevos complejos de boro con aplicaciones optoelectrónicas, en el año 2019 nuestro grupo de investigación desarrolló una metodología de síntesis de espiroboratos derivados de 2-arilbenzoxazoles con catecol o ácido salicílico utilizando microondas (Esquema 4) [11]. Como resultado se obtuvieron 5 nuevos compuestos con rendimientos buenos, de 55 a 88% con puntos de fusión elevados, superiores a 260 °C y valores de *band gap* entre 3.44 y 3.58 eV, óptimos para ser considerados como posibles semiconductores orgánicos.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Rendimiento (%)	Band gap (eV)
<b>13:</b>	H	H	H	55	3.58
<b>15:</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	50	3.56
<b>16:</b>	Br	H	CH <sub>3</sub>	70	3.44
<b>17:</b>	Br	CH <sub>3</sub>	H	60	3.44



	Rendimiento (%)	Band gap (eV)
<b>82:</b>	88	3.55

**Esquema 4.** Espiroboratos **13-17** y **82** derivados de 2-arilbenzoxazoles.

Por lo que, en este trabajo se propone la síntesis de espiroboratos derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles con la finalidad de aumentar la conjugación electrónica en la posición 5' en presencia de grupos donadores de densidad electrónica para mejorar las propiedades ópticas en solución y estado sólido, con posible aplicación como semiconductores orgánicos.

### 3. Justificación

Los benzoxazoles son moléculas orgánicas estables, con aplicaciones biológicas importantes ya que son fáciles de sintetizar y con gran capacidad de modificación estructural, lo que modifica sus propiedades ópticas y permite diseñar compuestos con propiedades específicas. En este trabajo se propone sintetizar derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles como precursores en la preparación de espiroboratos con diferentes grupos donadores de densidad electrónica, estudiar su estabilidad y sus comportamientos electrónicos para obtener especies estables térmica y químicamente. Estudiar el comportamiento de la conjugación y rigidez del sistema, la formación de agregados que mejoren sus propiedades ópticas y su posible aplicación como semiconductores orgánicos.

## 4. Objetivos

### 4.1. Objetivo general

Diseñar y sistematizar métodos de síntesis de espiroboratos a partir de la reacción entre 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles o 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles con ácido bórico y catecol para estudiar el efecto de las modificaciones estructurales sobre las propiedades fotofísicas y estabilidad en los compuestos sintetizados y su posible aplicación como semiconductores orgánicos.

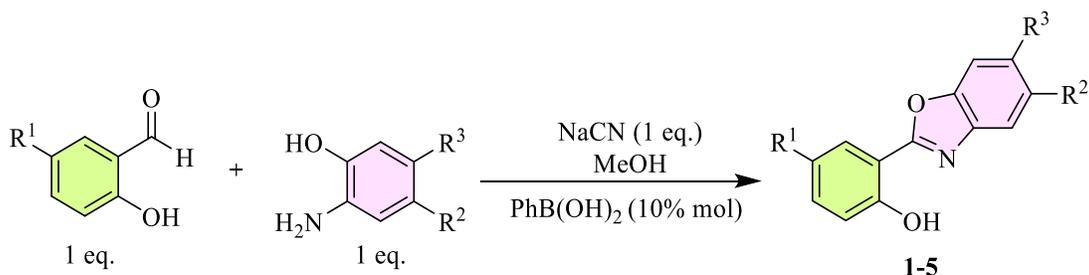
### 4.2. Objetivos específicos

- Sintetizar los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles **1-5** a partir de la reacción de condensación oxidación entre diferentes salicilaldehídos con derivados de 2-aminofenoles en presencia de  $\text{PhB(OH)}_2$  y NaCN.
- Sintetizar los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles (**10-12**) funcionalizados mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura utilizando diferentes ácidos fenilborónicos con sustituyentes electrodonadores.
- Desarrollar una metodología de síntesis de espiroboratos a partir de la reacción de los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles o 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles con catecol y ácido bórico utilizando mecanosíntesis para obtener los espiroboratos **13-20**.
- Realizar la caracterización estructural de los compuestos obtenidos empleando técnicas de análisis como RMN, IR, UV-Vis y difracción de rayos-X de monocristal.
- Determinar las propiedades fotofísicas de los compuestos sintetizados en solución y estado sólido mediante espectroscopía de absorción (UV-Vis), emisión (fluorescencia), cálculos de los rendimientos cuánticos de fluorescencia y la diferencia de energía entre los orbitales frontera a través de  $\lambda_{onset}$  para determinar sus aplicaciones como semiconductores orgánicos.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Síntesis de los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles 1-5

La síntesis de los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles **1-5** se llevó a cabo empleando la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación<sup>[25]</sup> que consiste en la reacción de condensación oxidación entre diferentes salicilaldehídos con derivados de 2-aminofenoles en presencia de NaCN, ácido fenilborónico y metanol como disolvente. Los compuestos **1-5** se purificaron por precipitación empleando metanol frío y se obtuvieron con rendimientos de 47 a 85% (Esquema 5).



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)
<b>1</b>	H	H	H	47	127-128
<b>2</b>	Br	H	H	70	164-166
<b>3</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	61	138-138
<b>4</b>	Br	H	CH <sub>3</sub>	65	145-150
<b>5</b>	Br	CH <sub>3</sub>	H	85	168-169

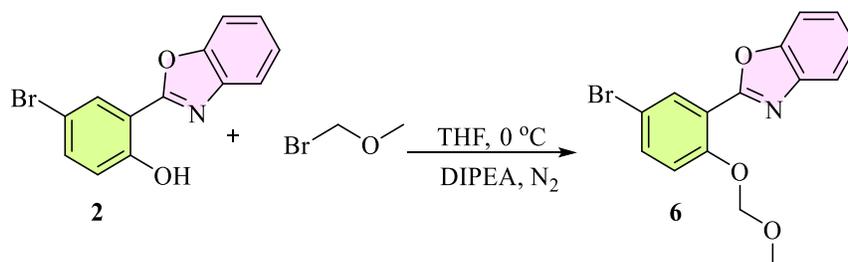
Esquema 5. Síntesis de los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles **1-5**.

La obtención de los benzoxazoles **1-5** se corroboró comparando los puntos de fusión con los previamente reportados<sup>[26]</sup>, así como por el seguimiento por cromatografía en capa fina y experimentos de RMN <sup>1</sup>H que permitieron confirmar la pureza e identidad de los compuestos obtenidos.

### 5.2. Síntesis y caracterización estructural por RMN de los 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles 6-9

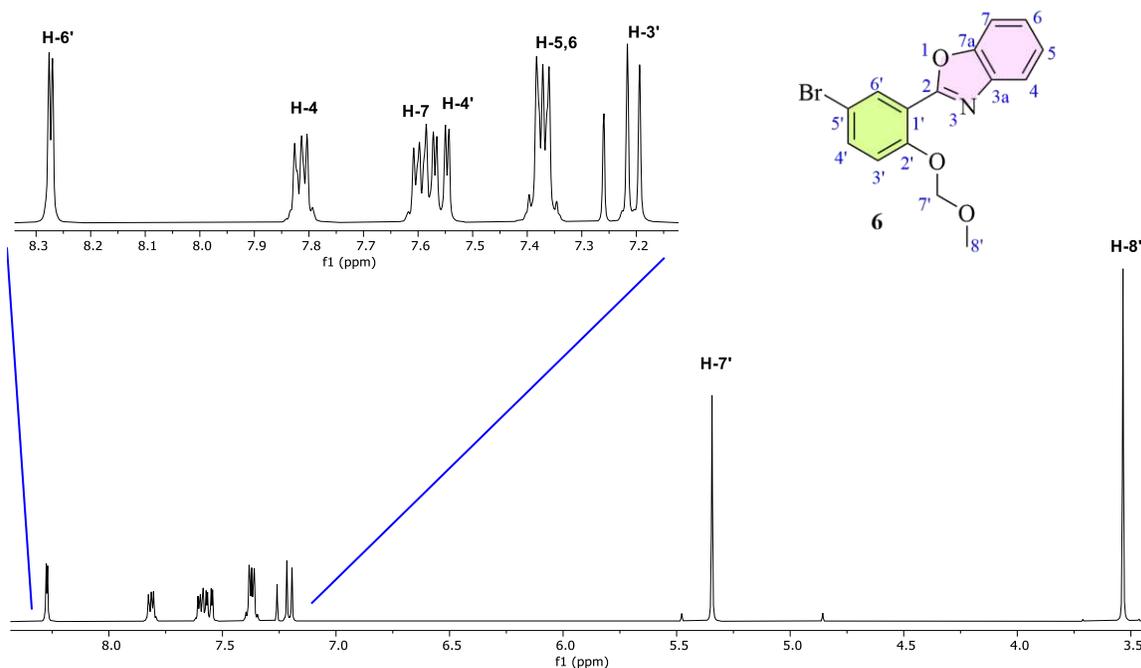
Para evaluar el efecto que ejerce el aumento de la conjugación electrónica en las propiedades fotofísicas de los espiroboratos, fue necesario utilizar reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki Miyaura que permitieran extender la conjugación en el sistema de anillos del 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol **2**.

Se sabe que los derivados fenólicos pueden desactivar el catalizador de paladio que se emplea en esta reacción y evitar la formación del producto acoplado<sup>[27]</sup>. Por ese motivo, se llevó a cabo la protección del grupo hidroxilo del 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol **2**, lo cual se logró utilizando 3.5 equivalentes de bromometil metil éter con 15 mL de THF seco en presencia de 8.5 equivalentes de DIPEA<sup>[28]</sup>, colocando la mezcla en agitación bajo atmósfera de nitrógeno por 24 horas. Después de este tiempo, se evaporó el disolvente a presión reducida y se realizaron extracciones con acetato de etilo. El producto obtenido fue un sólido anaranjado claro con punto de fusión de 104 a 105 °C y rendimiento de 99% (Esquema 6).



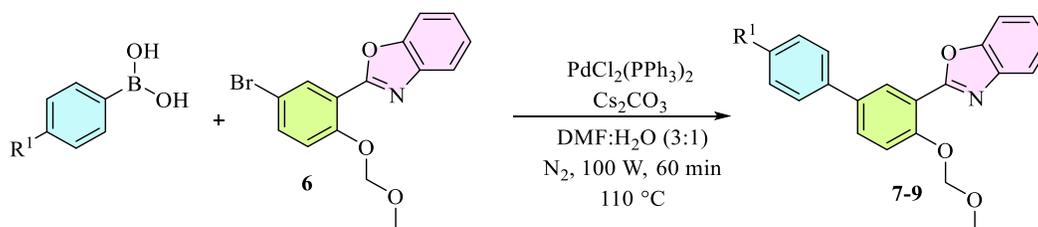
**Esquema 6.** Síntesis del 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol (**6**)

La estructura del compuesto **6** se confirmó por medio de RMN <sup>1</sup>H en donde se observaron las señales del benzoxazol<sup>[26]</sup> y dos señales simples en 5.34 y 3.53 ppm que pertenecen al grupo MOM (Figura 19).



**Figura 19.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) de **6** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C

Una vez obtenido el compuesto **6**, éste se sometió a reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura con diferentes ácidos fenilborónicos-4-sustituídos. El procedimiento consistió en colocar en un tubo para microondas 1 equivalente del benzoxazol **6**, 1.5 equivalentes del ácido fenilborónico correspondiente, 2 equivalentes de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y 5% mol de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  como catalizador, seguidos de 2.5 mL de una mezcla DMF:H<sub>2</sub>O (3:1). La mezcla se desoxigenó y se colocó en un equipo de microondas a 110 °C, 100 W por 60 minutos<sup>[27]</sup>. Los compuestos **7-9** se purificaron por cromatografía en capa fina empleando una mezcla hexano:acetato de etilo (85:15), mostrando rendimientos buenos de 73 a 81% (Esquema 7).



Compuesto	R <sup>1</sup>	Apariencia	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
7	H	Sólido color blanco	107-108	79
8	CH <sub>3</sub>	Sólido color blanco	118-120	81
9	OCH <sub>3</sub>	Sólido color blanco	137-139	73

<sup>a</sup> Rendimiento obtenido después del proceso de purificación.

#### Esquema 7. Síntesis de los 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles **7-9**.

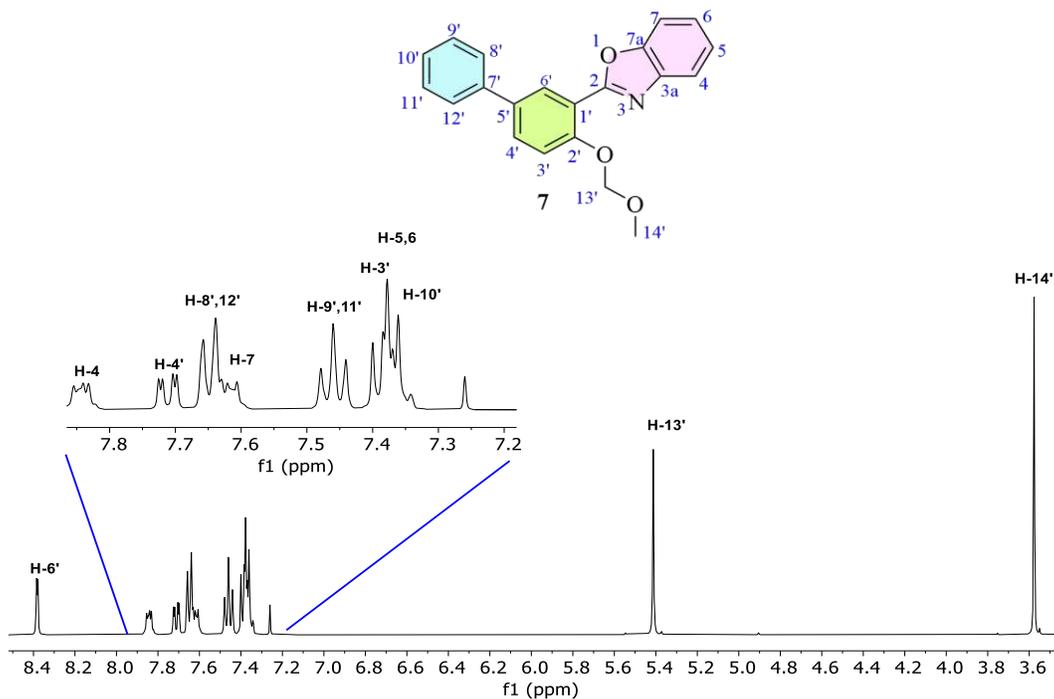
Para confirmar las estructuras de los benzoxazoles **7-9**, fue necesario realizar la caracterización por RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos en dos dimensiones COSY, HMBC y HSQC que permitieron asignar correctamente las señales. A manera de ejemplo, se analizan los resultados obtenidos para el compuesto **7**.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 20) se observa la señal doble de H6' en 8.38 ppm ( $J = 2.3$  Hz) debido a que presenta un acoplamiento meta. Con la ayuda del experimento COSY (Figura 21) se determinó la correlación a 4 enlaces entre H6' y H4' (7.71 ppm, dd,  $J = 7.5$  y 2.3 Hz) y un acoplamiento a tres enlaces entre H4' y H3' (7.39 ppm, d,  $J = 7.5$  Hz).

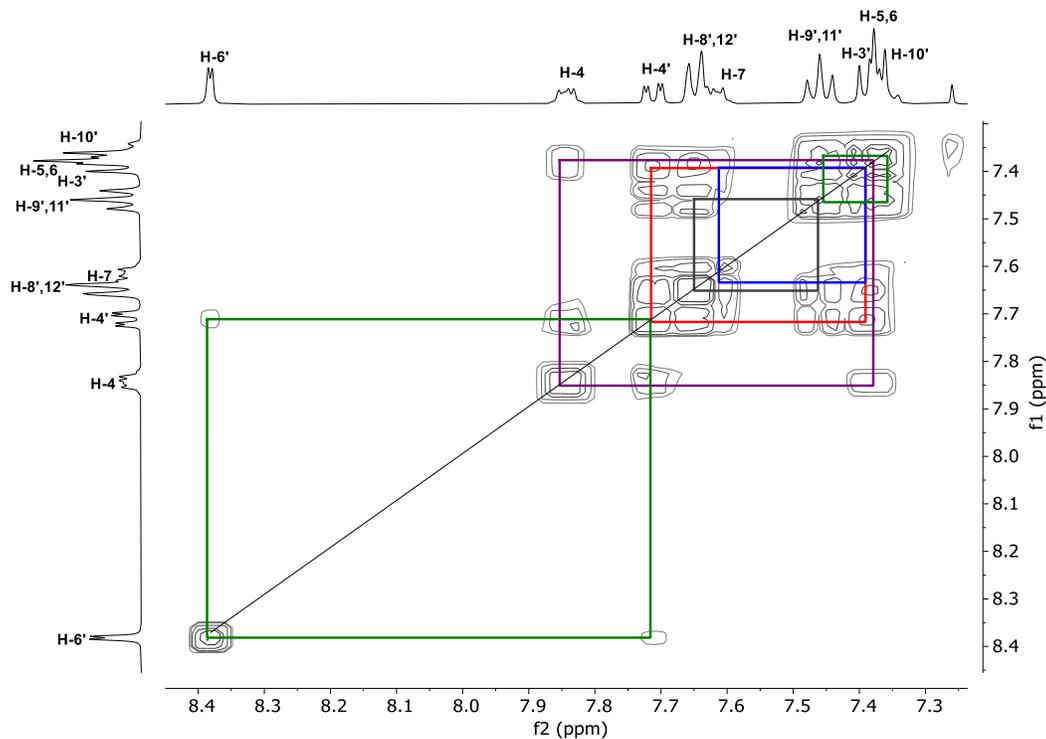
La señal de H7 es una señal múltiple que integra para un protón y se encuentra en 7.64-7.59 ppm que presenta una correlación a tres enlaces con H6 que fue observada en el grupo de señales situadas en 7.39-7.33 ppm que también contiene a la señal de H5. La señal de H4 es una señal múltiple entre 7.87-7.81 ppm, la cual presenta una correlación a tres enlaces con H5.

Las señales pertenecientes al fenilo se asignaron con la ayuda de los experimentos HMBC y HSQC (Figuras 22 y 24). Se observa que H8' y H12' se sitúan en 7.65 ppm (d,  $J = 7.6$  Hz) y tienen una correlación a tres enlaces con la señal de C5' en 135.5 ppm. Por su parte H9' y H11' se observa como una señal triple en 7.46 ppm (t,  $J = 7.6$  Hz) y tienen una correlación a tres enlaces con C7' (139.9 ppm). Se determinó que la señal de H10' se encuentra en el grupo de señales de 7.39-7.33 ppm, esto gracias a que presenta un acoplamiento a tres enlaces con H9' y H11' (Figura 22).

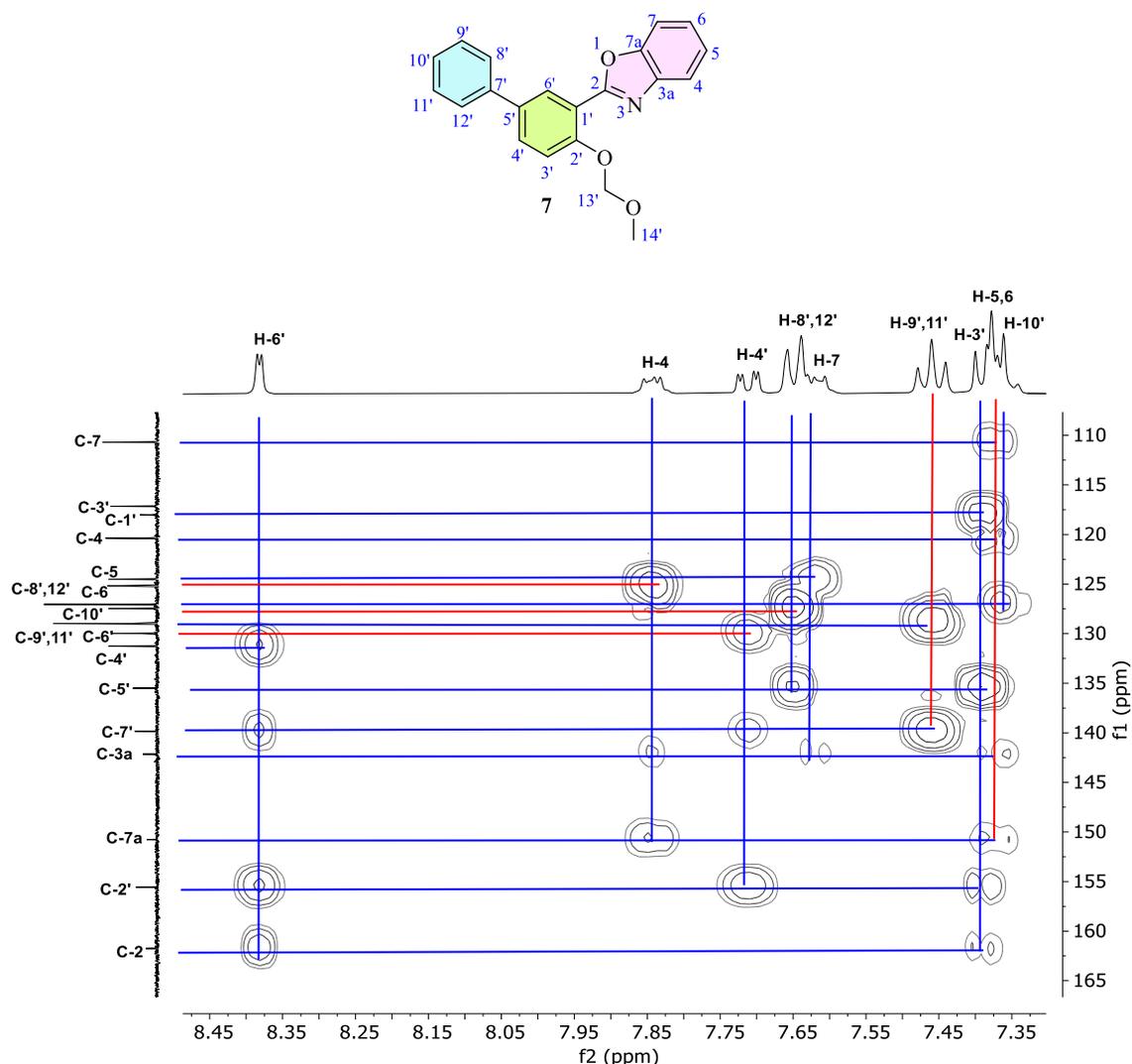
Las señales características del grupo protector MOM sobre C2' se observaron como dos señales simples que integran para dos y tres protones, una en 5.41 ppm (H13') y otra en 3.58 (H14').



**Figura 20.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) de **7** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 21.** Experimento COSY de **7** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

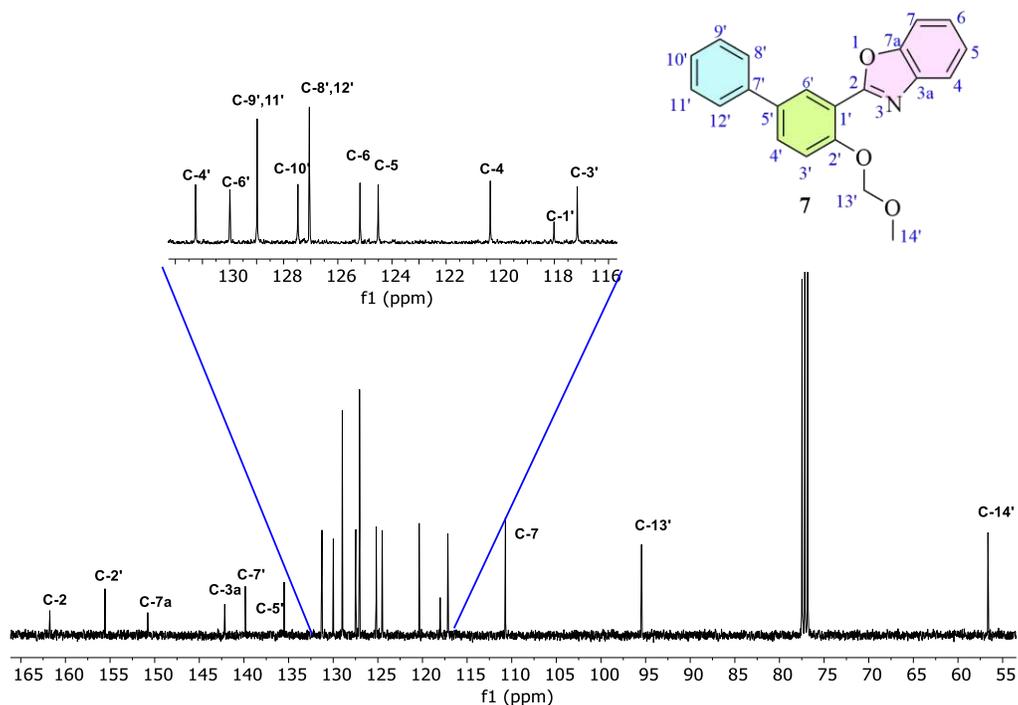


**Figura 22.** Experimento HMBC de **7** en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

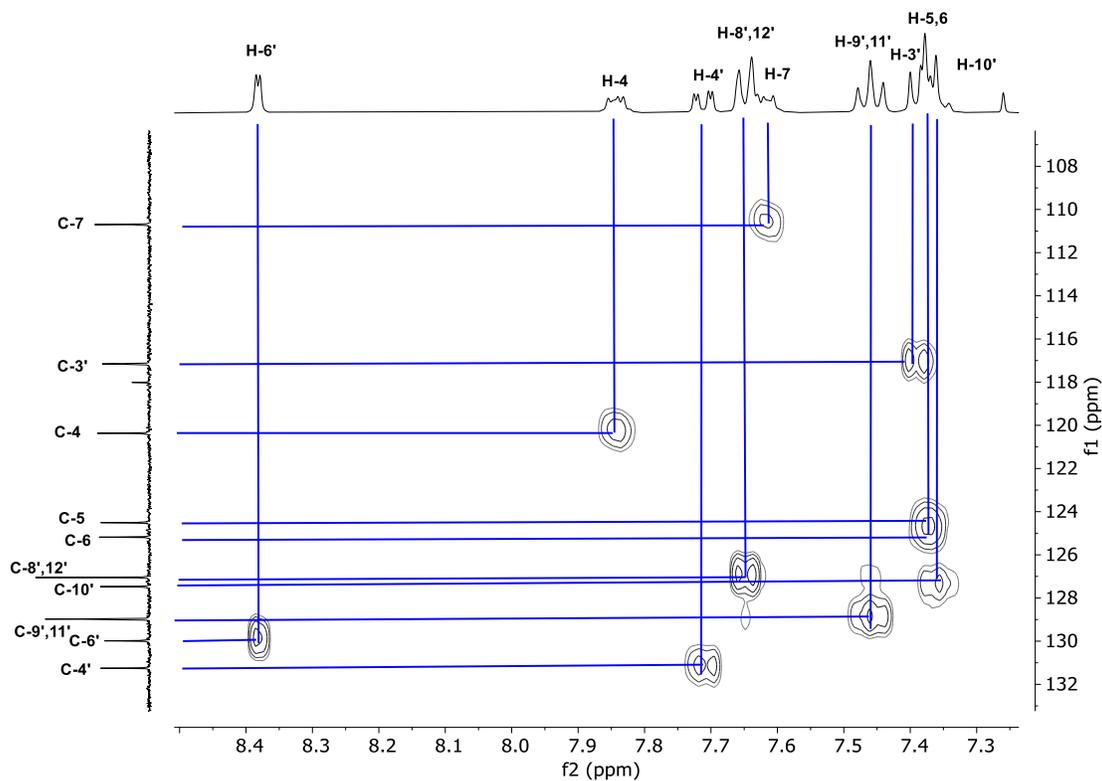
En la figura 23 se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ , las señales en 130.0 ppm ( $\text{C6}'$ ), 131.2 ppm ( $\text{C4}'$ ), 117.2 ppm ( $\text{C3}'$ ), 120.4 ppm ( $\text{C4}$ ), 124.5 ppm ( $\text{C5}$ ), 125.2 ppm ( $\text{C6}$ ), 110.7 ppm ( $\text{C7}$ ), 127.1 ppm ( $\text{C8}',12'$ ), 129.0 ppm ( $\text{C9}',11'$ ) y 127.5 ppm ( $\text{C10}'$ ) se asignaron con la ayuda del experimento HSQC (Figura 24) que permite correlacionar las señales de protón con su respectivo carbono.

Las señales de los carbonos cuaternarios se asignaron empleando el experimento HMBC (Figura 22), que permite observar principalmente las correlaciones a tres y cuatro enlaces entre carbono y protón. La señal de  $\text{C1}'$  se encuentra desplazada a frecuencias bajas, en 118.0 ppm y muestra un acoplamiento a tres enlaces con  $\text{H3}'$ , al igual que  $\text{C5}'$  que se encuentra en 135.5 ppm. Las señales de  $\text{C2}$  y  $\text{C2}'$  se localizan a frecuencias altas, en 161.9 ppm y 155.6 ppm respectivamente.  $\text{C2}'$  muestra una correlación a tres enlaces con  $\text{H4}'$ , quien a su vez muestra correlación a tres enlaces con  $\text{C7}'$  (139.9 ppm), ésta última señal sirvió como referencia para conocer la localización exacta de las señales correspondientes al fenilo en la posición 5'. Las señales para los carbonos 3a y 7a se encuentran en 142.2 ppm y 150.8 ppm y se asignaron gracias a que presentan correlación a tres enlaces con  $\text{C6}$  y  $\text{C5}$ .

Las señales que corresponden al grupo protector MOM se observaron en 95.5 ppm (C14') y 56.7 ppm (C16').



**Figura 23.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (100 MHz) de **7** en  $\text{CDCl}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

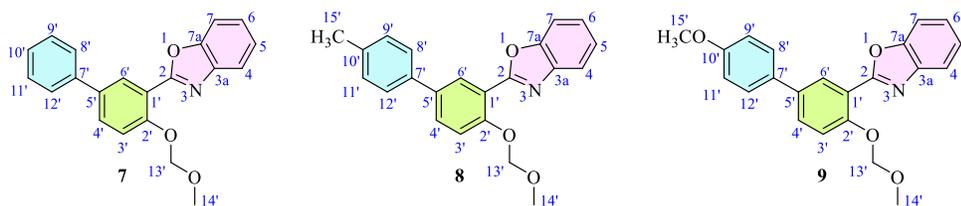


**Figura 24.** Experimento HSQC de **7** en  $\text{CDCl}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la tabla 9 se muestran los desplazamientos químicos en RMN de  $^1\text{H}$  para los benzoxazoles 7-9, los cambios más significativos se observaron en los protones 9' y 11' que son los sitios adyacentes al carbono 10' (sustituido por diferentes grupos electrodonadores).

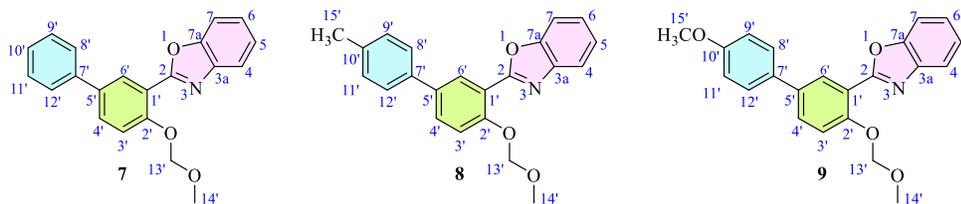
Los mejores donadores originaron el desplazamiento a frecuencias bajas, de modo que en el compuesto 9 (sustituido por  $-\text{OCH}_3$ ) los protones 9' y 11' se encontraron en 6.99 ppm, en el compuesto 8 (sustituido por metilo que es un donador débil de densidad electrónica) se localizaron en 7.27 ppm y para el caso del compuesto 7 que carece de sustituyentes se localizaron a frecuencias más altas, en 7.46 ppm.

**Tabla 9.** Desplazamientos en RMN de  $^1\text{H}$  en ppm para los compuestos 7-9 (400 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm
<b>H4</b>	7.87-7.81, m	7.93-7.87, m	7.89-7.83, m
<b>H5</b>	7.39-7.33, m	7.42-7.36, m	7.40-7.34, m
<b>H6</b>	7.39-7.33, m	7.42-7.36, m	7.40-7.34, m
<b>H7</b>	7.64-7.59, m	7.65-7.60, m	7.64-7.60, m
<b>H3'</b>	7.39, d, $J = 7.5$ Hz	7.42-7.36 m, $J = 8.7$ Hz	7.40-7.34, m, $J = 8.6$ Hz
<b>H4'</b>	7.71, dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 2.3$	7.71, dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 2.3$	7.66, dd, $J = 8.6$ Hz, $J = 2.3$
<b>H6'</b>	8.38, d, $J = 2.3$ Hz	8.36, d, $J = 2.3$ Hz	8.32, d, $J = 2.3$ Hz
<b>H8', 12'</b>	7.65, d, $J = 7.6$ Hz	7.54, d, $J = 7.6$ Hz	7.57, d, $J = 8.7$
<b>H9', H11'</b>	7.46, t, $J = 7.6$ Hz	7.27, d, $J = 7.6$ Hz	6.99, d, $J = 8.7$ Hz
<b>H10'</b>	7.39-7.33, m	-	-
<b>H13'</b>	5.41, s	5.44, s	5.41, s
<b>H14'</b>	3.58, s	3.58, s	3.57, s
<b>H15'</b>	-	2.41, s	3.86, s

La Tabla 10 contiene los desplazamientos en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 7-9. El C10' mostró desplazamientos químicos dependientes de la capacidad de donación electrónica del sustituyente directamente unido a él. En el compuesto 9, C10' se enc en 159.3 ppm, en el compuesto 8 en 137.4 ppm y el compuesto 7 en 127.5 ppm ( $-\text{OCH}_3$ ,  $>-\text{CH}_3>-\text{H}$ ).

**Tabla 10.** Desplazamientos en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en ppm para los compuestos **7-9** (100 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

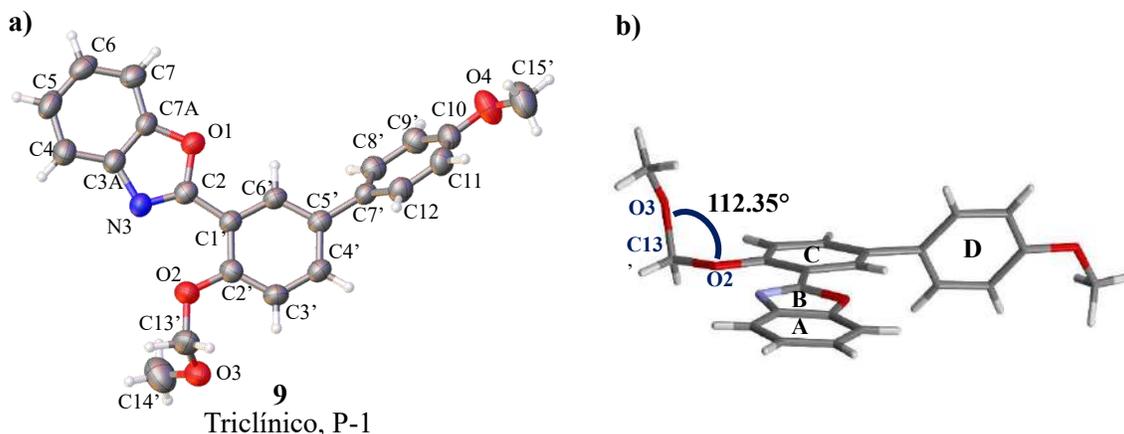
	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm
<b>C2</b>	161.8	161.7	161.8
<b>C3a</b>	142.2	141.3	141.7
<b>C4</b>	120.4	120.3	120.3
<b>C5</b>	124.5	124.8	124.6
<b>C6</b>	125.2	125.4	125.3
<b>C7</b>	110.7	110.8	110.8
<b>C7a</b>	150.8	150.6	150.7
<b>C1'</b>	118.0	117.3	117.7
<b>C2'</b>	155.6	155.6	155.2
<b>C3'</b>	117.2	117.1	117.2
<b>C4'</b>	131.2	131.5	131.1
<b>C5'</b>	135.5	135.5	135.2
<b>C6'</b>	130.0	129.6	129.5
<b>C7'</b>	139.9	136.9	132.4
<b>C8', 12'</b>	127.1	126.9	128.1
<b>C9', C11'</b>	129.0	129.7	114.4
<b>C10'</b>	127.5	137.4	159.3
<b>C13'</b>	95.5	95.5	95.5
<b>C14'</b>	56.7	56.7	55.6
<b>C15'</b>	-	21.2	56.7

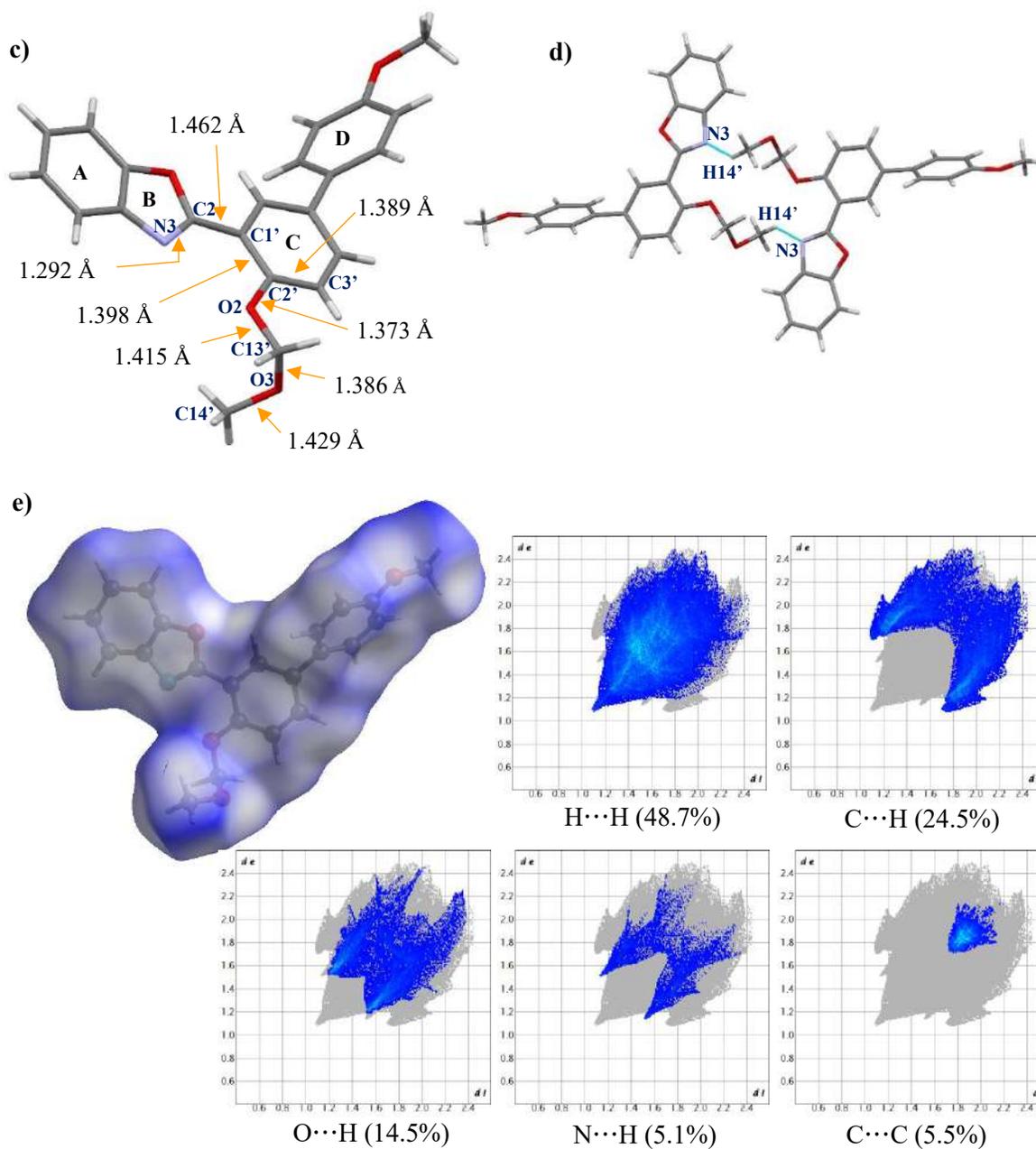
### 5.2.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal del 2-(5'-*p*-metoxifenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol 9

De los benzoxazoles 7-9, solamente se obtuvieron cristales adecuados para estudios de difracción de rayos X de monocristal del compuesto 9, que cristalizó por evaporación lenta en una mezcla de hexano:AcOEt (85:15) en el sistema triclinico y el grupo espacial *P*-1 (Figura 25a).

Observándose que el fragmento MOM se orienta fuera del plano de los anillos de benzoxazol con un ángulo de torsión entre C2'-O2-C13'-O3 de 72.74° y un ángulo entre O2-C13'-O3 de 112.35° (Figura 25b). Los enlaces entre C14'-O3 y C13'-O2 tienen distancias de 1.429(5) Å y 1.415(3) Å, mayores que O3-C13' y O2-C2' (1.386(4) Å y 1.373(3) Å respectivamente), lo que sugiere un posible efecto anomérico con donación de electrones vía  $n_{O(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(13')-O(2)}$  y  $n_{O(2)} \rightarrow \pi^*_{C(2')-C(1')}$  (Figura 25c), favoreciendo la comunicación electrónica entre el sistema de anillos B y C que se confirma gracias a la distancia de enlace entre C(1')-C(2) que es 1.462(3) Å, más larga que la reportada para compuestos similares donde tiene valores cercanos a 1.420 Å, mientras que la distancia de enlace C(2)=N(3) (1.292(3) Å) es mayor a la reportada para **Car**-C=N (1.279 Å) pero similar a la reportada para 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles<sup>[25][26]</sup>.

En el empaquetamiento cristalino se observó la formación de un dímero, producto de la interacción por puente de hidrógeno intermolecular entre N(3)⋯H(14')-C(14') que tiene un valor de 2.744 Å (Figura 25d), y forma ciclos de 18 miembros; además, el estudio de las superficies de Hirshfeld permitió determinar que las interacciones H⋯H (48.7%), C⋯H (24.5%), O⋯H (14.5%), N⋯H (5.1%), C⋯C (5.5%) son las responsables de cohesión del cristal (Figura 25e).



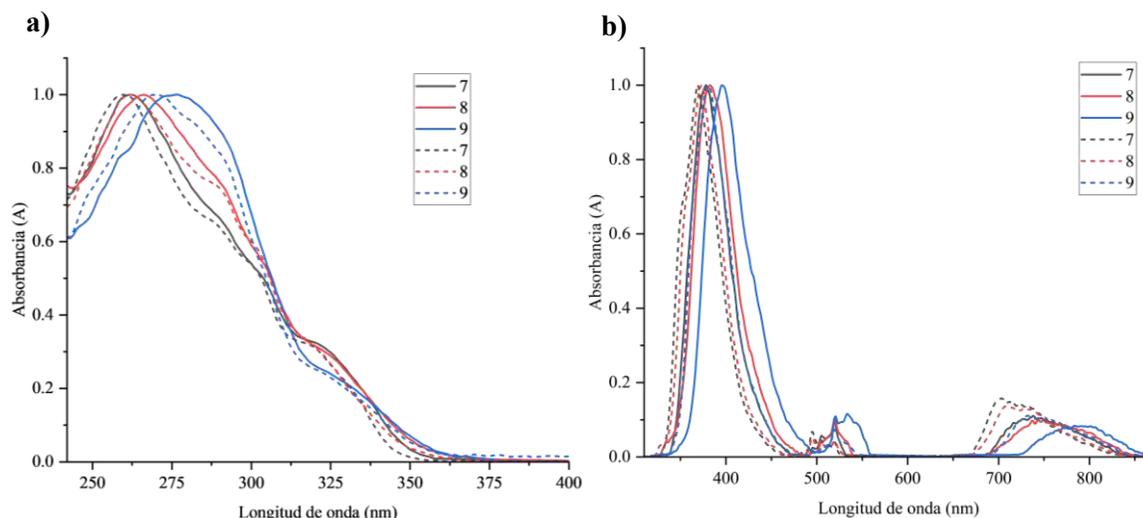


**Figura 25.** **a)** Estructura de difracción de rayos X de monocristal, **b)** Ángulo entre O(2)-C(13')-O(3). **c)** Distancias de enlace presentes en la estructura cristalina. **d)** Intercambios intermoleculares presentes en el empaquetamiento cristalino y **e)** Superficie de Hirshfeld.

### 5.2.2. Caracterización óptica de los 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles 7-9

Se realizó el estudio de las propiedades ópticas en solución de los 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles 7-9 en  $\text{CHCl}_3$ , hexano y THF, esto con el objetivo de evaluar el efecto del grupo protector MOM en las propiedades fotofísicas de los benzoxazoles.

En la tabla 11 se muestran los resultados obtenidos y se observa que en hexano los máximos de absorción se encuentran entre 259 y 270 nm, con coeficientes de extinción molar entre 18,345 y 29,533  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  por lo que estas bandas fueron asignadas a las transiciones  $\pi-\pi^*$ . Se observó poca dependencia de la absorción frente a la polaridad del disolvente, donde los máximos en cloroformo se desplazaron hacia longitudes de onda más largas que en hexano por una diferencia de 3 a 7 nm (Figura 26a). También se encontró que los sustituyentes donadores de densidad electrónica en la posición 10' ejercen desplazamiento hacia el rojo de los máximos de absorción en el siguiente orden:  $-\text{OCH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ .

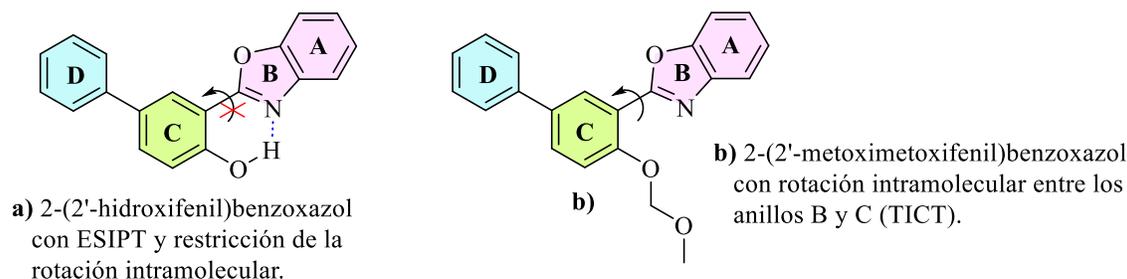


**Figura 26.** Espectros de absorción (a) y emisión (b) de los compuestos 7-9 en cloroformo (líneas sólidas) y hexano (líneas discontinuas).

Los compuestos 7-9 mostraron bandas de emisión en dos regiones del espectro electromagnético (Figura 26b), una en la región del ultravioleta entre 369 y 381 nm ( $\phi_F$  entre 33.3 y 46.0% en hexano) y la segunda de menor energía y se encontró en el IR cercano, entre 702 y 730 nm ( $\phi_F$  entre 7.1 y 12.5% en hexano). Lo cual podría atribuirse a la presencia de dos conformeros en el estado excitado, donde la polaridad del disolvente influye de manera significativa, mostrando un efecto batocrómico en cloroformo de entre 9 y 15 nm (con respecto a las mediciones en hexano) para el pico ubicado en la región ultravioleta y de entre 35 y 54 nm para el pico de la región IR cercano (Tabla 11), lo cual podría deberse a un proceso de transferencia de carga intramolecular torcida en el estado excitado (TICT) que se observa cuando una molécula que se compone de un grupo donador y uno aceptor de densidad electrónica (unidos a través de un enlace sencillo) pasa del estado basal al estado excitado, lo que da lugar a la rotación intramolecular de los grupos, adoptando una geometría torcida de aproximadamente  $90^\circ$ , lo que favorece la transferencia de carga intramolecular. Este efecto es

estabilizado en solventes polares, por lo que la emisión se ve desplazada a longitudes de onda más largas<sup>[29]</sup>.

En el caso de los compuestos 7-9, la presencia del MOM impide la transferencia de protón en el estado excitado (ESIPT) entre los anillos B y C (Esquema 8a) que normalmente se observa en los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles, por lo que los anillos B y C (Esquema 8b) pueden rotar libremente en el estado excitado, dando lugar la emisión observada en el IR cercano (Tabla 11).



**Esquema 8.** Representación del proceso ESIPT y TICT en 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles.

**Tabla 11.** Propiedades ópticas en solución de los compuestos 7-9.

Compuesto	Solvente	UV $\lambda_{abs}$ (nm)	Em $\lambda_{em}$ (nm)	Desp. de Stokes ( $\text{cm}^{-1}$ )	$(\phi_F)^c$ (%)	Band Gap (eV)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
7	CHCl <sub>3</sub>	262 <sup>a</sup> , 321 <sup>b</sup>	378, 737	4698, 17584	31.5, 5.4	4.14	27,467
	THF	262 <sup>a</sup> , 321 <sup>b</sup>	377, 732	4627, 17491	33.7, 6.4	4.13	26,917
	Hexano	259 <sup>a</sup> , 318 <sup>b</sup>	369,702	4346, 17201	46.0, 12.5	4.23	18,345
8	CHCl <sub>3</sub>	266 <sup>a</sup> , 323 <sup>b</sup>	383, 750	4850, 17616	33.9, 5.3	3.97	25,167
	THF	265 <sup>a</sup> , 323 <sup>b</sup>	382, 745	4782, 17537	32.9, 5.5	3.97	27,422
	Hexano	262 <sup>a</sup> , 320 <sup>b</sup>	373, 711	4440, 17185	33.3, 11.6	4.08	29,533
9	CHCl <sub>3</sub>	276 <sup>a</sup> , 331 <sup>b</sup>	396, 784	4959, 17456	23.8, 2.3	3.99	27,726
	THF	276 <sup>a</sup> , 331 <sup>b</sup>	395, 782	4895, 17424	20.3, 1.8	4.01	33,369
	Hexano	270 <sup>a</sup> ,324 <sup>b</sup>	381, 730	4617, 17166	41.2, 7.1	4.00	26,195

<sup>a</sup> Desplazamiento empleado para realizar la medición de emisión.

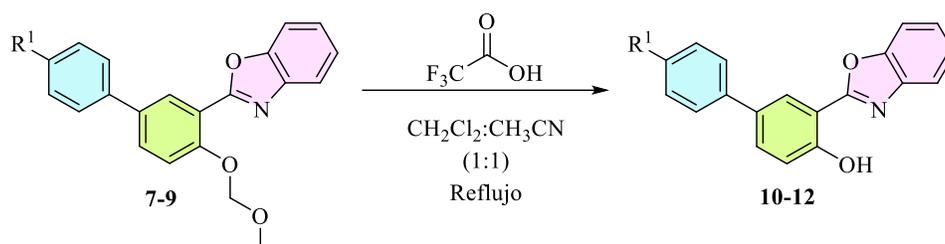
<sup>b</sup> Desplazamiento utilizado para calcular el desplazamiento de Stokes.

<sup>c</sup> Tomando antraceno como estándar en EtOH ( $\phi_F=0.27\pm 0.03$ )<sup>[2]</sup>.

Los desplazamientos de Stokes obtenidos al considerar los máximos de fluorescencia ubicados en la región ultravioleta medidos en cloroformo, hexano y THF se encuentran entre 4,346 y 4,959  $\text{cm}^{-1}$  y los desplazamientos de Stokes obtenidos al considerar los máximos de fluorescencia ubicados en la región del IR cercano se encuentran entre 17,166 y 17,616  $\text{cm}^{-1}$ ; además, los valores de *Band gap* presentan rangos entre 3.97 y 4.23 eV, los cuales se encuentran dentro del rango establecido para semiconductores orgánicos.

### 5.3. Síntesis y caracterización estructural por RMN de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles 10-12

La remoción del grupo protector MOM de los benzoxazoles 7-9 se realizó colocando a reflujo 1 equivalente del 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol correspondiente, en 10 mL de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1) y 1 equivalente de  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , la reacción fue seguida por TLC hasta que no se observó la presencia de la materia prima. Posteriormente, la solución se neutralizó con una solución de  $\text{NaOH}$  0.25 M y se extrajo con diclorometano (Esquema 9). Los compuestos 10-12 se obtuvieron con excelentes rendimientos, de 96 a 99 % y puntos de fusión entre 146 y 232 °C.



Compuesto	R <sup>1</sup>	Apariencia	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
10	H	Sólido color blanco	146-148	98
11	CH <sub>3</sub>	Sólido color blanco	231-232	96
12	OCH <sub>3</sub>	Sólido color blanco	190-194	99

<sup>a</sup> Rendimiento obtenido después del proceso de purificación.

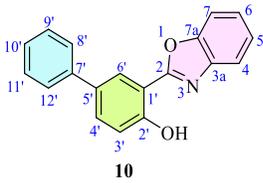
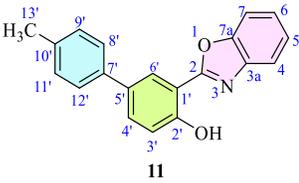
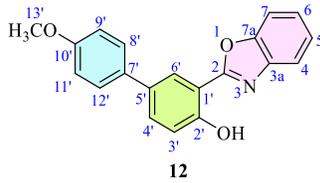
#### Esquema 9. Síntesis de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles 10-12.

Para confirmar las estructuras de los compuestos 10-12 se emplearon experimentos de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{H}, COSY, HMBC y HSQC.

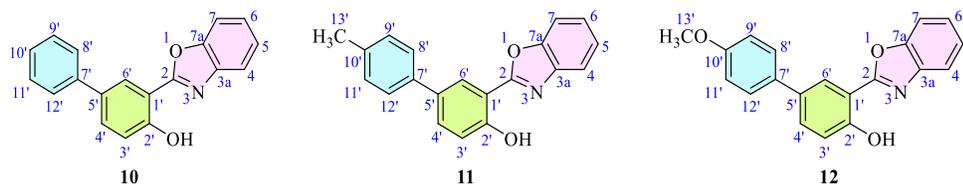
En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Figura 27) se observó que H3' se desplazó ligeramente a frecuencias más bajas en comparación con los benzoxazoles protegidos debido a que el grupo MOM ejerce un mayor efecto inductivo que el -OH (Tabla 12).

Al igual que en los 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles 7-9, en los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles 10-12 se observó que la sustitución por grupos con mayor capacidad de donación de densidad electrónica sobre el C10' (-CH<sub>3</sub> y -OCH<sub>3</sub>) origina el desplazamiento de H9' y H11' a frecuencias bajas. debido a la donación de densidad electrónica que ejerce un pequeño efecto protector sobre los protones adyacentes.

**Tabla 12.** Desplazamientos en RMN de  $^1\text{H}$  en ppm para los compuestos **10-12** (400 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

			
	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm
<b>H4</b>	7.78-7.72, m	7.78-7.73, m	7.79-7.73, m
<b>H5</b>	7.43-7.38, m	7.43-7.37, m	7.43-7.37, m
<b>H6</b>	7.43-7.38, m	7.43-7.37, m	7.43-7.37, m
<b>H7</b>	7.66-7.60, m	7.65-7.61, m	7.66-7.60, m
<b>H3'</b>	7.20, d, $J = 8.6$ Hz	7.19, d, $J = 8.6$ Hz	7.19, d, $J = 8.6$ Hz
<b>H4'</b>	7.69, dd, $J = 8.6$ Hz, $J = 2.3$	7.68, dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz	7.66-7.60, m, $J = 8.6, 2.3$ Hz
<b>H6'</b>	8.26, d, $J = 2.3$ Hz	8.25, d, $J = 2.0$ Hz	8.20, d, $J = 2.3$ Hz
<b>H8', 12'</b>	7.66-7.60, m, $J = 7.5$ Hz	7.54, d, $J = 8.1$ Hz	7.56, d, $J = 8.6$ Hz
<b>H9', H11'</b>	7.47, t, $J = 7.5$ Hz	7.27, d, $J = 8.1$ Hz	7.00, d, $J = 8.6$ Hz
<b>H10'</b>	7.36, t, $J = 7.3$ Hz	-	-
<b>H13'</b>	-	2.41, s	3.87, s
<b>OH</b>	11.5	-	-

En los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (Tabla 13) se observó que el desplazamiento químico del C10' del compuesto **12** (sustituido por  $-\text{OCH}_3$ ) se encuentra en 159.2 ppm, mientras que para el compuesto **9**, se encuentra en 127.3 ppm, lo que indica que se mantiene la tendencia en cuanto al efecto causado por la capacidad de donación de densidad electrónica del sustituyente unido a C10'.

**Tabla 13.** Desplazamientos en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en ppm para los compuestos **10-12** (100 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

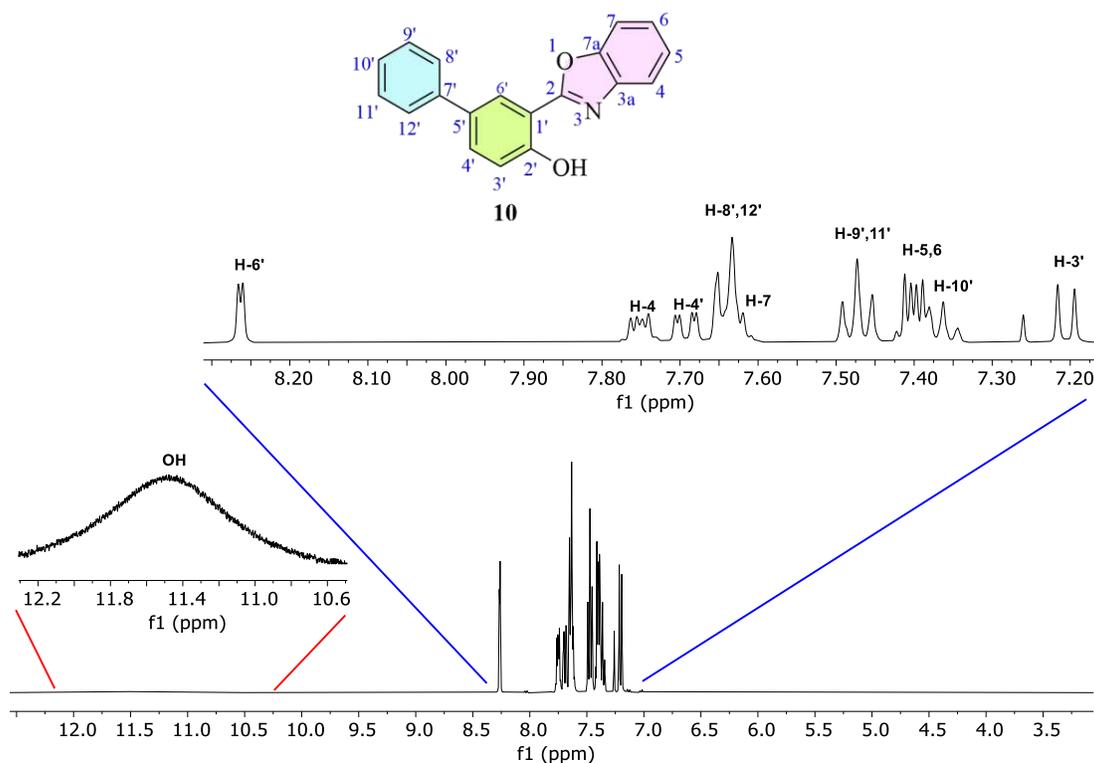
	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm
<b>C2</b>	163.0	163.1	163.1
<b>C3a</b>	140.2	140.2	140.2
<b>C4</b>	119.4	119.4	119.4
<b>C5</b>	125.2	125.2	125.2
<b>C6</b>	125.6	125.6	125.6
<b>C7</b>	110.8	110.9	110.8
<b>C7a</b>	149.3	149.4	149.3
<b>C1'</b>	110.9	110.8	110.8
<b>C2'</b>	158.3	158.2	157.9
<b>C3'</b>	118.0	118.0	118.0
<b>C4'</b>	132.2	132.4	132.2
<b>C5'</b>	133.0	133.0	132.8
<b>C6'</b>	125.5	125.3	125.0
<b>C7'</b>	140.2	137.3	132.7
<b>C8', 12'</b>	126.9	126.7	127.9
<b>C9', C11'</b>	129.0	129.8	114.4
<b>C10'</b>	127.3	137.0	159.2
<b>C13'</b>	-	21.2	55.5

Como ejemplo se analizan los espectros de RMN del 2-(5'-fenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol **10**. La figura 27 muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  donde se observa que la señal de H6' se encuentra en 8.26 ppm (d,  $J = 2.3$  Hz) y presenta un acoplamiento a cuatro enlaces con H4' que se localiza en 7.69 ppm (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 2.3$ ). Dicho acoplamiento se observó gracias al experimento COSY (Figura 28) que también permitió encontrar la señal de H3' (interacción *orto* con H4') que es una señal doble que integra para un protón en 7.20 ppm ( $J = 8.6$  Hz).

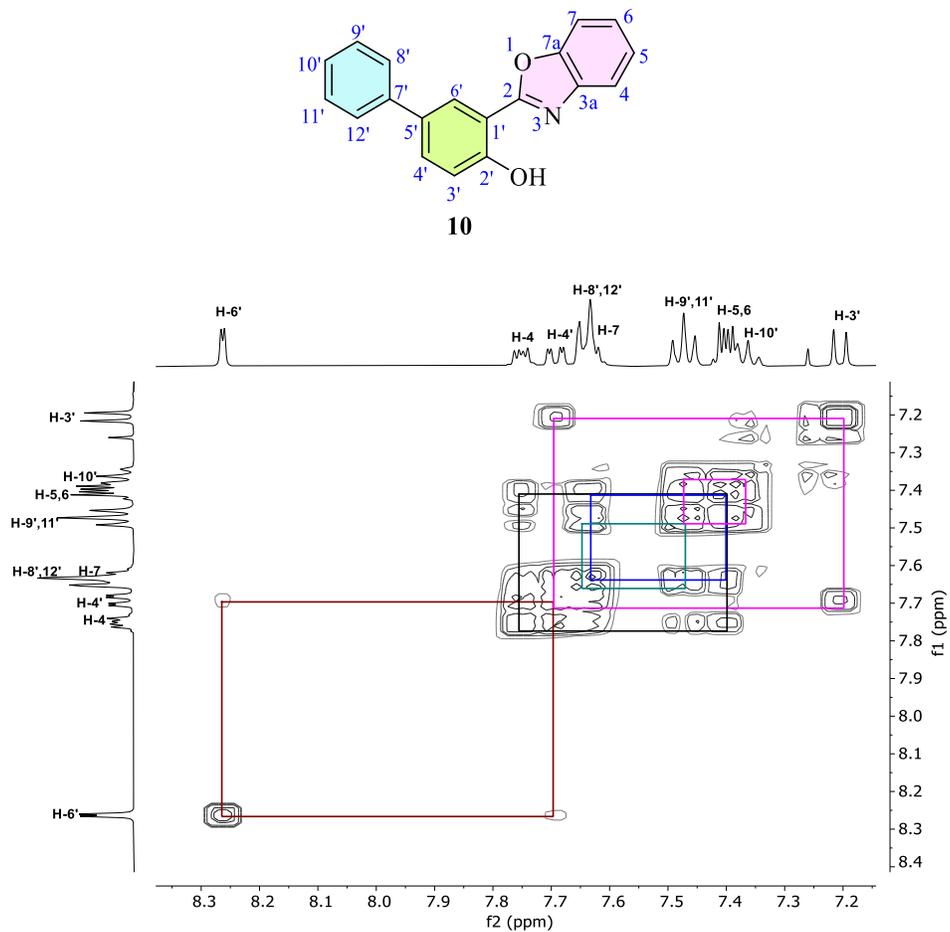
La señal de H4 es una señal múltiple que integra para un protón y se localiza en 7.78-7.72 ppm. Por medio del experimento COSY se observó una correlación *orto* con H5 que se encuentra en el grupo

de señales que integran para 2 protones en 7.43-7.38 ppm donde también se localiza H6. La señal de H7 se encuentra traslapada con las señales de H8' y H12' que se localizan en la señal múltiple en 7.66-7.60 ppm, y se determinó gracias al acoplamiento a tres enlaces que se observa entre el C5 y H7 utilizando el experimento HMBC (Figura 29).

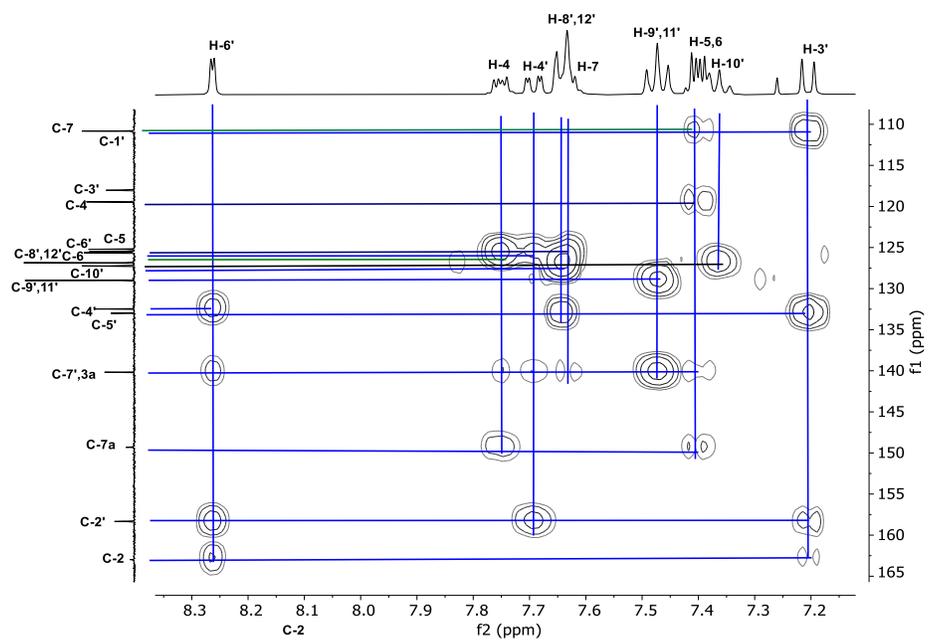
Las señales de  $^1\text{H}$  del fenilo se asignaron gracias a la correlación a tres enlaces entre C5' y los protones 8' y 12' que se encuentran en la señal múltiple que integra para tres protones en 7.66-7.60 ppm (Figura 29). Esta señal también muestra un acoplamiento *orto* con la señal triple de H9' y H11' que está en 7.47 ppm ( $J = 7.5$  Hz) y que se asignó gracias al experimentos COSY (Figura 28). La señal de H10' es una señal triple que integra para un protón con desplazamiento en 7.36 ppm ( $J = 7.3$  Hz) y presenta una correlación a tres enlaces con H9' y H11'.



**Figura 27.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) de **10** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



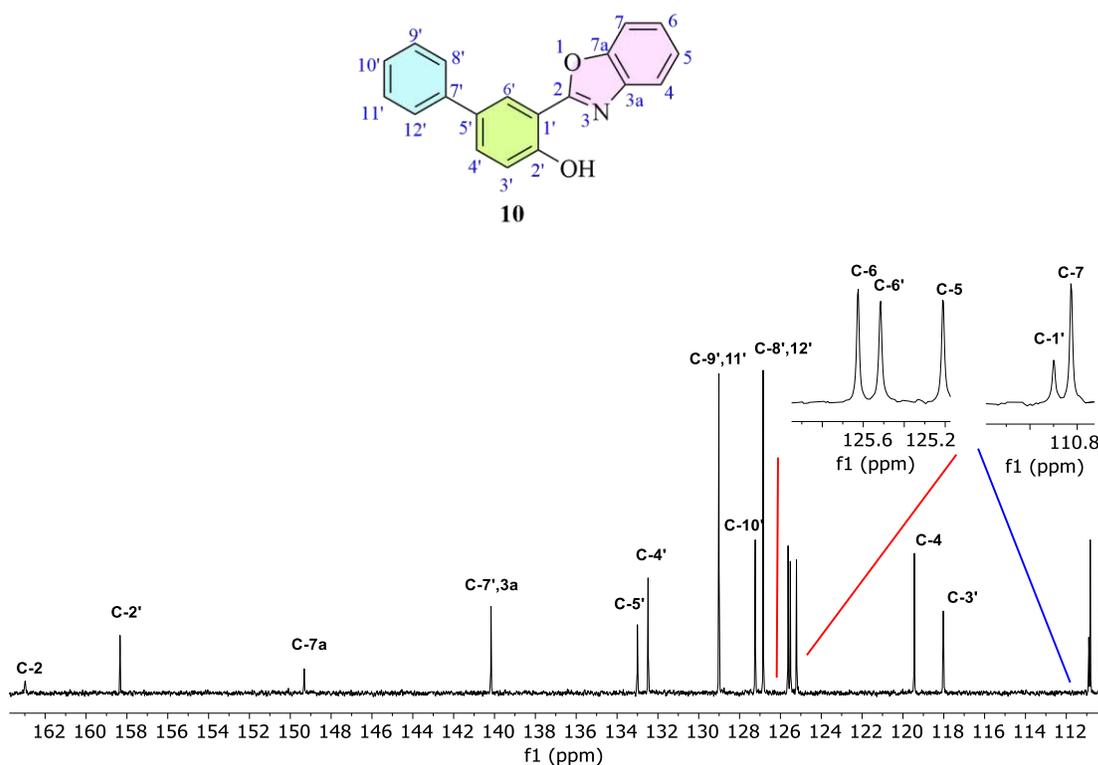
**Figura 28.** Experimento COSY de **10** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.



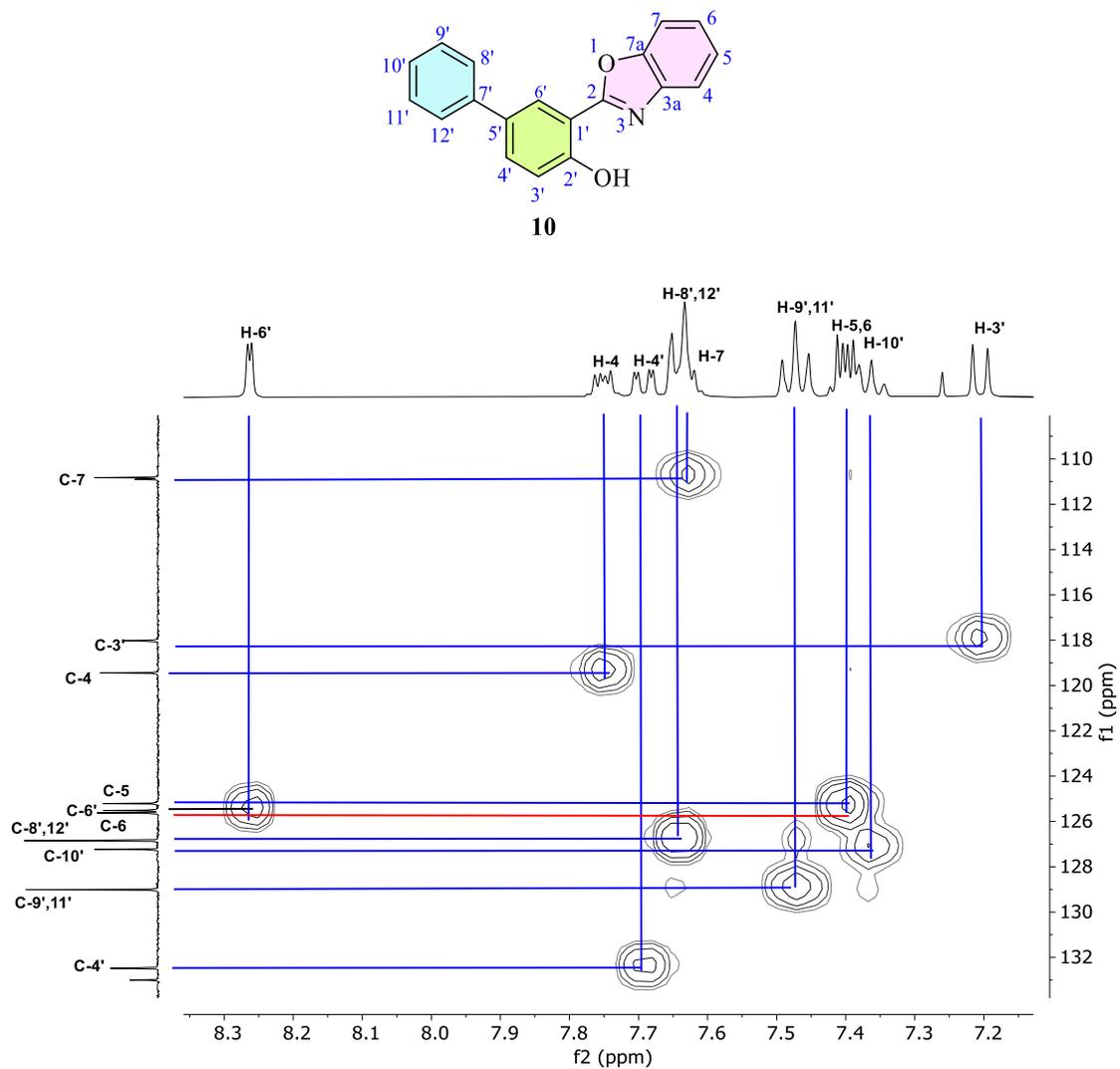
**Figura 29.** Experimento HMBC de **10** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

En la figura 30 se observa el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  del compuesto **10**, las señales en 119.4 ppm (C4), 125.2 ppm (C5), 125.6 ppm (C6), 110.8 ppm (C7), 118.0 ppm (C3'), 132.2 ppm (C4'), 125.5 ppm (C6'), 126.8 ppm (C8',12'), 129.0 ppm (C9',11') y 127.3 ppm (C10') corresponden a carbonos que presentan correlación a un enlace con protón y se asignaron utilizando el experimento en dos dimensiones HSQC (Figura 31).

Para asignar los carbonos cuaternarios se utilizó el experimento HMBC (Figura 29). La señal de H6' tiene una correlación a tres enlaces con las siguientes señales: a tres enlaces con C2 que se encuentra en 163.0 ppm y a tres enlaces con la señal de carbono en 158.3 ppm que corresponde a C2' (quien a su vez también tiene un acoplamiento con H4'). El H3' presenta una correlación a tres enlaces con la señal en 110.9 ppm que corresponde a C1' y un acoplamiento a tres enlaces con la señal en 133.0 ppm que corresponde a C5' (que también correlaciona con H8' y H12'). Para asignar la señal de C7' (140.2 ppm) únicamente fue necesario encontrar el acoplamiento a tres enlaces que presenta con H9' y H11'. Se determinó que los carbonos 3a y 7a se encuentran en 140.2 y 149.3 ppm respectivamente, esto gracias a los acoplamientos observados con H5 y H6.

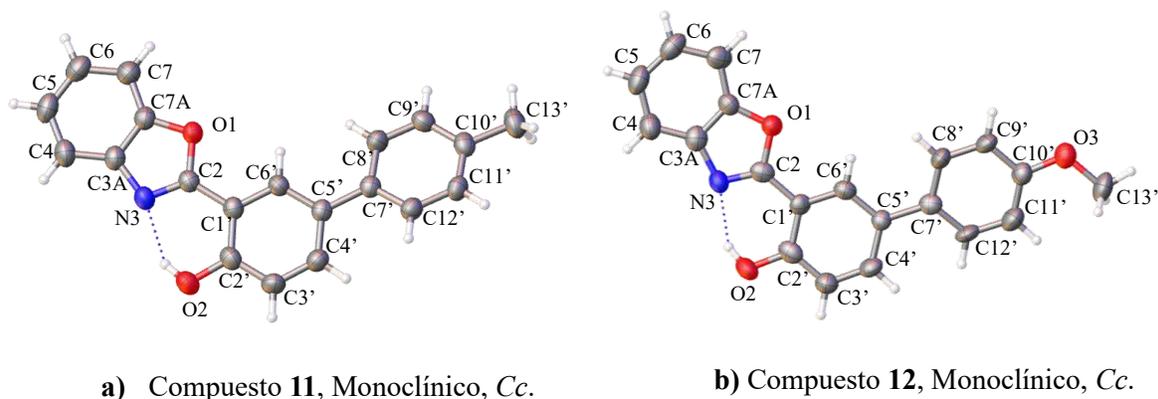


**Figura 30.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (100 MHz) de **10** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



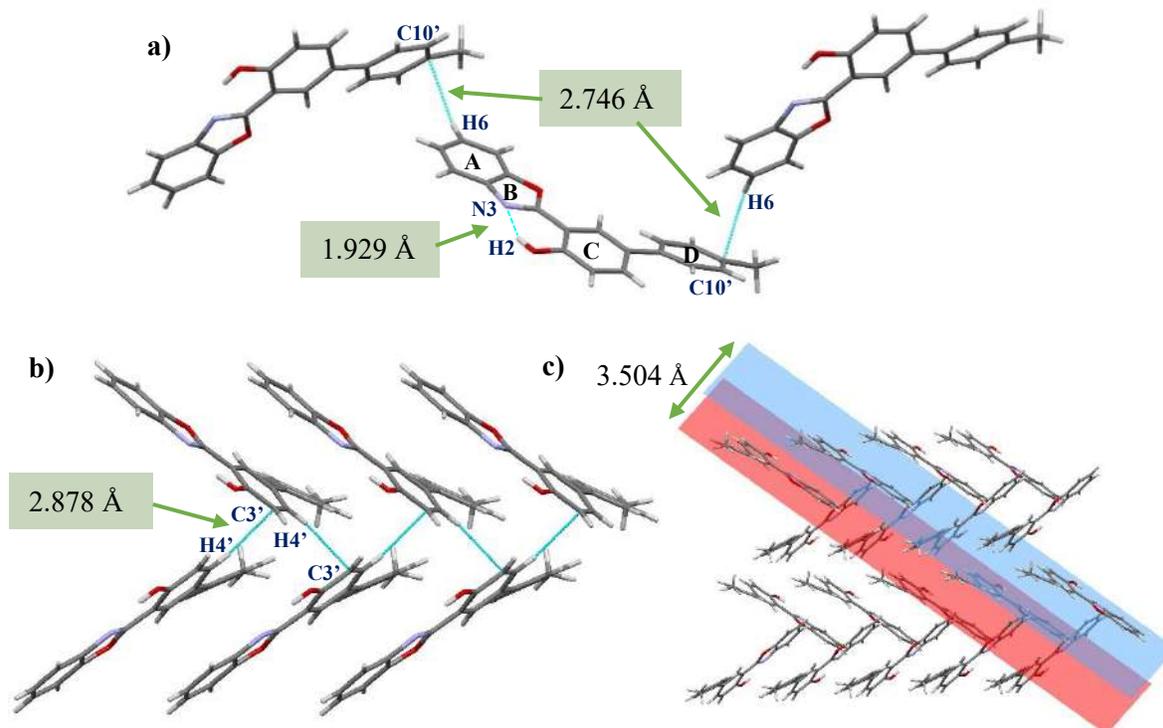
### 5.3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles **11** y **12**

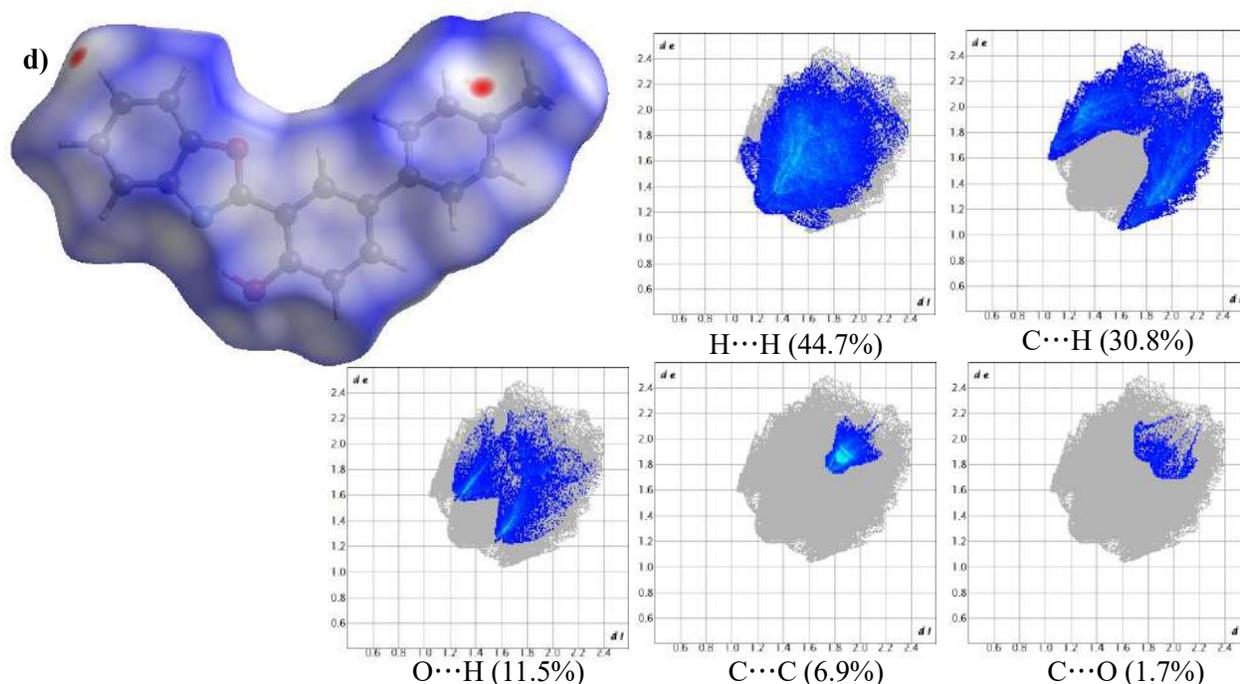
Se obtuvieron cristales adecuados para realizar estudios de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **11** y **12**. Los cristales del benzoxazol **11** se obtuvieron por difusión, en un mezcla de DCM:AcOEt:Hexano y los del benzoxazol **12** por evaporación lenta de una mezcla hexano:AcOEt. Ambos cristalizaron en un sistema monoclinico, en el grupo espacial *Cc* (Figura 32).



**Figura 32.** a) Estructuras moleculares de los compuestos **11** (izquierda) y **12** (derecha).

En el empaquetamiento cristalino del compuesto **11** se observó la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular entre O(2)-H(2)···N(3) con una distancia de 1.929 Å que favorece la planaridad entre los anillos B y C (Figura 33a), también se observaron interacciones intermoleculares cara-borde entre C(10')···H(6)-C(6) (2.746 Å) (figura 33a) e interacciones cara-borde entre C(3')···H(4')-C(4') (2.878 Å) que permitieron que el empaquetamiento cristalino se extendiera a lo largo del eje *c*, apilándose en forma de espina de pescado (Figura 33b,c).

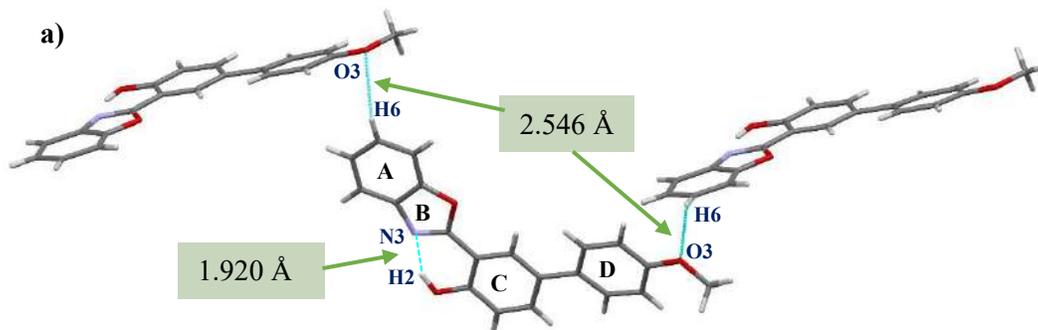


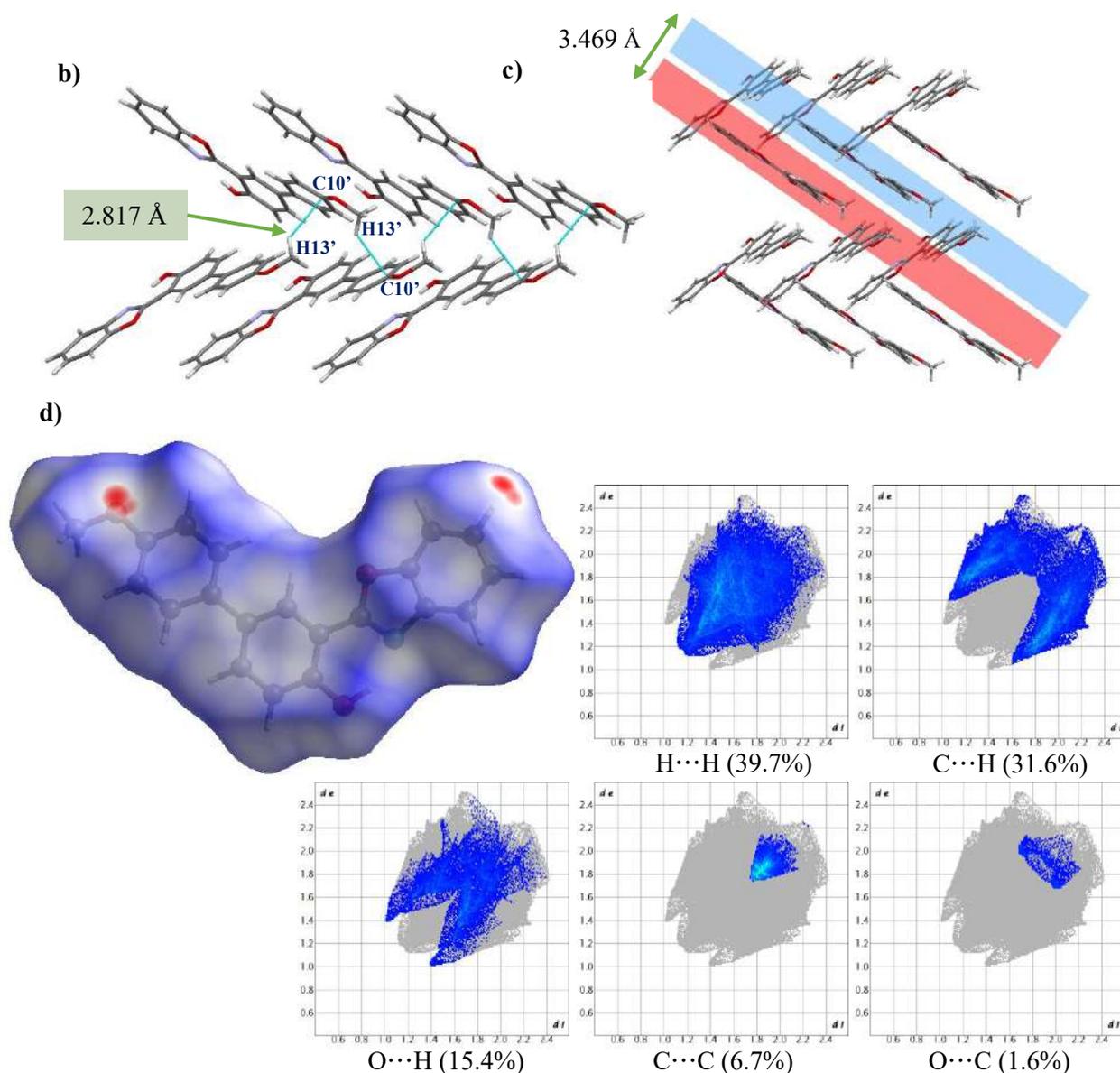


**Figura 33.** a, b) Interacciones intermoleculares seleccionadas. c) Arreglo cristalino. d) Superficies de Hirshfeld del compuesto **11**.

El estudio de las superficies de Hirshfeld (figura 33d) permitió determinar que las interacciones intermoleculares H...H (44.7%), C...H (30.8%), O...H (11.5%), C...C (6.9%), C...O (1.7%) y C...N (1.1%) son las responsables de la cristalización del compuesto **11** donde predomina el apilamiento en forma de espina de pescado con una distancia interplanar de 3.504 Å (Figura 33c).

En el empaquetamiento cristalino del compuesto **12** existe una interacción intramolecular por puente de hidrógeno entre N(3)...H(2)-O(2) con una distancia de 1.920 Å que mantiene la rigidez del sistema de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol, también se presentan interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno entre O(3)...H(6)-C(6) (2.546 Å) que promueven la extensión de la estructura cristalina a lo largo del eje b (Figura 34a), finalmente, se observó que las interacciones entre C(10')...H(13')-C(13') (2.817 Å) originaron la extensión de la estructura a lo largo del eje c, formando apilamientos en forma de espina de pescado (Figura 34b).





**Figura 34.** a, b) Interacciones intermoleculares seleccionadas. c) arreglo cristalino. d) Superficies de Hirshfeld del compuesto **12**.

El estudio de las superficies de Hirshfeld (figura 34d) permitió observar que las interacciones H...H (39.7%), C...H (31.6%), O...H (15.4%), C...C (6.7%), O...C (1.6%), N...H (3.2%) y N...C (0.9%) son las responsables de la formación cristalina del compuesto **12**, donde predominan los apilamientos en forma de espina de pescado con ángulos interplanares de 3.469 Å (Figura 34c).

Se determinó que en los benzoxazoles **11** y **12** la presencia de un puente de hidrogeno intramolecular entre N(3)...H(2) es responsable de mantener la conjugación entre los anillos B y C, donde el compuesto **11** tiene un ángulos interplanar ( $\Theta_{B-C}$ ) de 2.98° y el compuesto **12** de 0.38°, influenciados por la capacidad de donación de densidad electrónica de los sustituyentes *para* en el anillo D que originan que el benzoxazol **11** (sustituido por -CH<sub>3</sub> que es un donador débil) esté ligeramente más torsionado que el benzoxazol **12** (sustituido por -OCH<sub>3</sub>) que es prácticamente plano (Tabla 14).

**Tabla 14.** Ángulos de torsión de los anillos contenidos en los compuestos **11** y **12**.

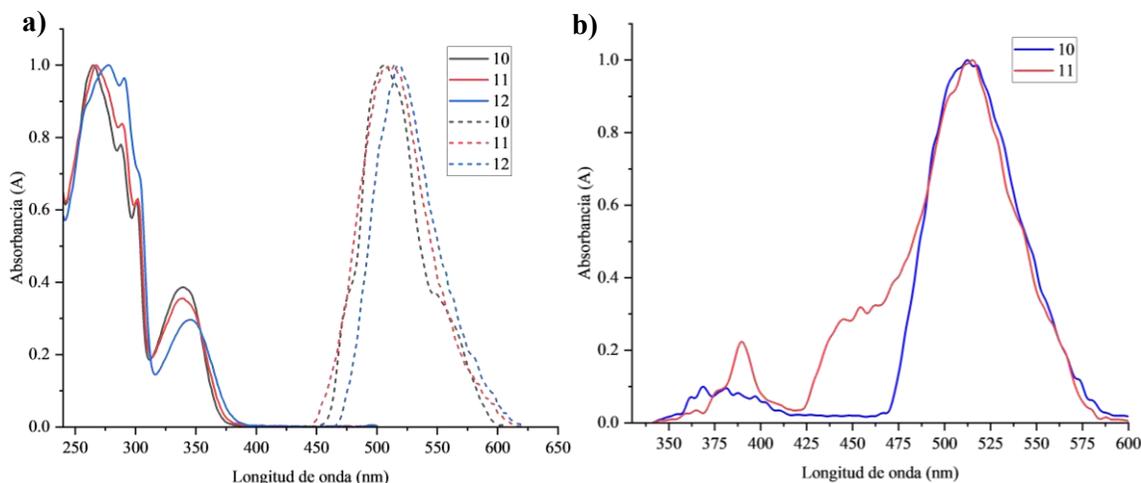
	<b>11</b>	<b>12</b>
$\Theta_{B-C}$ (°)	2.98	0.38
$\Theta_{C-D}$ (°)	19.25	7.90

### 5.3.2. Caracterización óptica en solución de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles **10-12**

Se realizó el estudio de las propiedades ópticas en solución de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles **10-12** en  $\text{CHCl}_3$ , hexano y THF, esto con el objetivo de evaluar el efecto que causa la remoción del grupo protector MOM (que favorece el efecto ESIPT) y el aumento de la conjugación electrónica en las propiedades fotofísicas de los benzoxazoles estudiados.

Los compuestos **10-12** mostraron máximos de absorción en hexano entre 339 y 346 nm (Figura 35a) (Tabla 15), que podrían atribuirse a las transiciones  $\pi-\pi^*$  del isómero *sin*. Se observó un pequeño desplazamiento batocrómico de 6 nm del compuesto **12** en comparación con **10**, lo cual se atribuye a la influencia del grupo donador en la posición 10' en ambos compuestos, donde **12** está sustituido por  $-\text{OCH}_3$  y **10** por  $-\text{CH}_3$ . Ya que los máximos de absorción en  $\text{CHCl}_3$ , hexano y THF son muy similares entre sí, se asume que los benzoxazoles **10-12** no presentan solvatocromismo.

En cuanto a los espectros de emisión, los máximos en hexano se localizan entre 510 y 515 nm (Tabla 15), por lo que emiten en la región verde del espectro electromagnético. Existe una diferencia en el desplazamiento máximo de emisión de los compuestos **10-12** de más de 130 nm con respecto a los benzoxazoles protegidos **7-9**, esto se debe a que con el grupo  $-\text{OH}$  puede ocurrir la transferencia de protón intramolecular en el estado excitado (ESIPT), promoviendo la forma *ceto* en el estado excitado, lo que se refleja en los desplazamientos de Stokes que adquieren valores entre 9,484 y 9,967  $\text{cm}^{-1}$ , que implican una diferencia cercana a 5,000  $\text{cm}^{-1}$  con respecto a los benzoxazoles protegidos. Al igual que en los benzoxazoles **7-9**, se observa que los compuestos **10-12** presentan desplazamientos batocrómicos dependientes de la capacidad de donación de densidad electrónica de los sustituyentes en la posición 10' ( $-\text{OCH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ ) (Figura 35a).



**Figura 35.** a) Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea discontinua) de los compuestos 10-12 en cloroformo. b) Espectro de emisión de los compuestos 10 y 11 en THF,

**Tabla 15.** Propiedades ópticas en solución de los compuestos 10-12.

	Solvente	UV $\lambda_{abs}$ (nm)	Em $\lambda_{em}$ (nm)	Desp. de Stokes ( $\text{cm}^{-1}$ )	$(\phi_F)^c$ (%)	Band Gap (eV)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>10</b>	CHCl <sub>3</sub>	265, 288, 300, 338 <sup>a,b</sup>	508	9901	5.5	3.43	28476
	THF	263, 288, 301, 340 <sup>a,b</sup>	379, 514	3026, 9957	1.47	3.42	22997
	Hexano	261, 286, 299, 340 <sup>a,b</sup>	510	9804	3.2	3.43	30243
<b>11</b>	CHCl <sub>3</sub>	267, 289, 302, 339 <sup>a,b</sup>	512	9967	4.45	3.40	29780
	THF	266, 289, 302, 343 <sup>a,b</sup>	389, 514	3448, 9699	1.2	3.39	30699
	Hexano	264, 287, 300, 339 <sup>a,b</sup>	512	9967	2.36	3.40	23550
<b>12</b>	CHCl <sub>3</sub>	277, 291, 345 <sup>a,b</sup>	518	9680	3.75	3.35	42707
	THF	278, 291, 347 <sup>a,b</sup>	520	9588	0.77	3.33	25828
	Hexano	271, 289, 301, 346 <sup>a,b</sup>	515	9484	2.28	3.34	43830

<sup>a</sup> Desplazamiento empleado para realizar la medición de emisión.

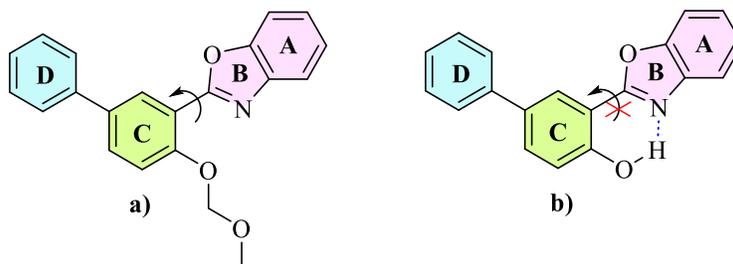
<sup>b</sup> Desplazamiento empleado para realizar el cálculo del desplazamiento de Stokes.

<sup>c</sup> Tomando antraceno como estándar en EtOH ( $\phi_F=0.27\pm 0.03$ )<sup>[2]</sup>.

Se observó disminución en los rendimientos cuánticos de emisión al remover el MOM, mostrando valores entre 2.2 y 3.2 % en hexano, 3.7 y 5.5 % en cloroformo y 3.3 y 3.4 % en THF, esto se atribuye al proceso ESIPT favorecido por el grupo -OH en la posición 2' que provoca la pérdida de energía en forma no radiactiva. Este proceso se observó claramente en la medición de las propiedades ópticas de los compuestos 10 y 11 en THF (Figura 35b) donde se mostraron máximos en 379 y 514 nm que se atribuyen a las formas *enol* y *ceto* del benzoxazol 10 y 389 y 514 nm (formas *enol* y *ceto*

respectivamente) del compuesto **11**, además de rendimientos cuánticos menores en comparación con las mediciones en hexano y cloroformo.

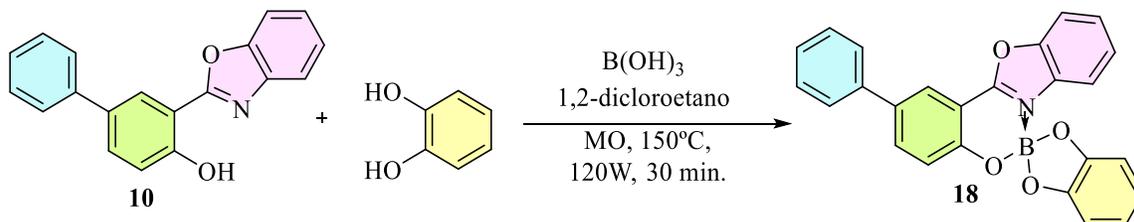
Los valores de *Band gap* se encuentran entre 3.33 y 3.42 eV, menores por aproximadamente 0.5 eV con respecto a los benzoxazoles protegidos **7-9**, esto se debe a que al remover el MOM, el -OH puede formar una interacción intramolecular por puente de hidrógeno con el átomo de nitrógeno del fragmento oxazol (Esquema 10b), bloqueando las rotaciones intramoleculares y manteniendo mayor rigidez en la estructura, por lo que aumenta su conjugación electrónica y las longitudes de onda de absorción y emisión se desplazan a longitudes de onda más largas. Por lo tanto, los compuestos **10-12** requieren menor energía para realizar la transición electrónica del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) (Tabla 15).



**Esquema 10.** Representación de los compuestos **7** (protegido) y **10** (desprotegido).

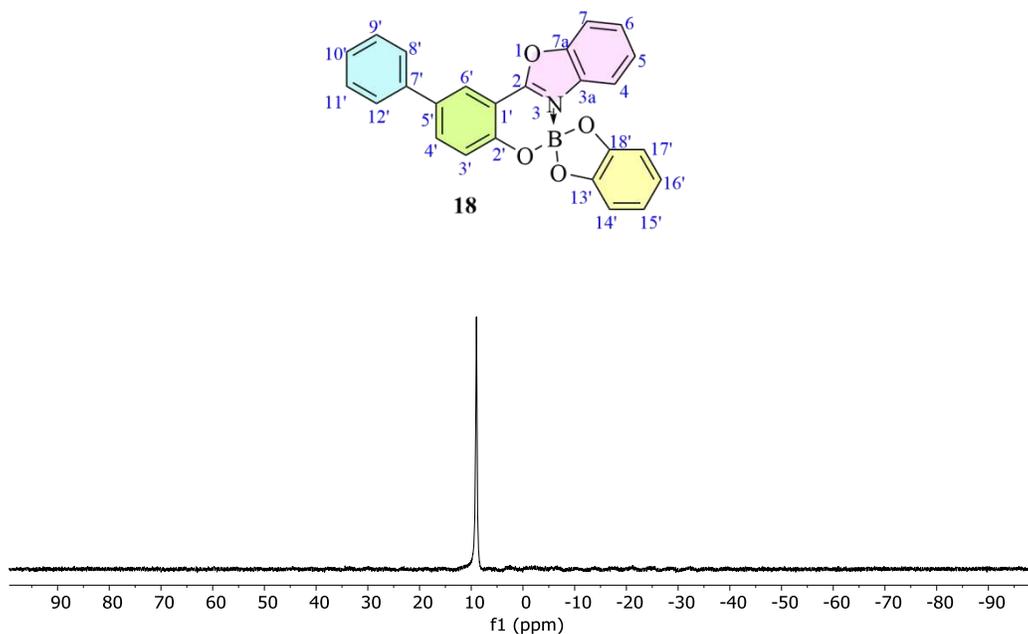
## 5.4. Síntesis y caracterización estructural por RMN de los espiroboratos 18-20

La síntesis de los espiroboratos **18-20** se logró partiendo de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles **10-12** siguiendo la metodología reportada por nuestro grupo de investigación<sup>[11]</sup> que consiste en adicionar en un tubo para microondas 1 equivalente del 2-arilbenzoxazol correspondiente, 1 equivalente de catecol y 1.1 equivalentes de ácido bórico con 2 mL de 1,2-dicloroetano como disolvente e irradiando en el reactor de microondas por 30 minutos, a 150 °C y 120 W (Esquema 11)

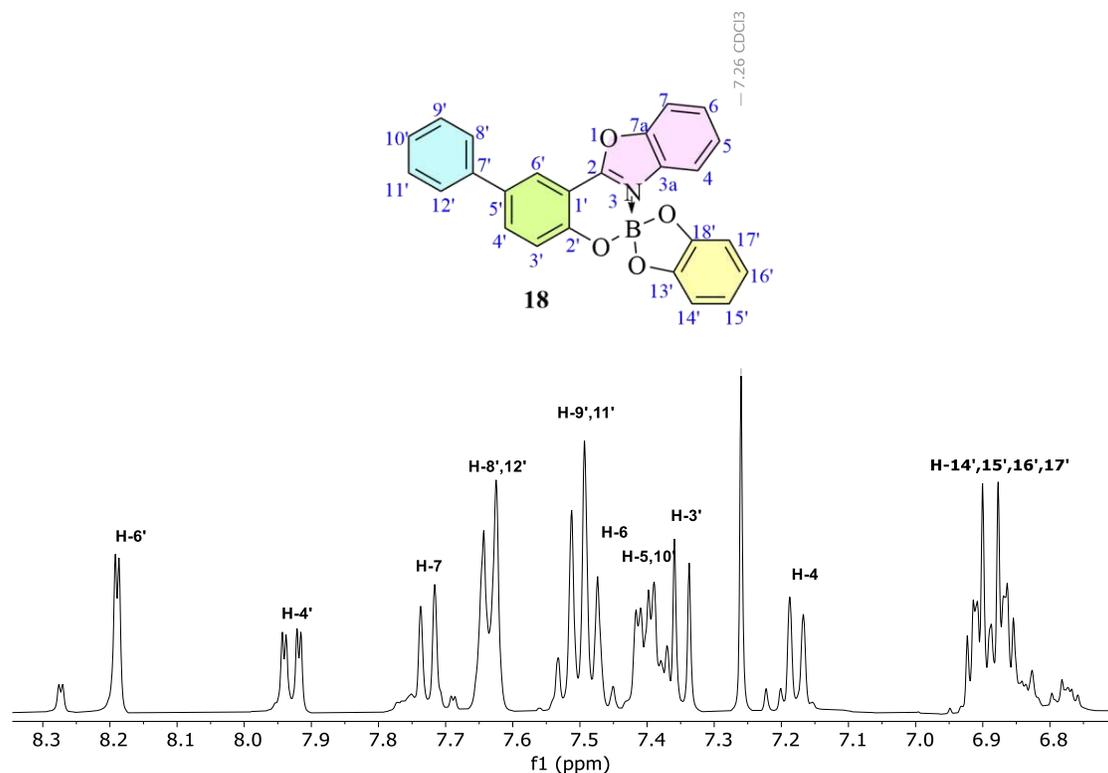


**Esquema 11.** Síntesis de **18** por microondas.

El espiroborato **18** se obtuvo como un sólido blanco verdoso que no pudo ser purificado por cristalización fraccionada debido a que al intentar disolverlo con cloroformo se formó una mezcla difícil de tratar cuyas fases no pudieron separarse. En el espectro de RMN  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  (Figura 36) se observó solo una señal en 9.1 ppm, lo que indica la presencia del derivado espiránico tetracoordinado y en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  fue notoria la presencia de materia prima en una proporción de 4:1 (producto:materia prima) (Figura 37).



**Figura 36.** Espectro de RMN de  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  (128.26 MHz) de **18** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

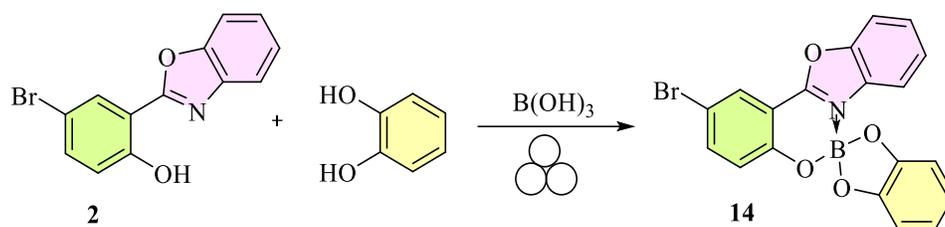


**Figura 37.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) de **18** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

En la síntesis del espiroborato **19** (derivado del 2-(5'-*p*-metilfenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol **8**) se observó el mismo problema de purificación, además de una conversión en RMN  $^1\text{H}$  menor al 50%, lo que motivó la búsqueda de nuevas condiciones para obtener los espiroboratos de interés.

Con la finalidad de mejorar las condiciones en la formación de los espiroboronatos, se decidió utilizar la mecanoquímica, sabiendo que ofrece una alternativa de síntesis libre de disolventes o con uso limitado de ellos y utiliza energía mecánica para que se lleve a cabo una transformación química. Algunas ventajas que han sido descritas en el uso de esta técnica involucran la obtención de productos finales accesibles solo por molienda, un control polimorfo del producto final, mejoras en los rendimientos, eficiencias en el tiempo de reacción, etc.,<sup>[30]</sup> por ello, fue de interés para nuestro grupo de investigación conocer el alcance de esta técnica en la síntesis de espiroboratos con fragmentos  $\text{N}\rightarrow\text{BO}_3$ .

Para encontrar las condiciones adecuadas de reacción, se realizaron ensayos colocando 1 equivalente del 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol **2**, 1 equivalente de catecol y 1.1 equivalentes de ácido bórico en un tarro de acero inoxidable de 5 mL provisto con dos balines de acero inoxidable de 0.7 cm de diámetro. La mezcla se colocó en un molino mezclador de dos palas a una frecuencia de 25 Hz a diferentes tiempos de reacción. (Esquema 12).



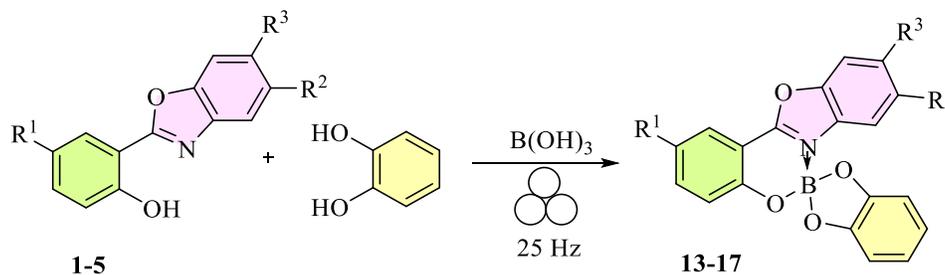
Experimento	Tiempo (min)	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
1	135	14
2	180	63
3	195	55

<sup>a</sup> Rendimiento obtenido después del proceso de purificación

**Esquema 12.** Síntesis de **14** por mecosíntesis con tarros de acero inoxidable.

Los rendimientos reportados corresponden al producto obtenido después de purificar por cristalización fraccionada empleando 5 mL de CHCl<sub>3</sub> y 10 mL de hexano.

El rendimiento más alto se obtuvo con molienda a 25 Hz por 180 minutos, por lo que estas condiciones se utilizaron para sintetizar los compuestos **13-17** (Esquema 13) que mostraron rendimientos de 63-86%, superiores a los reportados en la síntesis por microondas<sup>[11]</sup>.



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Apariencia	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
<b>13</b>	H	H	H	Cristales negros	86
<b>14</b>	Br	H	H	Cristales amarillo-negro	63
<b>15</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	Cristales blanco-gris	65
<b>16</b>	Br	H	CH <sub>3</sub>	Polvo amarillo-negro	82
<b>17</b>	Br	CH <sub>3</sub>	H	No fue posible purificar el producto	

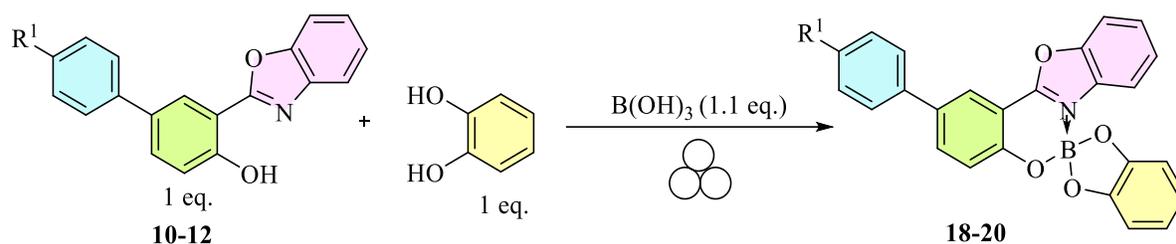
<sup>a</sup> Rendimiento obtenido después del proceso de purificación

**Esquema 13.** Síntesis de los compuestos **13-17** por mecosíntesis empleando material de acero inoxidable.

La identidad de cada espiroborato se corroboró por comparación de los desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  con los desplazamientos químicos de compuestos obtenidas por microondas.

Una observación importante fue que al terminar el tiempo de reacción todos los compuestos se obtuvieron como sólidos de color gris-negro que formaron soluciones oscuras al disolverse en cloroformo. En el caso de los compuestos **13-16** esto no representó ningún problema; sin embargo, para el compuesto **17** la presencia de partículas negras que se atribuyen al desgaste del recubrimiento de los balines de acero inoxidable no permitió la purificación adecuada del producto buscado.

Las mismas condiciones de reacción fueron aplicadas para la síntesis de los compuestos **18-20**, derivados de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles, obteniendo rendimientos de 44-85% (Esquema 14).

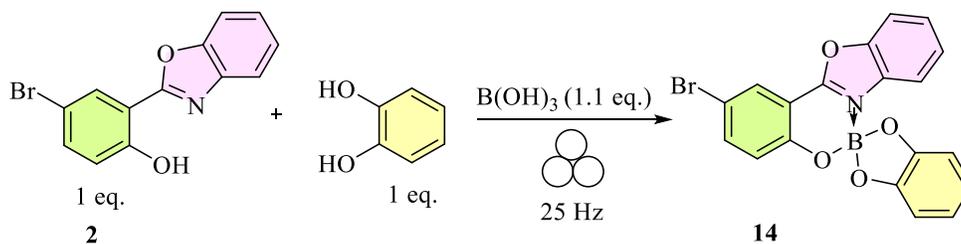


Compuesto	R <sup>1</sup>	Apariencia	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
<b>18</b>	H	Sólido blanco-gris	44
<b>19</b>	CH <sub>3</sub>	Sólido gris-blanco	75
<b>20</b>	OCH <sub>3</sub>	Sólido gris-blanco	85

<sup>a</sup> Rendimiento obtenido después del proceso de purificación.

**Esquema 14.** Síntesis de los compuestos **18-20** por mecanosíntesis utilizando material de acero inoxidable.

La presencia de trazas de materia extraña procedente de los balines de acero inoxidable también se observó en los compuestos **18-20**, dificultando la purificación del compuesto **18**, que se obtuvo en un rendimiento bajo, del 44%, lo cual dio evidencia de la necesidad de utilizar materiales inertes durante el proceso, por esta razón, para optimizar la síntesis del compuesto **14**, nuevamente se realizaron ensayos colocando 1 equivalente del 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**2**), 1 equivalente de catecol y 1.1 equivalentes de ácido bórico en un tarro de zirconio de 10 mL y un balin de zirconio de 1 cm de diámetro a una frecuencia a 25 Hz y variando el tiempo de reacción (Esquema 15).



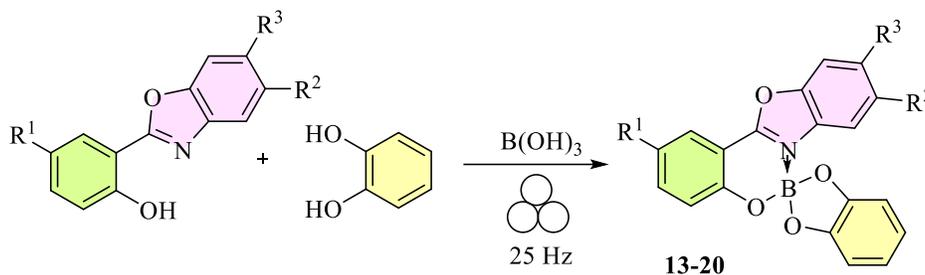
Experimento	Tiempo (min)*	Rendimiento (%)
1	165	69
2	180	73
3	195	83
4	210	75

\*Dejando 5 minutos de descanso por cada 15 minutos de molienda.

**Esquema 15.** Síntesis del compuesto **14** por mecanosíntesis empleando material de zirconio a 25 Hz.

Los resultados mostrados en el Esquema 15, indican que las condiciones favorables para la síntesis implican tiempos de reacción de 195 min. a 25 Hz. El rendimiento reportado en el esquema 15 corresponde al producto puro después del proceso de cristalización fraccionada con 5 mL de cloroformo y 10 mL de hexano, donde se obtuvo un sólido cristalino amarillo claro.

La manipulación del producto obtenido fue más fácil en comparación con la síntesis empleando materiales de acero inoxidable, por lo que se procedió a sintetizar los compuestos **13-20** bajo las mismas condiciones (Esquema 16).



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Apariencia	Rendimiento (%) <sup>a</sup>	Punto de fusión (°C)
<b>13</b>	H	H	H	Cristales amarillos	76	266-267
<b>14</b>	Br	H	H	Cristales amarillos	83	291-294
<b>15</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	Cristales amarillos	74	269-270
<b>16</b>	Br	H	CH <sub>3</sub>	Cristales amarillos	78	301-303
<b>17</b>	Br	CH <sub>3</sub>	H	Cristales amarillos	73	>325
<b>18</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	Sólido blanco	84	320-320
<b>19</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	Sólido amarillo claro	78	>325.0
<b>20</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	Cristales amarillos	71	308-311

<sup>a</sup> Rendimiento obtenido después del proceso de purificación.

**Esquema 16.** Síntesis de los compuestos **13-20** por mecanosíntesis empleando material de zirconio.

La caracterización de los espiroboratos **13-17** se realizó por punto de fusión y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  y  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  comparados con muestras reportadas obtenidas por microondas<sup>[11]</sup>.

Para llevar a cabo la caracterización de los compuestos **18-20** se realizó espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ , COSY, HMBC, HSQC y  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ .

Los experimentos de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos **18-20** (Tabla 16) mostraron la presencia de una señal múltiple en 6.93-6.83 ppm que integra para cuatro protones y que fueron asignados a los protones H14', H15', H16' y H17' del catecol. Este anillo aromático se encuentra ortogonal al sistema de 2-hidroxifenilbenzoxazol, lo que origina que en todos los compuestos la señal de H4 se desplace a frecuencias bajas, ubicándose en aproximadamente 7.17 ppm por efecto del cono de protección.

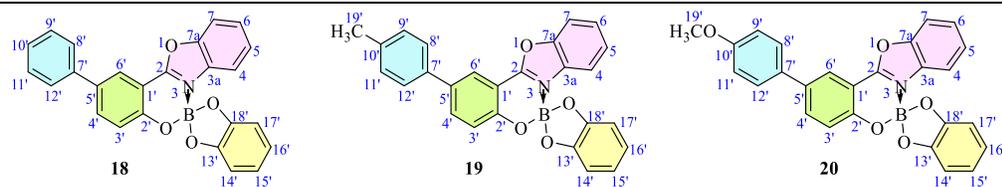
**Tabla 16.** Desplazamientos en RMN de  $^1\text{H}$  en ppm para los compuestos **18-20** (400 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm
<b>H4</b>	7.18, d, $J = 8.1$ Hz	7.17, d, $J = 7.7$ Hz	7.17, d, $J = 7.9$ Hz
<b>H5</b>	7.44-7.36, m	7.38, t, $J = 7.7$ Hz	7.39, t, $J = 7.9$ Hz
<b>H6</b>	7.54-7.44, m	7.52, m	7.51, t, $J = 7.9$ Hz
<b>H7</b>	7.73, d, $J = 8.4$ Hz	7.72, d, $J = 7.9$ Hz	7.72, d, $J = 8.3$ Hz
<b>H3'</b>	7.35, d, $J = 8.7$	7.35-7.23, m, $J = 8.1$ Hz	7.32, d, $J = 8.8$ Hz
<b>H4'</b>	7.91, dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz	7.91, d, $J = 8.1$ Hz	7.88, dd, $J = 8.8, 2.2$ Hz
<b>H6'</b>	8.19, d, $J = 2.2$ Hz	8.16, s	8.13, d, $J = 2.2$ Hz
<b>H8', 12'</b>	7.63, d, $J = 7.3$ Hz	7.52, m	7.56, d, $J = 8.6$ Hz
<b>H9', H11'</b>	7.54-7.44, m, $J = 7.3$ Hz	7.35-7.23, m	7.02, d, $J = 8.6$ Hz
<b>H10'</b>	7.44-7.36, m	-	-
<b>H14'</b>	6.94-6.82, m	6.96-6.82, m	6.93-6.83, m
<b>- H17'</b>			
<b>H19'</b>	-	2.42, s	3.88, s

En análisis de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (Tabla 17) mostraron que la señal de C10' se desplaza a frecuencias altas dependiendo de la capacidad de donación de densidad electrónica del sustituyente unido a él, en el compuesto **20**, C10' está desplazada a frecuencias más altas que en **19** y éste más que

**18** (159.5, 137.7 y 127.8 ppm respectivamente); además, se observa la presencia de las señales correspondientes al anillo aromático formado por los C13' a C18' donde los carbonos cuaternarios (C13' y C18') se encuentran en 150 ppm, C14' y C17' en 120 ppm y C15' y C16' en 109 ppm.

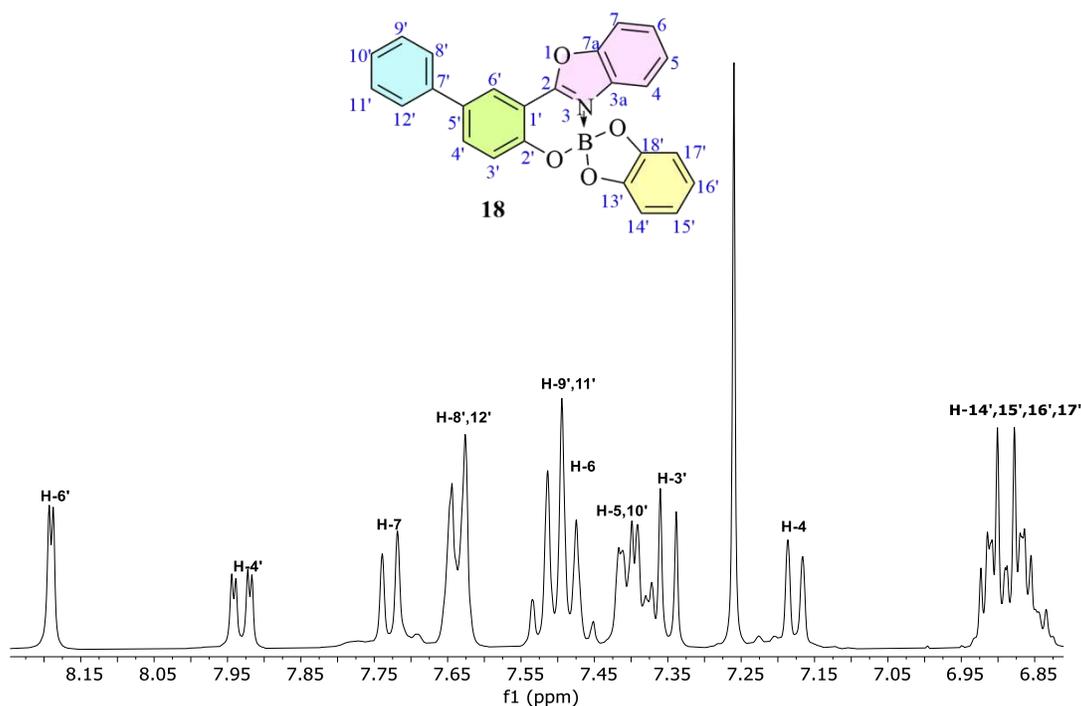
**Tabla 17.** Desplazamientos en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en ppm para los compuestos **18-20** (100 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm
<b>C2</b>	161.3	161.2	161.1
<b>C3a</b>	131.2	131.1	131.1
<b>C4</b>	117.1	117.0	117.0
<b>C5</b>	127.8	127.8	127.6
<b>C6</b>	127.8	127.8	127.6
<b>C7</b>	112.0	111.8	111.8
<b>C7a</b>	149.2	149.1	149.2
<b>C1'</b>	106.1	106.0	105.9
<b>C2'</b>	158.1	158.4	158.1
<b>C3'</b>	121.0	120.9	120.9
<b>C4'</b>	137.5	137.3	137.0
<b>C5'</b>	134.1	134.0	133.8
<b>C6'</b>	123.3	123.0	122.6
<b>C7'</b>	139.2	136.4	133.7
<b>C8', 12'</b>	126.9	126.6	127.9
<b>C9', C11'</b>	129.3	129.9	114.6
<b>C10'</b>	127.8	137.7	159.5
<b>C13', 18'</b>	150.6	150.4	150.5
<b>C14', 17'</b>	120.2	120.2	120.0
<b>C15', 16'</b>	110.0	110.0	109.8
<b>C19'</b>	-	21.5	55.6

A manera de ejemplo se muestran los experimentos de RMN del compuesto **18**. El espectro de  $^1\text{H}$  (Figura 38) fue asignado con la ayuda del experimento COSY (Figura 39) donde se observa la presencia de la señal doble característica de  $\text{H6}'$  ( $J = 2.2$  Hz) en 8.19 ppm, quien presenta una correlación *meta* con la señal doble de dobles en 7.91 ppm que corresponde a  $\text{H4}'$  ( $J = 8.7$ ,  $J = 2.2$  Hz), esta última señal tiene un acoplamiento *orto* con  $\text{H3}'$  (d,  $J = 8.7$ ) que se encuentra en 7.35 ppm. La señal de  $\text{H4}$  ( $J = 8.11$  Hz) es una señal doble en 7.18 ppm que correlaciona con la señal asignada como  $\text{H5}$  entre 7.44 y 7.36 ppm. En esta última señal múltiple se observa una correlación *orto* con la señal múltiple en 7.54-7.44 ppm, por lo que se asume que contiene a  $\text{H6}$  quien también se acopla a tres enlaces con  $\text{H7}$  que se sitúa en 7.73 ppm y se observa como una señal doble ( $J = 8.4$  Hz).

Las señales de fenilo ( $\text{H8}'$  a  $\text{H12}'$ ) fueron asignadas con la ayuda del experimento HMBC (Figura 40), que permitió observar el acoplamiento a tres enlaces de  $\text{H8}'$  y  $\text{H12}'$  (7.63 ppm, d,  $J = 7.3$  Hz) con  $\text{C5}'$  que se sitúa en 134.1 ppm. Con el experimento COSY (Figura 39) se observó que los hidrógenos 8' y 12' presentan correlación a tres enlaces con  $\text{H9}'$  y  $\text{H11}'$  que se encuentran en la señal múltiple en 7.54-7.44 ppm, así mismo, 9' y 11' también mostraron un acoplamiento a tres enlaces con la señal de  $\text{H10}'$  que se encuentra en 7.44-7.36 ppm.



**Figura 38.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) de **18** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

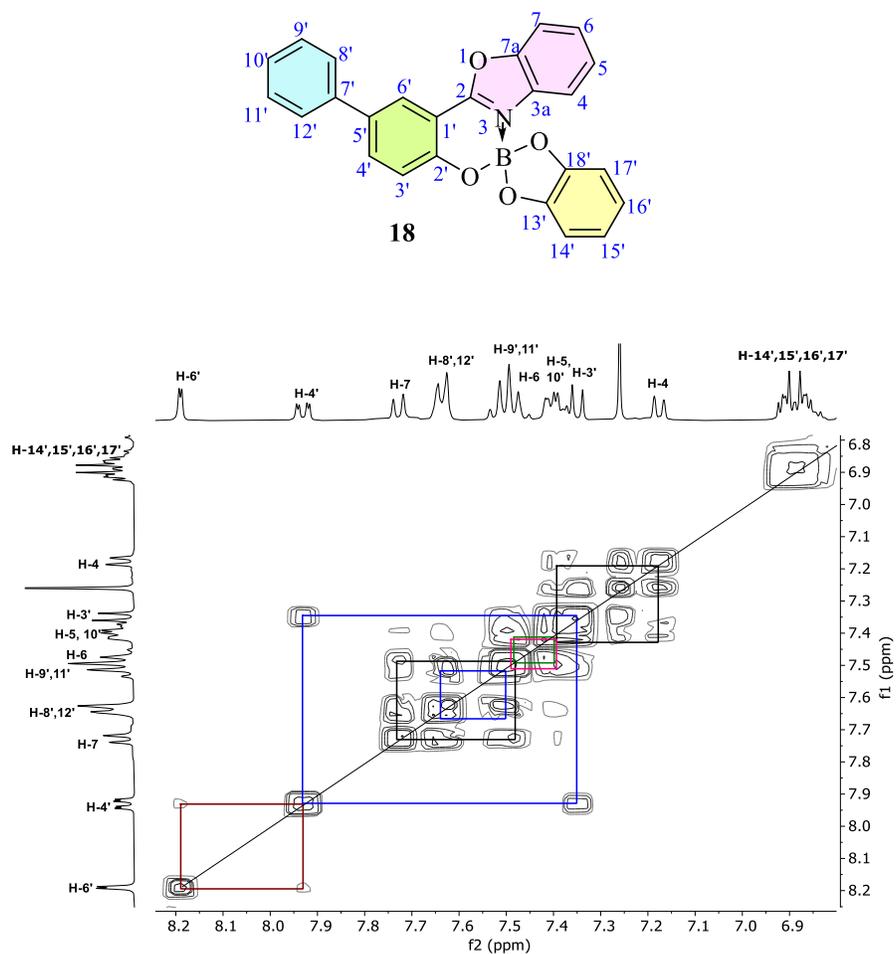


Figura 39. Experimento COSY de **18** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

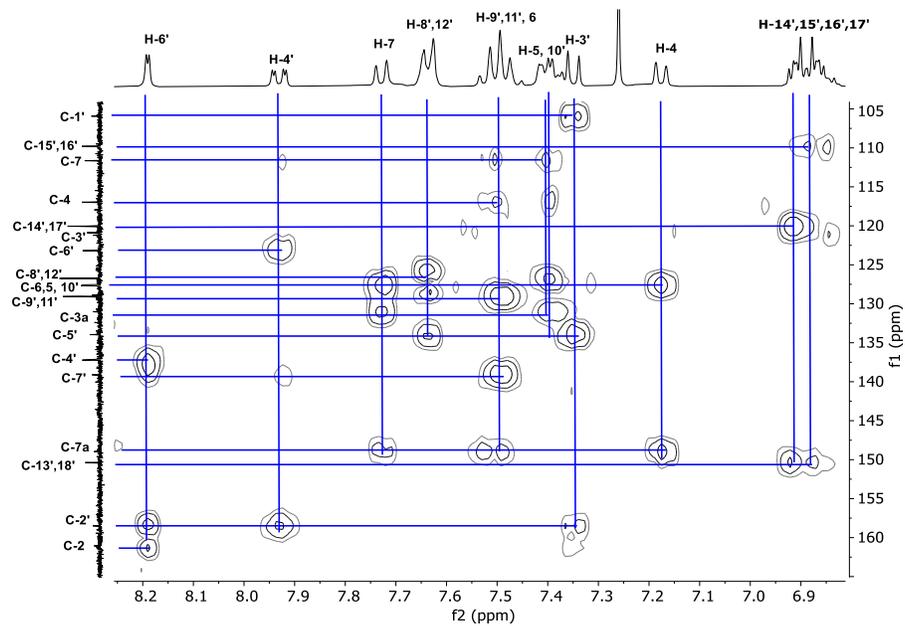
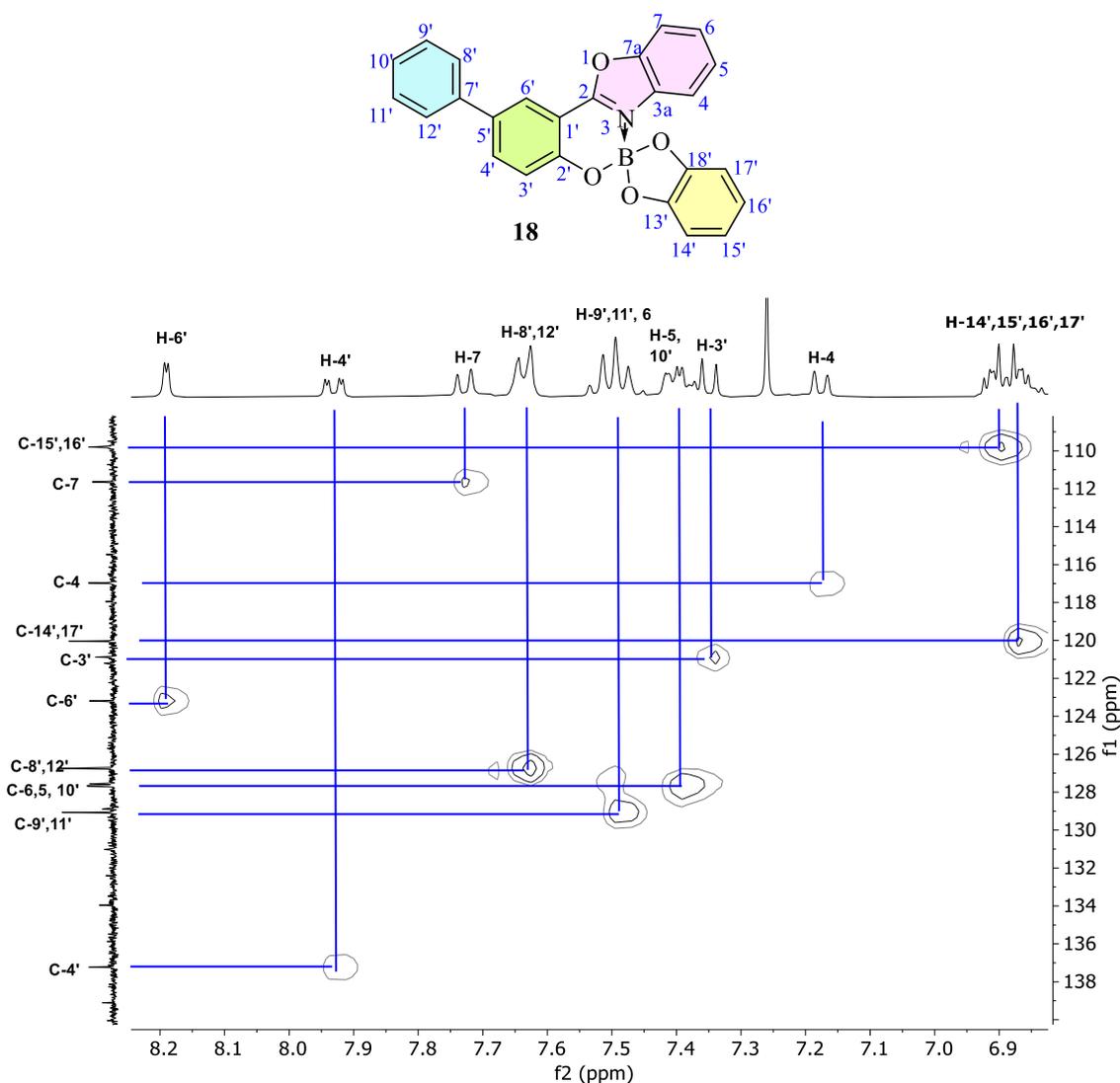


Figura 40. Experimento HMBC de **18** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.



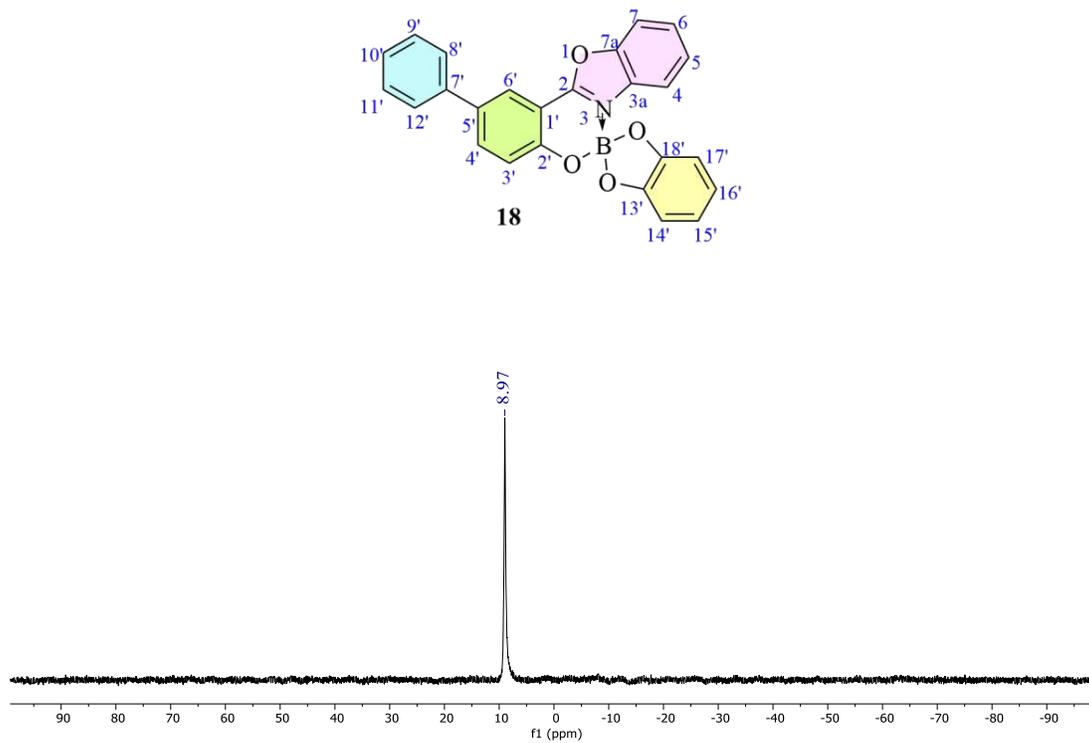


**Figura 42.** Experimento HSQC de **18** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

Para asignar los carbonos cuaternarios fue necesario el experimento HMBC (Figura 40) que permite observar correlaciones a tres y cuatro enlaces entre protón y carbono. La señal de H6' presenta un acoplamiento a tres enlaces con C2 (161.3 ppm), una correlación a tres enlaces con C2' (158.1 ppm) y un acoplamiento a tres enlaces con C7' (139.2 ppm), quien a su vez correlaciona con H9' y 11'. La señal de C1' se encuentra en 106.1 ppm y presenta un acoplamiento a tres enlaces con H3', al igual que C5' que se sitúa en 134.1 ppm.

Se observó que la señal de H6 presenta un acoplamiento a tres enlaces con el carbono en 149.2 ppm, que corresponde a C7a. El C3a se encuentra en 131.2 ppm y presenta una correlación a tres enlaces con H5, mientras tanto, para asignar los C13' y 18' (150.6 ppm) se emplearon como referencia las correlaciones a tres enlaces con H15' y H16'.

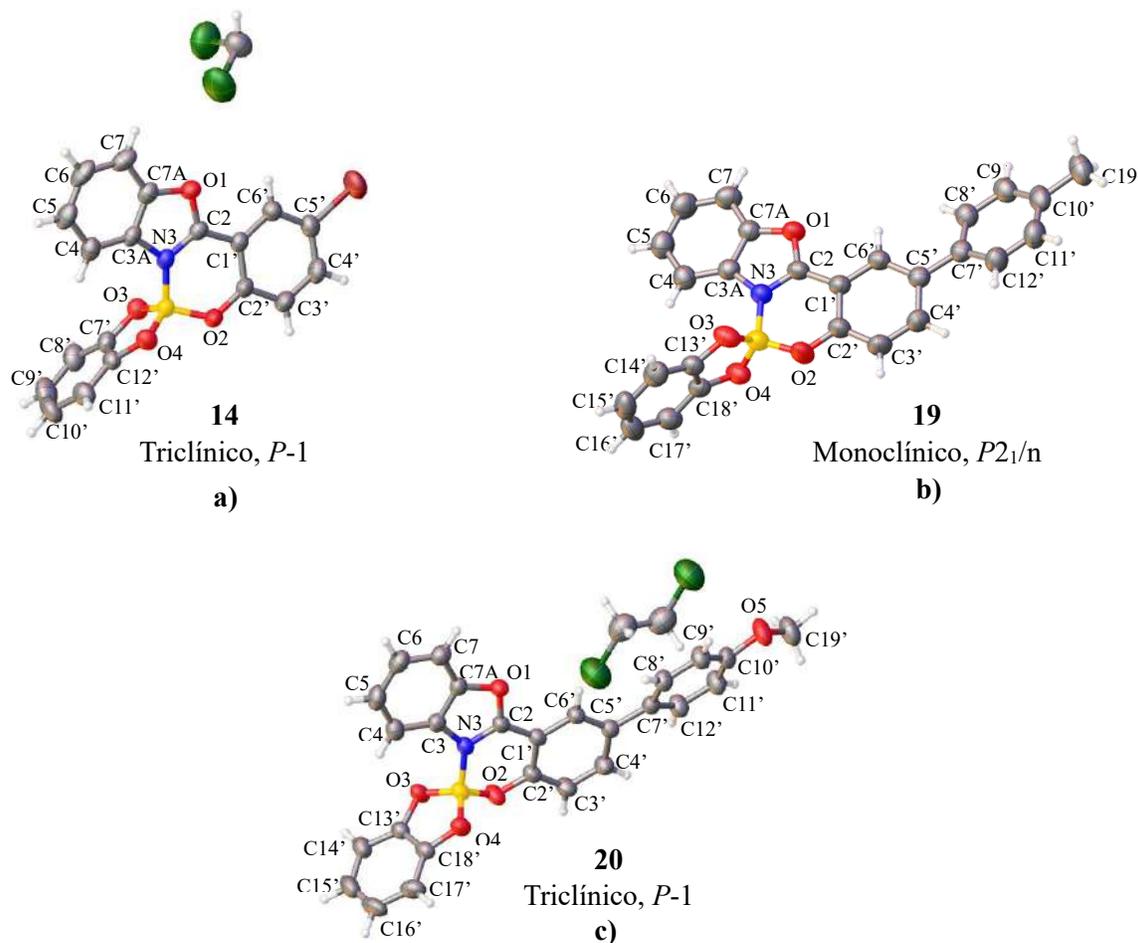
Para confirmar la presencia del átomo de boro tetracoordinado se realizó el estudio de RMN  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  donde se observó una señal única simple en 8.97 ppm, que corresponde al desplazamiento reportado para compuestos similares que contienen un fragmento  $\text{N}\rightarrow\text{BO}_3$  [31] (Figura 43).



**Figura 43.** Espectro de RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (128.26 MHz) de **18** (obtenido por mecosíntesis) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

### 5.4.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal de espiroboratos

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de los espiroboratos **14**, **19** y **20** (Figura 44) permitieron corroborar la presencia de las especies tetracoordinadas, con valores de carácter tetraédrico cercanos al 90 % (Tabla 20) y distancias de enlace N→B de 1.571(5), 1.578 (2) y 1.593(2) Å (respectivamente), que son ligeramente más pequeñas que las reportadas para compuestos similares<sup>[10]</sup>.



**Figura 44.** Diagramas ORTEP de los espiroboratos **14**, **19** y **20**.

Los ángulos de torsión entre los átomos C(2)-C(1')-C(2')-O(2)-B(1)-N(3) que forman el anillo F de los espiroboratos **14**, **19** y **20** se presentan en la tabla 18. Se observa mayor torsión en el espiroborato **14**, donde el átomo de O(2) sobresale del plano por 0.333 Å y origina la desviación del anillo C ( $\Theta_{B-C}$ ) por 9.05° (Tabla 19). Los espiroboratos **19** y **20** presentan ángulos interplanares ( $\Theta_{B-C}$ ) de 2.71 y 7.77°, que son menores al del compuesto **14**, lo cual podría estar relacionado con una mejor comunicación electrónica al adicionar un anillo aromático extra en el sistema.

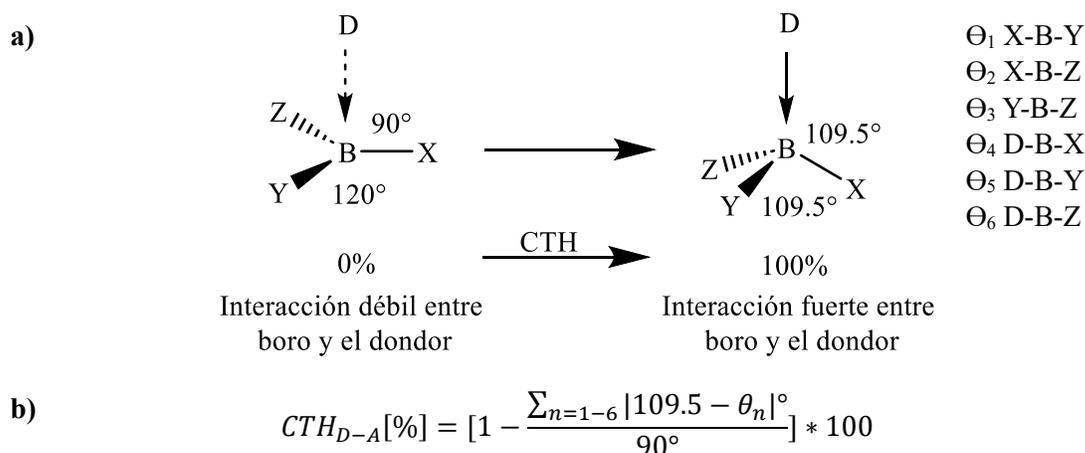
**Tabla 18.** Ángulos de torsión del anillo F, formado por los átomos C2-C1'-C2'-O2-B1-N3 en los compuestos **14**, **19** y **20**.

Compuesto	$\theta_1$ B1-N3-C2-C1'	$\theta_2$ B1-O2-C2'-C1'	$\theta_3$ N3-C2-C1'-C2'	$\theta_4$ C2'-O2-B1-N3	$\theta_5$ C2-N3-B1-O2	$\theta_6$ C2-C1'-C2'-O2
<b>14</b>	-5.32	19.15	-8.65	-29.23	22.26	2.45
<b>19</b>	4.57	-2.56	1.53	7.53	-8.40	.281
<b>20</b>	5.00	-16.47	5.32	-23.81	17.98	0.32

**Tabla 19.** Ángulos interplanares de los compuestos **14**, **19** y **20**.

	<b>14</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
$\Theta_{B-C}$ (°)	9.05	2.71	7.77
$\Theta_{C-D}$ (°)	-	22.94	25.52

Existe una relación entre la fuerza del enlace N→B y la geometría de una molécula tetracoordinada<sup>[32]</sup>. Una interacción fuerte entre boro y nitrógeno conduce a una geometría tetrahédrica, mientras que una interacción débil conduce a una geometría trigonal plana (Figura 45a). La geometría de una especie se calcula a partir de su carácter tetrahédrico (CTH)<sup>[32]</sup> (Figura 45b), donde se requieren los seis ángulos de enlace alrededor del átomo de boro, que se obtienen de los datos obtenidos por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal.

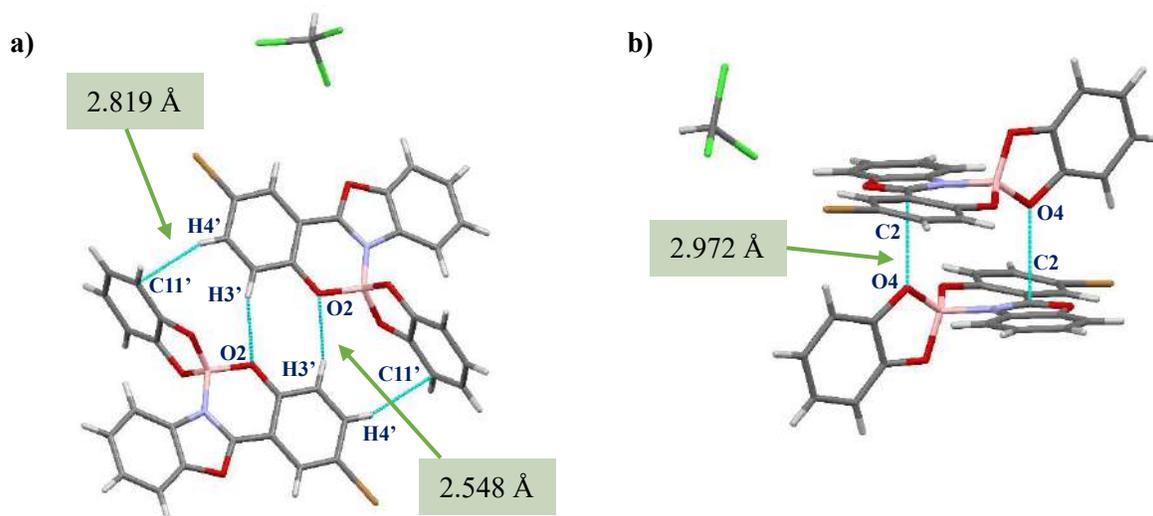
**Figura 45.** a) Cambio de geometría en torno al átomo de boro. b) Cálculo del carácter tetrahédrico del átomo de boro en una molécula tetracoordinada.

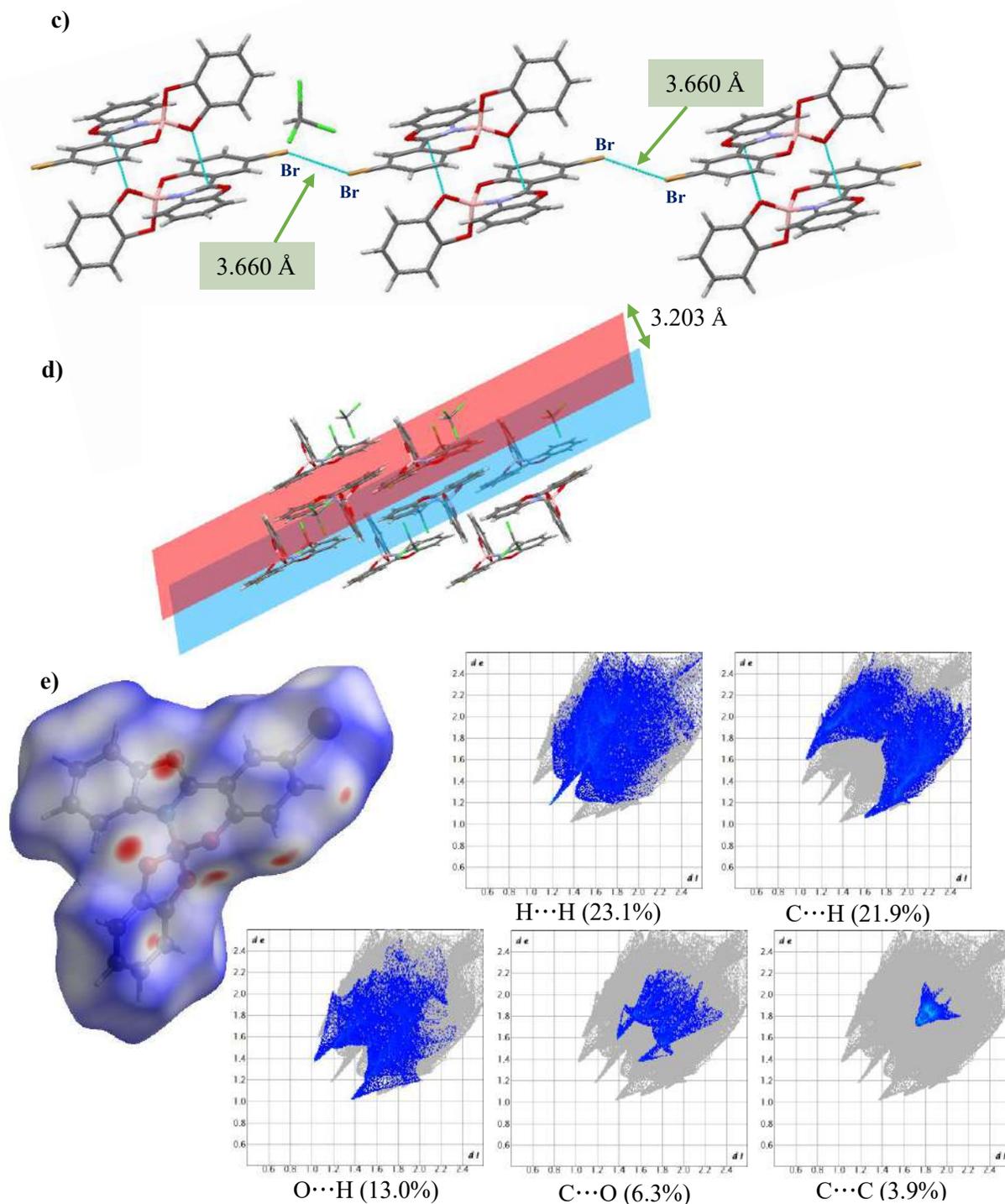
Los valores de carácter tetrahédrico (CTH) se presentan en la tabla 20 y son mayores en los espiroboratos **19** y **20** que presentan sustitución por anillos aromáticos, lo que sugiere mayor estabilidad en el enlace N→B con el aumento de la conjugación electrónica.

**Tabla 20.** Ángulos y carácter tetrahédrico de los espiroboratos **14**, **19** y **20**.

	$\Theta_1$	$\Theta_2$	$\Theta_3$	$\Theta_4$	$\Theta_5$	$\Theta_6$	CTH
	N(3)– B(1)–O(2)	N(3)– B(1)–O(3)	N(3)– B(1)–O(4)	O(2)– B(1)–O(3)	O(3)– B(1)–O(4)	O(4)– B(1)–O(2)	(%)
<b>14</b>	106	109.34	111.53	111.99	106.87	111.17	86.13
<b>19</b>	107	110.18	109.62	111.63	106.28	112.15	87.44
<b>20</b>	107.42	109.65	109.99	112.03	106.26	111.5	88.34

El compuesto **14** cristalizó por difusión en una mezcla de hexano:CHCl<sub>3</sub> (2:1) y lo hizo en un sistema triclinico, en el grupo espacial *P*-1 (Figura 44a). En el empaquetamiento cristalino se observaron interacciones intermoleculares  $\pi \cdots H$  de tipo cara-borde entre C(11') $\cdots$ H(4')-C(4') (2.819 Å) e interacciones borde-borde entre O(2) $\cdots$ H(3')-C(3') (2.548 Å) que forman ciclos de 9 miembros (Figura 46a). Presenta interacciones dipolo-dipolo entre C(2) $\cdots$ O(4) (2.972 Å) que forman ciclos de 8 miembros (Figura 46b) e interacciones Br(1) $\cdots$ Br(1) (3.660 Å) que promueven el empaquetamiento cristalino hacia el eje *c* (Figura 46c).

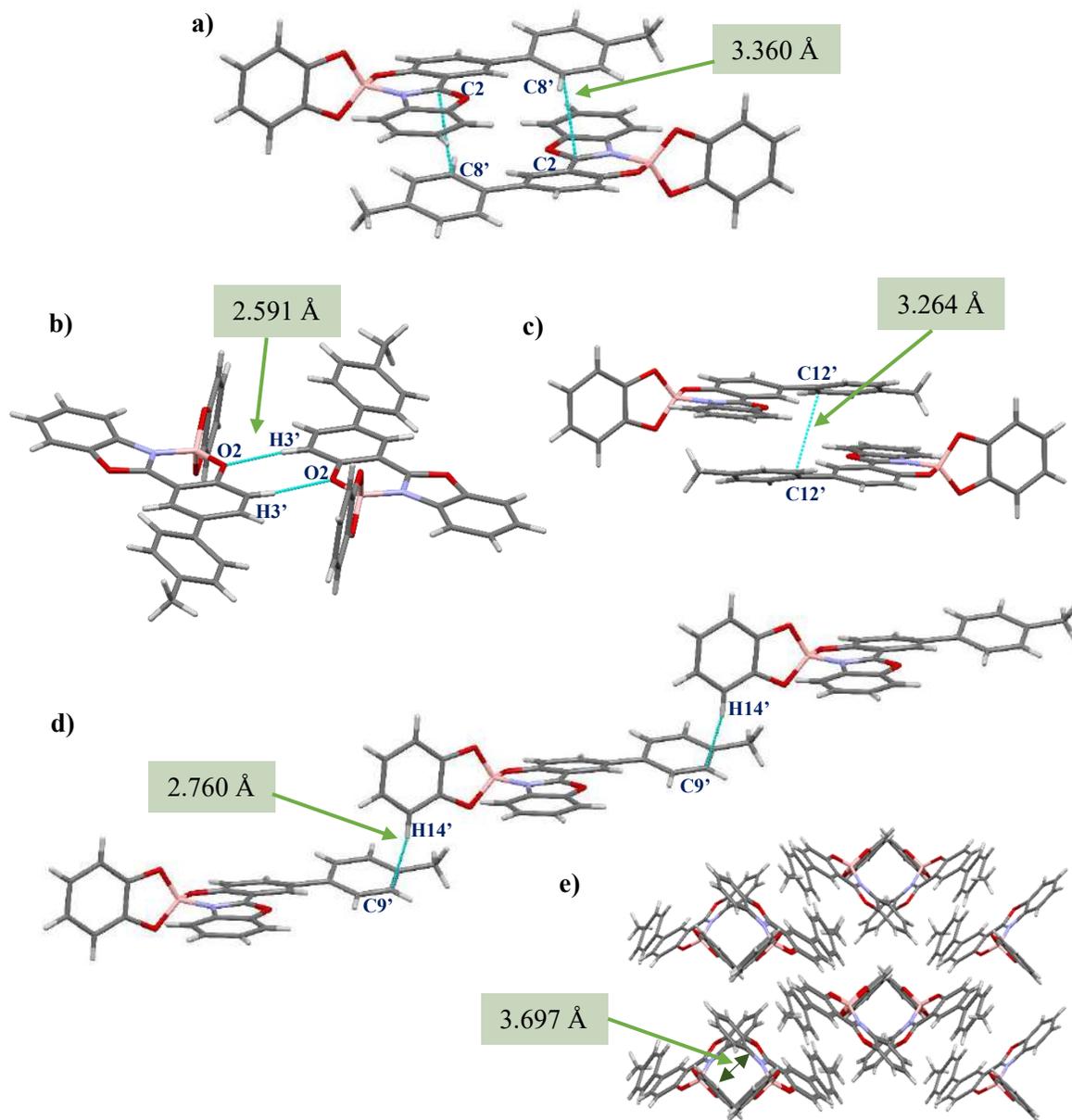


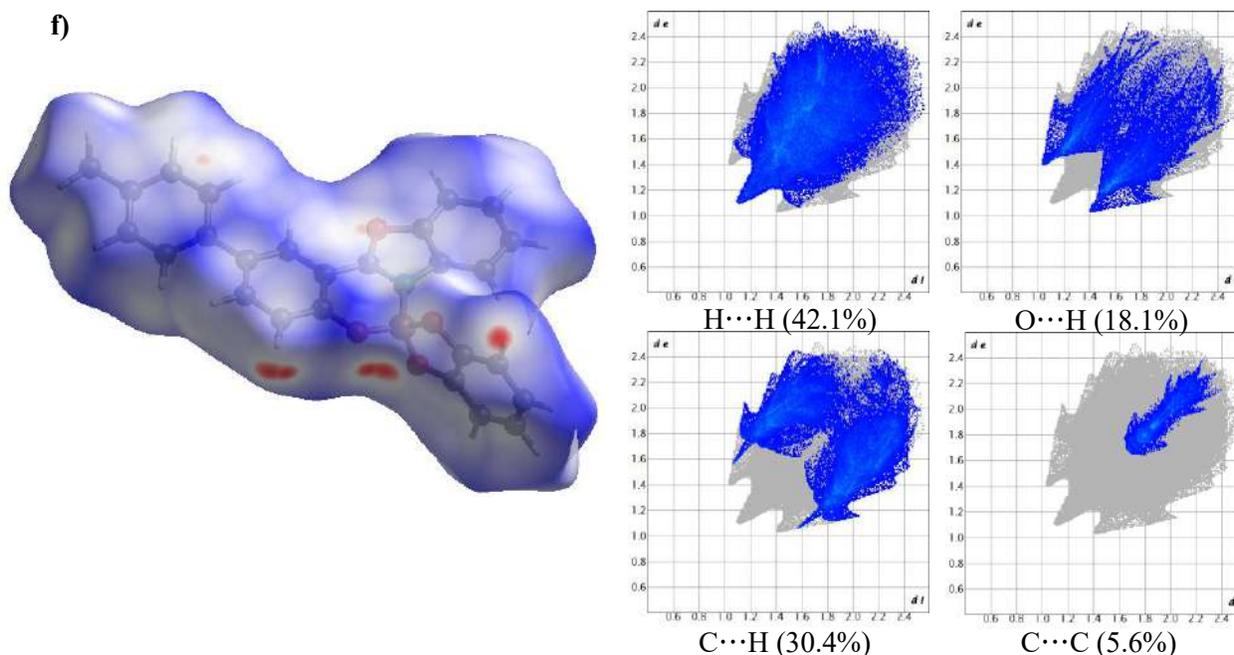


**Figura 46.** a-c) Interacciones intermoleculares seleccionadas. d) arreglo cristalino. e) Superficies de Hirshfeld del compuesto 14.

El estudio de las superficies de Hirshfeld (Figura 46e) mostró que las interacciones intermoleculares  $H\cdots H$  (23.1%),  $C\cdots H$  (21.9%),  $O\cdots H$  (13.0%),  $C\cdots C$  (3.9%),  $C\cdots O$  (6.3%),  $O\cdots O$  (1.0%) y  $C\cdots N$  (0.5 %) son las responsables de la cohesión del cristal que presenta planos intermoleculares de 3.203 Å (Figura 46d).

El espiroborato **19** cristalizó por difusión en una mezcla de hexano: $CHCl_3$  (2:1) y lo hizo en un sistema monoclinico, en el grupo espacial  $P2_1/n$  (Figura 44b). En cuanto a las interacciones intermoleculares en el empaquetamiento cristalino, tiene interacciones  $\pi\cdots\pi$  de tipo cara-cara entre  $C(8')\cdots C(2)$  (3.360 Å) que forman ciclos de 12 miembros (Figura 47a), interacciones borde-borde entre  $O(2)\cdots H(3')$  (2.591 Å) que forman ciclos de 8 miembros (Figura 47b), interacciones  $\pi\cdots\pi$  cara-cara en forma paralela deslizada entre  $C(12')\cdots C(12')$  (3.264 Å) (Figura 47c) y finalmente, interacciones  $\pi\cdots H$  de tipo cara-borde entre  $C(9')\cdots H(14')$  (2.760 Å) que originan la extensión del empaquetamiento cristalino entre los ejes a y c (Figura 47d).

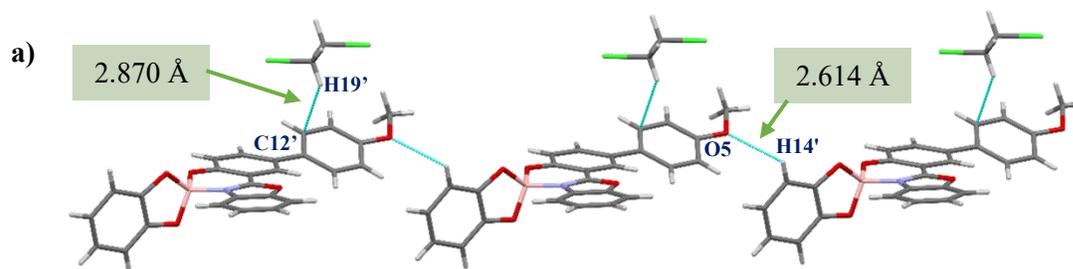


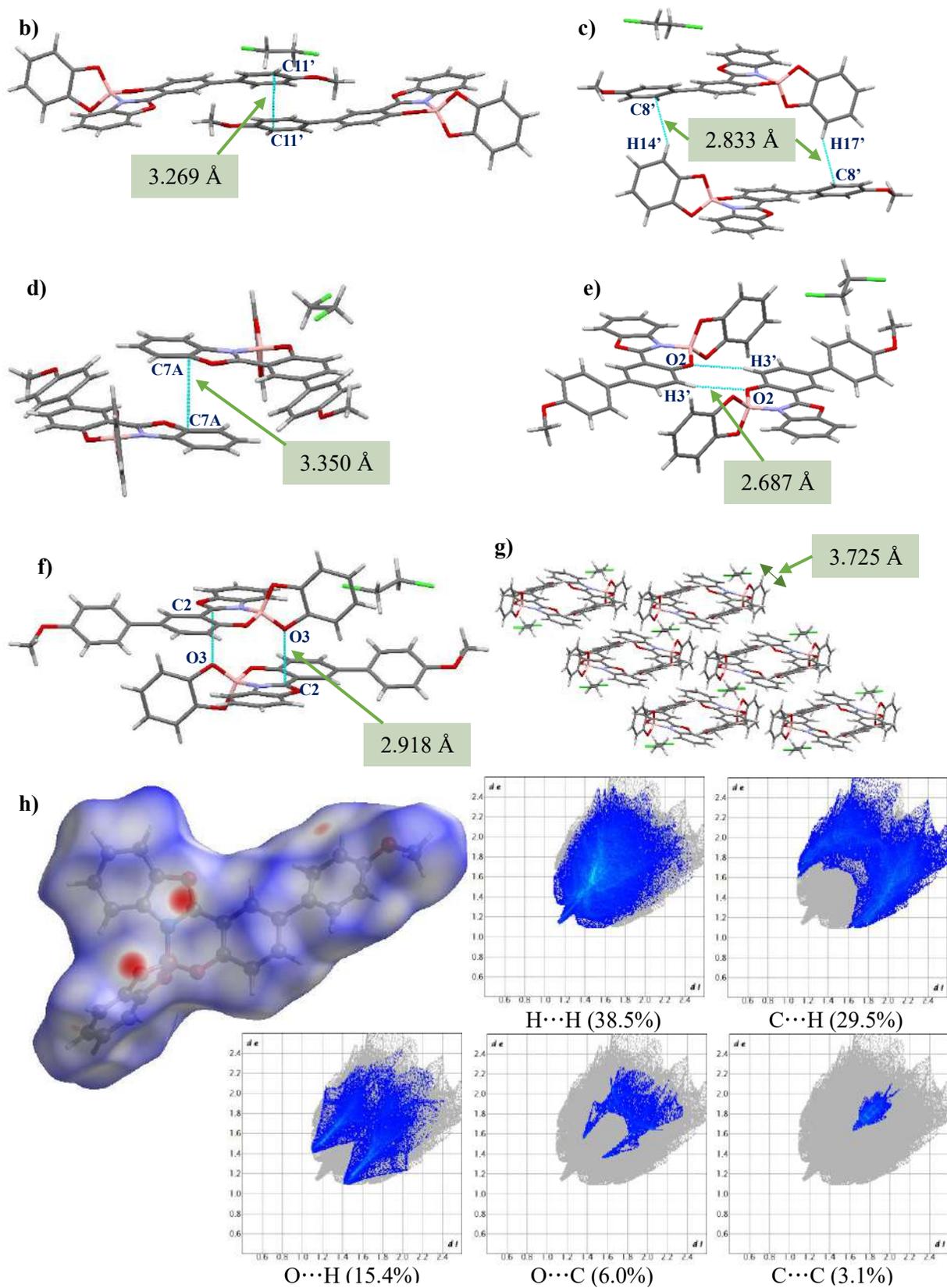


**Figura 47. a-d)** Interacciones intermoleculares seleccionadas. **e)** Arreglo cristalino. **f)** Superficies de Hirshfeld del compuesto **19**.

El estudio de las superficies de Hirshfeld (Figura 47f) mostró que las interacciones intermoleculares H...H (42.1%), C...H (30.4%), O...H (18.1%), C...C (5.6%), O...C (2.0%) y N...H (1.1%) son las responsables de la cohesión del cristal que presenta cavidades con distancias de 3.697 Å (figura 47e).

El compuesto **20** cristalizó por difusión en una mezcla de hexano:1,2-dicloroetano (2:1) y lo hizo en un sistema triclínico, en el grupo espacial *P*-1 (Figura 44c). Presenta las siguientes interacciones intermoleculares en el empaquetamiento cristalino: interacciones por puente de hidrógeno entre moléculas del espiroborato **20** y el 1,2-dicloroetano empleado como disolvente que involucran a los átomos C(12')...H(19')-C(19') (2.870 Å), interacciones por puente de hidrógeno entre O(5)...H(14')-C(14') (2.614 Å) que promueven el crecimiento de la estructura a lo largo del eje *c* (Figura 48a), interacciones  $\pi$ - $\pi$  paralelo deslizado entre C(11')...C(11') (3.269 Å) (figura 48b), interacciones  $\pi$ ...H de tipo cara-borde entre C(8')...H(14')-C(14') (2.833 Å) y C(17')-H(17')...C(8') (2.833 Å) (Figura 48c), interacciones  $\pi$ ... $\pi$  entre C(7A)...C(7A) (3.350 Å) (Figura 48d), interacciones por puente de hidrógeno entre O(2)...H(3')-C(3') (2.687 Å) que forman ciclos de 8 miembros (Figura 48e) e interacciones dipolo-dipolo entre C(2)...O(3) (2.918 Å) que forman ciclos de 8 miembros (Figura 48f).





**Figura 48.** a-f) Interacciones intermoleculares seleccionadas. g) arreglo cristalino. h) Superficies de Hirshfeld del compuesto **20**.

En el estudio de las superficies de Hirshfeld (Figura 48h) se observó que las interacciones H $\cdots$ H (38.5%), C $\cdots$ H (29.5%), O $\cdots$ H (15.4%), Cl $\cdots$ H (4.2%), O $\cdots$ C (6.0%), C $\cdots$ C (3.1%), Cl $\cdots$ C (0.8%) y O $\cdots$ O (0.9%) promueven la formación del arreglo cristalino que se extiende a lo largo de los ejes a, b y c con cavidades a lo largo del eje c y distancias interplanares de 3.725 Å (Figura 48g).

En la tabla 21 se presenta la información más relevante de las distancias y ángulos de enlace de todos los espiroboratos estudiados, donde se observa que la adición de anillos aromáticos en el anillo C tiende a aumentar el carácter tetrahédrico y disminuir la distancia de enlace N $\rightarrow$ B, mejorando la estabilidad de los espiroboratos **19** y **20** en comparación con los espiroboratos **15**, **16** y **17** que presentan grupos metilo en el anillo A que originan un ligero alargamiento del enlace N $\rightarrow$ B (lo que hace a las especies menos estables).

Para los espiroboratos sustituidos con anillos aromáticos en el anillo C, la distancia de enlace N $\rightarrow$ B es menor en el compuesto **20** en comparación con **19**, lo cual podría estar relacionado con la diferencia en la capacidad de donación electrónica de los sustituyentes en la posición 10' (-CH<sub>3</sub> y OCH<sub>3</sub> respectivamente).

**Tabla 21.** Datos cristalográficos representativos de los compuestos **13-20**.

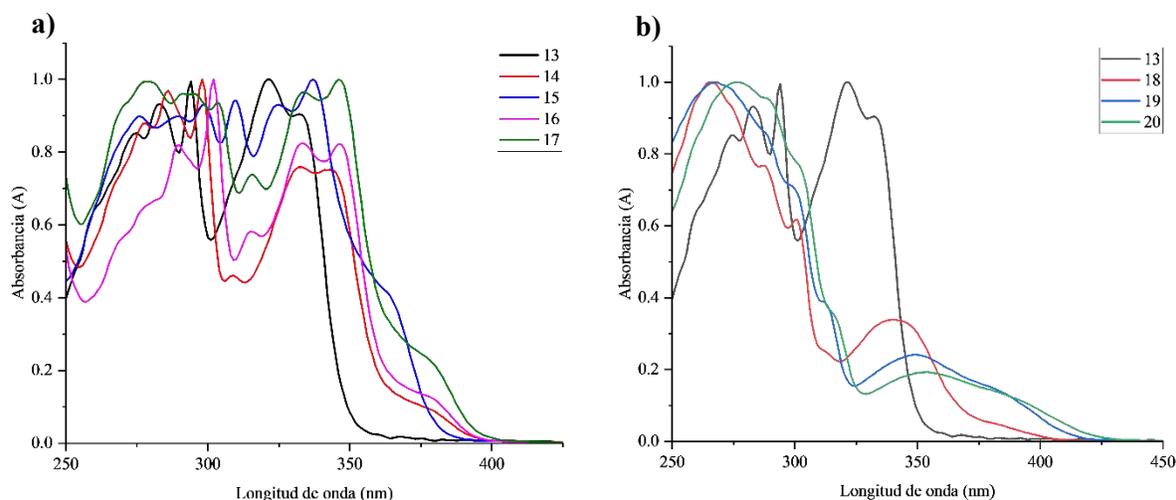
Compuesto	Distancia de enlace N $\rightarrow$ B (Å)	Ángulos interplanares (Grados)	CTH (%)	Compuesto	Distancia de enlace N $\rightarrow$ B (Å)	Ángulos interplanares (Grados)	CTH (%)
<b>13</b>	1.576(18)	89.09	85.13	<b>17</b>	1.593(2)	89.83	86.19
<b>14</b>	1.571(5)	87.37	86.13	<b>19</b>	1.578(2)	88.84	87.44
<b>15</b>	1.582(17)	88.89	84.61	<b>20</b>	1.572(2)	86.66	88.34
<b>16</b>	1.589(3)	89.17	86.79				

#### 5.4.2. Caracterización óptica en solución de los espiroboratos **13-20**

Los espectros de absorción en cloroformo de los espiroboratos **13-20** (Figura 49) mostraron desplazamientos entre 333 y 353 nm y coeficientes de extinción molar entre 7,102 y 37,748 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> producto del aumento de la conjugación electrónica y la presencia de grupos donadores de densidad electrónica. Los compuestos **14**, **16** y **17** presentaron desplazamientos en 343, 346 y 347 nm (**14**, **16** y **17** respectivamente) que están desplazados hacia longitudes de onda más larga que el compuesto de referencia **13** que se encuentra en 333 nm (Figura 49a), esto se debe al efecto batocrómico del átomo de Br en la posición 5' y a los grupos metilo en las posiciones 5 o 6. Por su parte, el desplazamiento de absorción del compuesto **18** se encuentra en 340 nm y muestra efecto batocrómico de 7 nm con respecto al compuesto de referencia **13** (Figura 49b).

Los anillos de fenilo con sustituyentes donadores de densidad electrónica en la posición 5' de los compuestos **19** y **20** (-CH<sub>3</sub> y -OCH<sub>3</sub>) originaron desplazamientos batocrómicos de 17 nm y 21 nm (**19** y **20** respectivamente) con respecto al compuesto de referencia **13** (Tabla 22), lo cual se vio reflejado en sus valores de coeficientes de extinción molar que son más elevados que en el resto de las especies y presentan valores entre 30,698 y 37,748 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>.

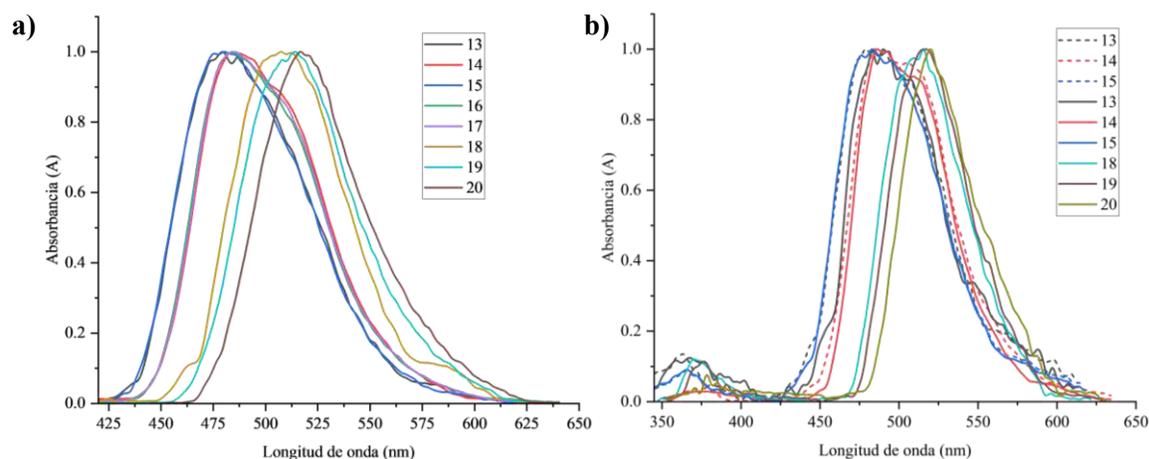
No se observaron cambios significativos en los desplazamientos de absorción al realizar las mediciones con diferentes disolventes (cloroformo, THF y hexano), lo cual indica que no existen efectos solvatocromicos, además, debido a que los compuestos **18-20** presentan baja solubilidad en hexano, no fue posible realizar la medición de los coeficientes de extinción molar en ese disolvente.



**Figura 49.** Espectro de absorción de los compuestos **13** a **17** (izquierda) y **13**, **18-20** (derecha) en  $\text{CHCl}_3$ .

Los espectros de emisión en cloroformo (Figura 50a) mostraron máximos de emisión entre 478 y 518 nm, por lo que emiten en la región azul-verde del espectro electromagnético, con desplazamientos de Stokes entre  $8,283$  y  $9,727$   $\text{cm}^{-1}$  (Tabla 22). Los compuestos **18-20** presentaron desplazamientos batocrómicos entre 30 y 40 nm con respecto al espiroborato de referencia **13** y desplazamientos batocrómicos de 2 a 10 nm con respecto a los precursores **9-12**, lo cual se atribuye al efecto causado por el aumento de la conjugación electrónica en la posición 10' y a la formación del sistema espiro que mantiene la rigidez de la estructura.

Las mediciones en hexano y THF de los compuestos **13-15** mostraron dos máximos de emisión en el estado excitado (alrededor de 370 y 480 nm), al igual que los compuestos **18-20** en THF (370 y 510 nm respectivamente) (Figura 50b). Estos dos máximos son similares a los observados en los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles empleados como precursores, lo que podría atribuirse a la ruptura del enlace  $\text{N} \rightarrow \text{B}$  en el estado excitado por influencia de los disolventes empleados.



**Figura 50.** Espectro de emisión de **a)** compuestos **13-20** en  $\text{CHCl}_3$ . **b)** compuestos **13-15** en hexano (línea discontinua) y **13-15**, **18-20** en THF (línea sólida).

Tabla 22. Propiedades ópticas en solución de los compuestos 13-20.

	Solvente	UV $\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	Em $\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Desp. de Stokes (cm <sup>-1</sup> )	( $\phi_{\text{F}}$ ) <sup>c</sup> (%)	Band Gap (eV)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
13	CHCl <sub>3</sub>	283, 294, 321, 333 <sup>a,b</sup>	478	9200	5.09	3.61	18701
	THF	282, 293, 321, 334 <sup>a,b</sup>	363, 481	9150	0.97	3.62	18632
	Hexano	282, 292, 321, 334 <sup>a,b</sup>	363, 480	9107	1.62	3.61	5913
14	CHCl <sub>3</sub>	286, 298, 332, 343 <sup>a,b</sup>	482	8408	10.53	3.48	7804
	THF	285, 297, 331, 343 <sup>a,b</sup>	373, 487	8536	3.49	3.5	13109
	Hexano	284, 297, 333, 345 <sup>a,b</sup>	373, 488	8494	5.66	3.47	20748
15	CHCl <sub>3</sub>	298, 309, 324, 337 <sup>a,b</sup>	480	8840	7.14	3.54	7689
	THF	287, 298, 322, 336 <sup>a,b</sup>	370, 481	8884	1.38	3.6	20655
	Hexano	288, 297, 322, 337 <sup>a,b</sup>	370, 482	8927	2.42	3.59	19845
16	CHCl <sub>3</sub>	289, 302, 333, 346 <sup>a,b</sup>	485	8283	17.49	3.47	19289
	THF	288, 300, 331, 346 <sup>a,b</sup>	485	8283	5.96	3.5	21755
	Hexano	288, 300, 333, 347 <sup>a,b</sup>	487	8285	8.21	3.48	6869
17	CHCl <sub>3</sub>	294, 304, 334, 347 <sup>a,b</sup>	485	8283	17.45	3.46	7102
	THF	279, 302, 332, 346 <sup>a,b</sup>	486	8409	7.03	3.5	15375
	Hexano	293, 303, 333, 346 <sup>a,b</sup>	487	8368	9.85	3.48	35735
18	CHCl <sub>3</sub>	266, 287, 300, 340 <sup>a,b</sup>	508	9727	4.96	3.41	30698
	THF	264, 287, 301, 340 <sup>a,b</sup>	370, 513	2385, 9919	2.04	3.43	-
	Hexano	263, 286, 299, 340 <sup>a,b</sup>	510	9804	3.06	3.42	-
19	CHCl <sub>3</sub>	268, 300, 313, 349 <sup>a,b</sup>	513	9160	5.77	3.2	35065
	THF	267, 288, 302, 342 <sup>a,b</sup>	376, 516	2644, 9860	1.5	3.39	-
	Hexano	268, 287, 343 <sup>a,b</sup>	516	9775	2.32	3.42	-
20	CHCl <sub>3</sub>	276, 289, 302, 353 <sup>a,b</sup>	518	9024	4.91	3.03	37748
	THF	278, 290, 302, 347 <sup>a,b</sup>	378, 519	2363, 9551	1.23	3.34	-
	Hexano	276, 288, 300, 349 <sup>a,b</sup>	517	9311	0.73	3.32	-

<sup>a</sup> Desplazamiento empleado para realizar la medición de emisión.

<sup>b</sup> Desplazamiento empleado para realizar el cálculo del desplazamiento de Stokes.

<sup>c</sup> Tomando antraceno como estándar en EtOH ( $\phi_{\text{F}}=0.27\pm 0.03$ )<sup>[2]</sup>.

Los rendimientos cuánticos de emisión en cloroformo se encuentran entre 4.91 y 17.5 %. Son más elevados en los compuestos que presentan sustitución por Br en la posición 5' (compuestos **14**, **16** y **17**). Los valores de *Band gap* en solución se calcularon usando el método de Tauc Plot y muestran valores entre 3.03 y 3.61 eV (lo que sugiere que se encuentran en valores aceptables para posibles aplicaciones como semiconductores orgánicos<sup>[8]</sup>), siendo menores en los compuestos **18-20**, lo que indica que al aumentar la conjugación electrónica hay una mayor capacidad de transferencia de carga intramolecular de los anillos aromáticos.

### 5.4.3. Caracterización óptica en sólido de los espiroboratos 13-20

El estudio de las propiedades ópticas en el estado sólido de los compuestos **13-20** mostró absorciones entre 381 y 415 nm (Figura 51, Tabla 23) que están desplazadas hacia el rojo en comparación con los estudios en solución. Se observaron desplazamientos batocrómicos de entre 6 y 10 nm por parte de los espiroboratos sustituidos por Br en la posición 5' con respecto al espiroborato **13** de referencia. De igual forma, se observaron desplazamientos batocrómicos en los compuestos **18-20** (entre 16 y 26 nm) por efecto del aumento de la conjugación electrónica.

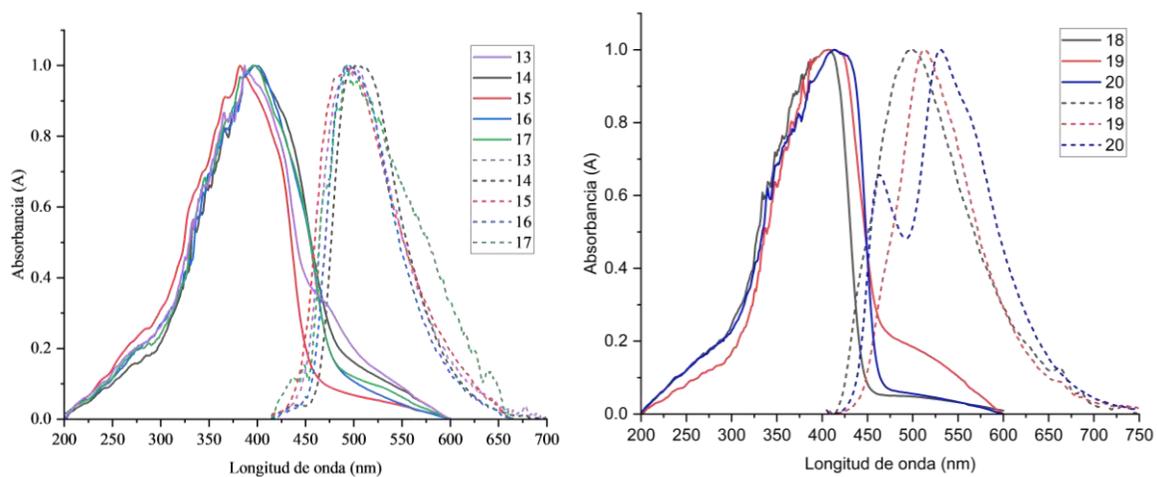
Los compuestos **13-20** presentaron máximos de emisión en la región verde del espectro electromagnético en un rango de 491 a 531 nm (Figura 51) y mostraron desplazamientos de Stokes entre 4,711 y 5,880  $\text{cm}^{-1}$ , que son más pequeños que los reportados en solución y se debe a que los máximos de absorción en sólido se ven desplazados hacia el rojo. Los rendimientos cuánticos se encuentran entre 0.40 y 2.70 % lo que se atribuye a que, en el estado sólido existe extinción por la formación de agregados moleculares.

Los compuestos **14** y **20** presentaron los rendimientos cuánticos más elevados (2.7 y 2.5 % respectivamente) y desplazamientos batocrómicos de absorción y emisión. Ambos comparten la característica de que, en el empaquetamiento cristalino, contienen moléculas de cloroformo o 1,2-dicloroetano utilizados como disolvente, lo cual podría estar modificando el comportamiento óptico de las moléculas.

Los valores de *Band gap* en sólido se calcularon empleando el método de Kubelka-Munk que permitió determinar que se encuentra entre 2.62 y 2.83 eV, mientras que en cloroformo se encuentran entre 3.03 y 3.61 eV, lo que demuestra una mejor capacidad de transferencia de carga intramolecular en estado sólido que en solución (Tabla 23).

**Tabla 23.** Propiedades ópticas en el estado sólido de los compuestos **13-20**.

Compuesto	UV $\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	Em $\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Desplazamiento de Stokes ( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\Phi_F$ ) (%)	Band Gap (eV)
<b>13</b>	389	498	5626.62	0.81	2.75
<b>14</b>	396	507	5528.66	2.70	2.63
<b>15</b>	381	491	5880.12	0.66	2.77
<b>16</b>	399	496	4901.37	0.78	2.62
<b>17</b>	395	492.5	5011.89	0.49	2.62
<b>18</b>	405	500.5	4711.34	0.40	2.83
<b>19</b>	410	513	4897.07	0.61	2.73
<b>20</b>	415	463, 531.5	5281.71	2.49	2.72

**Figura 51.** Espectros de absorción y emisión de **a)** compuestos **13-17** y **b)** compuestos **18-20** en sólido.

## 6. Conclusiones

Se desarrolló una metodología de síntesis de espiroboratos derivados de 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles y 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles utilizando mecanosíntesis que permitió la obtención de los compuestos **13-20** con rendimientos entre 71 y 84%, observándose que las mejores condiciones se obtuvieron utilizando mecanosíntesis empleando tarros de zirconio. Se eliminó totalmente el disolvente como medio de reacción y se redujo la cantidad de disolvente empleado en la purificación, por lo que la técnica desarrollada en este trabajo es más amigable con el medio ambiente, además, todos los espiroboratos obtenidos presentaron puntos de fusión elevados superiores a 265 °C, lo que sugiere su estabilidad térmica.

Se complementó la caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los espiroboratos **14**, **19** y **20**, observándose la presencia de un átomo de boro tetracoordinado que mantiene la orientación ortogonal del sistema. El carácter tetrahédrico de los espiroboratos **13-20** presentó valores entre 84.61 y 88.34 %, además de distancias de enlace N→B entre 1.571(5) y 1.593(2) Å que son ligeramente más pequeñas que las reportadas para compuestos similares. Se determinó que la adición de anillos aromáticos con sustituyentes donadores de densidad electrónica en la posición 10' aumentan el carácter tetrahédrico (-CH<sub>3</sub><-OCH<sub>3</sub>) y disminuyen la distancia de enlace N→B, mejorando la estabilidad de los espiroboratos **19** y **20** en comparación con los espiroboratos **15**, **16** y **17**.

Los estudios de las propiedades ópticas en hexano de los compuestos protegidos **7-9** mostraron máximos de absorción entre 259 y 270 nm, mientras que para los compuestos desprotegidos **10-12**, los máximos de absorción se encontraron entre 339 y 346 nm, por lo que la remoción del grupo protector MOM ocasionó desplazamientos batocrómicos al favorecer la transferencia de protón intramolecular en el estado excitado (ESIPT) y el aumento en la conjugación electrónica.

En los espectros de emisión en hexano de los compuestos desprotegidos **7-9** se encontraron máximos en dos regiones del espectro electromagnético, uno en la región ultravioleta, entre 369 y 381 nm y otro en la región del IR cercano, entre 702 y 730 nm, los cuales se atribuyen a la presencia de dos conformeros en estado excitado, uno de los cuales corresponde a un proceso de Transferencia de Carga Intramolecular Torcida (TICT) donde el fragmento de oxazol gira en el estado excitado, ya que no existe nada que pueda mantener este fragmento rígido. Esto se corroboró con la medición de la emisión en hexano de los compuestos desprotegidos **10-12**, donde la presencia del grupo -OH libre fue capaz de realizar el proceso de Transferencia de Protón en el Estado Excitado (ESIPT), por lo que el fragmento de oxazol mantuvo mayor rigidez y mostró máximos de emisión entre 510 y 515 nm, con rendimientos cuánticos entre 2.28 y 3.20 %.

Los máximos de absorción en cloroformo de los compuestos **13-20** se encontraron entre 333 y 353 nm, donde los compuestos **14**, **16** y **17** presentaron desplazamientos batocrómicos por la influencia de un átomo de Br en la posición 5' y átomos de metilo en las posiciones 5 ó 6, dicho efecto fue mayor al efecto de la sustitución de un anillo de fenilo en la posición 5' del compuesto **18** pero menor al efecto causado por anillos de fenilo con sustituyentes donadores de densidad electrónica en la misma posición (compuestos **19** y **20**).

Los máximos de emisión en cloroformo de los compuestos **13-20** mostraron desplazamientos entre 478 y 518 nm, donde los compuestos **18-20** que se encuentran sustituidos por anillos de fenilo en la

posición 5' presentaron desplazamientos batocrómicos de entre 30 y 40 nm con respecto al espiroborato **13** de referencia, lo que se atribuyó al aumento en la conjugación electrónica y a la formación del sistema espiro que mantuvo la rigidez del sistema. Un comportamiento similar se observó en la medición de las propiedades ópticas en sólido, donde los máximos de emisión se desplazaron hacia el rojo por efecto de las diversas interacciones intermoleculares en el empaquetamiento cristalino.

Los valores de *band gap* en solución de los compuestos **13-20** se encontraron entre 3.03 y 3.61 eV y en estado sólido entre 2.62 y 2.83 eV. En ambos casos se encuentra en rangos adecuados para semiconductores orgánicos, por lo que podrían ser buenos candidatos para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

## 7. Desarrollo experimental

### 7.1. Materiales y métodos

Los reactivos utilizados como precursores en las reacciones se adquirieron comercialmente de Sigma Aldrich y no fueron purificados antes de ser empleados. El proceso de monitoreo de reacción para la formación de los compuestos **1-12** se llevó a cabo por cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios comerciales de gel de sílice 60 F254, espesor de 0.2mm y se empleó una lámpara de UV como revelador. Las purificaciones por cromatografía en columna de los compuestos **7-9** se realizaron usando columnas empacadas con gel de sílice Fluka 200-300 Mesh ASTM.

El punto de fusión de los compuestos **1-20** se determinó con un equipo Buchi Melting Point B-540 en tubos capilares abiertos.

Los espectros de IR de los compuestos **7-12** se determinaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer FT IR System 2000. Los espectros de IR en sólido de los compuestos **18-20** se determinaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrometer FRONTIER

Los espectros de RMN de los compuestos **1-20** se determinaron con un espectrómetro Bruker Ascend 400 y utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente con TMS como referencia.

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal se realizaron en un difractómetro Oxford Diffraction Gemini A, utilizando un monocromador de grafito ( $\text{Mo. K}\alpha \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) a 293 K. La integración de datos se realizó utilizando el programa CrysAlisPro. La solución y el refinamiento de la estructura se llevaron a cabo a través del programa SHEL XL utilizando métodos directos y por mínimos cuadrados. Para la determinación de las superficies de Hirshfeld y la cuantificación de las interacciones intermoleculares se utilizó el programa CrystalExplorer17, apoyado por el programa Mercury 3.8.

Los espectros de UV/vis en solución fueron adquiridos en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda XLS, mientras que los espectros de fluorescencia se adquirieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS55. En ambos casos se empleó cloroformo, hexano grado espectro y THF destilados y secos. Todas las mediciones se realizaron empleando una celda de cuarzo de 1 cm de ancho. La medición de fluorescencia en disolución se realizó empleando antraceno en ETOH como estándar.

La medición de los espectros de UV-vis DRS se realizó en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35 equipado con una esfera integradora Spectralon SRS-99-010 (99% de reflectancia). El tratamiento de datos se obtuvo utilizando la función de Kubelka-Munk.

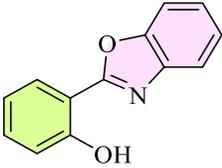
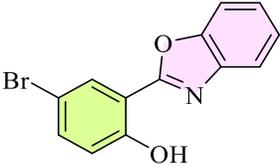
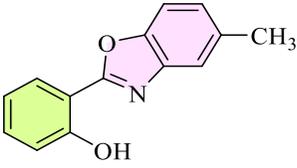
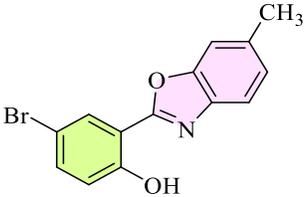
Las reacciones en microondas se realizaron en un equipo CEM, modelo Discovery y las reacciones por molienda se realizaron en un Molino mezclador Resch MM400 utilizando contenedores para molienda de zirconio y balines de zirconio de 1cm de diámetro.

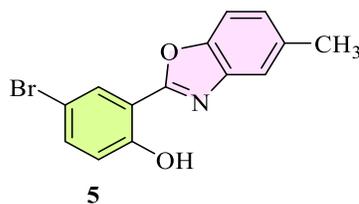
## 7.2. Método general para la síntesis de los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles 1-5

La síntesis de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles se llevó a cabo siguiendo la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación<sup>[25]</sup>. En un matraz balón de 100 mL provisto de un agitador magnético se colocó 1 equivalente del salicilaldehído correspondiente, 1 equivalente del derivado de *o*-aminofenol y 10% mol de ácido fenilborónico seguidos de 50 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 5 minutos, posteriormente, se adicionó 1 equivalente de NaCN disuelto en 1 mL de agua.

La mezcla se dejó en agitación a matraz abierto por 4 horas. Al terminar el tiempo de reacción, el matraz fue colocado en un baño de hielo hasta observar la completa precipitación del sólido que posteriormente fue filtrado con metanol frío.

Los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles 1-5 ya han sido descritos con anterioridad, por lo que se realizó la comparación por punto de fusión y por cromatografía en placa.

 <p style="text-align: center;"><b>1</b></p> <p><b>2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol</b> Sólido amarillo claro Rendimiento: 47% Punto de fusión: 127-128 °C</p>	 <p style="text-align: center;"><b>2</b></p> <p><b>2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol</b> Sólido rosa claro Rendimiento: 70% Punto de fusión: 164-166 °C</p>
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p> <p><b>2-(2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol</b> Sólido amarillo claro Rendimiento: 61% Punto de fusión: 138-138 °C</p>	 <p style="text-align: center;"><b>4</b></p> <p><b>2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-6-metilbenzoxazol</b> Sólido anaranjado claro Rendimiento: 65% Punto de fusión: 145-150 °C</p>



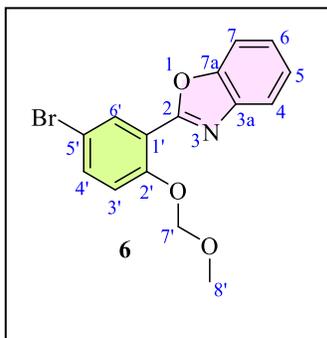
**2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol**

Sólido rosa claro

Rendimiento: 85%

Punto de fusión: 168-169 °C

### 7.3. Método general para la síntesis del 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol 6



En un matraz balón de 100 mL provisto de un agitador magnético se adicionó bajo atmósfera de nitrógeno 1 equivalente (0.50 g) del 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol **2** y 15 mL de THF seco. La reacción se llevó a agitación en baño de hielo hasta alcanzar una temperatura de 0 °C, posteriormente se adicionaron lentamente 8.5 equivalentes (2.55 mL) de DIPEA y 3.5 equivalentes (0.49 mL) de bromometilmetileter. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Al término del tiempo de reacción, se eliminó el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se disolvió en 35 mL de acetato de etilo y se extrajo con una solución saturada de cloruro de sodio (3 x 30 mL), secándolo con sulfato de sodio anhidro. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, se obtuvo un sólido anaranjado con un rendimiento del 99.0 % (p.f.: 104-105 °C).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm

8.27 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, H6'), 7.84-7.79 (m, 1H, H4), 7.63-7.58 (m, 1H, H7), 7.56 (dd, *J* = 8.9, 2.5 Hz, 1H, H4'), 7.41-7.34 (m, 2H, H5,6), 7.21 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H3'), 5.34 (s, 2H, H7'), 3.53 (s, 3H, H8').

RMN <sup>13</sup>C{H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

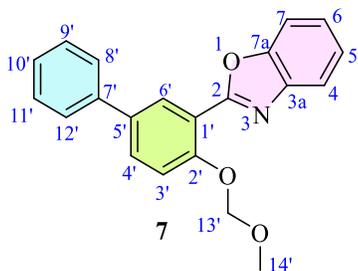
160.4 (C2), 155.3 (C2'), 150.8 (C7a), 142.0 (C3a), 135.3 (C4'), 133.8 (C6'), 125.4 (C6), 124.7 (C5), 120.5 (C4), 119.5 (C5'), 118.5 (C3'), 114.6 (C1'), 110.8 (C7), 95.5 (C7'), 56.7 (C8').

## 7.4. Método general para la síntesis de los 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles 7-9

En un tubo para microondas provisto de un agitador magnético se colocó 1 equivalente de 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol, 1.5 equivalentes del ácido fenilborónico correspondiente, 2 equivalentes de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y 5% mol de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  seguidos de 2.5 mL de una mezcla DMF:H<sub>2</sub>O (3:1). La mezcla de reacción se desoxigenó y se colocó en el equipo de microondas a temperatura de 110 °C y 100 W por 60 minutos.

Al terminar el tiempo de reacción, el producto se extrajo utilizando 35 mL de diclorometano y una solución saturada de NaCl (3 x 35 mL), posteriormente la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y el disolvente se eliminó a presión reducida. La purificación del crudo de reacción se realizó por cromatografía en columna, utilizando una fase hexano:AcOEt (85:15).

### 7.4.1. Preparación del 2-(5'-fenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol 7



Siguiendo la metodología general para la síntesis de 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles se colocaron 0.25g (0.748 mmol) del 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol **6**, 0.1365 g (1.122 mmol) de  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , 0.4876 g (1.496 mmol) de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y 0.02626 g. (0.0374 mmol) de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , obteniendo 0.1962 g. (79% de rendimiento) de un sólido color blanco con punto de fusión de 106-108 °C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

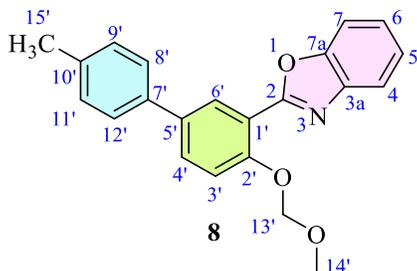
8.38 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H, H6'), 7.87-7.81 (m, 1H, H4), 7.71 (dd,  $J = 7.5, 2.3$  Hz, 1H, H4'), 7.65 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H8',12'), 7.64-7.59 (m, 1H, H7), 7.46 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H9',11'), 7.39 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H, H3'), 7.39-7.33 (m, 3H, H5, 6, 10'), 5.41 (s, 2, H13'), 3.58 (s, 3H, H14').

RMN <sup>13</sup>C {H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

161.8 (C2), 142.2 (C3a), 120.4 (C4), 124.5 (C5), 125.2 (C6), 110.7 (C7), 150.8 (C7a), 118.0 (C1'), 155.6 (C2'), 117.2 (C3'), 131.2 (C4'), 135.5 (C5'), 130.0 (C6'), 139.8 (C7'), 127.0 (C8',12'), 129.0 (C9',11'), 127.5 (C10'), 95.5 (C13'), 56.6 (C14').

IR  $\nu$  max (cm<sup>-1</sup>):

2925 (C-H ar), 1482 (C-C ar), 1244 (C-O (st)), 1618 (O-C=N), 1142 (C-O-C (st)).

7.4.2. Preparación del 2-(5'-*p*-metilfenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol **8**

Siguiendo la metodología general para la síntesis de 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles se colocaron 0.25g (0.748 mmol) del 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol **6**, 0.1526 g (1.122 mmol) de ácido-4-metilfenilborónico, 0.4876 g (1.496 mmol) de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y 0.0263 g. (0.0374 mmol) de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , obteniendo 0.2089 g. (81% de rendimiento) de un sólido color blanco con punto de fusión de 118-120 °C.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.36 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H, H6'), 7.93-7.87 (m, 1H, H4), 7.71 (dd,  $J = 8.7, 2.3$  Hz, 1H, H4'), 7.65-7.60 (m, 1H, H7), 7.54 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H8',12'), 7.42-7.36 (m, 3H, H5,6,3'), 7.27 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H9',11'), 5.44 (s, 2H, H13'), 3.58 (s, 3H, H14'), 2.41 (s, 3H, H15').

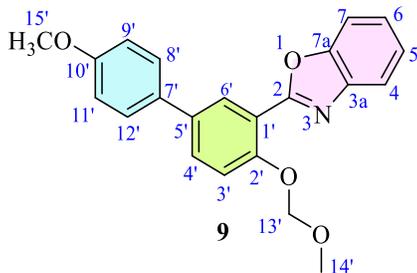
RMN  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

161.7 (C2), 141.3 (C3a), 120.3 (C4), 124.8 (C5), 125.4 (C6), 110.8 (C7), 150.6 (C7a), 117.3 (C1'), 155.6 (C2'), 117.1 (C3'), 131.5 (C4'), 135.5 (C5'), 129.6 (C6'), 136.9 (C7'), 126.9 (C8', 12'), 129.7 (C9',11'), 137.4 (C10'), 95.5 (C13'), 56.7 (C14'), 21.2 (C15').

IR  $\nu$  max ( $\text{cm}^{-1}$ ):

2922 (C-H ar), 1499 (C-C ar), 1244 (C-O (st)), 1619 (O-C=N), 1146 (C-O-C (st)).

### 7.4.3. Preparación del 2-(5'-*p*-metoxifenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol **9**



Siguiendo la metodología general para la síntesis de 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazoles se colocaron 0.25g (0.748 mmol) del 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol **6**, 0.1706 g (1.122 mmol) de ácido-4-metoxifenilborónico, 0.4876 g (1.496 mmol) de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 0.0263 g. (0.0374 mmol) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obteniendo 0.1971 g. (73% de rendimiento) de un sólido color blanco con punto de fusión de 137-139 °C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

8.32 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H6'), 7.89-7.83 (m, 1H, H4), 7.66 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1H, H4'), 7.64-7.60 (m, 1H, H7), 7.57 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H8',12'), 7.40-7.34 (m, 3H, H6,5,3'), 6.99 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H9',11'), 5.41 (s, 2H, H13'), 3.86 (s, 3H, H15'), 3.57 (s, 3H, H14').

RMN <sup>13</sup>C {H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

161.8 (C2), 141.7 (C3a), 120.3 (C4), 124.6 (C5), 125.3 (C6), 110.8 (C7), 150.7 (C7a), 117.7 (C1'), 155.2 (C2'), 117.2 (C3'), 131.1 (C4'), 135.2 (C5'), 129.5 (C6'), 132.4 (C7'), 128.1 (C8',12'), 114.4 (C9',11'), 159.3 (C10'), 95.5 (C13'), 55.6 (C14'), 56.7 (C15').

IR ν max (cm<sup>-1</sup>):

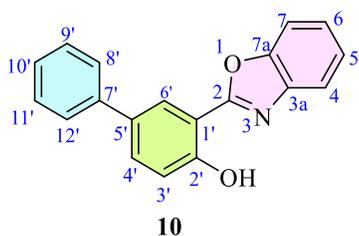
2922 (C-H ar), 1499 (C-C ar), 1246 (C-O (st)), 1610 (O-C=N), 1144 (C-O-C (st)).

## 7.5. Método general para la síntesis de los 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles 10-12

En un matraz balón de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocó 1 equivalente del 2-(5'-aril-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol correspondiente, 10 mL de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>CN (1:1) y 1 equivalente de CF<sub>3</sub>COOH. La mezcla de reacción se llevó a reflujo y se siguió por cromatografía en capa fina hasta observar la desaparición completa del material de partida.

Al término del tiempo de reacción, la solución se neutralizó con NaOH 0.25 M y se extrajo con 15 mL de diclorometano y una solución saturada de NaCl (3 x 15 mL). Posteriormente la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro. El disolvente se evaporó a presión reducida.

### 7.5.1. Preparación del 2-(5'-fenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol 10



Siguiendo la metodología general para la síntesis de 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles se colocaron 0.25 g (0.754 mmol) del 2-(5'-fenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol **7** y 0.058 mL (0.754 mmol) de CF<sub>3</sub>COOH, obteniendo 0.2125 g. (98% de rendimiento) de un sólido color blanco con punto de fusión de 146-148 °C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

8.26 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H6'), 7.78-7.72 (m, 1H, H4), 7.69 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1H, H4'), 7.66-7.60 (m, *J* = 7.5 Hz, H, H7, 8', 12'), 7.47 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H9', 11'), 7.43-7.38 (m, 2H, H5, 6), 7.36 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, H10'), 7.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H3').

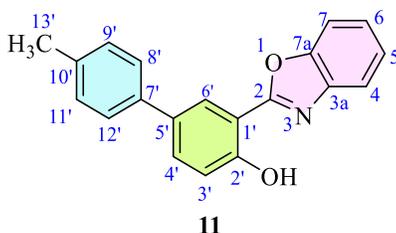
RMN <sup>13</sup>C {H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

163.0 (C2), 140.2 (C3a), 119.4 (C4), 125.2 (C5), 125.6 (C6), 110.8 (C7), 149.3 (C7a), 110.9 (C1'), 158.3 (C2'), 118.0 (C3'), 132.2 (C4'), 133.0 (C5'), 125.5 (C6'), 140.2 (C7'), 126.8 (C8', 12'), 129.0 (C9', 11'), 127.3 (C10').

IR ν max (cm<sup>-1</sup>):

2925 (C-H ar), 1476 (C-C ar), 1237 (C-O (st)), 1630 (O-C=N).

### 7.5.2. Preparación del 2-(5'-*p*-metilfenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol 11



Siguiendo la metodología general para la síntesis de 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles se colocaron 0.25 g (0.723 mmol) del 2-(5'-*p*-metilfenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol **8** y 0.055 mL (0.723 mmol) de CF<sub>3</sub>COOH, obteniendo 0.209 g. (96% de rendimiento) de un sólido color blanco con punto de fusión de 231-232 °C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

8.25 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H6'), 7.78-7.73 (m, 1H, H4), 7.68 (dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, 1H, H4'), 7.65-7.61 (m, 1H, H7), 7.54 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H8',12'), 7.43-7.37 (m, 2H, H5,6), 7.27 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H9',11'), 7.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H3'), 2.41 (s, 3H, H13').

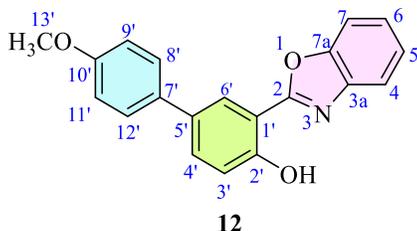
RMN <sup>13</sup>C {H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

163.1 (C2), 140.2 (C3a), 119.4 (C4), 125.2 (C5), 125.6 (C6), 110.9 (C7), 149.4 (C7a), 110.8 (C1'), 158.2 (C2'), 118.0 (C3'), 132.4 (C4'), 133.0 (C5'), 125.3 (C6'), 137.3 (C7'), 126.7 (C8',12'), 129.8 (C9',11'), 137.0 (C10'), 21.2 (C13').

IR ν max (cm<sup>-1</sup>):

3000 (C-H ar), 1488 (C-C ar), 1248 (C-O (st)), 1633 (O-C=N), 3650 (O-H).

### 7.5.3. Preparación del 2-(5'-*p*-metoxifenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol 12



Siguiendo la metodología general para la síntesis de 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazoles se colocaron 0.25 g (0.692 mmol) del 2-(5'-*p*-metoxifenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol **9** y 0.053 mL (0.692 mmol) de CF<sub>3</sub>COOH, obteniendo 0.217 g. (99% de rendimiento) de un sólido color blanco con punto de fusión de 190-194 °C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

8.20 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H6'), 7.79-7.73 (m, 1H, H4), 7.66-7.60 (m, 2H, H4',7), 7.56 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H8',12'), 7.43-7.37 (m, 2H, H5,6), 7.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H3'), 7.00 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H9',11'), 3.87 (s, 3H, H13').

RMN <sup>13</sup>C {H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

163.1 (C2), 140.2 (C3a), 119.4 (C4), 125.2 (C5), 125.6 (C6), 110.8 (C7), 149.3 (C7a), 110.8 (C1'), 157.9 (C2'), 118.0 (C3'), 132.2 (C4'), 132.8 (C5'), 125.0 (C6'), 132.7 (C7'), 127.9 (C8',12'), 114.4 (C9',11'), 159.2 (C10'), 55.5 (C13').

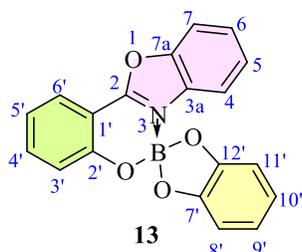
IR ν max (cm<sup>-1</sup>):

2921 (C-H ar), 1491 (C-C ar), 1248 (C-O (st)), 1610 (O-C=N), 3667 (O-H).

## 7.6. Método general para la síntesis de espiroboratos

En un tarro de zirconio de 10 mL provisto de un balín de zirconio de 1 cm de diámetro se colocó 1 equivalente del 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol o 2-(5'-aril-2'-hidroxifenil)benzoxazol correspondiente, 1 equivalente de catecol y 1.1 equivalentes de ácido bórico. El tarro se colocó en un molino mezclador de dos palas a 25 Hz durante 195 minutos (5 minutos de descanso por 15 minutos de trabajo). Al terminar el tiempo de reacción se retiró el sólido y se disolvió con 5 mL de cloroformo para ser purificado por cristalización fraccionada usando 10 mL de hexano como fase no polar.

### 7.6.1. Preparación del compuesto 13



Siguiendo la metodología general para la síntesis de espiroboratos, se colocaron 0.0500 g (0.0237 mmol) del 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol **1**, 0.0261 g (0.0237 mmol) de catecol y 0.0161 g (0.260 mmol) de ácido bórico. Obteniendo 0.0595 g (76% de rendimiento) de un sólido cristalino color amarillo claro con punto de fusión de 266-267 °C.

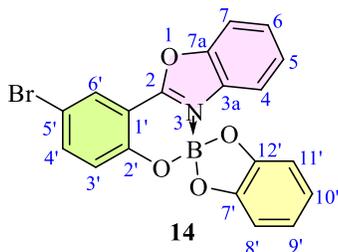
RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

7.99(dd,  $J = 7.8, 1.5$  Hz, 1H, H6'), 7.71 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H, H7), 7.68 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H4'), 7.50 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H6), 7.37 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H5), 7.27 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H, H3'), 7.16 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H, H4), 7.12 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H5'), 6.93-6.81(m, 4H, H9', 10', 8' y 11')

RMN  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.88 ppm

### 7.6.2. Preparación del compuesto 14



Siguiendo la metodología general para la síntesis de espiroboratos, se colocaron 0.0500 g (0.172 mmol) del 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol **2**, 0.0189 g (0.172 mmol) de catecol y 0.0116 g (0.189 mmol) de ácido bórico. Obteniendo 0.0595 g (84% de rendimiento) de un sólido cristalino color amarillo claro con punto de fusión de 291-294 °C.

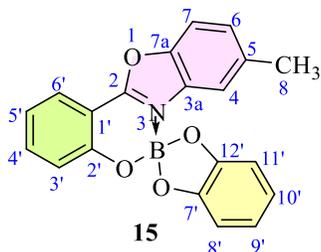
RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.11 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H, H6'), 7.77-7.70 (m, 2H, H4', H7), 7.53 (t,  $J = 8.1$  Hz, 1H, H6), 7.40 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H5), 7.19-7.14 (m, 2H, H3', H4), 6.92-6.84 (m, 4H, H8', 9', 10', 11').

RMN  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.93 ppm

### 7.6.3. Preparación del compuesto 15



Siguiendo la metodología general para la síntesis de espiroboratos, se colocaron 0.0500 g (0.222 mmol) del 2-(2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol **3**, 0.0244 g (0.222 mmol) de catecol y 0.0151 g (0.244 mmol) de ácido bórico. Obteniendo 0.0568 g (75% de rendimiento) de un sólido cristalino color amarillo claro con punto de fusión de 269-270 °C.

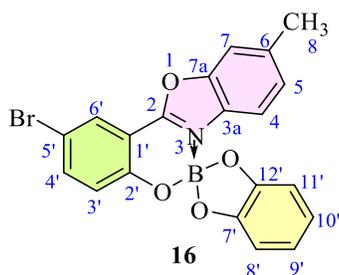
RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

7.96 (dd,  $J = 7.7, 1.6$  Hz, 1H, H6'), 7.66 (td,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, 1H, H4'), 7.57 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, H7), 7.28 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, H6), 7.26 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, H3'), 7.10 (td,  $J = 7.7, 1.2$  Hz, 1H, H5'), 6.92-6.83 (m, 5H, H4, 8', 9', 10', 11'), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

RMN  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.82 ppm

### 7.6.4. Preparación del compuesto 16



Siguiendo la metodología general para la síntesis de espiroboratos, se colocaron 0.0500 g (0.164 mmol) del 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-6-metilbenzoxazol **4**, 0.0181 g (0.164 mmol) de catecol y 0.0112 g (0.180 mmol) de ácido bórico. Obteniendo 0.0546 g (74% de rendimiento) de un sólido cristalino color amarillo claro con punto de fusión de 301-303 °C.

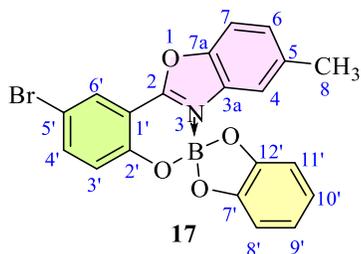
RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.09 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H6'), 7.71 (dd,  $J = 8.9, 2.4$  Hz, 1H, H4'), 7.51 (s, 1H, H7), 7.20 (d,  $J = 8.5$ , 1H, H5), 7.16 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, H3'), 7.0 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H, H4), 6.90-6.83 (m, 4H, H8', 9', 10', 11'), 2.51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

RMN  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.87 ppm

### 7.6.5. Preparación del compuesto 17



Siguiendo la metodología general para la síntesis de espiroboratos, se colocaron 0.0500 g (0.164 mmol) del 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol **5**, 0.0181 g (0.164 mmol) de catecol y 0.0112 g (0.180 mmol eq.) de ácido bórico. Obteniendo 0.0507 g (73% de rendimiento) de un sólido cristalino color amarillo claro con punto de fusión >325 °C.

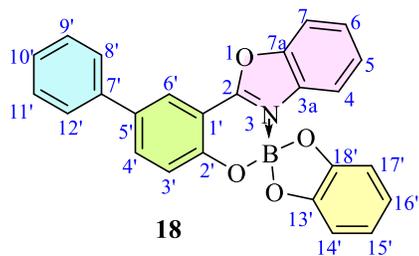
RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.09 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H, H6'), 7.71 (dd,  $J = 9.0, 2.5$  Hz, 1H, H4'), 7.58 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H7), 7.32 (dd,  $J = 8.6, 1.1$  Hz, 1H, H6), 7.15 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H, H3'), 6.91 (s, 1H, H4), 6.90-6.83 (m, 4H, H8', 9', 10', 11'), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

RMN  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.80 ppm

## 7.6.6. Preparación del compuesto 18



Siguiendo la metodología general para la síntesis de espiroboratos, se colocaron 0.0500 g (0.174 mmol) del 2-(5'-fenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol **10**, 0.0192 g (0.174 mmol) de catecol y 0.0118 g (0.191 mmol) de ácido bórico. Obteniendo 0.0597 g (84% de rendimiento) de un fino polvo color blanco con punto de fusión de 320 °C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

8.19 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, H6'), 7.91 (dd, *J* = 8.7, 2.2 Hz, 1H, H4'), 7.73 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H7), 7.63 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, 8', 12') 7.54-7.44 (m, 3H, H6, 9', 11'), 7.44-7.36 (m, 2H, H5, 10'), 7.35 (d, *J* = 8.7, 1H, H3'), 7.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H4), 6.94-6.82 (m, 4H, H14', 15', 16', 17').

RMN <sup>13</sup>C{H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

161.3 (C2), 131.2 (C3a), 117.1 (C4), 127.8 (C5), 127.8 (C6), 112.0 (C7), 149.2 (C7a), 106.1 (C1'), 158.1 (C2'), 121.0 (C3'), 137.5 (C4'), 134.1 (C5'), 123.3 (C6'), 139.2 (C7'), 126.9 (C8', 12'), 129.3 (C9', 11'), 127.8 (C10'), 150.6 (C13', 18'), 120.2 (C14', 17'), 110.0 (C15', 16').

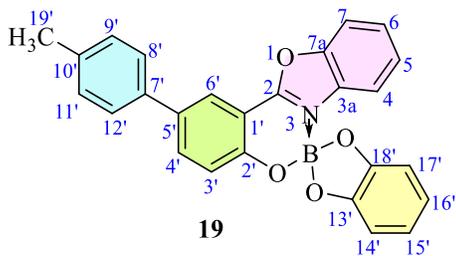
RMN <sup>11</sup>B{H} (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:

8.97 ppm

IR ν max (cm<sup>-1</sup>):

3208 (C-H ar), 1478 (C-C ar), 1232 (C-O (st)), 1630 (O-C=N), 1312 (B-O)<sup>vs</sup>, 1028 (N→B), 1058 (B-O)<sup>vs</sup>.

## 7.6.7. Preparación del compuesto 19



Siguiendo la metodología general para la síntesis de espiroboratos, se colocaron 0.0500 g (0.166 mmol) del 2-(5'-*p*-metilfenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol **11**, 0.0183 g (0.166 mmol) de catecol y 0.0113 g (0.182 mmol) de ácido bórico. Obteniendo 0.0538 g (78% de rendimiento) de un sólido cristalino color amarillo claro con punto de fusión >325.0 °C.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.16 (s, 1H, H6'), 7.91 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H, H4'), 7.72 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H7), 7.52 (m, 3H, H8', H12', H6), 7.38 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, H5), 7.35-7.23 (m, 3H, H3', H9', H11'), 7.17 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H4), 6.96-6.82 (m, 4H), 2.42 (s, H19').

RMN  $^{13}\text{C}$  {H} (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

161.2 (C2), 131.1 (C3a), 117.0 (C4), 127.8 (C5), 127.8 (C6), 111.8 (C7), 149.1 (C7a), 106.1 (C1'), 158.4 (C2'), 120.9 (C3'), 137.3 (C4'), 134.0 (C5'), 123.0 (C6'), 136.4 (C7'), 126.6 (C8',12'), 129.9 (C9',11'), 137.7 (C10'), 150.4 (C13',18'), 120.2 (C14',17'), 110.0 (C15',16'), 21.5 (C19').

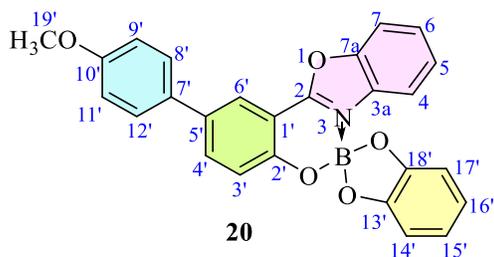
RMN  $^{11}\text{B}$  {H} (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.99 ppm

IR  $\nu$  max ( $\text{cm}^{-1}$ ):

2921 (C-H ar), 1477 (C-C ar), 1235 (C-O (st)), 1634 (O-C=N), 1323 (B-O)<sup>vs</sup>, 1155 (N→B), 1054 (B-O)<sup>vs</sup>.

## 7.6.8. Preparación del compuesto 20



Siguiendo la metodología general para la síntesis de espiroboratos, se colocaron 0.0500 g (0.158 mmol) del 2-(5'-*p*-metoxifenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol **12**, 0.0173 g (0.158 mmol) de catecol y 0.0107 g (0.173 mmol) de ácido bórico. Obteniendo 0.0483 g (71% de rendimiento) de un sólido cristalino color amarillo claro con punto de fusión de 308-311 °C.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.13 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H, H6'), 7.88 (dd,  $J = 8.8, 2.2$  Hz, 1H, H4'), 7.72 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H, H7), 7.56 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H8',12'), 7.51 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H6), 7.39 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H5), 7.32 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H, H3'), 7.17 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H4), 7.02 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H9',11'), 6.93-6.83 (m, 4H, H14', 15', 16', 17'), 3.88 (s, 3H, H19').

RMN  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

161.1 (C2), 131.1 (C3a), 117.1 (C4), 127.6 (C5), 127.6 (C6), 111.8 (C7), 149.2 (C7a), 105.9 (C1'), 158.1 (C2'), 120.9 (C3'), 137.0 (C4'), 133.8 (C5'), 122.6 (C6'), 133.7 (C7'), 127.9 (C8',12'), 114.6 (C9',11'), 159.5 (C10'), 150.5 (C13',18'), 120.0 (C14',17'), 109.8 (C15',16'), 55.6 (C19').

RMN  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

8.98 ppm

IR  $\nu$  max ( $\text{cm}^{-1}$ ):

2926 (C-H ar), 1459 (C-C ar), 1234 (C-O (st)), 1634 (O-C=N), 1367 (B-O)<sup>us</sup>, 1063 (N→B), 1044 (B-O)<sup>vac</sup>.

## 8. Bibliografía

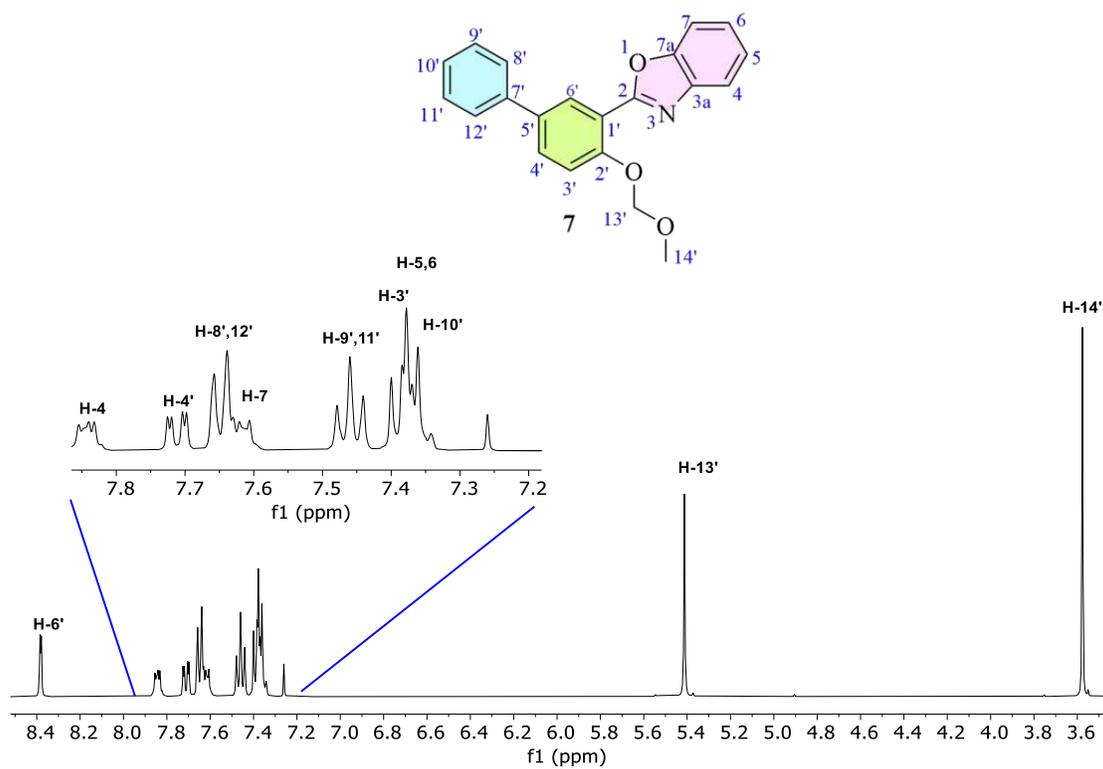
1. Valeur, B. Berberan-Santos M.N. *Molecular fluorescence*, Weinheim, Germany, ed. WILEY-VCH, 2da. ed. **2012**, 6.
2. Valeur, B. *Molecular fluorescence, principles and applications*, Federal Republic of Germany, WILEY-VCH, **2002**, 334.
3. Mei, J. Leung, N.L.C. Kwok, R.T.K. Lam, J.W.L. Tang, B.Z. *Chem Rev.* **2015**, 115, 11718-11940.
4. Jaramillo, I. F. *Sci. Tech.* **2007**, 36, 53-58.
5. Li, D. Zhang, H. Wang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8416-8433.
6. Chiang, C. K. Fincher, C. R. Park Y.W. Heeger, A. J. Shirakawa, H. Louis, E. J. Gau, S. C. MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098-1101.
7. Mishra, A. Bauerle, P. *Angewandte Chem. Ed. Int.* **2012**, 51, 2020-2067.
8. Flores, S. L. E. García-Morales C. Velázquez, R.S.M. Berumen, C.M.P. Duran, F.N.D.C. *Educ. Quim.* **2022**, 33 (2), 1-17.
9. Gao, B., Zheng, X., Yang, L., Zhao, J., Tan, X., Jian, J., Luo, G., Huang, J., *Tetrahedron Lett.* **2024**, 136, 154908, 1-8.
10. Shimogawa, H., Yoshikawa, Aramaki, Y., Murata, M., Wakamiya, A., Murata, Y., *Chem. Pub. Soc. Europe.* **2017**, 23(15), 3784-3791.
11. Ceron-Romero, X., Síntesis de espiroboratos derivados de 2-arilbenzoxazoles y evaluación de sus propiedades fluorescentes para su potencial aplicación como semiconductores orgánicos, Mineral de la Reforma, Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **2019**.
12. Zhao, N. Ma, C. Yang, W. Yin, W. Wei, J. Li, N. *Chem. Comm.* **2019**, 55, 8494-8497.
13. McKee, M.L. Kerwin, S. M. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, 16, 1775-1783.
14. Ghoshal, T. Patel. T.M. *Futur. J. Pharm. Sci.* **2020**, 6:94, 1-24.
15. Abou-Zied, O.K., Jimenez, R., Thompson, E.H.Z., Millar, D.P., Romesberg, F.E., *J. Phys. Chem.* **2002**, 106, 3665-3672.
16. Kwak, J. M. Kim, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30 (12), 2865-2866.
17. Li, D., Wang, K., Huang, S., Qu, S., Liu, X., Zhu, Q., Zhang, H., Wang, Y., *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15298-15304.
18. Son, Ho-Jin, Han, Won-Sik, Wee, Kyung-Ryang, Chun, Ji-Yun. Choi, Kyu-Bum, Han, S. H. Kwon, Soon-Nam, Ko, J. Lee, C. Kang, S.O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1503-1513.
19. Vogels, C.M. Westcott, S. A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1446-1458.
20. Kumbhar, H.S. Deshpande, S.S. Shankarling, G.S. *Dyes and Pigments*, **2016**, 127, 161-169.
21. Downard, A. Nieuwenhuyzen, M. Seddon, K.R. Van den Berg, Juan-Albert, Schmidt, M.A. Vaughan, J.F.S. Wels-Biermann, U. *Cryst. Grow. Des.* **2002**, 2, 111-119.
22. Stepanenko, V. De Jesús M. García, C. Barnes, C.L. Ortiz-Marciales, M. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 910-913.
23. Li, K. Cui, J. Yang, Z. Huo, Y. Duan, W. Gong, S. Liu, Z. *Dalton Trans*, **2018**, 47, 15002-15008.

24. Duan, W. Li, K. Ji, H. Huo, Y. Yao, Q. Liu, H. Gong, S. *Dyes and Pigments*, **2021**, 193, 109538, 1-9.
25. López Ruiz, H. Briseño Ortega H. Rojas Lima S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4308-4312.
26. Juárez-Guerra, L. Funcionalización de 2-arilbenzoxazoles y evaluación de sus propiedades fluorescentes. Mineral de la Reforma, Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **2017**.
27. López-Márquez, I., López-Ruiz, H., Merino, G., Vázquez-García, R.A., Corona-Díaz, A., Pérez-Estrada, S., Rojas-Lima, S., **2024**, 8, e202300243.
28. Meisner, Q. J. Younes, A. H. Yuan, Z. Sreenath, K. Hurley, J. J. K. Zhu, L. *J. Phys. Chem.* **2018**, 122, 9209-9223.
29. Sasaki, S. Drummen, G. P. C. Konishi, G. I. *J. Mater. Chem. C.* **2016**, 4, 2731-2743.
30. Tecocoatzi, M. F. M. Páez-Franco, J. C. Dotor, G. C. Dorazco-González, A. Miranda-Ruvalcaba, R. Morales-Morales, D. Germán-Acacio, J. M. *Tecnociencia Chihuahua*, **2022**, XVI (2) e 973.
31. Nörth, H. Wrackmeyer, B. NMR Basic Principles and progress Grundlagen and Fortschritte, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Berlin, Heidelberg. New York: Springer-Verlag, **1978**.
32. Höpft, H. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1999**, 581, 129-149.

## 9. Apéndices

### A. Espectros de RMN

#### Caracterización estructural por RMN del 2-(5'-fenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol 7



**Figura 52.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) de 7 en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

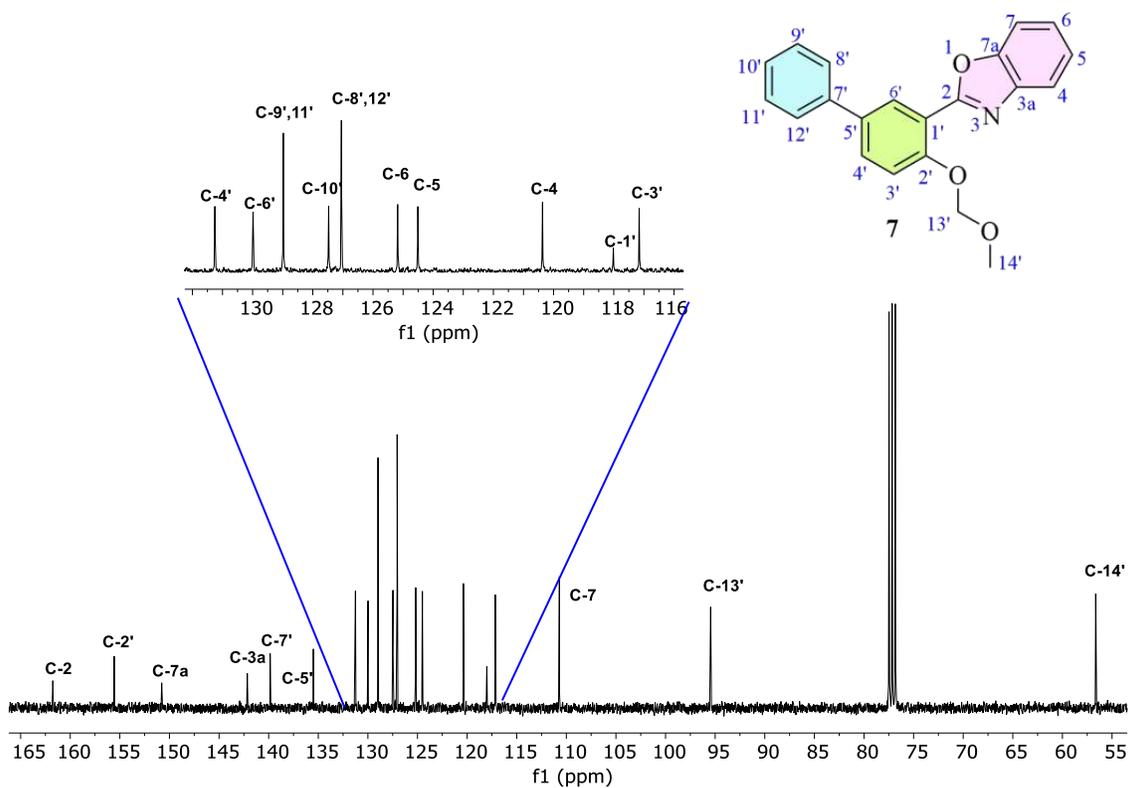


Figura 53. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (100 MHz) de **7** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

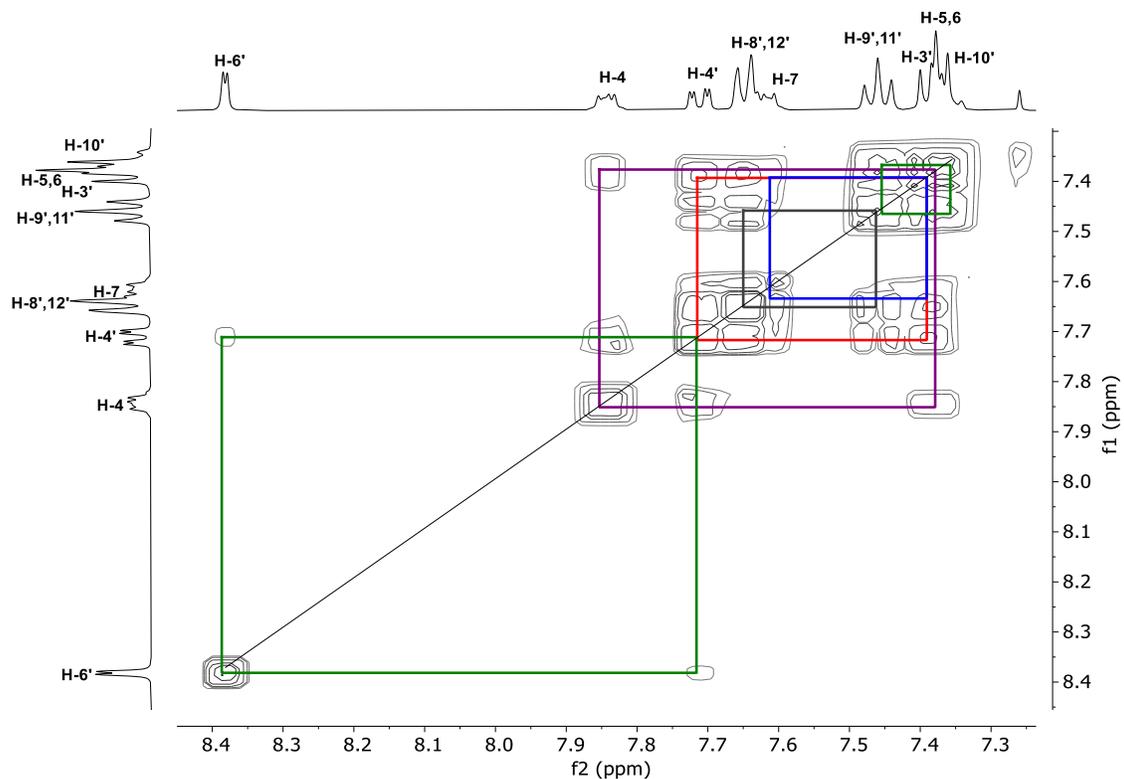


Figura 54. Experimento COSY de **7** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

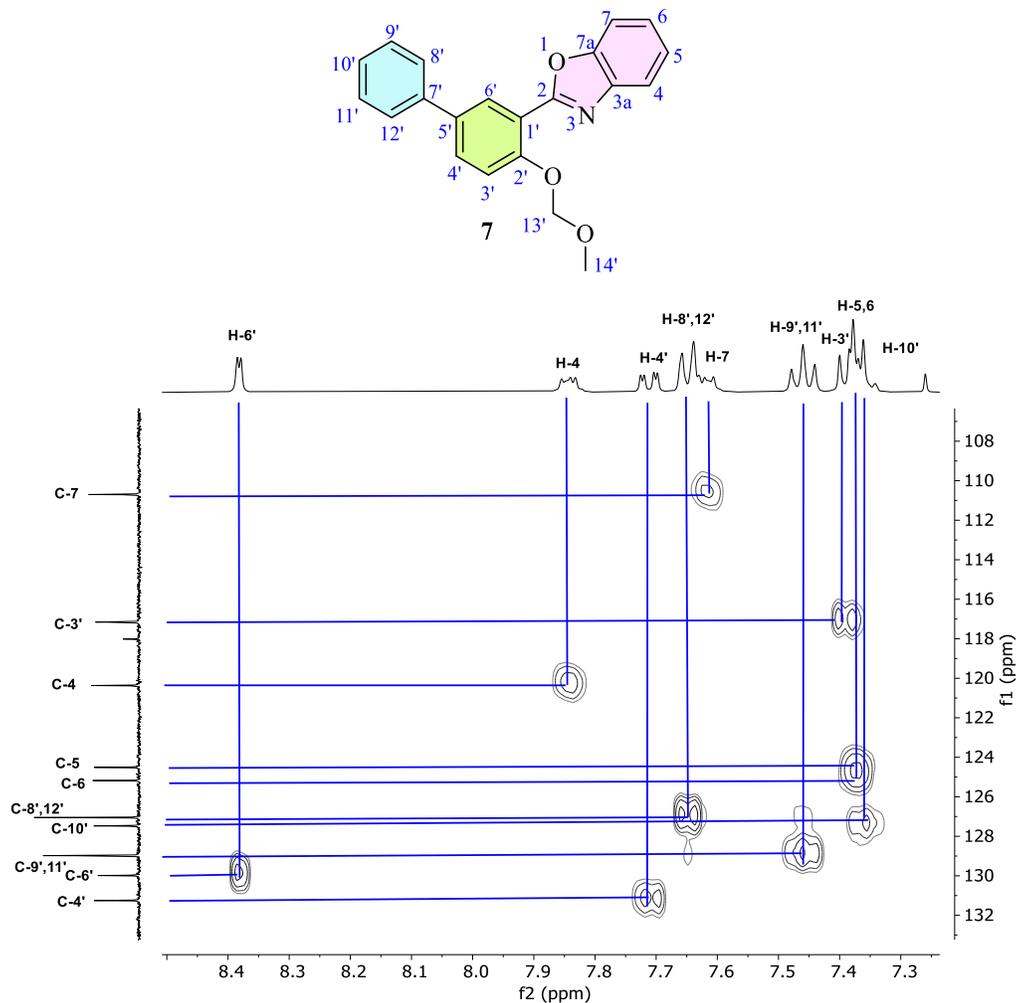


Figura 55. Experimento HSQC de 7 en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

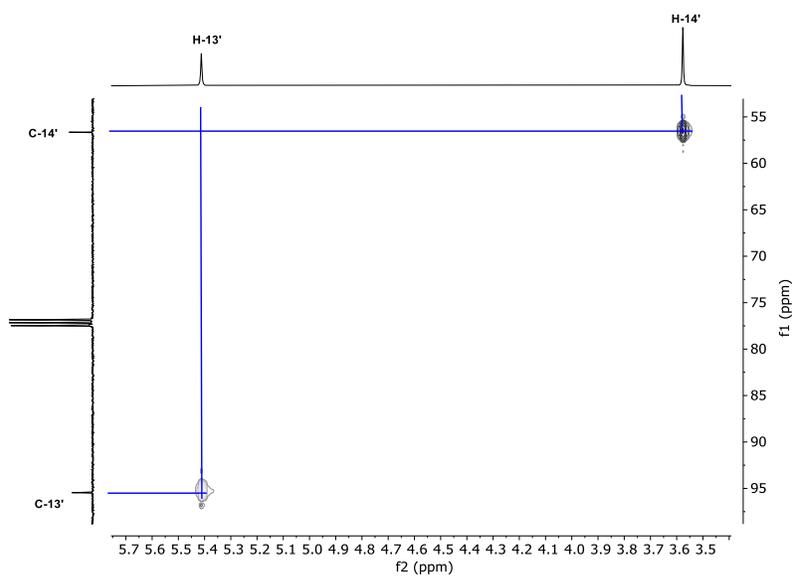


Figura 56. Ampliación del experimento HSQC de 7 en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

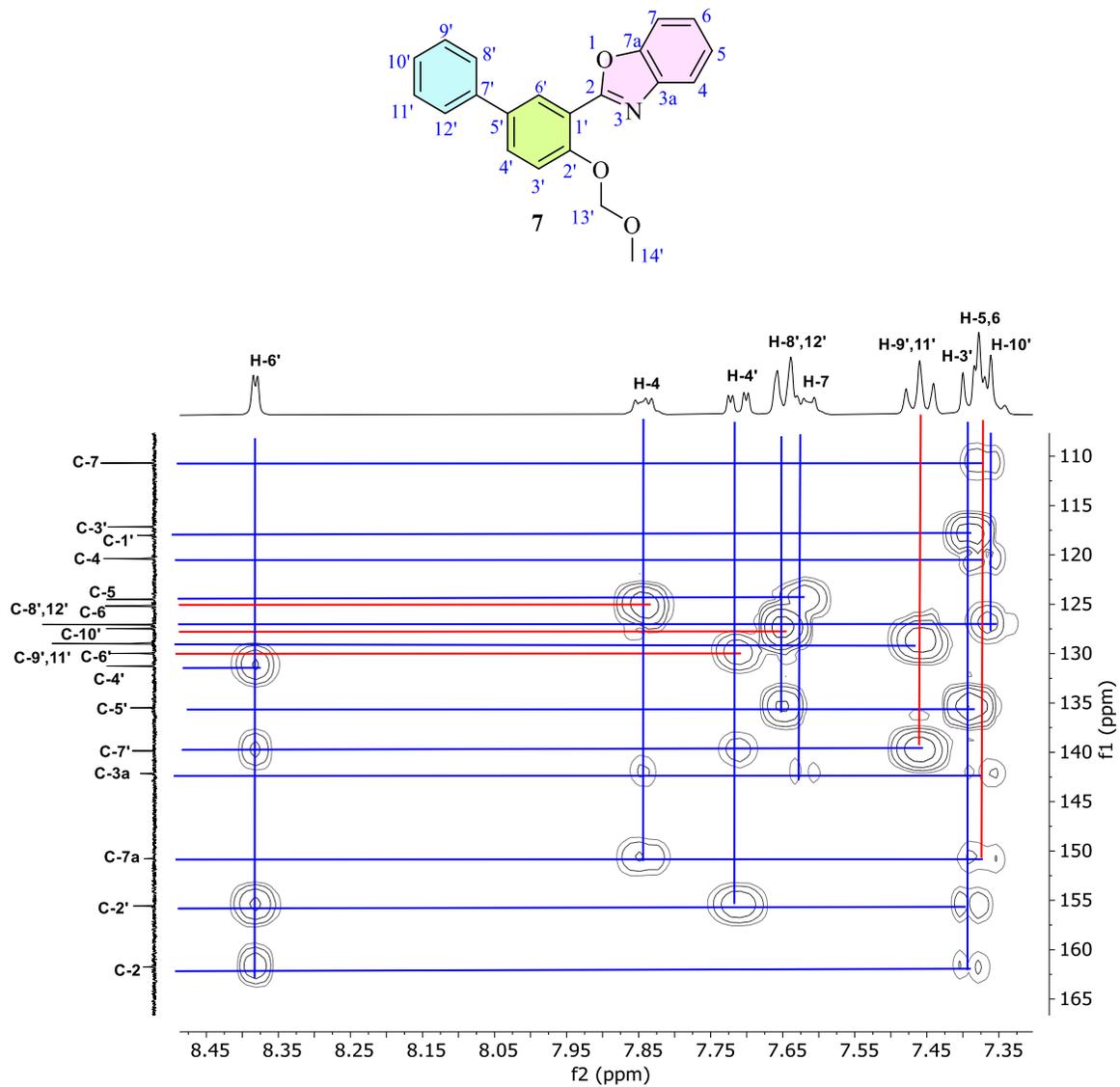


Figura 57. Experimento HMBC de **7** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

Caracterización estructural por RMN del 2-(5'-*p*-metilfenil-2' metoximetoxifenil)benzoxazol 8

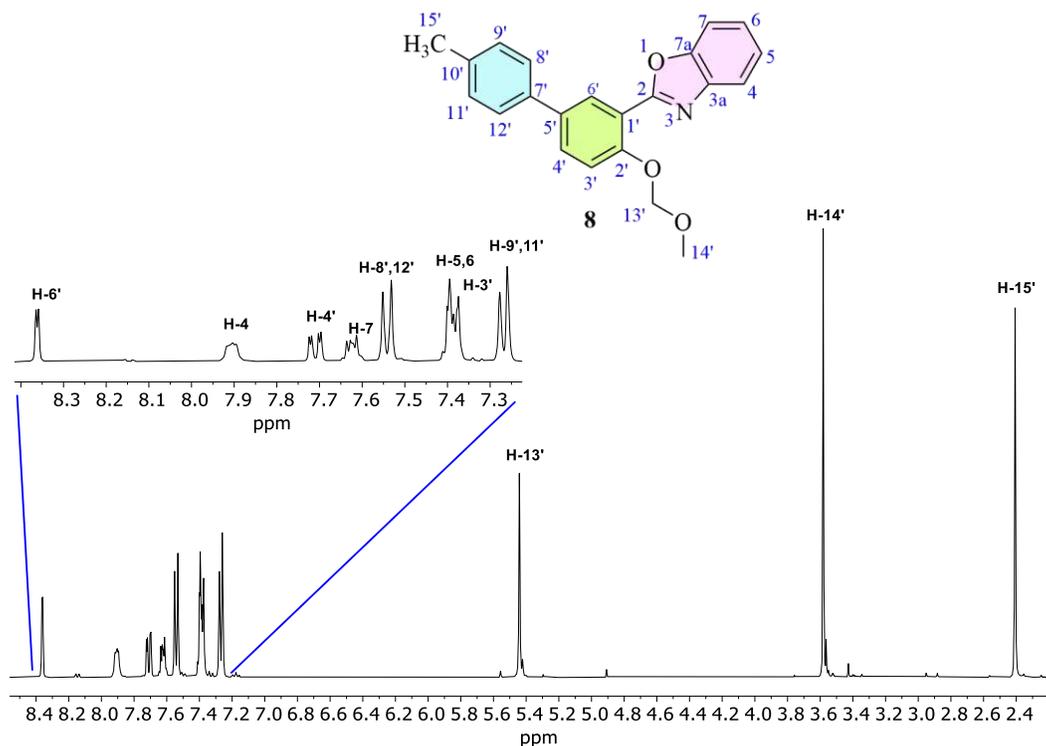


Figura 58. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) de **8** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

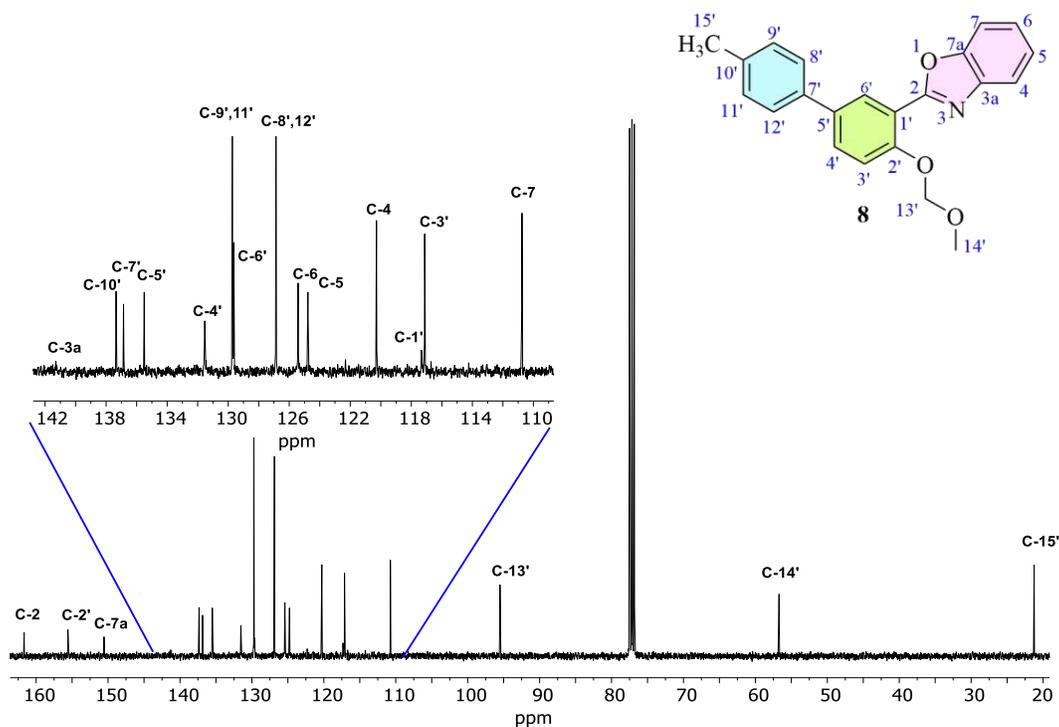
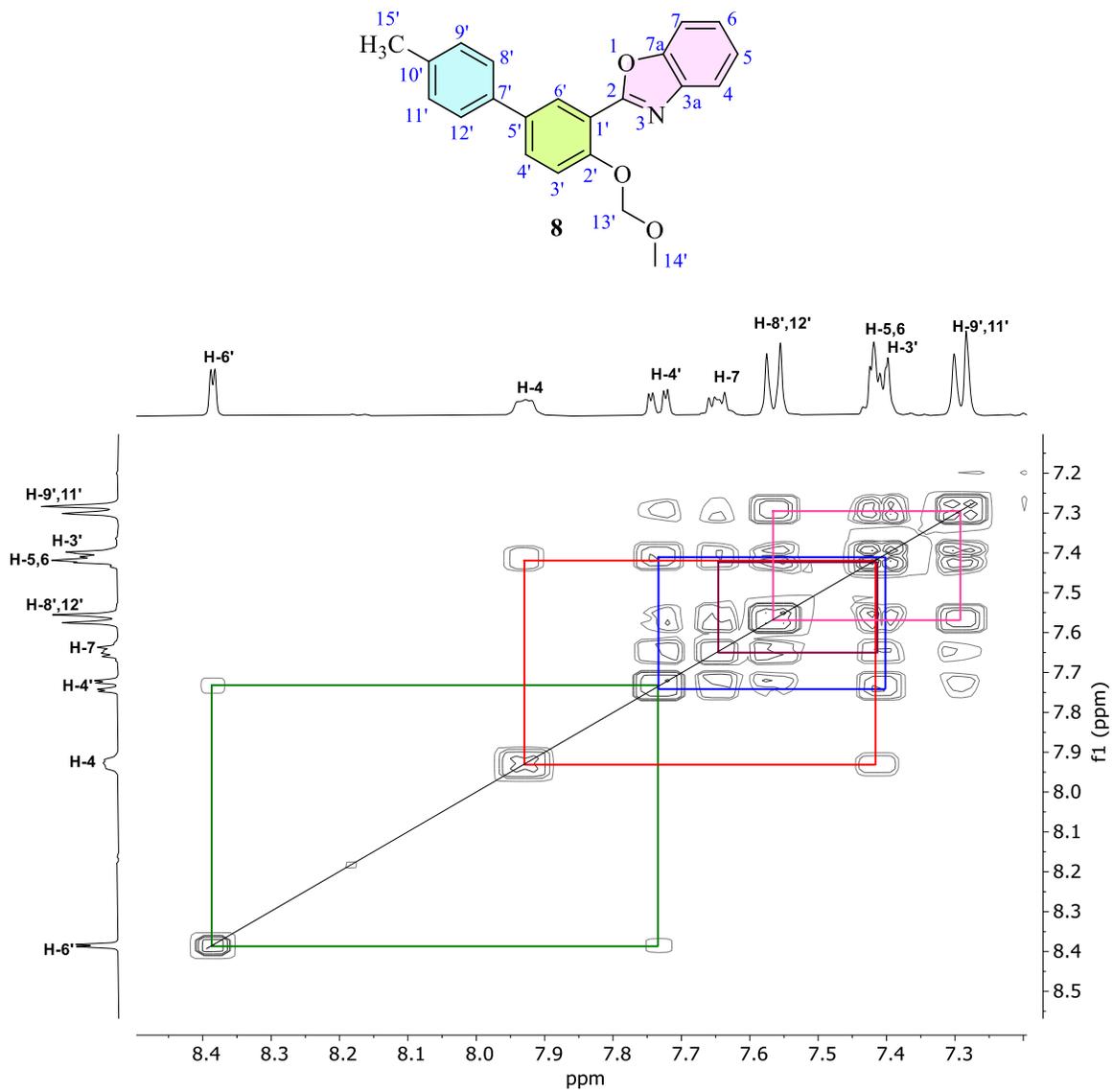


Figura 59. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (100 MHz) de **8** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 60.** Experimento COSY de **8** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

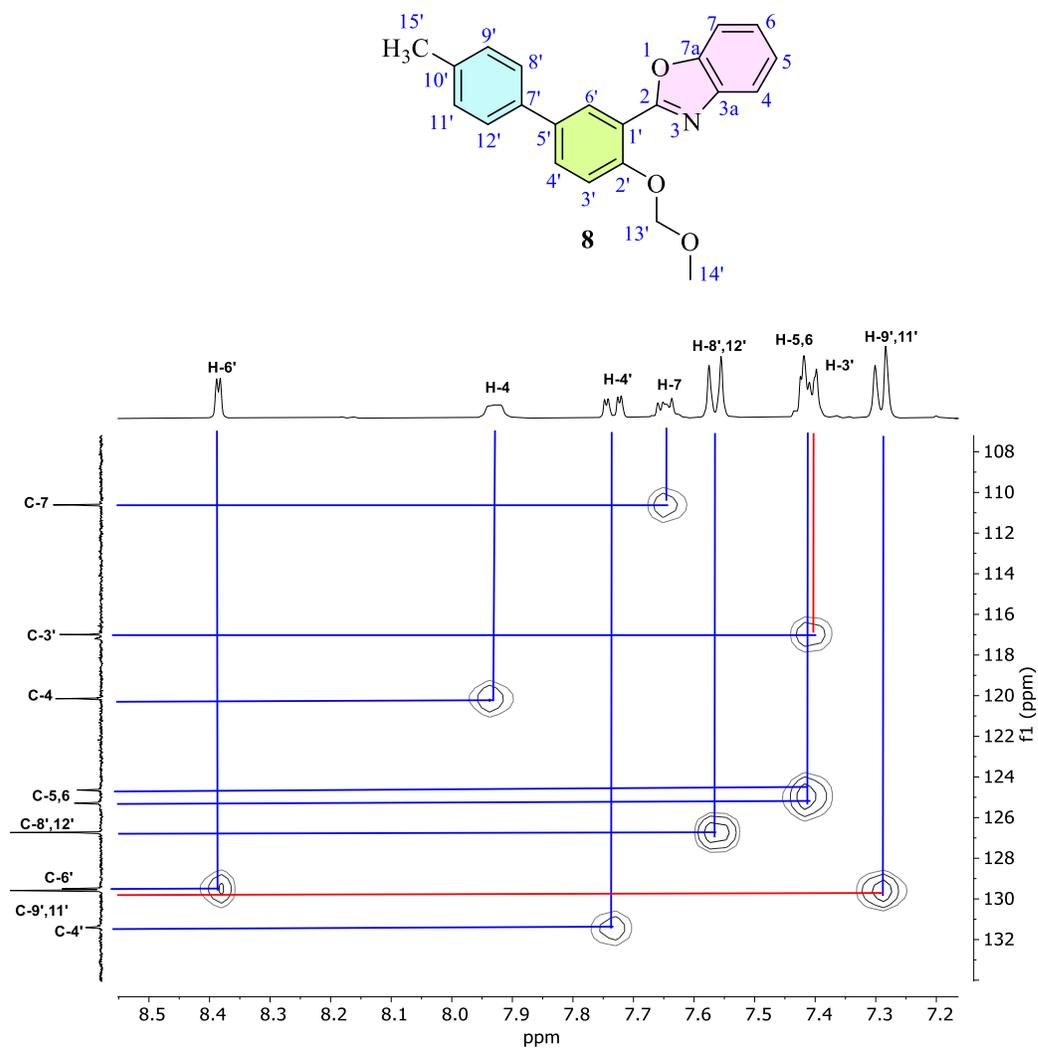


Figura 61. Experimento HSQC de **8** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

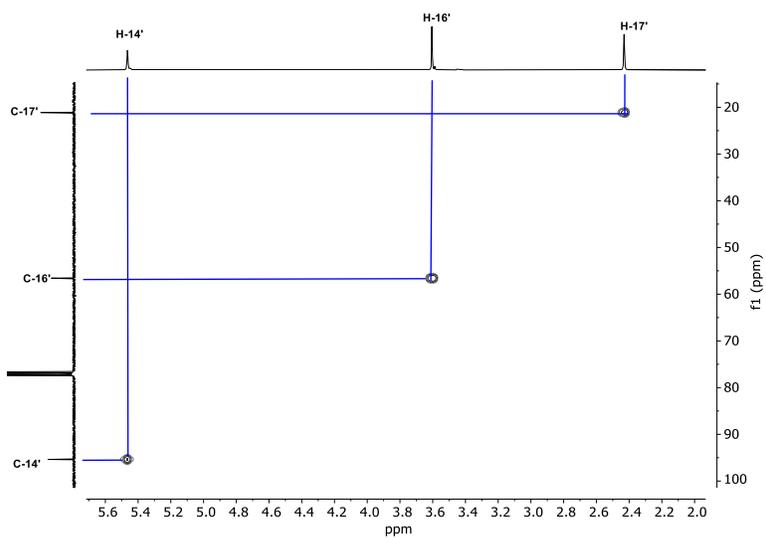


Figura 62. Ampliación del experimento HSQC de **8** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

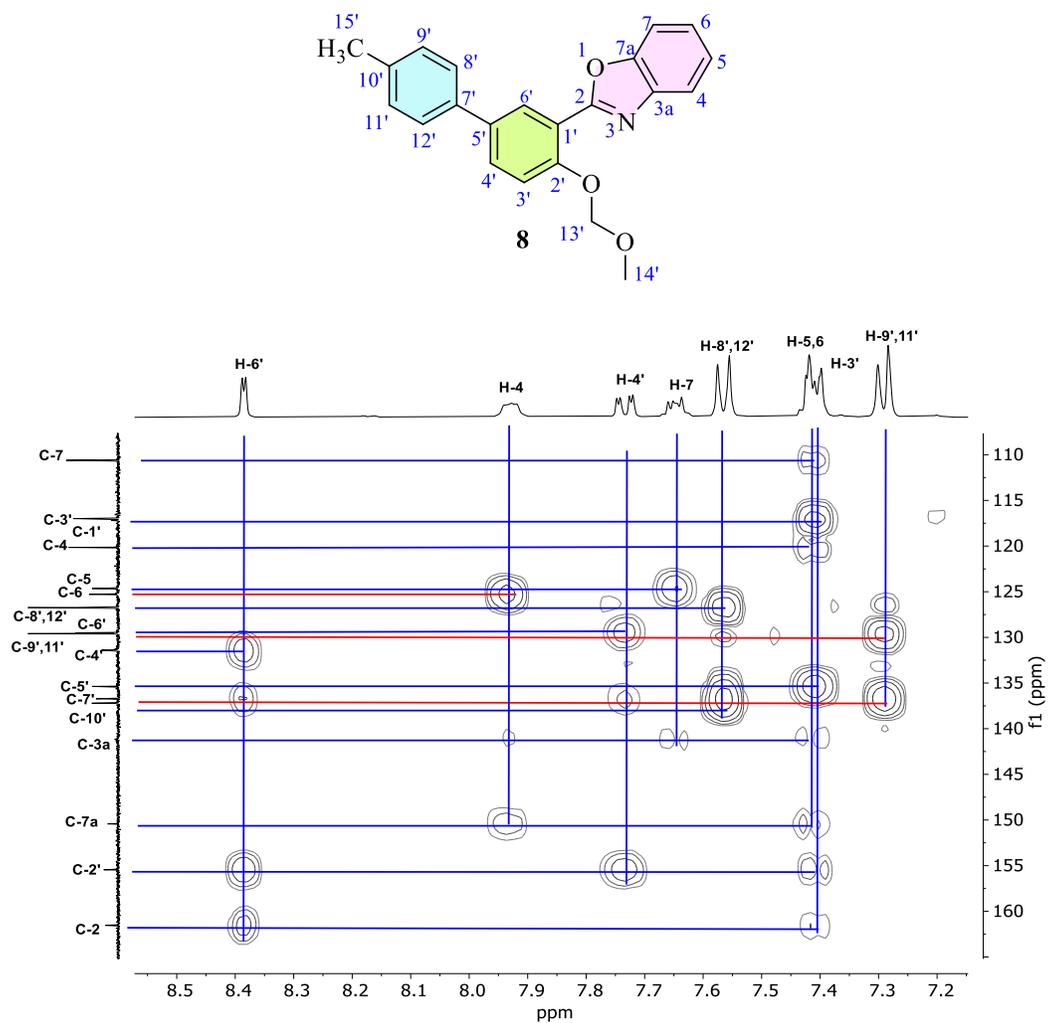


Figura 63. Experimento HMBC de **8** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

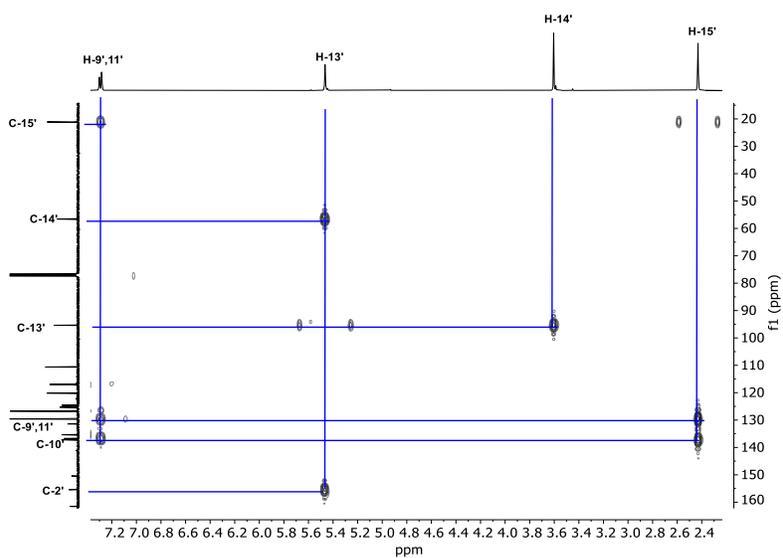
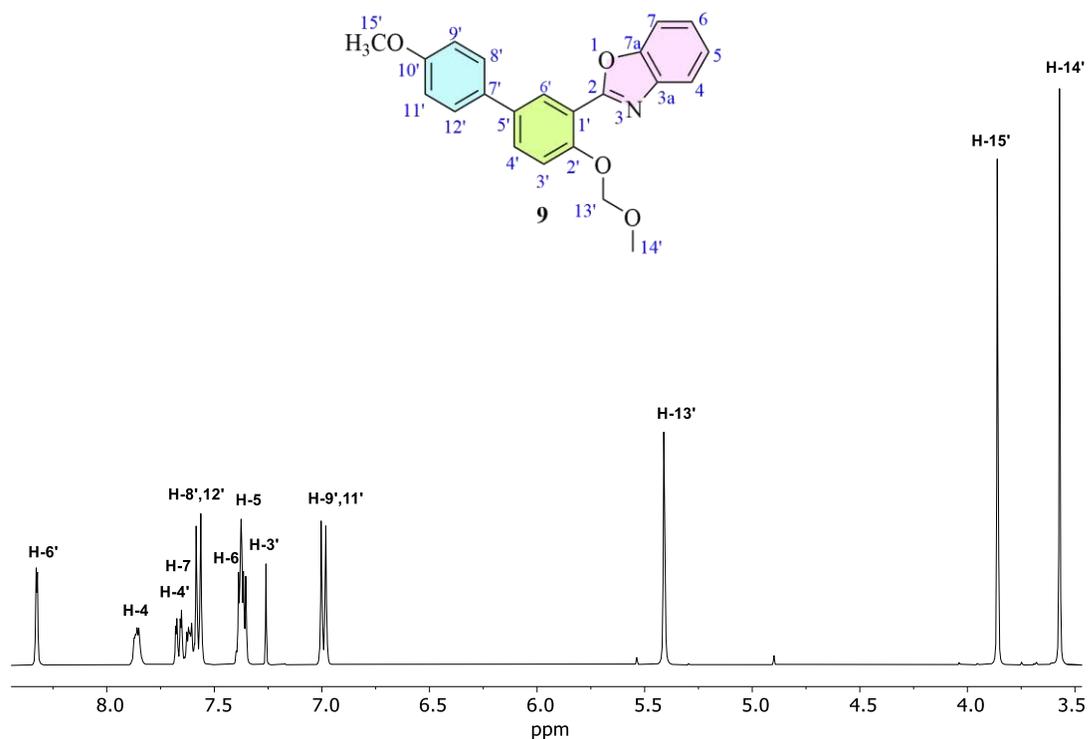
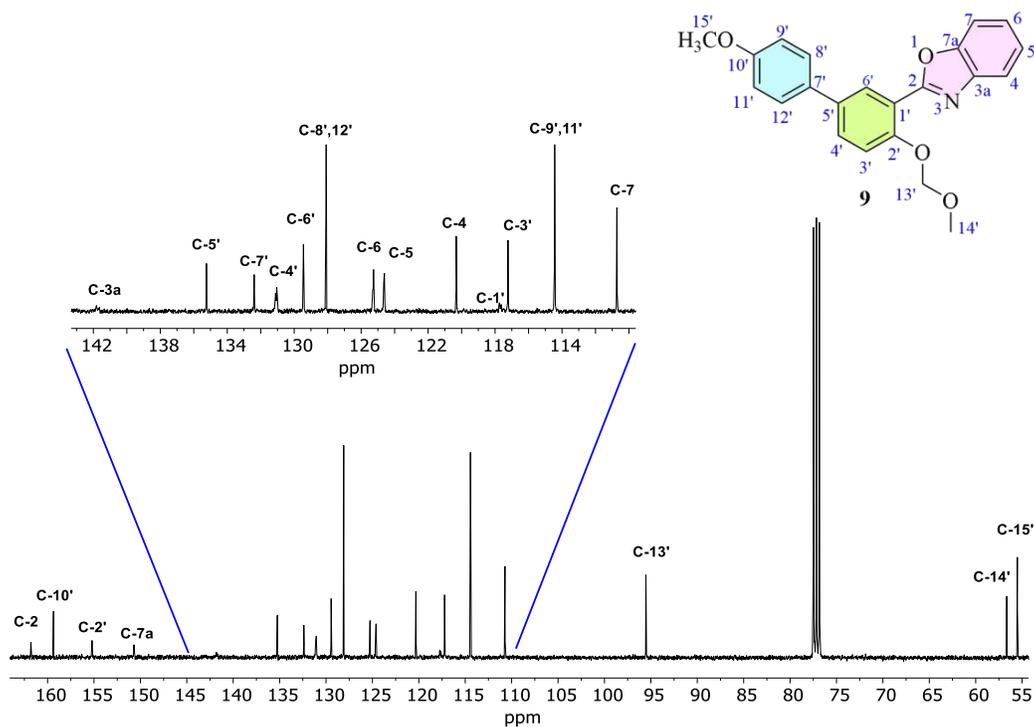


Figura 64. Ampliación del experimento HSQC de **8** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

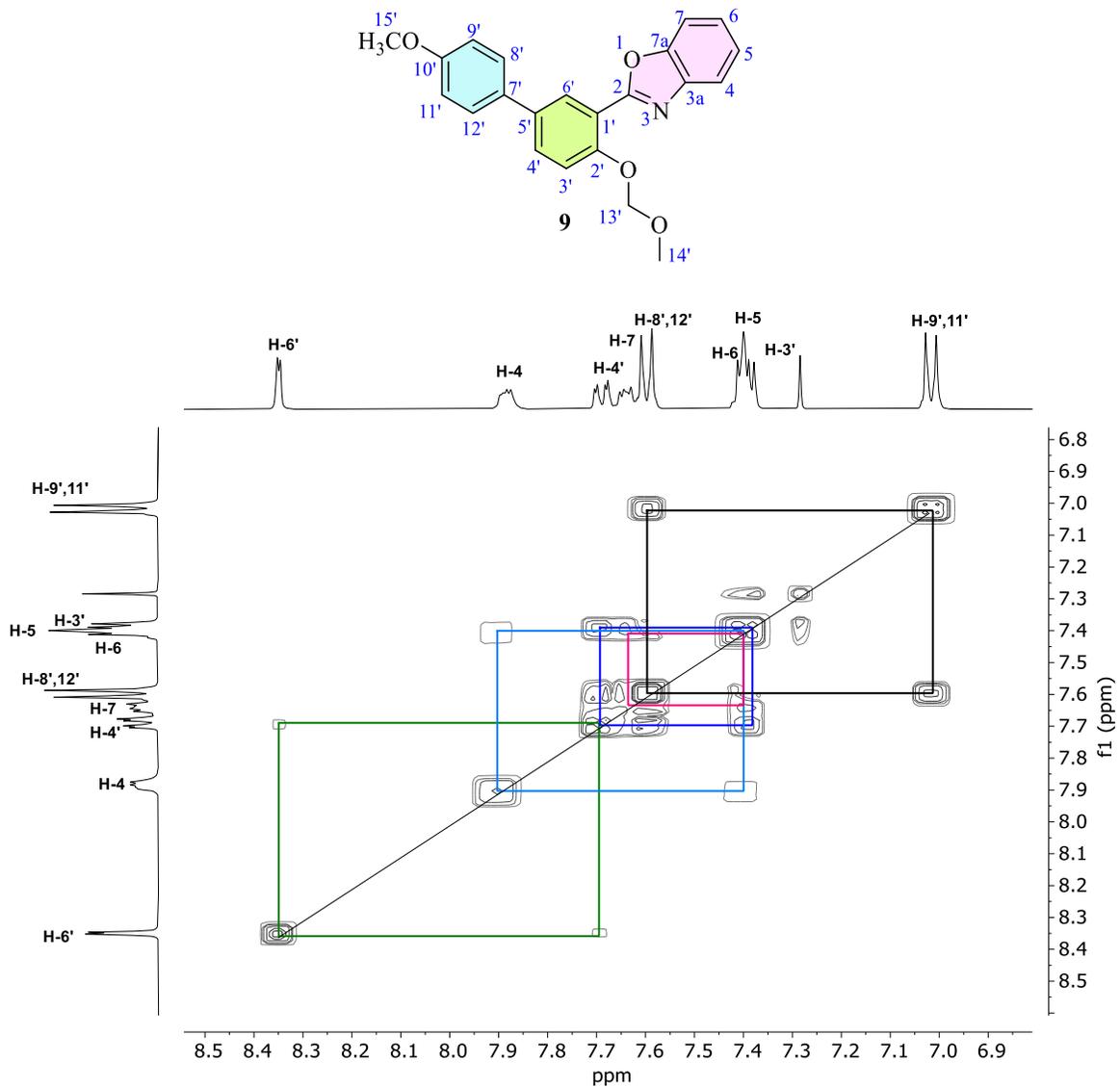
**Caracterización estructural por RMN del 2-(5'-*p*-metoxifenil-2' metoximetoxifenil)benzoxazol  
9**



**Figura 65.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) de **9** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 66.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (100 MHz) de **9** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 67.** Experimento COSY de **9** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

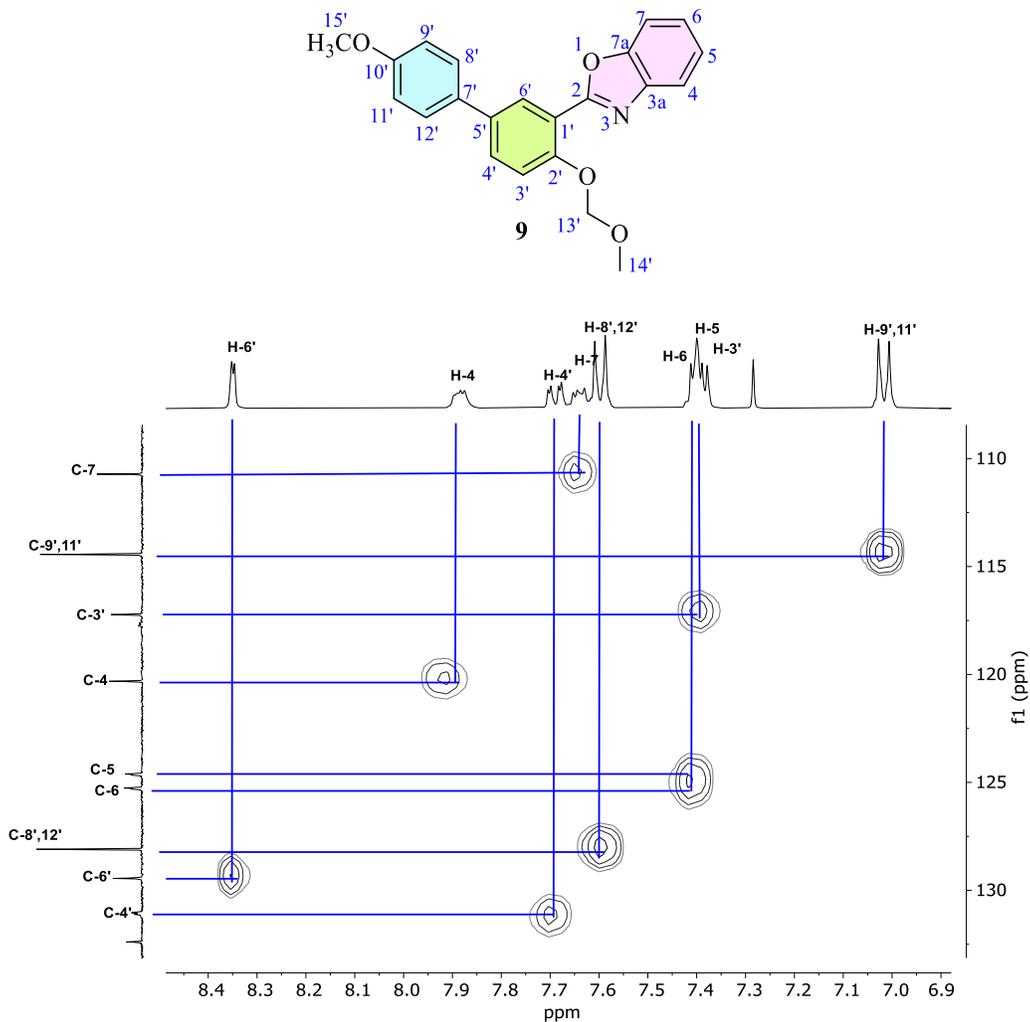


Figura 68. Experimento HSQC de **9** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

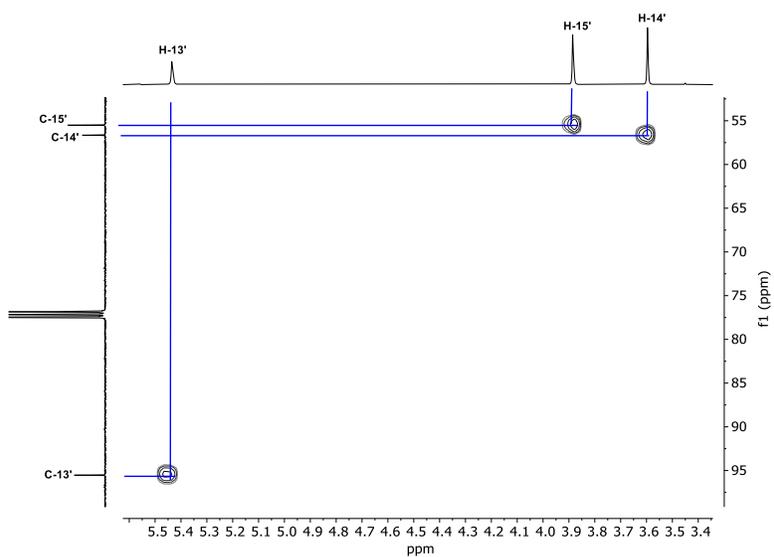


Figura 69. Ampliación del experimento HSQC de **9** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

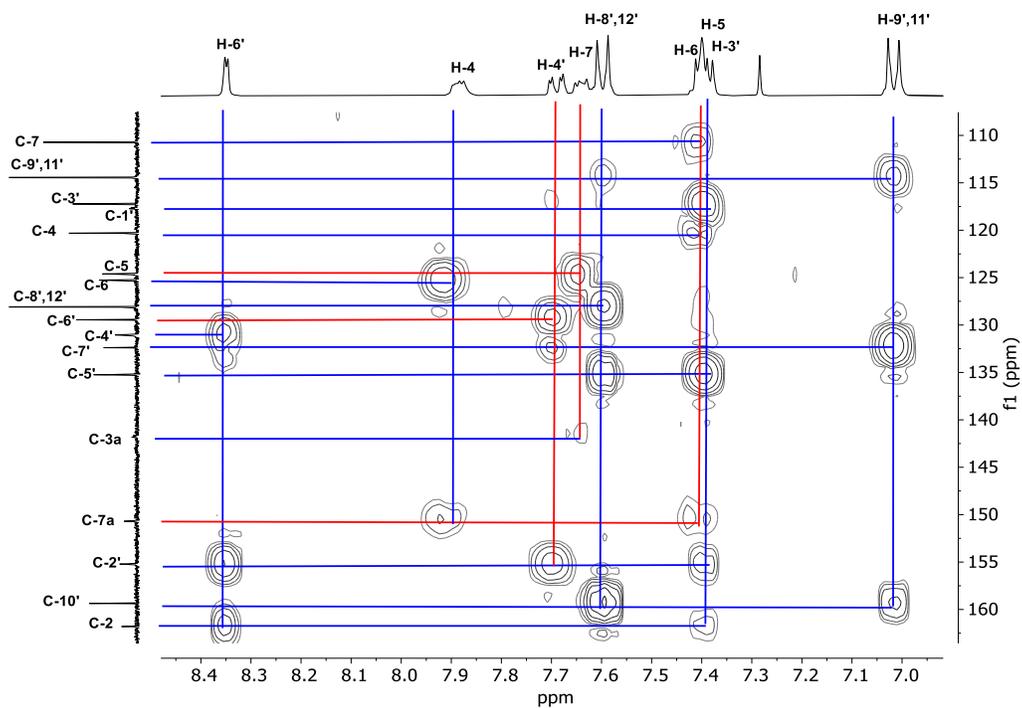
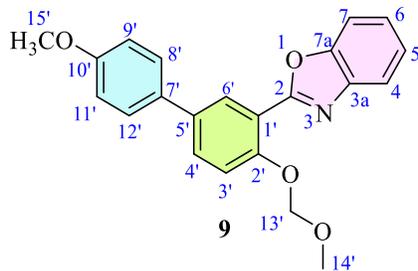


Figura 70. Experimento HMBC de **9** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

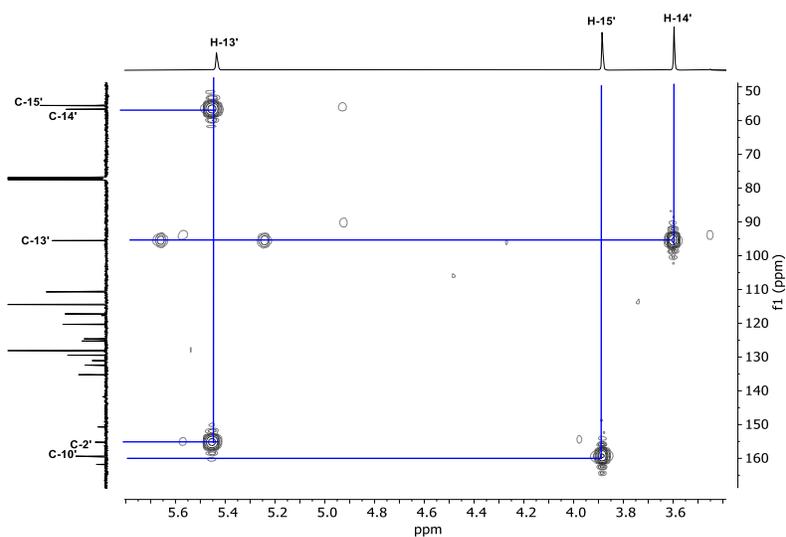
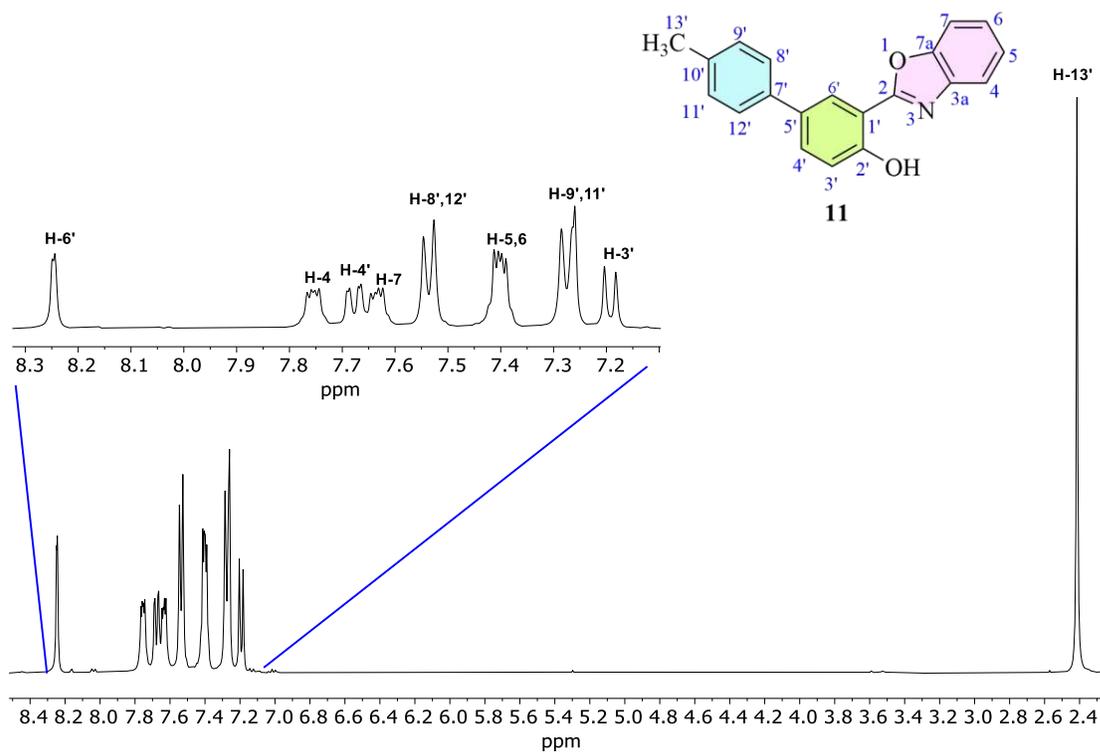
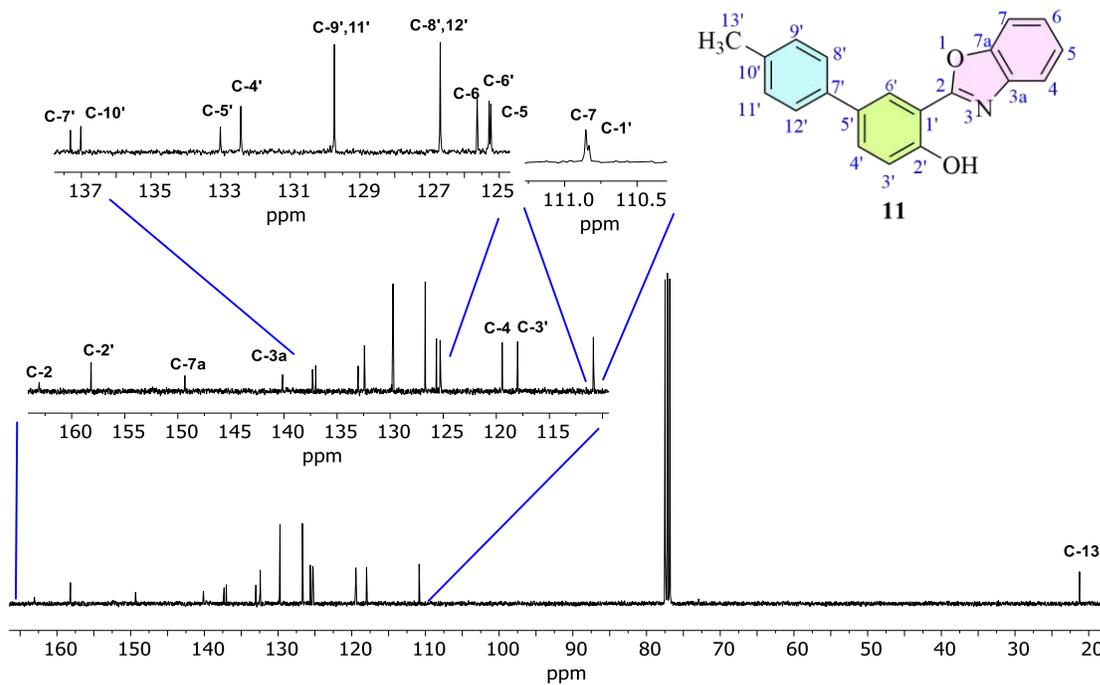


Figura 71. Ampliación del experimento HMBC de **9** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

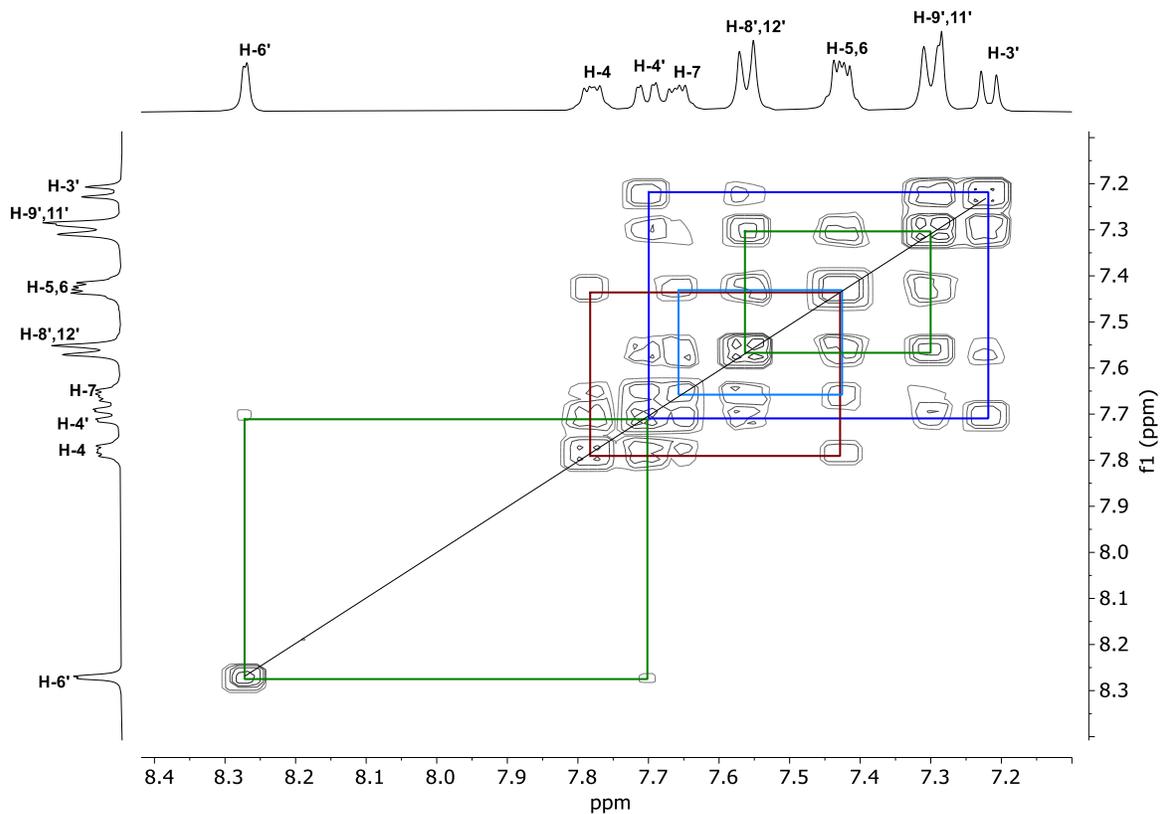
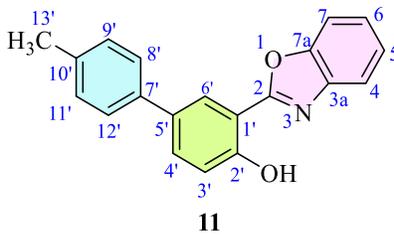
**Caracterización estructural por RMN del 2-(5'-*p*-metilfenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol 11**



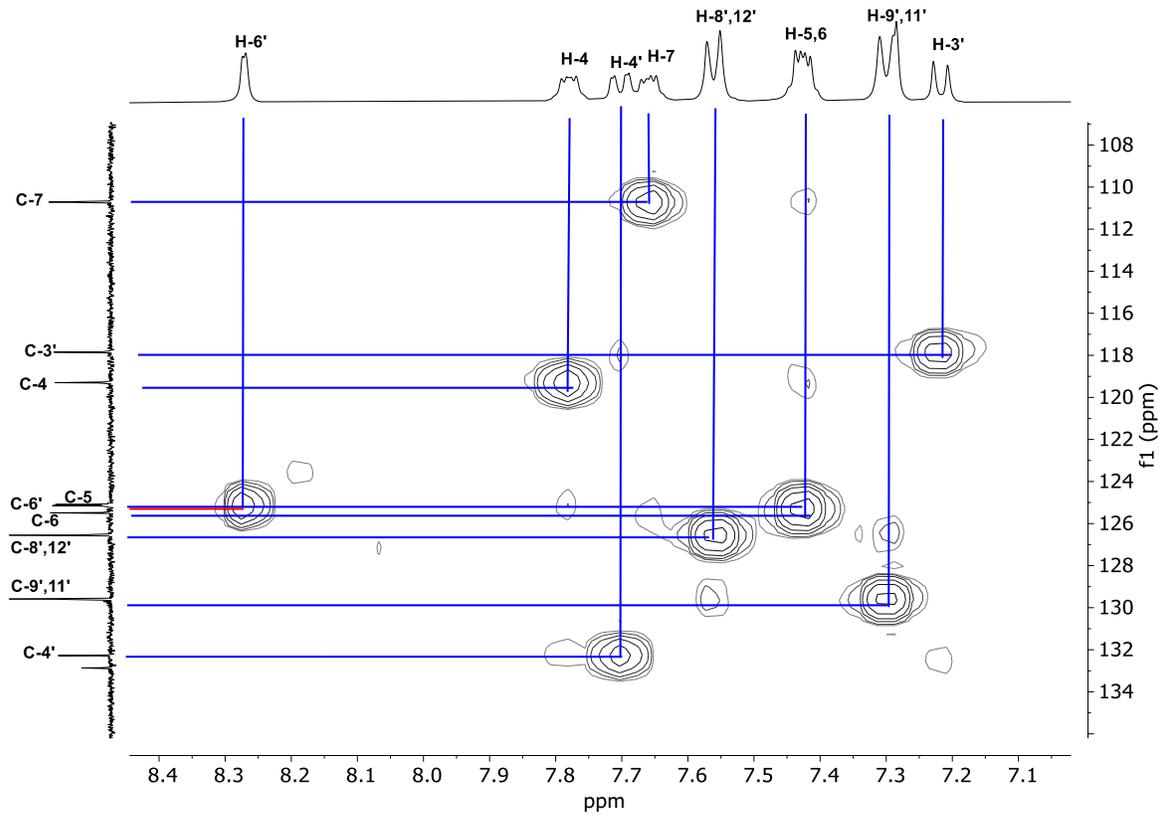
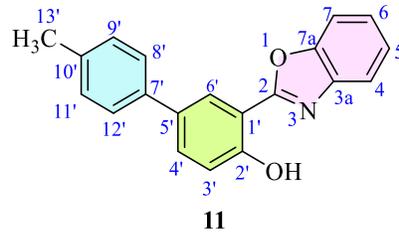
**Figura 72.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) de **11** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.



**Figura 73.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{H} (100 MHz) de **11** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.



**Figura 74.** Experimento COSY de **11** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 75.** Experimento HSQC de **11** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

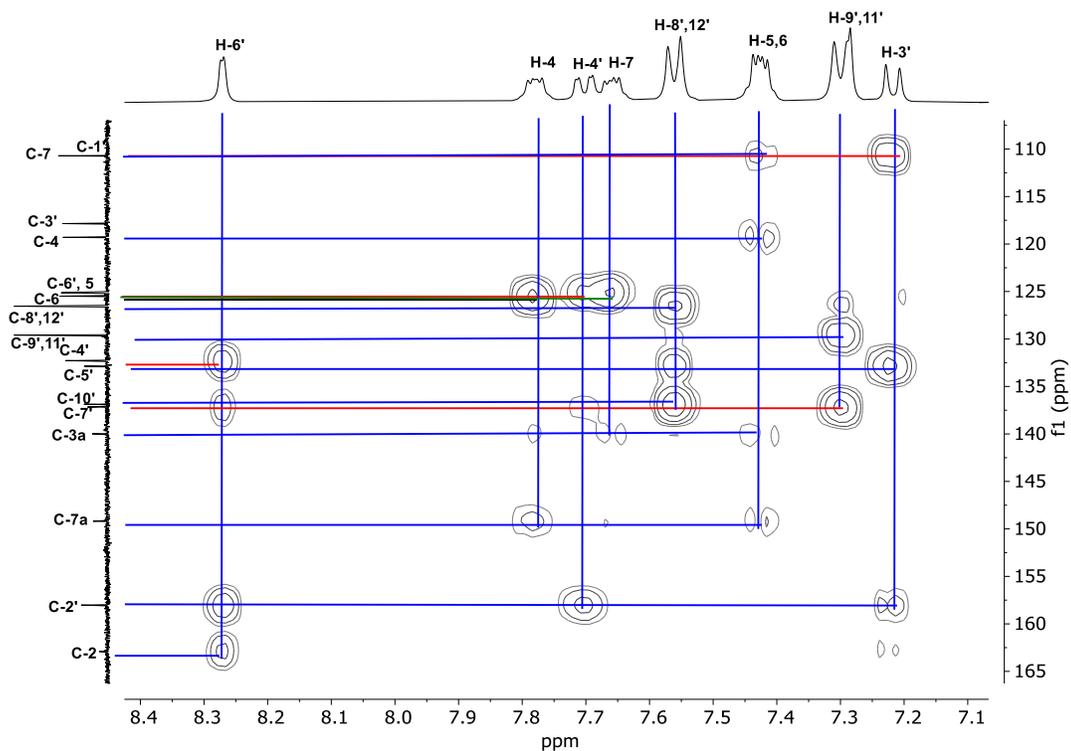
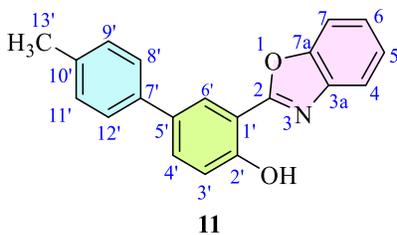


Figura 76. Experimento HMBC de **11** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

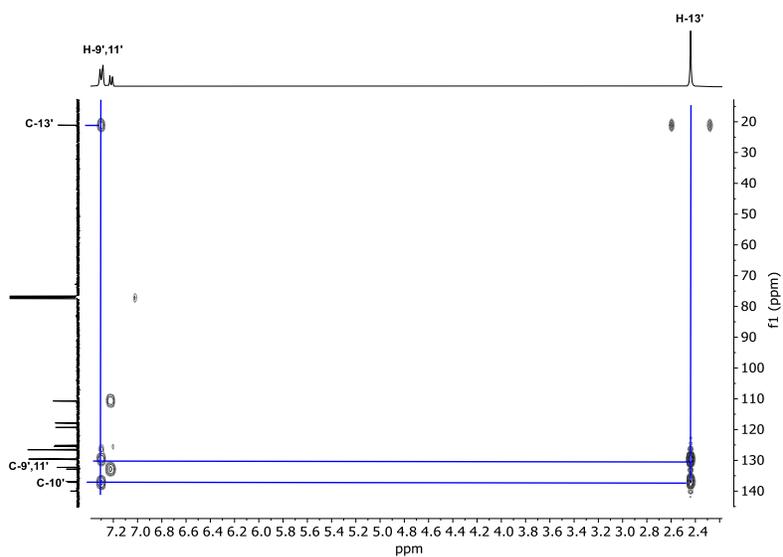


Figura 77. Ampliación del experimento HMBC de **11** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

### Caracterización estructural por RMN del 2-(5'-*p*-metoxifenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol 12

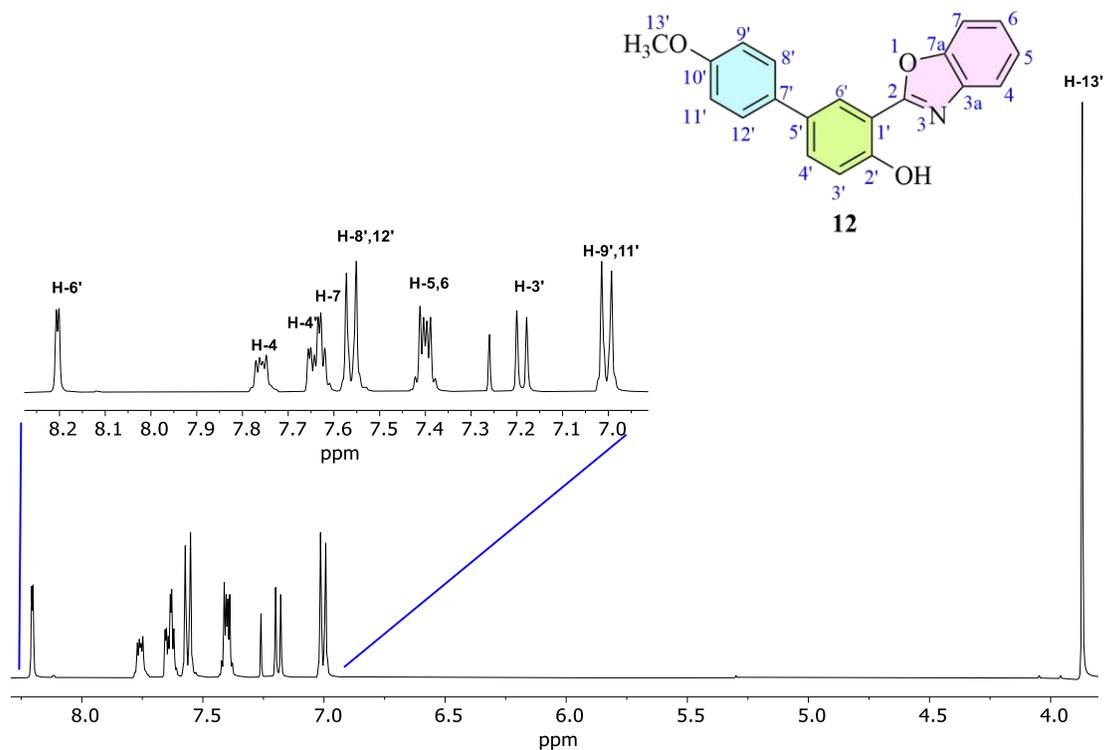


Figura 78. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) de **12** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

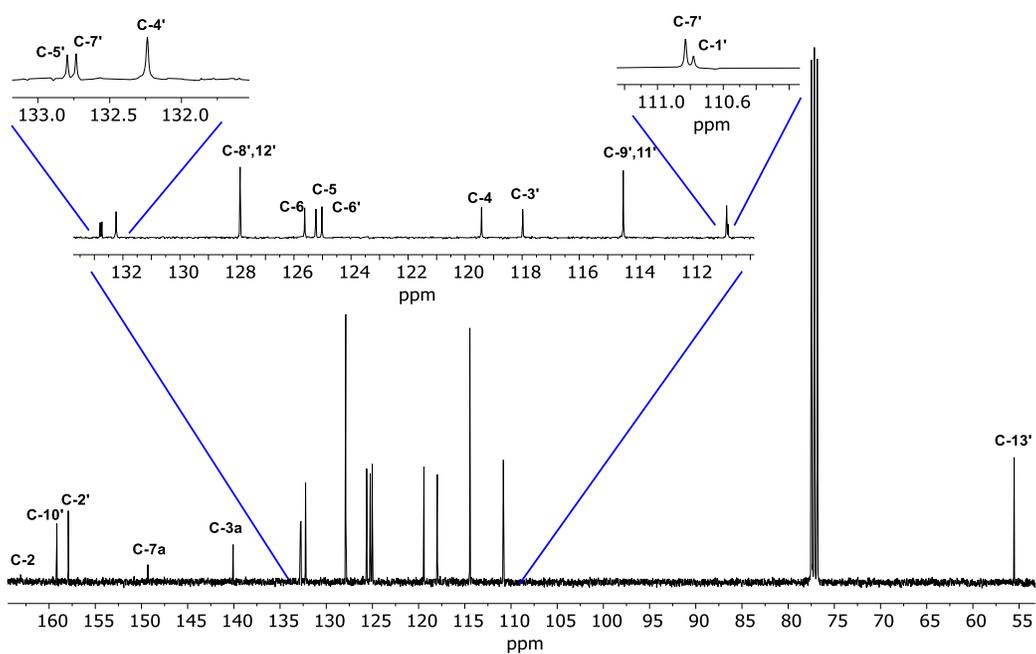
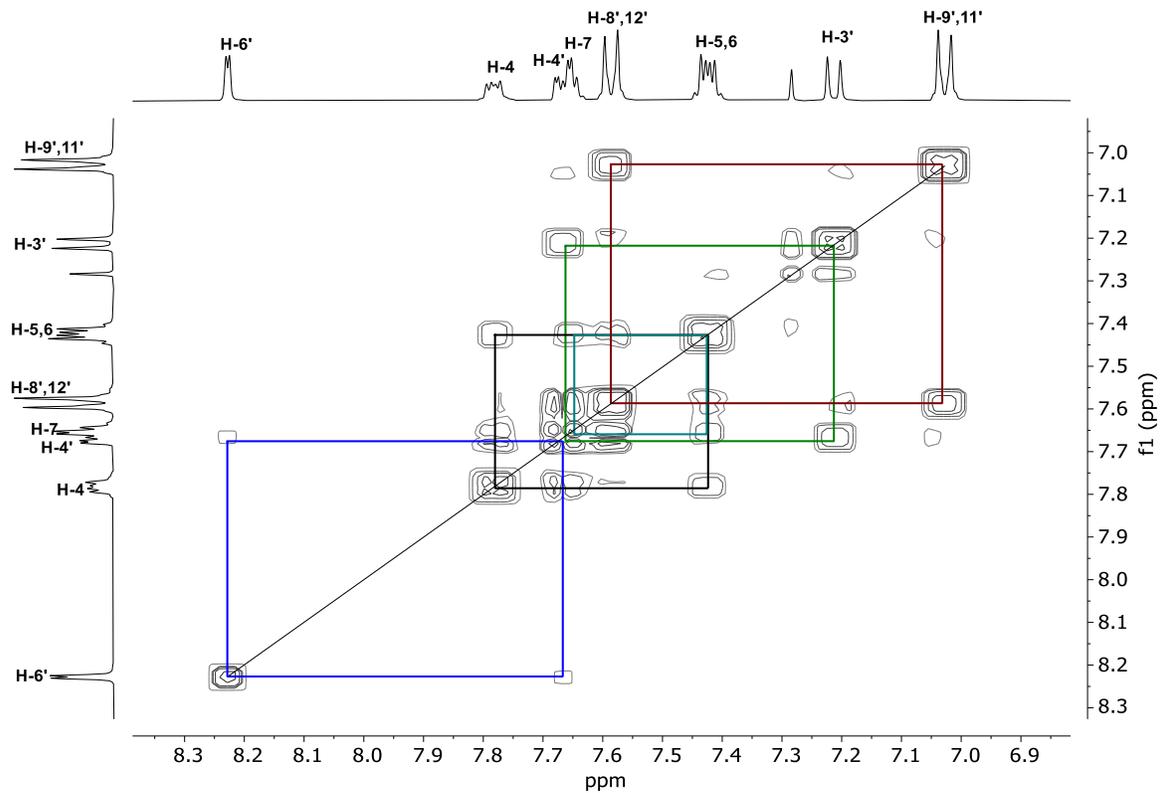
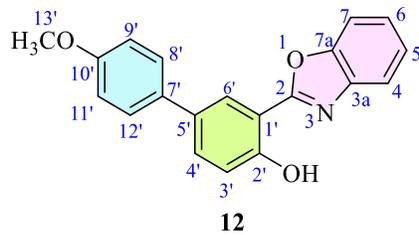
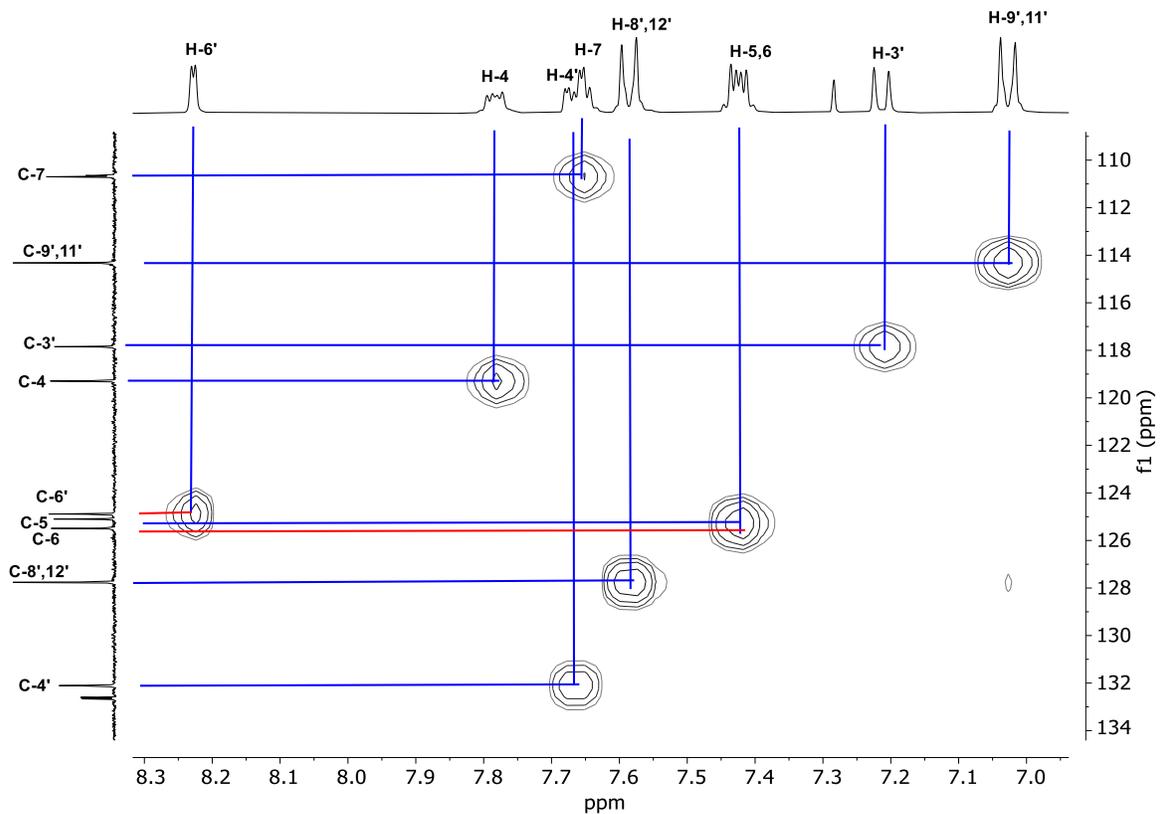
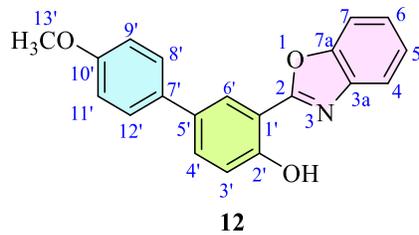


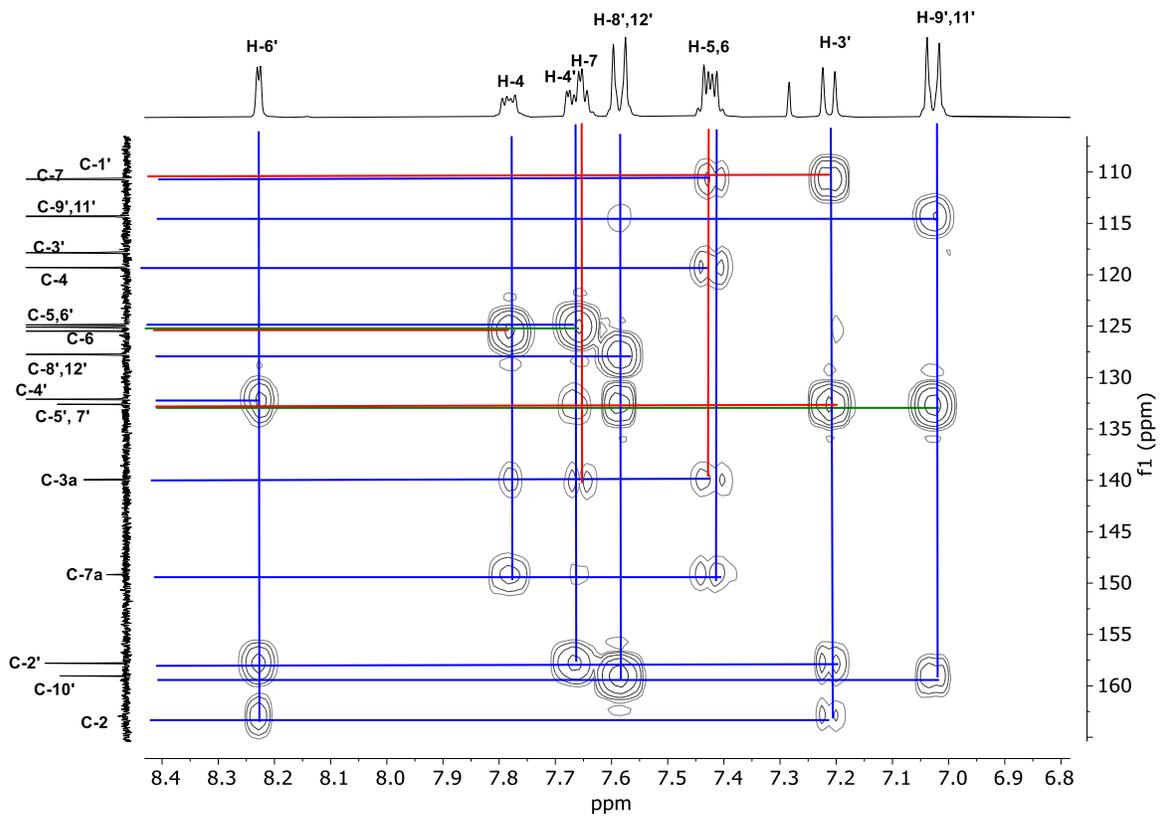
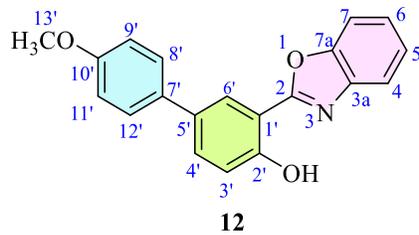
Figura 79. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100 MHz) de **12** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 80.** Experimento COSY de **12** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 81.** Experimento HSQC de **12** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 82.** Experimento HMBC de **12** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

Caracterización estructural por RMN del compuesto **19**

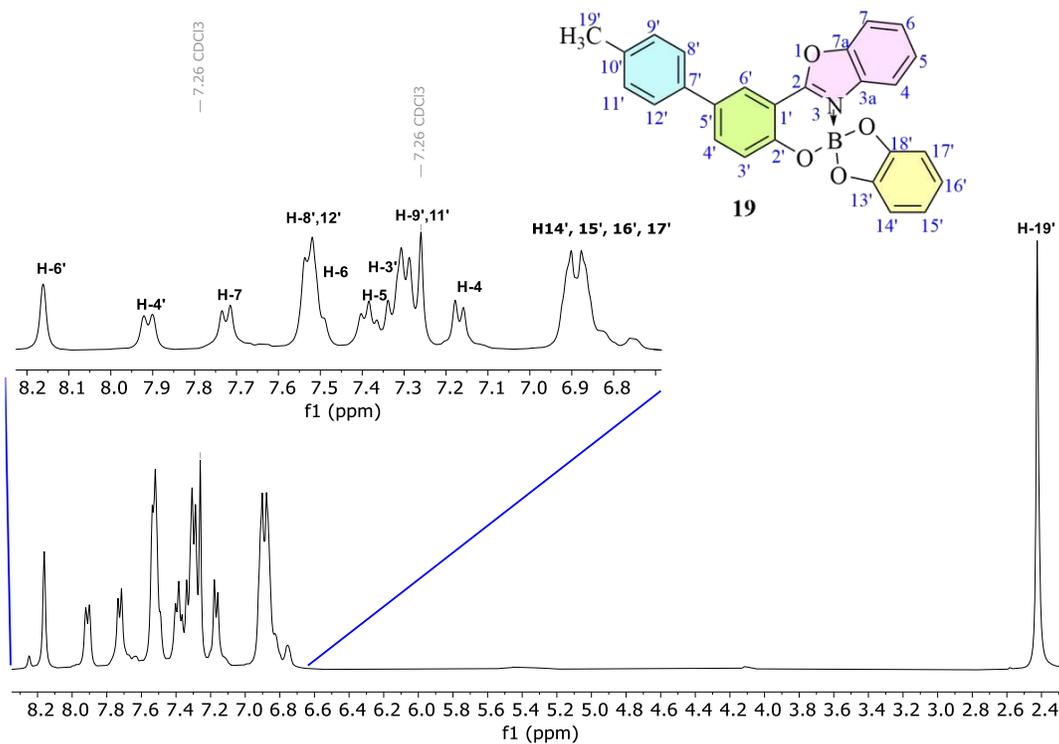


Figura 83. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) de **19** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

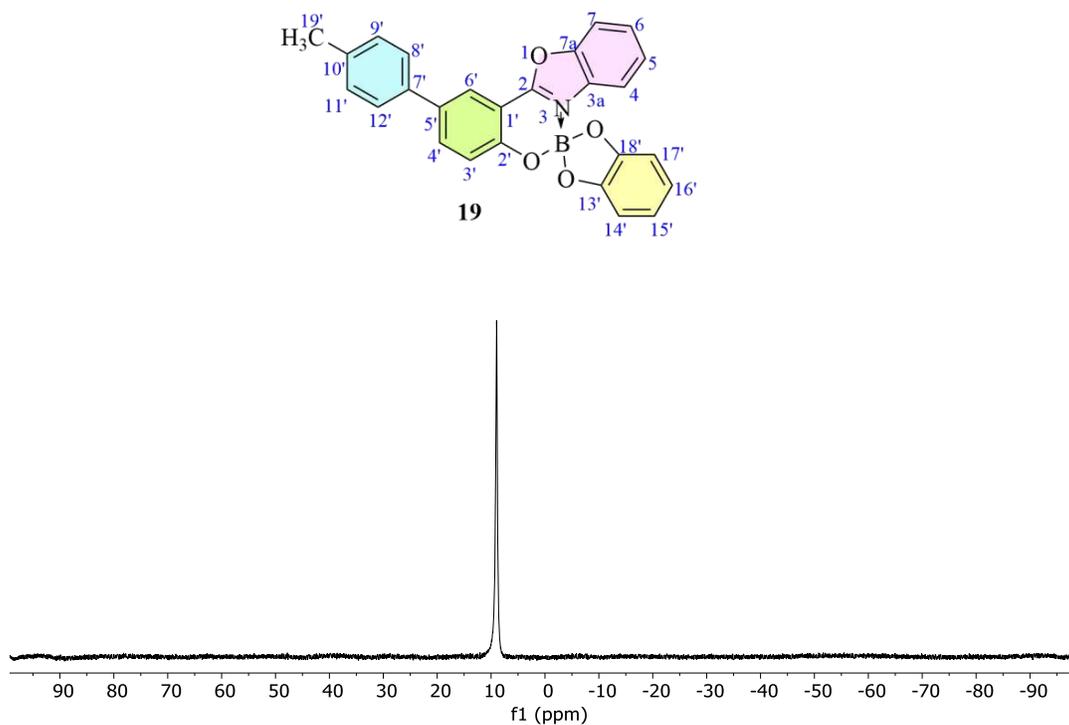


Figura 84. Espectro de RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (128.62 MHz) de **19** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

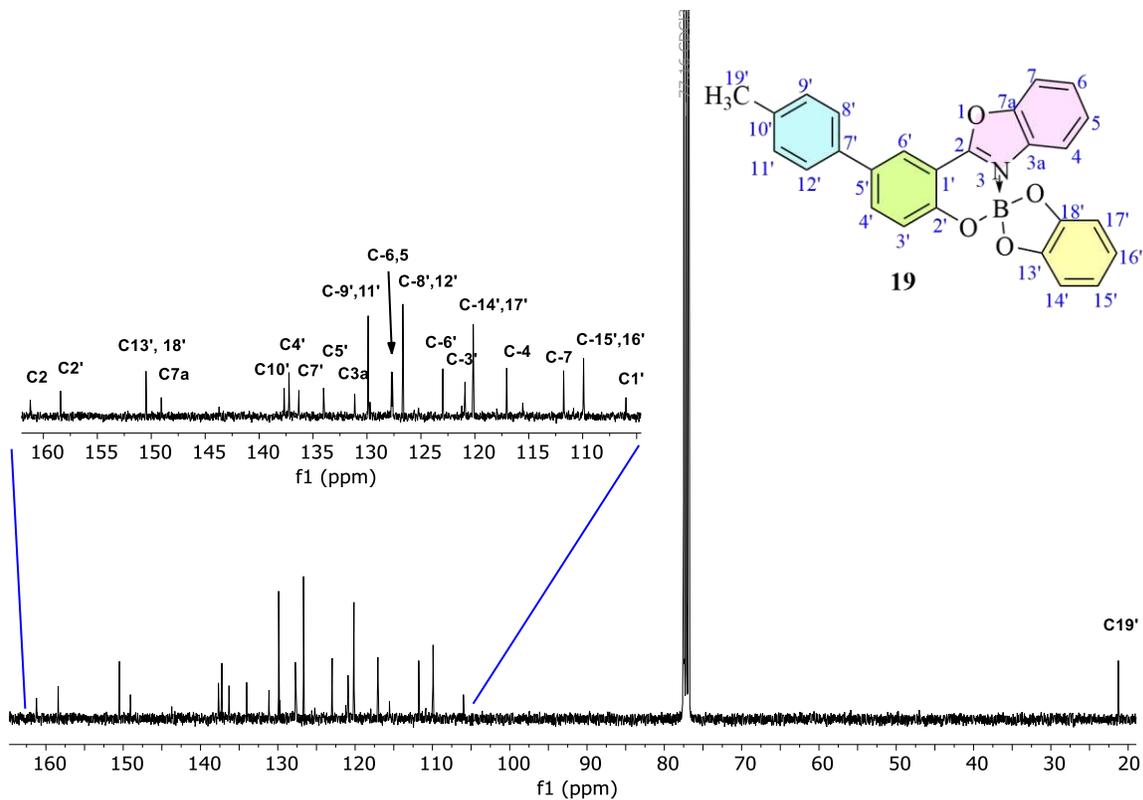


Figura 85. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (100 MHz) de **19** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

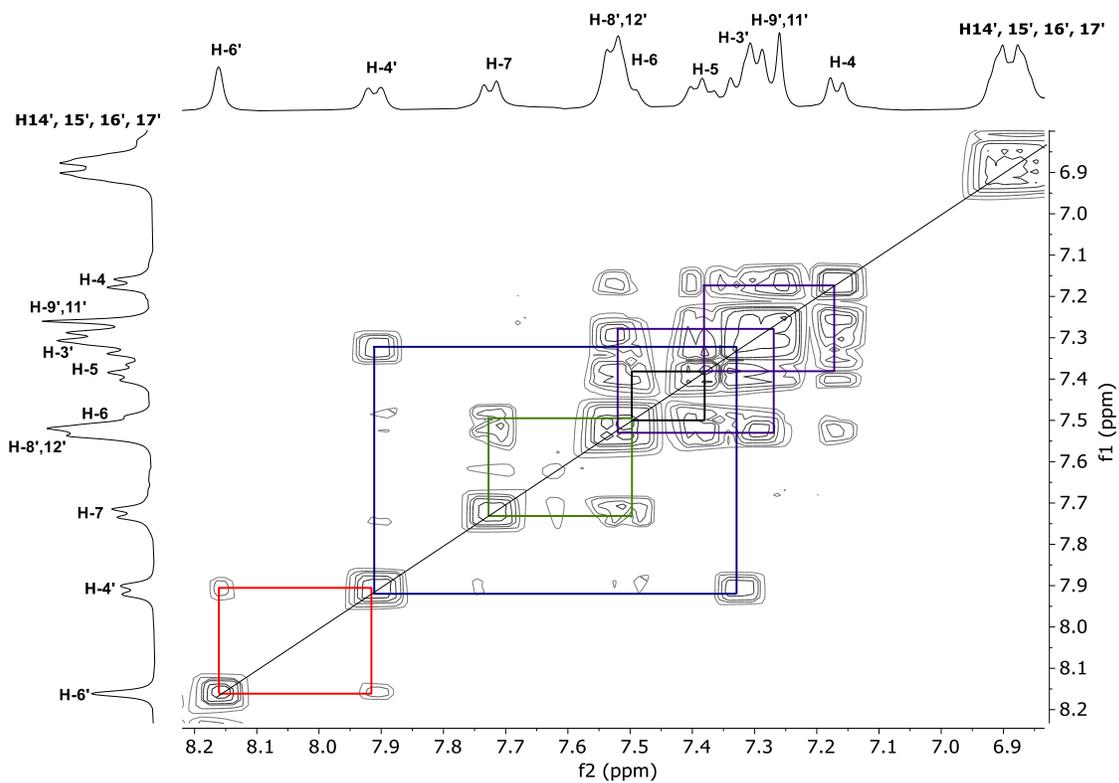


Figura 86. Experimento COSY de **19** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

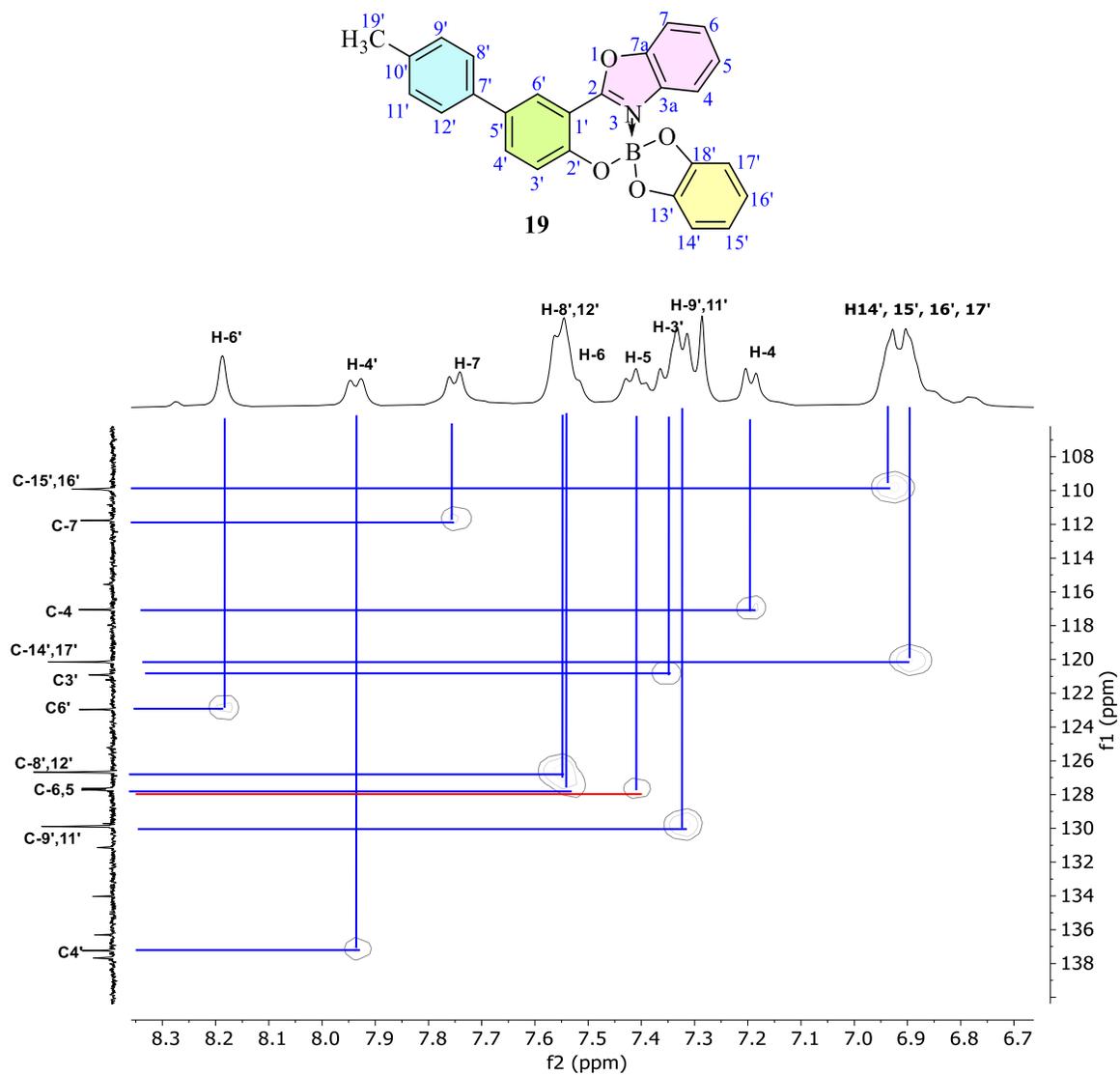


Figura 87. Experimento HSQC de **19** en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

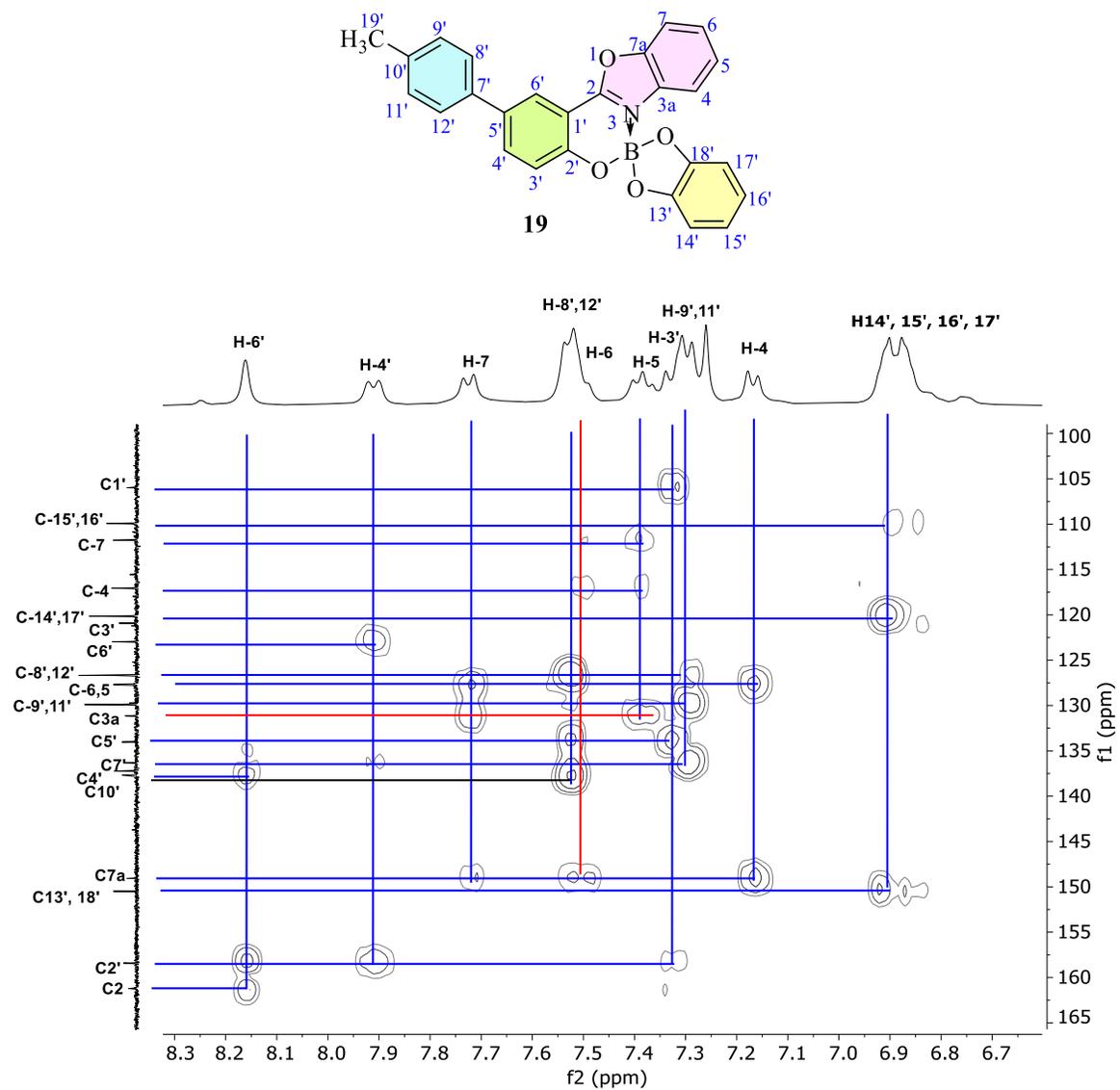


Figura 88. Experimento HMBC de **19** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

Caracterización estructural por RMN del compuesto **20**

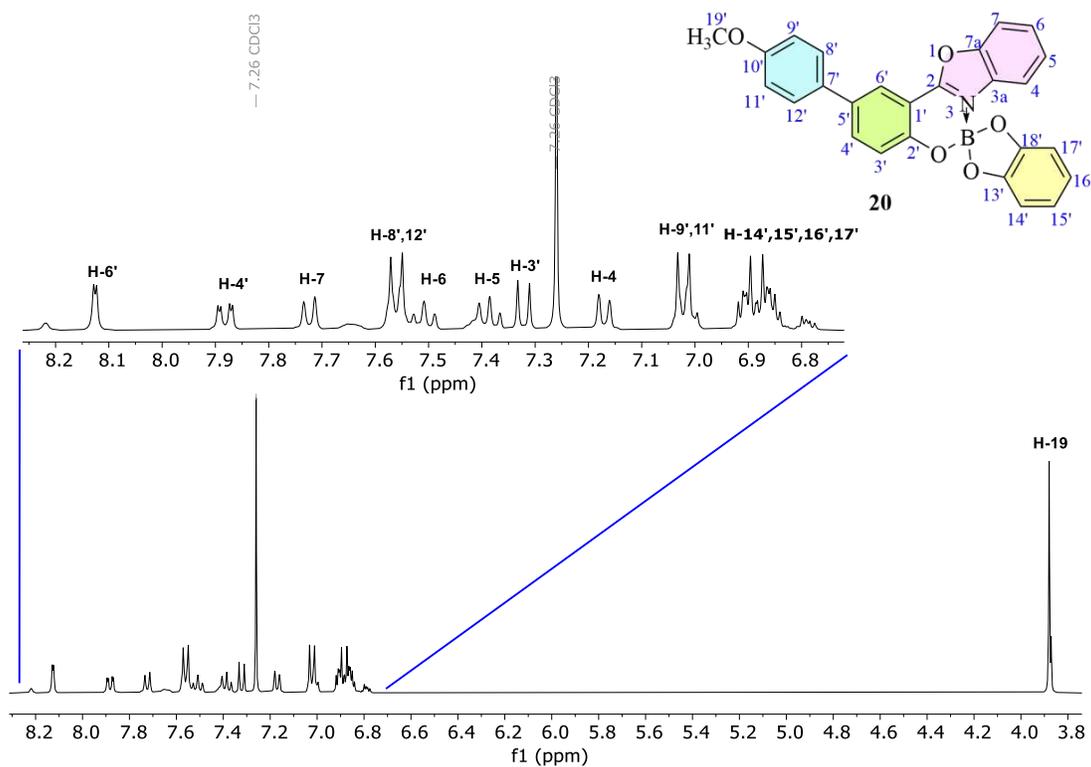


Figura 89. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) de **20** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

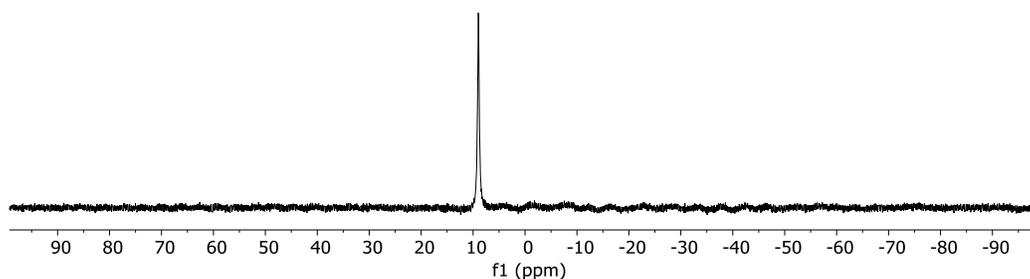
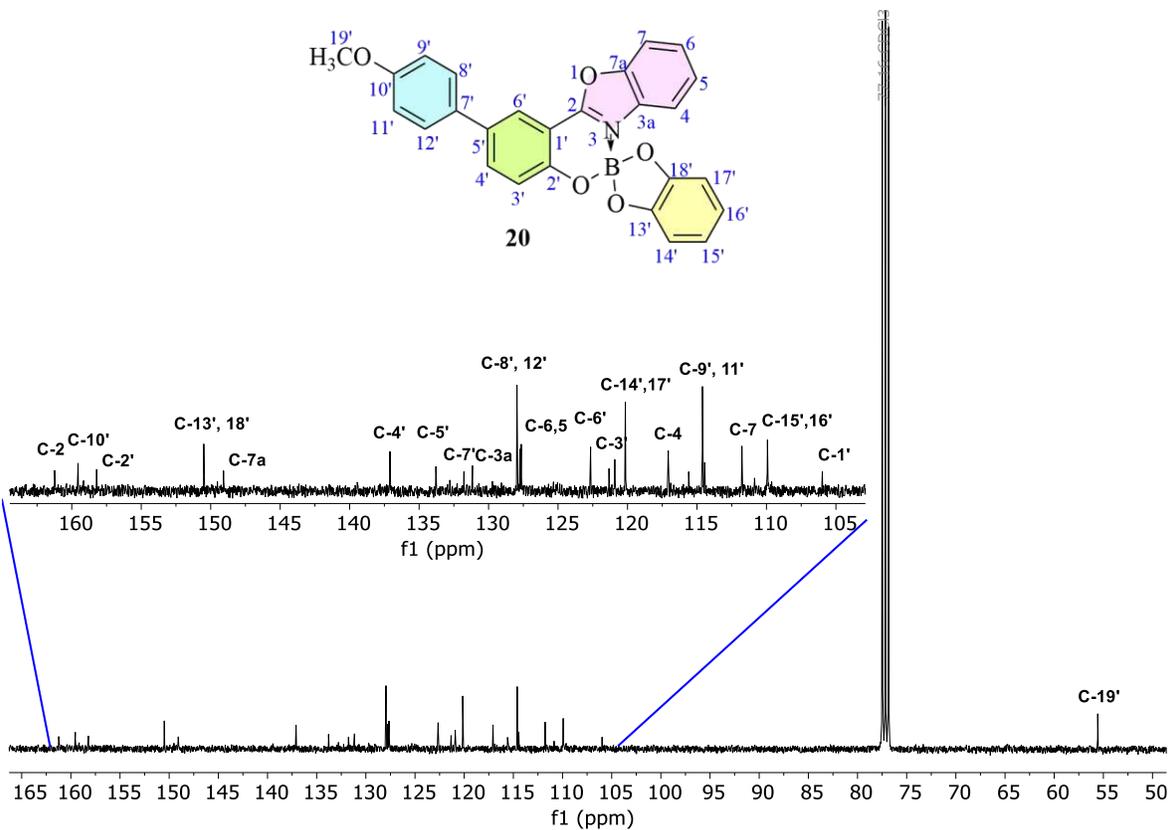
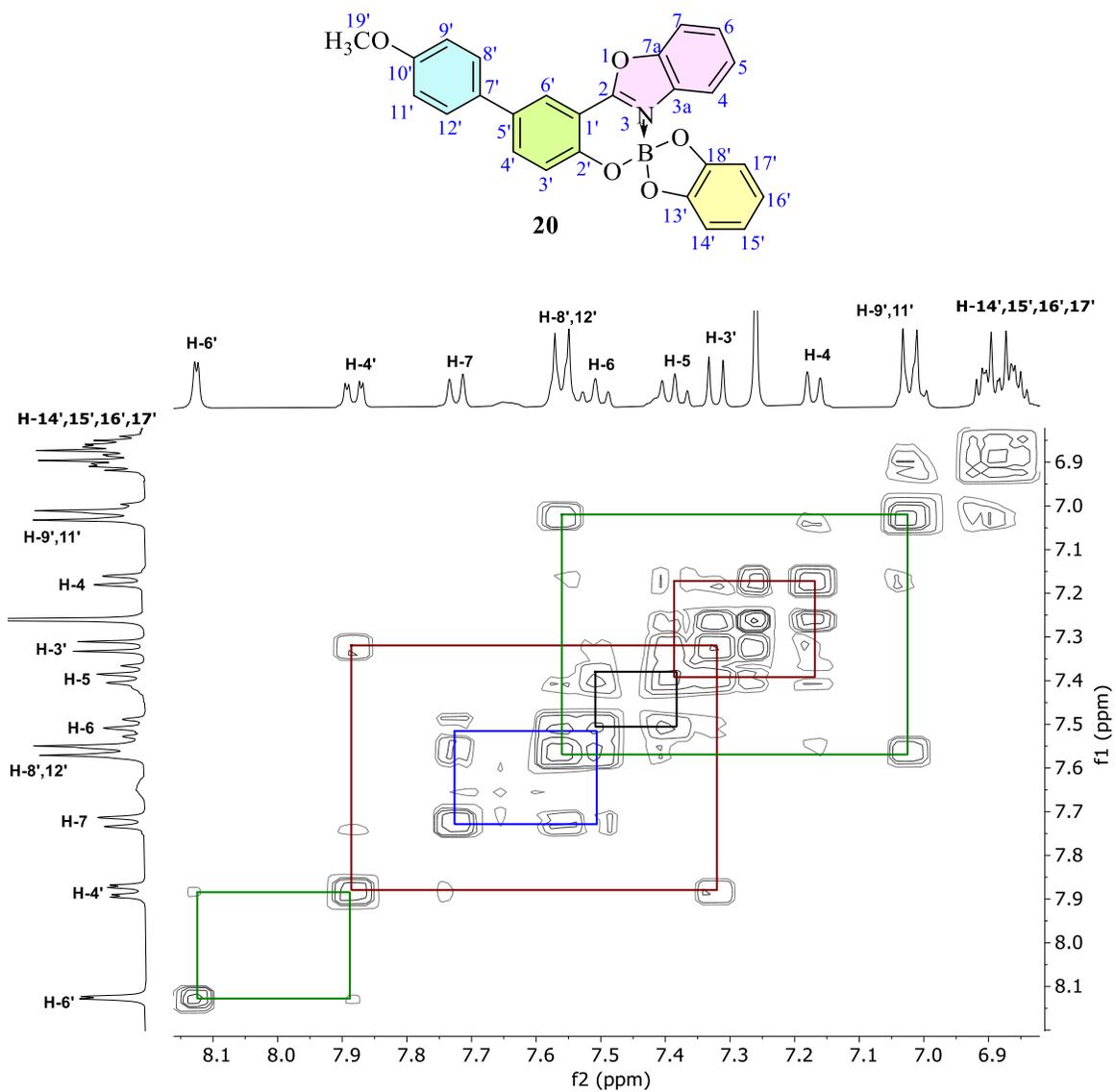


Figura 90. Espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$  {H} (128.26 MHz) de **20** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 91.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (100 MHz) de **20** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 92.** Experimento COSY de **20** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

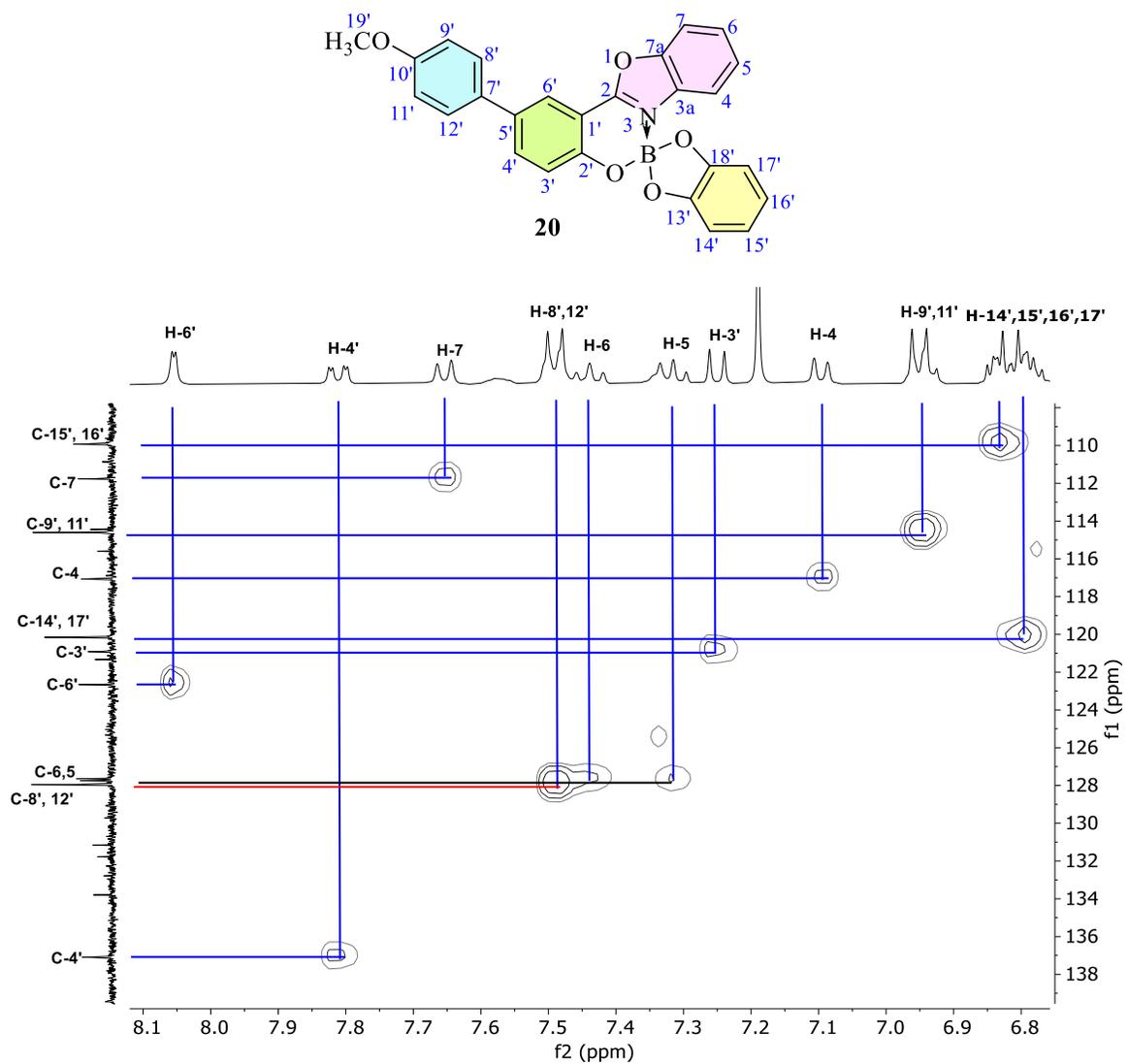


Figura 93. Experimento HSQC de **20** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

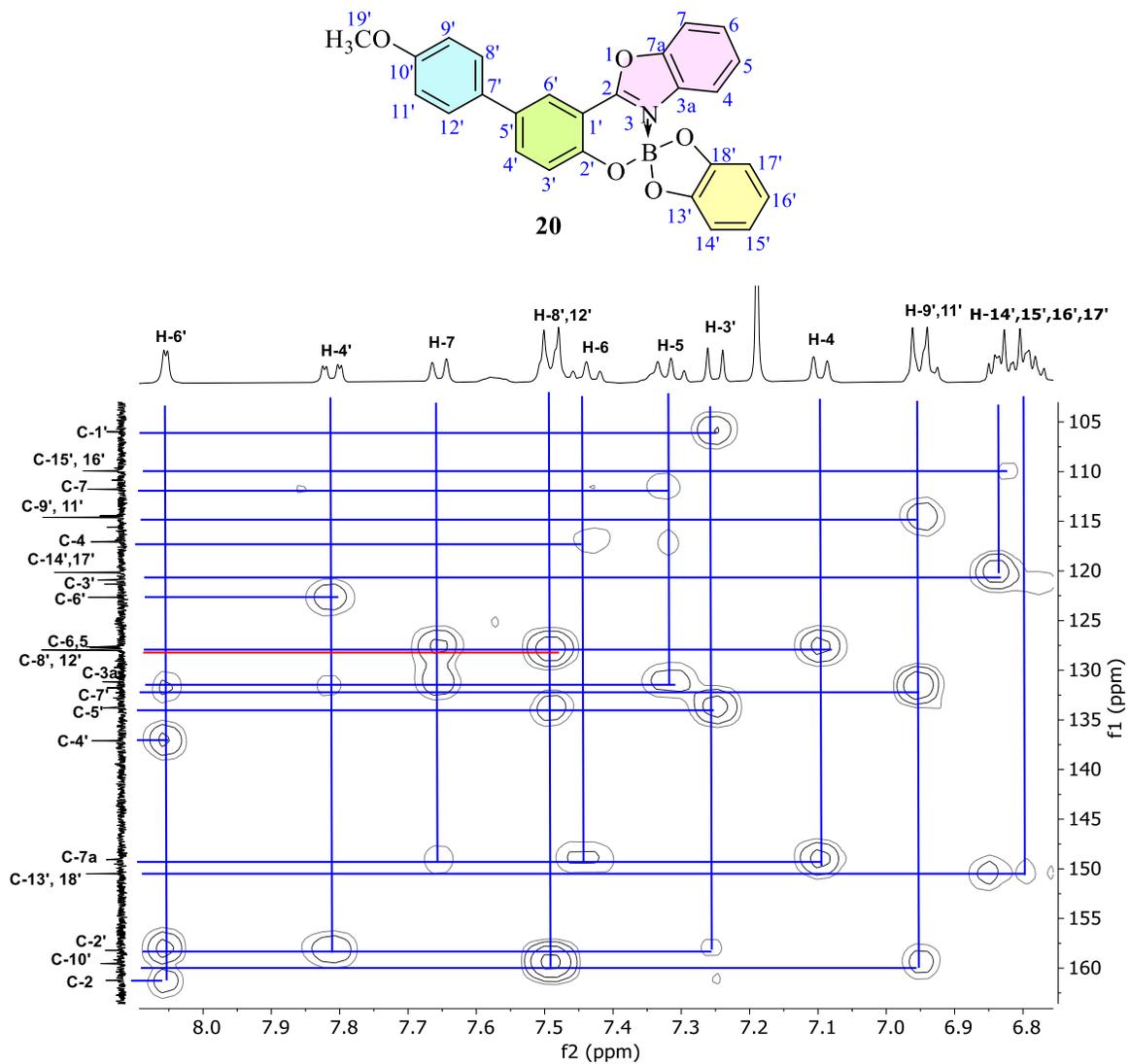
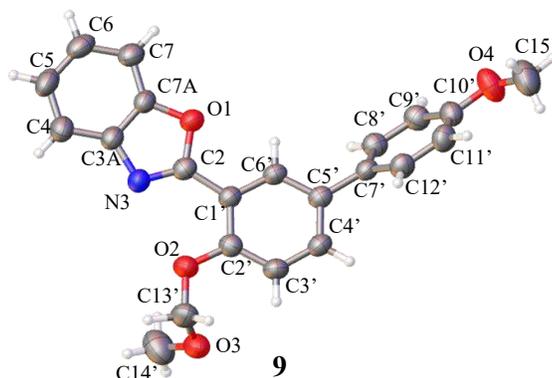


Figura 94. Experimento HMBC de **20** en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.

## B. Difracción de rayos X de monocristal

### Difracción de Rayos X de monocristal del 2-(5'-*p*-metoxifenil-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol 9



**Tabla 24.** Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto **9**

Código de identificación	<b>9</b>
Formula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>
Peso molecular	361.38
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	<i>triclínico</i>
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	5.9869(5)
<i>b</i> /Å	11.0486(9)
<i>c</i> /Å	14.6814(13)
$\alpha$ /°	69.865(8)
$\beta$ /°	81.574(7)
$\gamma$ /°	84.121(6)
Volumen/Å <sup>3</sup>	900.52(14)
<i>Z</i>	2
Densidad calculada ( $\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> ))	1.333
Coefficiente de absorción ( $\mu$ /mm <sup>-1</sup> )	0.092
F(000)	380.0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	
Radiación	Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Intervalo 2 $\Theta$ /°	6.89 a 59.384
Intervalo de índice	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexiones colectadas	24240
Reflexiones independientes	4679 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0815, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0873]
Datos/restricciones/parámetros	4679/0/255
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	0.969
Índices finales de R [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0537, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1193
Índices finales de R [todos los datos]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1605, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1619
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica / e Å <sup>-3</sup>	0.19/-0.19

**Tabla 25.** Distancias de enlace [Å] para el compuesto **9**

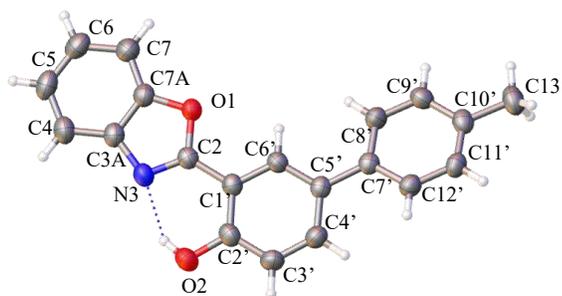
Átomo	Átomo	Longitud (Å)	Átomo	Átomo	Longitud (Å)
O1	C7A	1.380(3)	C1'	C2'	1.397(3)
O1	C2	1.381(2)	C5'	C6'	1.387(3)
O2	C2'	1.373(3)	C5'	C4'	1.390(3)
O2	C13'	1.415(3)	C7A	C3A	1.368(3)
O3	C13'	1.385(3)	C7A	C7	1.376(3)
O3	C14'	1.429(4)	C4'	C3'	1.378(3)
N3	C2	1.292(3)	C3'	C2'	1.389(3)
N3	C3A	1.405(3)	C8'	C9'	1.374(3)
O4	C10'	1.364(3)	C3A	C4	1.388(3)
O4	C15'	1.405(3)	C12'	C11'	1.379(3)
C7'	C5'	1.483(3)	C10'	C9'	1.378(3)
C7'	C8'	1.390(3)	C10'	C11'	1.377(3)
C7'	C12'	1.379(3)	C7	C6	1.381(3)
C1'	C6'	1.391(3)	C6	C5	1.382(4)
C1'	C2	1.462(3)	C4	C5	1.377(3)

**Tabla 26.** Ángulos de enlace para el compuesto **9**

Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)
C7A	O1	C2	104.11(17)	C3'	C4'	C5'	121.1(2)
C2'	O2	C13'	118.8(2)	C4'	C3'	C2'	120.9(2)
C13'	O3	C14'	112.2(2)	O2	C2'	C1'	116.6(2)
C2	N3	C3A	104.70(18)	O2	C2'	C3'	123.9(2)
C10'	O4	C15'	118.5(2)	C3'	C2'	C1'	119.5(2)
C8'	C7'	C5'	121.1(2)	C9'	C8'	C7'	121.3(2)
C12'	C7'	C5'	121.7(2)	C7A	C3A	N3	108.9(2)
C12'	C7'	C8'	117.2(2)	C7A	C3A	C4	120.3(2)
C6'	C1'	C2	118.41(19)	C4	C3A	N3	130.8(2)
C6'	C1'	C2'	118.0(2)	C7'	C12'	C11'	122.2(2)
C2'	C1'	C2	123.5(2)	O4	C10'	C9'	115.7(2)
C6'	C5'	C7'	119.99(19)	O4	C10'	C11'	124.8(2)
C6'	C5'	C4'	117.2(2)	C11'	C10'	C9'	119.5(2)
C4'	C5'	C7'	122.8(2)	C8'	C9'	C10'	120.3(2)
C3A	C7A	O1	107.85(19)	C7A	C7	C6	115.2(2)
C3A	C7A	C7	124.2(2)	C10'	C11'	C12'	119.5(2)
C7	C7A	O1	128.0(2)	C7	C6	C5	121.5(2)
C5'	C6'	C1'	123.2(2)	C5	C4	C3A	116.5(2)
O1	C2	C1'	114.67(19)	O3	C13'	O2	112.3(2)
N3	C2	O1	114.39(19)	C4	C5	C6	122.3(3)
N3	C2	C1'	130.9(2)				

**Tabla 27.** Ángulos de torsión para el compuesto **9**

A	B	C	D	Ángulo (°)	A	B	C	D	Ángulo (°)
O1	C7A	C3A	N3	0.1(2)	C2	C1'	C2'	C3'	177.1(2)
O1	C7A	C3A	C4	-179.7(2)	C4'	C5'	C6'	C1'	-0.9(3)
O1	C7A	C7	C6	-179.5(2)	C4'	C3'	C2'	O2	177.66(18)
N3	C3A	C4	C5	178.9(2)	C4'	C3'	C2'	C1'	-2.1(3)
O4	C10'	C9'	C8'	178.3(2)	C2'	O2	C13'	O3	72.7(3)
O4	C10'	C11'	C12'	-179.7(2)	C2'	C1'	C6'	C5'	1.4(3)
C7'	C5'	C6'	C1'	177.95(18)	C2'	C1'	C2	O1	-174.61(18)
C7'	C5'	C4'	C3'	-179.92(19)	C2'	C1'	C2	N3	4.1(4)
C7'	C8'	C9'	C10'	1.6(3)	C8'	C7'	C5'	C6'	55.8(3)
C7'	C12'	C11'	C10'	1.3(4)	C8'	C7'	C5'	C4'	-125.4(2)
C5'	C7'	C8'	C9'	-176.9(2)	C8'	C7'	C12'	C11'	-1.4(3)
C5'	C7'	C12'	C11'	175.4(2)	C3A	N3	C2	O1	-0.3(2)
C5'	C4'	C3'	C2'	2.6(3)	C3A	N3	C2	C1'	-179.0(2)
C7A	O1	C2	N3	0.3(2)	C3A	C7A	C7	C6	-1.3(3)
C7A	O1	C2	C1'	179.24(17)	C3A	C4	C5	C6	0.7(4)
C7A	C3A	C4	C5	-1.4(3)	C12'	C7'	C5'	C6'	-120.8(2)
C7A	C7	C6	C5	0.6(3)	C12'	C7'	C5'	C4'	57.9(3)
C6'	C1'	C2	O1	2.4(3)	C12'	C7'	C8'	C9'	-0.1(3)
C6'	C1'	C2	N3	-178.9(2)	C9'	C10'	C11'	C12'	0.2(4)
C6'	C1'	C2'	O2	-179.63(17)	C7	C7A	C3A	N3	-178.4(2)
C6'	C1'	C2'	C3'	0.1(3)	C7	C7A	C3A	C4	1.8(3)
C6'	C5'	C4'	C3'	-1.1(3)	C7	C6	C5	C4	-0.3(4)
C2	O1	C7A	C3A	-0.2(2)	C11'	C10'	C9'	C8'	-1.6(3)
C2	O1	C7A	C7	178.2(2)	C13'	O2	C2'	C1'	177.6(2)
C2	N3	C3A	C7A	0.1(2)	C13'	O2	C2'	C3'	-2.2(3)
C2	N3	C3A	C4	179.9(2)	C15'	O4	C10'	C9'	-177.8(2)
C2	C1'	C6'	C5'	-175.81(19)	C15'	O4	C10'	C11'	2.1(4)
C2	C1'	C2'	O2	-2.6(3)	C14'	O3	C13'	O2	69.7(3)

Difracción de Rayos X de monocristal del 2-(5'-*p*-metilfenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol **11****11****Tabla 28.** Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto **11**

Código de identificación	<b>11</b>
Formula empírica	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
Peso molecular	301.33
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	<i>monoclínico</i>
Grupo espacial	<i>Cc</i>
a/Å	11.1601(11)
b/Å	22.325(2)
c/Å	5.9396(5)
α/°	90
β/°	95.005(9)
γ/°	90
Volumen/Å <sup>3</sup>	1474.2(2)
Z	4
Densidad calculada (ρ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> ))	1.358
Coefficiente de absorción (μ/mm <sup>-1</sup> )	0.088
F(000)	632.0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)
Intervalo 2θ /°	6.588 a 59.414
Intervalo de índice	-15 ≤ h ≤ 15, -31 ≤ k ≤ 30, -7 ≤ l ≤ 7
Reflexiones colectadas	10163
Reflexiones independientes	3587 [R <sub>int</sub> = 0.0382, R <sub>sigma</sub> = 0.0469]
Datos/restricciones/parámetros	3587/2/210
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	1.022
Índices finales de R [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0422, wR <sub>2</sub> = 0.0799
Índices finales de R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0759, wR <sub>2</sub> = 0.0929
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica / e Å <sup>-3</sup>	0.15/-0.19

**Tabla 29.** Distancias de enlace [Å] para el compuesto **11**

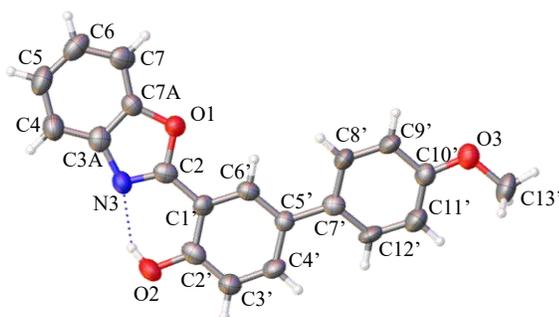
Átomo	Átomo	Longitud (Å)	Átomo	Átomo	Longitud (Å)
O1	C2	1.362(3)	C7A	C7	1.369(4)
O1	C7A	1.381(3)	C7'	C12'	1.389(4)
O2	C2'	1.356(3)	C7'	C8'	1.396(3)
N3	C2	1.301(3)	C12'	C11'	1.382(4)
N3	C3A	1.404(3)	C10'	C9'	1.387(4)
C1'	C2'	1.399(4)	C10'	C11'	1.375(4)
C1'	C2	1.448(4)	C10'	C13'	1.502(4)
C1'	C6'	1.387(3)	C9'	C8'	1.380(4)
C5'	C7'	1.481(3)	C4'	C3'	1.373(4)
C5'	C6'	1.385(3)	C3A	C4	1.381(4)
C5'	C4'	1.392(4)	C4	C5	1.374(5)
C2'	C3'	1.380(4)	C5	C6	1.381(5)
C7A	C3A	1.380(4)	C7	C6	1.387(4)

**Tabla 30.** Ángulos de enlace para el compuesto **11**

Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)
C2	O1	C7A	104.1(2)	C8'	C7'	C5'	122.1(2)
C2	N3	C3A	104.9(2)	C11'	C12'	C7'	121.4(3)
C2'	C1'	C2	119.3(2)	C9'	C10'	C13'	121.6(3)
C6'	C1'	C2'	119.5(2)	C11'	C10'	C9'	117.3(3)
C6'	C1'	C2	121.2(2)	C11'	C10'	C13'	121.1(3)
C6'	C5'	C7'	122.4(2)	C5'	C6'	C1'	122.5(3)
C6'	C5'	C4'	116.2(2)	C8'	C9'	C10'	121.3(3)
C4'	C5'	C7'	121.4(2)	C3'	C4'	C5'	122.8(2)
O2	C2'	C1'	122.7(2)	C4'	C3'	C2'	120.2(3)
O2	C2'	C3'	118.5(3)	C10'	C11'	C12'	121.8(3)
C3'	C2'	C1'	118.9(2)	C7A	C3A	N3	107.9(2)
O1	C2	C1'	118.4(2)	C7A	C3A	C4	119.8(3)
N3	C2	O1	114.8(2)	C4	C3A	N3	132.3(3)
N3	C2	C1'	126.8(2)	C9'	C8'	C7'	121.6(3)
C3A	C7A	O1	108.2(2)	C5	C4	C3A	117.3(3)
C7	C7A	O1	127.6(3)	C4	C5	C6	121.9(3)
C7	C7A	C3A	124.1(3)	C7A	C7	C6	115.2(3)
C12'	C7'	C5'	121.4(2)	C5	C6	C7	121.7(3)
C12'	C7'	C8'	116.5(2)				

**Tabla 31.** Ángulos de torsión para el compuesto **11**

A	B	C	D	Ángulo (°)	A	B	C	D	Ángulo (°)
O1	C7A	C3A	N3	0.2(3)	C7'	C12'	C11'	C10'	0.9(4)
O1	C7A	C3A	C4	-179.8(2)	C12'	C7'	C8'	C9'	2.4(4)
O1	C7A	C7	C6	179.2(3)	C10'	C9'	C8'	C7'	-0.4(4)
O2	C2'	C3'	C4'	179.1(3)	C6'	C1'	C2'	O2	-179.6(3)
N3	C3A	C4	C5	-179.1(3)	C6'	C1'	C2'	C3'	-0.7(4)
C1'	C2'	C3'	C4'	0.0(4)	C6'	C1'	C2	O1	2.7(4)
C5'	C7'	C12'	C11'	174.5(3)	C6'	C1'	C2	N3	-178.1(3)
C5'	C7'	C8'	C9'	-174.8(3)	C6'	C5'	C7'	C12'	164.2(2)
C5'	C4'	C3'	C2'	0.5(4)	C6'	C5'	C7'	C8'	-18.7(4)
C2'	C1'	C2	O1	-177.0(2)	C6'	C5'	C4'	C3'	-0.4(4)
C2'	C1'	C2	N3	2.2(4)	C9'	C10'	C11'	C12'	1.3(4)
C2'	C1'	C6'	C5'	0.8(4)	C4'	C5'	C7'	C12'	-18.0(4)
C2	O1	C7A	C3A	0.0(3)	C4'	C5'	C7'	C8'	159.0(3)
C2	O1	C7A	C7	-178.3(3)	C4'	C5'	C6'	C1'	-0.2(4)
C2	N3	C3A	C7A	-0.3(3)	C11'	C10'	C9'	C8'	-1.5(4)
C2	N3	C3A	C4	179.7(3)	C3A	N3	C2	O1	0.3(3)
C2	C1'	C2'	O2	0.1(4)	C3A	N3	C2	C1'	-179.0(2)
C2	C1'	C2'	C3'	179.0(2)	C3A	C7A	C7	C6	1.2(4)
C2	C1'	C6'	C5'	-178.9(2)	C3A	C4	C5	C6	-0.1(4)
C7A	O1	C2	N3	-0.1(3)	C8'	C7'	C12'	C11'	-2.7(4)
C7A	O1	C2	C1'	179.2(2)	C4	C5	C6	C7	-0.2(5)
C7A	C3A	C4	C5	0.8(4)	C7	C7A	C3A	N3	178.5(3)
C7A	C7	C6	C5	-0.3(4)	C7	C7A	C3A	C4	-1.5(4)
C7'	C5'	C6'	C1'	177.7(2)	C13'	C10'	C9'	C8'	178.2(3)
C7'	C5'	C4'	C3'	-178.3(3)	C13'	C10'	C11'	C12'	-178.5(3)

Difracción de Rayos X de monocristal del 2-(5'-*p*-metoxifenil-2'-hidroxifenil)benzoxazol **12****12****Tabla 32.** Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto **12**

Código de identificación	<b>12</b>
Formula empírica	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>
Peso molecular	317.33
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	<i>Monoclínico</i>
Grupo espacial	<i>Cc</i>
a/Å	11.186(3)
b/Å	21.901(7)
c/Å	6.3023(14)
α/°	90
β/°	98.52(2)
γ/°	90
Volumen/Å <sup>3</sup>	1526.9(7)
Z	4
Densidad calculada (ρ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> ))	1.380
Coefficiente de absorción (μ/mm <sup>-1</sup> )	0.093
F(000)	664.0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)
Intervalo 2θ /°	6.688 a 59.06
Intervalo de índice	-14 ≤ h ≤ 14, -29 ≤ k ≤ 27, -8 ≤ l ≤ 8
Reflexiones colectadas	10078
Reflexiones independientes	3608 [R <sub>int</sub> = 0.1505, R <sub>sigma</sub> = 0.2773]
Datos/restricciones/parámetros	3608/2/219
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	0.800
Índices finales de R [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0613, wR <sub>2</sub> = 0.0858
Índices finales de R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.2420, wR <sub>2</sub> = 0.1283
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica / e Å <sup>-3</sup>	0.15/-0.17

**Tabla 33.** Distancias de enlace [Å] para el compuesto **12**

Átomo	Átomo	Longitud (Å)	Átomo	Átomo	Longitud (Å)
O1	C7A	1.400(9)	C10'	C11'	1.376(10)
O1	C2	1.376(8)	C7A	C7	1.380(10)
O2	C2'	1.361(9)	C7A	C3A	1.365(10)
O3	C10'	1.372(9)	C12'	C11'	1.388(10)
O3	C13'	1.431(9)	C12'	C7'	1.384(10)
C5'	C6'	1.372(10)	C7	C6	1.381(11)
C5'	C4'	1.400(9)	C3'	C4'	1.367(10)
C5'	C7'	1.504(9)	C3'	C2'	1.382(11)
N3	C2	1.297(9)	C8'	C9'	1.400(12)
N3	C3A	1.411(10)	C8'	C7'	1.385(10)
C1'	C2	1.449(11)	C3A	C4	1.385(11)
C1'	C6'	1.372(10)	C6	C5	1.386(11)
C1'	C2'	1.407(10)	C5	C4	1.388(12)
C10'	C9'	1.369(10)			

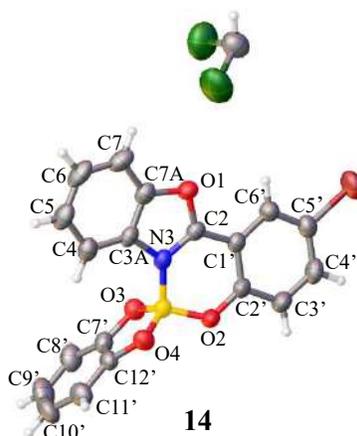
**Tabla 34.** Ángulos de enlace para el compuesto **12**

Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)
C2	O1	C7A	103.9(6)	N3	C2	C1'	127.2(7)
C10'	O3	C13'	117.1(6)	C4'	C3'	C2'	119.8(7)
C6'	C5'	C4'	116.3(7)	C7'	C8'	C9'	121.1(8)
C6'	C5'	C7'	122.8(6)	C1'	C6'	C5'	123.0(7)
C4'	C5'	C7'	120.9(7)	C3'	C4'	C5'	122.6(8)
C2	N3	C3A	105.2(6)	C7A	C3A	N3	108.5(7)
C6'	C1'	C2	121.8(7)	C7A	C3A	C4	119.4(8)
C6'	C1'	C2'	119.3(7)	C4	C3A	N3	132.0(8)
C2'	C1'	C2	118.9(7)	C10'	C9'	C8'	120.8(7)
O3	C10'	C11'	124.9(8)	O2	C2'	C1'	122.3(8)
C9'	C10'	O3	116.0(7)	O2	C2'	C3'	118.8(7)
C9'	C10'	C11'	119.1(8)	C3'	C2'	C1'	118.9(7)
C7	C7A	O1	127.4(7)	C7	C6	C5	122.9(8)
C3A	C7A	O1	108.0(7)	C10'	C11'	C12'	119.7(8)
C3A	C7A	C7	124.6(8)	C12'	C7'	C5'	122.8(6)
C7'	C12'	C11'	122.6(7)	C12'	C7'	C8'	116.6(7)
C7A	C7	C6	114.8(8)	C8'	C7'	C5'	120.6(7)
O1	C2	C1'	118.5(8)	C6	C5	C4	120.0(8)
N3	C2	O1	114.3(7)	C3A	C4	C5	118.3(8)

**Tabla 35.** Ángulos de torsión para el compuesto 12

A	B	C	D	Ángulo (°)	A	B	C	D	Ángulo (°)
O1	C7A	C7	C6	179.7(8)	C6'	C1'	C2'	C3'	0.2(12)
O1	C7A	C3A	N3	-1.1(9)	C4'	C5'	C6'	C1'	-0.9(12)
O1	C7A	C3A	C4	-179.0(7)	C4'	C5'	C7'	C12'	8.2(11)
O3	C10'	C9'	C8'	-177.6(8)	C4'	C5'	C7'	C8'	-170.9(8)
O3	C10'	C11'	C12'	179.7(8)	C4'	C3'	C2'	O2	179.2(8)
N3	C3A	C4	C5	-178.8(9)	C4'	C3'	C2'	C1'	-0.4(12)
C7A	O1	C2	N3	0.3(8)	C3A	N3	C2	O1	-0.9(9)
C7A	O1	C2	C1'	-179.1(7)	C3A	N3	C2	C1'	178.4(8)
C7A	C7	C6	C5	0.8(13)	C3A	C7A	C7	C6	-1.9(12)
C7A	C3A	C4	C5	-1.5(12)	C9'	C10'	C11'	C12'	0.0(14)
C7	C7A	C3A	N3	-179.8(7)	C9'	C8'	C7'	C5'	178.8(8)
C7	C7A	C3A	C4	2.3(13)	C9'	C8'	C7'	C12'	-0.4(13)
C7	C6	C5	C4	-0.2(14)	C13'	O3	C10'	C9'	175.4(8)
C2	O1	C7A	C7	179.2(8)	C13'	O3	C10'	C11'	-4.3(13)
C2	O1	C7A	C3A	0.5(8)	C2'	C1'	C2	O1	179.9(6)
C2	N3	C3A	C7A	1.3(9)	C2'	C1'	C2	N3	0.6(13)
C2	N3	C3A	C4	178.8(9)	C2'	C1'	C6'	C5'	0.5(12)
C2	C1'	C6'	C5'	-178.7(7)	C2'	C3'	C4'	C5'	-0.1(13)
C2	C1'	C2'	O2	-0.1(12)	C6	C5	C4	C3A	0.5(13)
C2	C1'	C2'	C3'	179.4(7)	C11'	C10'	C9'	C8'	2.1(14)
C6'	C5'	C4'	C3'	0.6(12)	C11'	C12'	C7'	C5'	-176.7(8)
C6'	C5'	C7'	C12'	-173.2(8)	C11'	C12'	C7'	C8'	2.5(13)
C6'	C5'	C7'	C8'	7.7(11)	C7'	C5'	C6'	C1'	-179.5(7)
C6'	C1'	C2	O1	-0.9(11)	C7'	C5'	C4'	C3'	179.3(8)
C6'	C1'	C2	N3	179.8(7)	C7'	C12'	C11'	C10'	-2.4(15)
C6'	C1'	C2'	O2	-179.4(8)	C7'	C8'	C9'	C10'	-1.9(14)

## Difracción de Rayos X de monocristal del compuesto (14)

**Tabla 36.** Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto **14**

Código de identificación	<b>14</b>
Formula empírica	$C_{20}H_{12}BBrCl_3NO_4$
Peso molecular	527.38
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	<i>Triclínico</i>
Grupo espacial	<i>P-1</i>
$a/\text{Å}$	8.6181(3)
$b/\text{Å}$	8.9314(3)
$c/\text{Å}$	14.4425(5)
$\alpha/^\circ$	79.517(3)
$\beta/^\circ$	79.601(3)
$\gamma/^\circ$	74.680(3)
Volumen/ $\text{Å}^3$	1043.94(7)
Z	2
Densidad calculada ( $\rho_{\text{calc}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ))	1.678
Coefficiente de absorción ( $\mu/\text{mm}^{-1}$ )	2.381
F(000)	524.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	
Radiación	Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Intervalo $2\Theta/^\circ$	5.928 a 59.218
Intervalo de índice	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -19 \leq l \leq 19$
Reflexiones colectadas	37490
Reflexiones independientes	5536 [ $R_{\text{int}} = 0.0686, R_{\text{sigma}} = 0.0576$ ]
Datos/restricciones/parámetros	5536/0/271
Bondad de ajuste en $F^2$	1.024
Índices finales de R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0588, wR_2 = 0.1536$
Índices finales de R [todos los datos]	$R_1 = 0.1234, wR_2 = 0.1804$
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica / $e \text{ Å}^{-3}$	0.86/-0.71

**Tabla 37.** Distancias de enlace [Å] para el compuesto 14

Átomo	Átomo	Longitud (Å)	Átomo	Átomo	Longitud (Å)
Br1	C5'	1.902(4)	C1'	C6'	1.394(5)
Cl2	C13'	1.743(5)	C3A	C7A	1.372(5)
Cl3	C13'	1.722(5)	C3A	C4	1.383(5)
Cl1	C13'	1.735(6)	C2'	C3'	1.398(5)
O1	C2	1.334(4)	C7A	C7	1.383(5)
O1	C7A	1.402(4)	C6'	C5'	1.381(5)
O4	C12'	1.373(4)	C12'	C7'	1.378(5)
O4	B1	1.451(5)	C12'	C11'	1.377(6)
O2	C2'	1.330(4)	C3'	C4'	1.369(6)
O2	B1	1.467(5)	C7'	C8'	1.378(6)
O3	C7'	1.361(5)	C5'	C4'	1.372(6)
O3	B1	1.465(5)	C4	C5	1.391(6)
N3	C2	1.312(4)	C7	C6	1.381(6)
N3	C3A	1.405(4)	C6	C5	1.373(7)
N3	B1	1.571(5)	C11'	C10'	1.396(7)
C2	C1'	1.433(5)	C8'	C9'	1.390(7)
C1'	C2'	1.404(5)	C10'	C9'	1.360(7)

**Tabla 38.** Ángulos de enlace para el compuesto 14

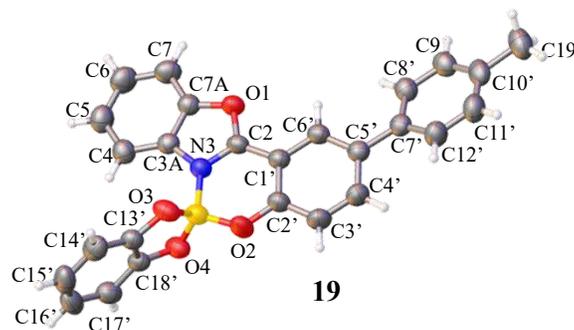
Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)
C2	O1	C7A	104.9(3)	C4'	C3'	C2'	120.3(4)
C12'	O4	B1	105.8(3)	O3	C7'	C12'	110.7(3)
C2'	O2	B1	124.4(3)	O3	C7'	C8'	127.8(4)
C7'	O3	B1	105.8(3)	C8'	C7'	C12'	121.4(4)
C2	N3	C3A	106.8(3)	C6'	C5'	Br1	119.6(3)
C2	N3	B1	122.3(3)	C4'	C5'	Br1	119.0(3)
C3A	N3	B1	130.7(3)	C4'	C5'	C6'	121.4(4)
O1	C2	C1'	123.4(3)	C3A	C4	C5	115.6(4)
N3	C2	O1	113.5(3)	C3'	C4'	C5'	120.6(4)
N3	C2	C1'	123.0(3)	C6	C7	C7A	114.8(4)
C2'	C1'	C2	115.4(3)	C5	C6	C7	122.3(4)
C6'	C1'	C2	123.2(3)	C6	C5	C4	122.4(4)
C6'	C1'	C2'	121.4(3)	C12'	C11'	C10'	117.0(4)
C7A	C3A	N3	106.3(3)	C7'	C8'	C9'	117.0(4)
C7A	C3A	C4	121.2(3)	O4	B1	O2	111.2(3)
C4	C3A	N3	132.5(4)	O4	B1	O3	106.9(3)
O2	C2'	C1'	122.4(3)	O4	B1	N3	111.5(3)
O2	C2'	C3'	119.4(3)	O2	B1	N3	106.0(3)
C3'	C2'	C1'	118.2(3)	O3	B1	O2	112.0(3)
C3A	C7A	O1	108.6(3)	O3	B1	N3	109.3(3)
C3A	C7A	C7	123.7(4)	C9'	C10'	C11'	121.3(4)
C7	C7A	O1	127.7(4)	C10'	C9'	C8'	121.7(4)
C5'	C6'	C1'	118.0(4)	Cl3	Cl3'	Cl2	112.5(3)

**Continuación de tabla 38. Ángulos de enlace para el compuesto 14**

Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)
O4	C12'	C7'	110.5(3)	C13	C13'	C11	110.4(3)
O4	C12'	C11'	127.9(4)	C11	C13'	C12	110.5(3)
C11'	C12'	C7'	121.5(4)				

**Tabla 39. Ángulos de torsión para el compuesto 14**

A	B	C	D	Ángulo (°)	A	B	C	D	Ángulo (°)
Br1	C5'	C4'	C3'	-177.8(3)	C2'	O2	B1	N3	-29.2(4)
O1	C2	C1'	C2'	171.2(3)	C2'	C1'	C6'	C5'	0.4(5)
O1	C2	C1'	C6'	-7.3(5)	C2'	C3'	C4'	C5'	-0.7(6)
O1	C7A	C7	C6	-179.6(3)	C7A	O1	C2	N3	0.7(4)
O4	C12'	C7'	O3	-1.0(4)	C7A	O1	C2	C1'	-179.2(3)
O4	C12'	C7'	C8'	178.9(3)	C7A	C3A	C4	C5	-0.6(5)
O4	C12'	C11'	C10'	-179.0(4)	C7A	C7	C6	C5	-1.5(6)
O2	C2'	C3'	C4'	179.1(4)	C6'	C1'	C2'	O2	-178.9(3)
O3	C7'	C8'	C9'	179.8(4)	C6'	C1'	C2'	C3'	1.7(5)
N3	C2	C1'	C2'	-8.7(5)	C6'	C5'	C4'	C3'	3.0(6)
N3	C2	C1'	C6'	172.8(3)	C12'	O4	B1	O2	-118.6(3)
N3	C3A	C7A	O1	-0.3(4)	C12'	O4	B1	O3	3.9(4)
N3	C3A	C7A	C7	178.7(3)	C12'	O4	B1	N3	123.3(3)
N3	C3A	C4	C5	-179.6(4)	C12'	C7'	C8'	C9'	-0.1(6)
C2	O1	C7A	C3A	-0.2(4)	C12'	C11'	C10'	C9'	0.6(7)
C2	O1	C7A	C7	-179.1(4)	C7'	O3	B1	O4	-4.5(4)
C2	N3	C3A	C7A	0.7(4)	C7'	O3	B1	O2	117.5(3)
C2	N3	C3A	C4	179.9(4)	C7'	O3	B1	N3	-125.3(3)
C2	N3	B1	O4	143.4(3)	C7'	C12'	C11'	C10'	0.1(6)
C2	N3	B1	O2	22.3(4)	C7'	C8'	C9'	C10'	0.7(7)
C2	N3	B1	O3	-98.6(4)	C4	C3A	C7A	O1	-179.6(3)
C2	C1'	C2'	O2	2.5(5)	C4	C3A	C7A	C7	-0.6(5)
C2	C1'	C2'	C3'	-176.8(3)	C7	C6	C5	C4	0.4(7)
C2	C1'	C6'	C5'	178.8(3)	C11'	C12'	C7'	O3	179.8(3)
C1'	C2'	C3'	C4'	-1.5(6)	C11'	C12'	C7'	C8'	-0.3(6)
C1'	C6'	C5'	Br1	178.1(3)	C11'	C10'	C9'	C8'	-1.0(8)
C1'	C6'	C5'	C4'	-2.7(6)	B1	O4	C12'	C7'	-1.9(4)
C3A	N3	C2	O1	-0.9(4)	B1	O4	C12'	C11'	177.2(4)
C3A	N3	C2	C1'	179.0(3)	B1	O2	C2'	C1'	19.1(5)
C3A	N3	B1	O4	-42.1(5)	B1	O2	C2'	C3'	-161.6(3)
C3A	N3	B1	O2	-163.2(3)	B1	O3	C7'	C12'	3.4(4)
C3A	N3	B1	O3	75.9(4)	B1	O3	C7'	C8'	-176.5(4)
C3A	C7A	C7	C6	1.6(6)	B1	N3	C2	O1	174.8(3)
C3A	C4	C5	C6	0.6(6)	B1	N3	C2	C1'	-5.4(5)
C2'	O2	B1	O4	-150.6(3)	B1	N3	C3A	C7A	-174.5(3)
C2'	O2	B1	O3	89.9(4)	B1	N3	C3A	C4	4.7(6)

**Difracción de Rayos X de monocristal del compuesto (19)**

**Tabla 40.** Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto **19**

Código de identificación	<b>19</b>
Formula empírica	$C_{26}H_{18}BNO_4$
Peso molecular	419.22
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	<i>Monoclínico</i>
Grupo espacial	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	10.0106(9)
$b/\text{Å}$	18.3357(13)
$c/\text{Å}$	11.6061(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	106.114(8)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{Å}^3$	2046.6(3)
Z	4
Densidad calculada ( $\rho_{\text{calc}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ))	1.361
Coefficiente de absorción ( $\mu/\text{mm}^{-1}$ )	0.091
F(000)	872.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	
Radiación	Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Intervalo $2\theta/^\circ$	6.14 a 59.368
Intervalo de índice	$-13 \leq h \leq 13, -24 \leq k \leq 23, -16 \leq l \leq 16$
Reflexiones colectadas	28140
Reflexiones independientes	5325 [ $R_{\text{int}} = 0.0380, R_{\text{sigma}} = 0.0273$ ]
Datos/restricciones/parámetros	5325/0/290
Bondad de ajuste en $F^2$	1.024
Índices finales de R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0445, wR_2 = 0.1024$
Índices finales de R [todos los datos]	$R_1 = 0.0834, wR_2 = 0.1244$
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica / $e \text{ Å}^{-3}$	0.17/-0.19

**Tabla 41.** Distancias de enlace [Å] para el compuesto **19**

Átomo	Átomo	Longitud (Å)	Átomo	Átomo	Longitud (Å)
O1	C2	1.3423(16)	C1'	C2'	1.3991(19)
O1	C7A	1.3942(18)	C5'	C6'	1.379(2)
O3	C13'	1.3662(17)	C5'	C7'	1.484(2)
O3	B1	1.453(2)	C5'	C4'	1.409(2)
O4	C18'	1.3640(17)	C7'	C8'	1.390(2)
O4	B1	1.461(2)	C7'	C12'	1.393(2)
O2	C2'	1.3386(17)	C2'	C3'	1.388(2)
O2	B1	1.449(2)	C8'	C9'	1.380(2)
N3	C2	1.3102(17)	C4	C5	1.378(2)
N3	C3A	1.4026(18)	C4'	C3'	1.368(2)
N3	B1	1.5781(19)	C14'	C15'	1.388(3)
C2	C1'	1.422(2)	C9'	C10'	1.380(2)
C18'	C13'	1.383(2)	C17'	C16'	1.392(3)
C18'	C17'	1.373(2)	C10'	C11'	1.380(3)
C3A	C7A	1.374(2)	C10'	C19'	1.508(2)
C3A	C4	1.383(2)	C7	C6	1.379(2)
C13'	C14'	1.371(2)	C5	C6	1.391(3)
C7A	C7	1.370(2)	C12'	C11'	1.381(2)
C1'	C6'	1.3958(19)	C16'	C15'	1.363(3)

**Tabla 42.** Ángulos de enlace para el compuesto **19**

Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)
C2	O1	C7A	105.10(11)	C8'	C7'	C5'	121.93(14)
C13'	O3	B1	106.72(12)	C8'	C7'	C12'	116.58(14)
C18'	O4	B1	106.35(11)	C12'	C7'	C5'	121.47(14)
C2'	O2	B1	127.46(12)	O2	C2'	C1'	122.40(14)
C2	N3	C3A	107.20(11)	O2	C2'	C3'	119.51(13)
C2	N3	B1	122.87(12)	C3'	C2'	C1'	118.07(13)
C3A	N3	B1	129.92(12)	C9'	C8'	C7'	121.52(16)
O1	C2	C1'	122.90(12)	C5	C4	C3A	116.33(15)
N3	C2	O1	112.89(13)	C3'	C4'	C5'	122.43(15)
N3	C2	C1'	124.15(12)	C13'	C14'	C15'	117.37(17)
O4	C18'	C13'	110.53(12)	C4'	C3'	C2'	120.54(14)
O4	C18'	C17'	128.41(15)	C10'	C9'	C8'	121.70(16)
C17'	C18'	C13'	121.06(15)	C18'	C17'	C16'	117.38(17)
C7A	C3A	N3	106.13(12)	C9'	C10'	C11'	117.07(15)
C7A	C3A	C4	120.89(14)	C9'	C10'	C19'	121.60(18)
C4	C3A	N3	132.99(13)	C11'	C10'	C19'	121.31(18)
O3	C13'	C18'	110.12(12)	C7A	C7	C6	115.20(16)
O3	C13'	C14'	128.35(15)	C4	C5	C6	121.76(16)
C14'	C13'	C18'	121.53(14)	C11'	C12'	C7'	121.33(17)

**Continuación de tabla 42. Ángulos de enlace para el compuesto 19**

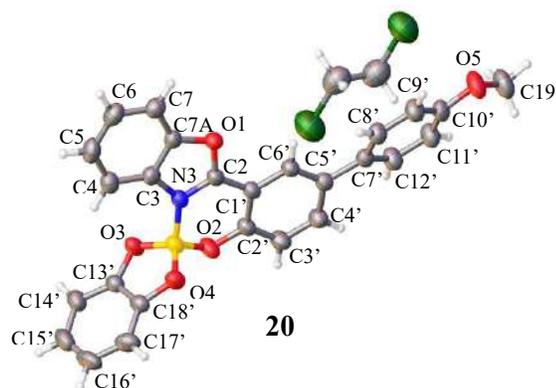
C3A	C7A	O1	108.68(12)	C15'	C16'	C17'	121.35(16)
C7	C7A	O1	127.48(14)	C7	C6	C5	121.99(16)
C7	C7A	C3A	123.84(15)	C16'	C15'	C14'	121.30(16)
C6'	C1'	C2	123.62(12)	C10'	C11'	C12'	121.76(17)
C6'	C1'	C2'	120.75(14)	O3	B1	O4	106.28(12)
C2'	C1'	C2	115.53(13)	O3	B1	N3	110.17(13)
C6'	C5'	C7'	121.82(13)	O4	B1	N3	109.62(13)
C6'	C5'	C4'	116.84(13)	O2	B1	O3	111.63(14)
C4'	C5'	C7'	121.32(14)	O2	B1	O4	112.15(14)
C5'	C6'	C1'	121.36(13)	O2	B1	N3	107.01(12)

**Tabla 43. Ángulos de torsión para el compuesto 19**

A	B	C	D	Ángulo (°)	A	B	C	D	Ángulo (°)
O1	C2	C1'	C6'	1.1(2)	C7A	C7	C6	C5	0.2(3)
O1	C2	C1'	C2'	-175.31(14)	C1'	C2'	C3'	C4'	0.0(3)
O1	C7A	C7	C6	-179.82(15)	C5'	C7'	C8'	C9'	177.59(14)
O3	C13'	C14'	C15'	179.49(15)	C5'	C7'	C12'	C11'	-176.74(16)
O4	C18'	C13'	O3	-0.37(17)	C5'	C4'	C3'	C2'	0.6(3)
O4	C18'	C13'	C14'	179.57(13)	C6'	C1'	C2'	O2	-179.34(15)
O4	C18'	C17'	C16'	-179.61(15)	C6'	C1'	C2'	C3'	-1.1(2)
O2	C2'	C3'	C4'	178.37(16)	C6'	C5'	C7'	C8'	-22.6(2)
N3	C2	C1'	C6'	177.94(14)	C6'	C5'	C7'	C12'	155.60(16)
N3	C2	C1'	C2'	1.5(2)	C6'	C5'	C4'	C3'	-0.2(2)
N3	C3A	C7A	O1	-0.06(16)	C7'	C5'	C6'	C1'	-179.32(14)
N3	C3A	C7A	C7	-179.88(15)	C7'	C5'	C4'	C3'	178.29(16)
N3	C3A	C4	C5	179.74(16)	C7'	C8'	C9'	C10'	-0.9(3)
C2	O1	C7A	C3A	0.28(15)	C7'	C12'	C11'	C10'	-0.9(3)
C2	O1	C7A	C7	-179.91(16)	C2'	O2	B1	O3	128.13(16)
C2	N3	C3A	C7A	-0.20(16)	C2'	O2	B1	O4	-112.72(17)
C2	N3	C3A	C4	-179.96(16)	C2'	O2	B1	N3	7.5(2)
C2	N3	B1	O3	-129.93(14)	C2'	C1'	C6'	C5'	1.5(2)
C2	N3	B1	O4	113.45(16)	C8'	C7'	C12'	C11'	1.5(3)
C2	N3	B1	O2	-8.4(2)	C8'	C9'	C10'	C11'	1.5(3)
C2	C1'	C6'	C5'	-174.75(14)	C8'	C9'	C10'	C19'	-176.93(16)
C2	C1'	C2'	O2	-2.8(2)	C4	C3A	C7A	O1	179.74(13)
C2	C1'	C2'	C3'	175.46(15)	C4	C3A	C7A	C7	-0.1(2)
C18'	O4	B1	O3	-0.19(15)	C4	C5	C6	C7	-0.3(3)
C18'	O4	B1	O2	-122.43(13)	C4'	C5'	C6'	C1'	-0.8(2)
C18'	O4	B1	N3	118.86(13)	C4'	C5'	C7'	C8'	158.99(15)
C18'	C13'	C14'	C15'	-0.4(2)	C4'	C5'	C7'	C12'	-22.8(2)
C18'	C17'	C16'	C15'	0.7(3)	C9'	C10'	C11'	C12'	-0.7(3)
C3A	N3	C2	O1	0.40(16)	C17'	C18'	C13'	O3	-179.97(14)

**Tabla 43.** Ángulos de torsión para el compuesto **19**

A	B	C	D	Ángulo (°)	A	B	C	D	Ángulo (°)
C3A	N3	C2	C1'	-176.72(14)	C17'	C18'	C13'	C14'	0.0(2)
C3A	N3	B1	O3	51.7(2)	C17'	C16'	C15'	C14'	-1.2(3)
C3A	N3	B1	O4	-64.94(19)	C12'	C7'	C8'	C9'	-0.7(2)
C3A	N3	B1	O2	173.21(14)	C19'	C10'	C11'	C12'	177.80(18)
C3A	C7A	C7	C6	0.0(2)	B1	O3	C13'	C18'	0.23(16)
C3A	C4	C5	C6	0.2(3)	B1	O3	C13'	C14'	-179.70(15)
C13'	O3	B1	O4	-0.03(16)	B1	O4	C18'	C13'	0.34(16)
C13'	O3	B1	O2	122.55(13)	B1	O4	C18'	C17'	179.90(16)
C13'	O3	B1	N3	-118.71(13)	B1	O2	C2'	C1'	-2.5(3)
C13'	C18'	C17'	C16'	-0.1(2)	B1	O2	C2'	C3'	179.21(16)
C13'	C14'	C15'	C16'	1.1(2)	B1	N3	C2	O1	-178.31(12)
C7A	O1	C2	N3	-0.43(16)	B1	N3	C2	C1'	4.6(2)
C7A	O1	C2	C1'	176.74(13)	B1	N3	C3A	C7A	178.39(14)
C7A	C3A	C4	C5	0.0(2)	B1	N3	C3A	C4	-1.4(3)

**Difracción de Rayos X de monocristal del compuesto (20)**

**Tabla 44.** Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto **20**

Código de identificación	<b>20</b>
Formula empírica	$C_{27}H_{20}BCINO_5$
Peso molecular	484.70
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	<i>Triclínico</i>
Grupo espacial	<i>P-1</i>
$a/\text{Å}$	8.7066(3)
$b/\text{Å}$	8.7932(3)
$c/\text{Å}$	15.4360(6)
$\alpha/^\circ$	81.771(3)
$\beta/^\circ$	75.984(3)
$\gamma/^\circ$	78.286(3)
Volumen/ $\text{Å}^3$	1117.19(8)
Z	2
Densidad calculada ( $\rho_{\text{calc}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ))	1.441
Coefficiente de absorción ( $\mu/\text{mm}^{-1}$ )	0.213
F(000)	502.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	
Radiación	Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Intervalo $2\Theta/^\circ$	6.112 a 59.218
Intervalo de índice	$-11 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -20 \leq l \leq 21$
Reflexiones colectadas	30138
Reflexiones independientes	5812 [ $R_{\text{int}} = 0.0379, R_{\text{sigma}} = 0.0318$ ]
Datos/restricciones/parámetros	5812/0/317
Bondad de ajuste en $F^2$	1.028
Índices finales de R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0545, wR_2 = 0.1452$
Índices finales de R [todos los datos]	$R_1 = 0.0901, wR_2 = 0.1695$
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica / $e \text{ Å}^{-3}$	0.37/-0.59

**Tabla 45.** Distancias de enlace [Å] para el compuesto **20**

Átomo	Átomo	Longitud (Å)	Átomo	Átomo	Longitud (Å)
C11	C20'	1.786(3)	C5'	C4'	1.409(3)
O1	C2	1.338(2)	C7'	C8'	1.391(3)
O1	C7A	1.390(2)	C7'	C12'	1.390(3)
O3	C13'	1.366(2)	C13'	C18'	1.385(3)
O3	B1	1.460(2)	C13'	C14'	1.370(3)
O4	C18'	1.361(2)	C3A	C4	1.384(3)
O4	B1	1.467(2)	C18'	C17'	1.371(3)
O2	C2'	1.339(2)	C6'	C1'	1.401(3)
O2	B1	1.448(3)	C3'	C4'	1.374(3)
N3	C2	1.313(2)	C8'	C9'	1.378(3)
N3	C3A	1.395(2)	C10'	C9'	1.382(3)
N3	B1	1.572(2)	C10'	C11'	1.374(3)
O5	C10'	1.367(2)	C7	C6	1.380(3)
O5	C19'	1.411(3)	C12'	C11'	1.379(3)
C2	C1'	1.421(3)	C4	C5	1.381(3)
C7A	C3A	1.381(3)	C17'	C16'	1.398(4)
C7A	C7	1.373(3)	C6	C5	1.386(3)
C2'	C1'	1.408(2)	C14'	C15'	1.388(3)
C2'	C3'	1.384(3)	C16'	C15'	1.357(4)
C5'	C7'	1.483(3)	C20'	C20' <sup>1</sup>	1.484(6)
C5'	C6'	1.375(3)			

**Tabla 46.** Ángulos de enlace para el compuesto **20**

Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo (°)
C2	O1	C7A	105.47(13)	O4	C18'	C17'	128.3(2)
C13'	O3	B1	106.27(14)	C17'	C18'	C13'	120.88(19)
C18'	O4	B1	105.87(14)	C5'	C6'	C1'	121.16(17)
C2'	O2	B1	125.14(14)	C2'	C1'	C2	115.98(16)
C2	N3	C3A	107.20(15)	C6'	C1'	C2	123.59(16)
C2	N3	B1	122.00(15)	C6'	C1'	C2'	120.40(17)
C3A	N3	B1	130.69(15)	C4'	C3'	C2'	120.16(18)
C10'	O5	C19'	117.58(18)	C9'	C8'	C7'	121.64(18)
O1	C2	C1'	123.76(15)	C3'	C4'	C5'	122.43(19)
N3	C2	O1	112.76(16)	O5	C10'	C9'	115.70(18)
N3	C2	C1'	123.48(16)	O5	C10'	C11'	125.07(19)
C3A	C7A	O1	108.29(16)	C11'	C10'	C9'	119.22(18)
C7	C7A	O1	127.69(17)	C7A	C7	C6	115.02(19)
C7	C7A	C3A	124.03(18)	C11'	C12'	C7'	122.24(19)
O2	C2'	C1'	121.90(17)	C8'	C9'	C10'	120.33(19)
O2	C2'	C3'	119.56(16)	C5	C4	C3A	116.0(2)
C3'	C2'	C1'	118.52(17)	C18'	C17'	C16'	117.1(2)
C6'	C5'	C7'	121.58(17)	C7	C6	C5	121.9(2)

**Continuación de tabla 46. Ángulos de enlace para el compuesto 20**

C6'	C5'	C4'	117.33(17)	C10'	C11'	C12'	119.93(19)
C4'	C5'	C7'	121.09(17)	C13'	C14'	C15'	116.9(2)
C8'	C7'	C5'	121.75(17)	C4	C5	C6	122.5(2)
C12'	C7'	C5'	121.66(17)	C15'	C16'	C17'	121.5(2)
C12'	C7'	C8'	116.58(18)	C16'	C15'	C14'	121.6(2)
O3	C13'	C18'	110.22(16)	O3	B1	O4	106.26(14)
O3	C13'	C14'	127.77(19)	O3	B1	N3	109.97(16)
C14'	C13'	C18'	122.00(18)	O4	B1	N3	109.64(15)
C7A	C3A	N3	106.27(16)	O2	B1	O3	111.51(15)
C7A	C3A	C4	120.66(18)	O2	B1	O4	112.04(17)
C4	C3A	N3	133.05(18)	O2	B1	N3	107.42(14)
O4	C18'	C13'	110.81(15)	C20' <sup>1</sup>	C20'	C11	108.1(3)

**Tabla 47. Ángulos de torsión para el compuesto 20**

A	B	C	D	Ángulo (°)	A	B	C	D	Ángulo (°)
O1	C2	C1'	C2'	-174.01(16)	C13'	C14'	C15'	C16'	0.3(3)
O1	C2	C1'	C6'	3.9(3)	C3A	N3	C2	O1	1.0(2)
O1	C7A	C3A	N3	-0.48(19)	C3A	N3	C2	C1'	-178.40(16)
O1	C7A	C3A	C4	-179.61(16)	C3A	N3	B1	O3	44.8(2)
O1	C7A	C7	C6	179.14(18)	C3A	N3	B1	O4	-71.7(2)
O3	C13'	C18'	O4	2.4(2)	C3A	N3	B1	O2	166.31(16)
O3	C13'	C18'	C17'	-177.38(17)	C3A	C7A	C7	C6	-1.1(3)
O3	C13'	C14'	C15'	177.59(19)	C3A	C4	C5	C6	-0.7(3)
O4	C18'	C17'	C16'	179.40(19)	C18'	O4	B1	O3	7.64(19)
O2	C2'	C1'	C2	-0.3(3)	C18'	O4	B1	O2	-114.37(16)
O2	C2'	C1'	C6'	-178.27(17)	C18'	O4	B1	N3	126.45(16)
O2	C2'	C3'	C4'	178.84(19)	C18'	C13'	C14'	C15'	-1.4(3)
N3	C2	C1'	C2'	5.3(3)	C18'	C17'	C16'	C15'	-0.2(3)
N3	C2	C1'	C6'	-176.80(17)	C6'	C5'	C7'	C8'	25.0(3)
N3	C3A	C4	C5	-178.51(19)	C6'	C5'	C7'	C12'	-153.4(2)
O5	C10'	C9'	C8'	176.9(2)	C6'	C5'	C4'	C3'	0.5(3)
O5	C10'	C11'	C12'	-177.1(2)	C1'	C2'	C3'	C4'	0.6(3)
C2	O1	C7A	C3A	1.02(18)	C3'	C2'	C1'	C2	177.87(17)
C2	O1	C7A	C7	-179.19(19)	C3'	C2'	C1'	C6'	-0.1(3)
C2	N3	C3A	C7A	-0.27(19)	C8'	C7'	C12'	C11'	-1.3(3)
C2	N3	C3A	C4	178.7(2)	C4'	C5'	C7'	C8'	-155.76(19)
C2	N3	B1	O3	-139.52(16)	C4'	C5'	C7'	C12'	25.8(3)
C2	N3	B1	O4	103.98(19)	C4'	C5'	C6'	C1'	0.1(3)
C2	N3	B1	O2	-18.0(2)	C7	C7A	C3A	N3	179.73(17)
C7A	O1	C2	N3	-1.25(19)	C7	C7A	C3A	C4	0.6(3)
C7A	O1	C2	C1'	178.12(16)	C7	C6	C5	C4	0.2(3)
C7A	C3A	C4	C5	0.3(3)	C12'	C7'	C8'	C9'	1.1(3)

**Tabla 47.** Ángulos de torsión para el compuesto **20**

A	B	C	D	Ángulo (°)	A	B	C	D	Ángulo (°)
C7A	C7	C6	C5	0.7(3)	C9'	C10'	C11'	C12'	2.2(3)
C2'	O2	B1	O3	144.40(17)	C17'	C16'	C15'	C14'	0.5(4)
C2'	O2	B1	O4	-96.6(2)	C11'	C10'	C9'	C8'	-2.5(3)
C2'	O2	B1	N3	23.8(2)	C14'	C13'	C18'	O4	-178.48(17)
C2'	C3'	C4'	C5'	-0.8(3)	C14'	C13'	C18'	C17'	1.8(3)
C5'	C7'	C8'	C9'	-177.45(19)	B1	O3	C13'	C18'	2.7(2)
C5'	C7'	C12'	C11'	177.2(2)	B1	O3	C13'	C14'	-176.4(2)
C5'	C6'	C1'	C2	-178.07(17)	B1	O4	C18'	C13'	-6.3(2)
C5'	C6'	C1'	C2'	-0.2(3)	B1	O4	C18'	C17'	173.5(2)
C7'	C5'	C6'	C1'	179.35(17)	B1	O2	C2'	C1'	-16.5(3)
C7'	C5'	C4'	C3'	-178.81(19)	B1	O2	C2'	C3'	165.36(18)
C7'	C8'	C9'	C10'	0.8(3)	B1	N3	C2	O1	-175.61(15)
C7'	C12'	C11'	C10'	-0.3(4)	B1	N3	C2	C1'	5.0(3)
C13'	O3	B1	O4	-6.31(19)	B1	N3	C3A	C7A	175.91(17)
C13'	O3	B1	O2	116.05(16)	B1	N3	C3A	C4	-5.1(3)
C13'	O3	B1	N3	-124.89(15)	C19'	O5	C10'	C9'	-179.6(2)
C13'	C18'	C17'	C16'	-0.9(3)	C19'	O5	C10'	C11'	-0.3(4)

### C. Caracterización por UV-vis y fluorescencia

#### Caracterización por UV-vis y fluorescencia del compuesto 13

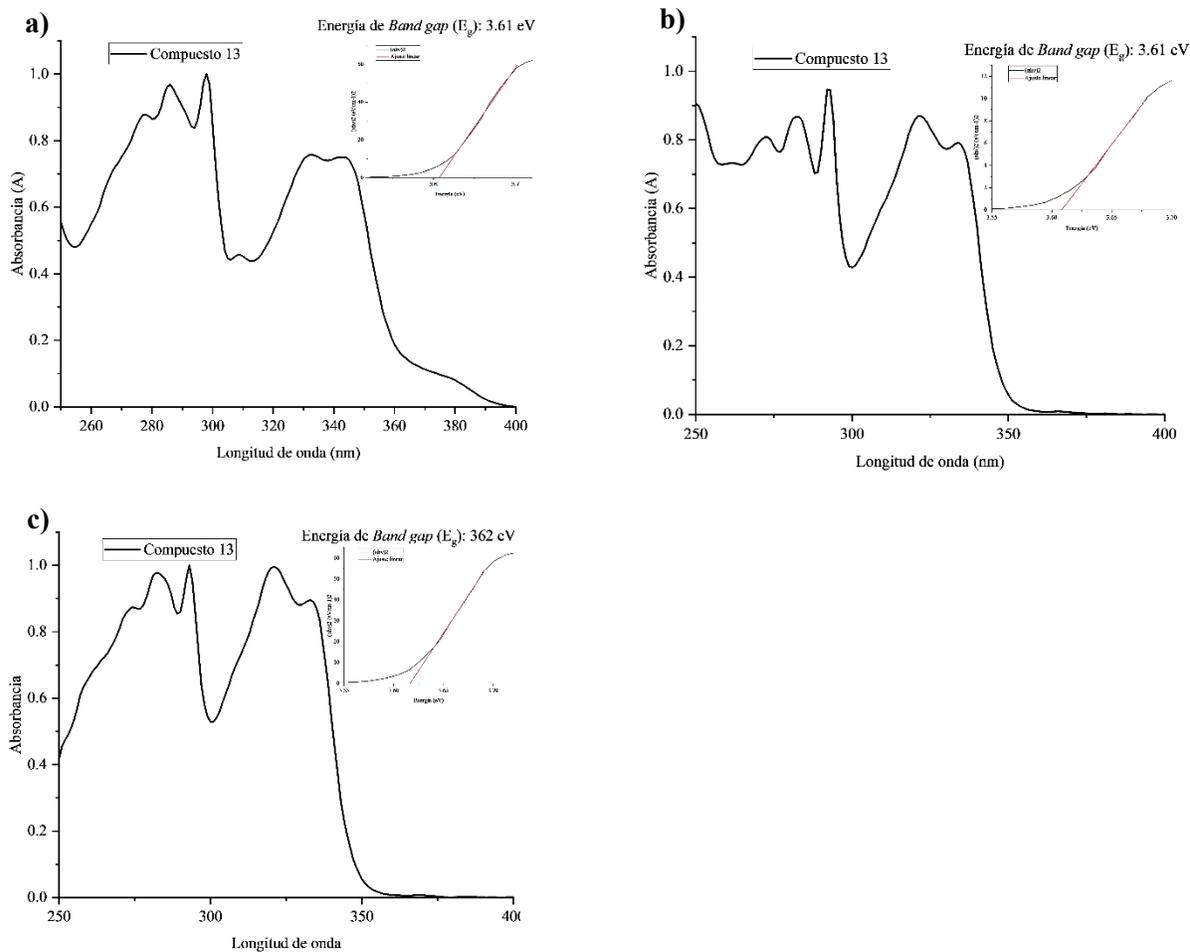
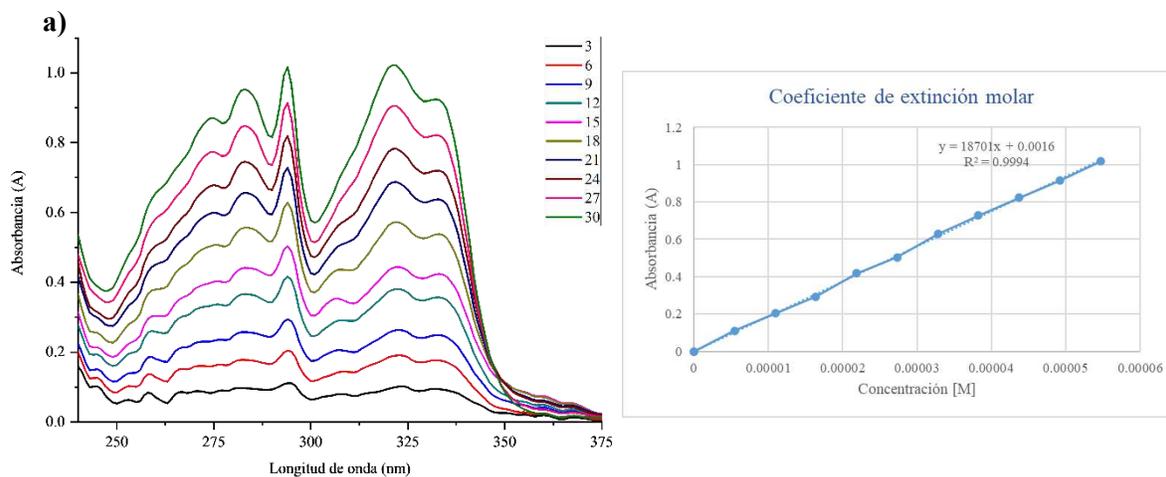
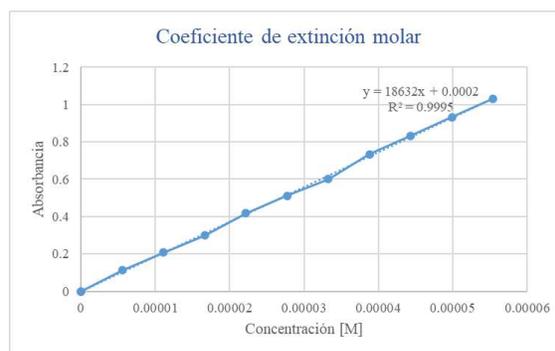
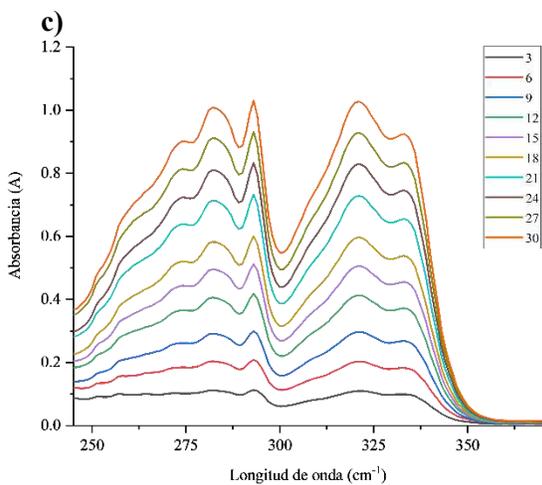
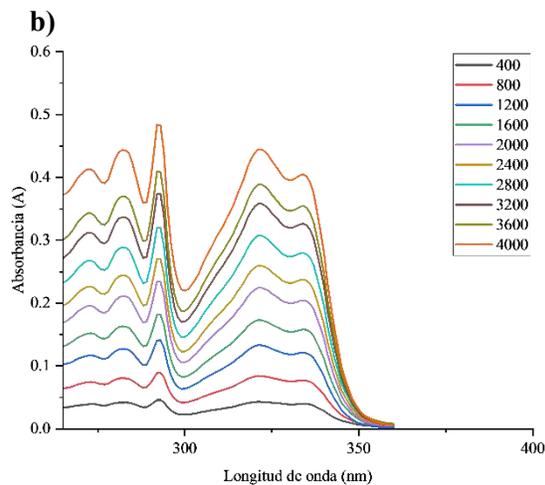
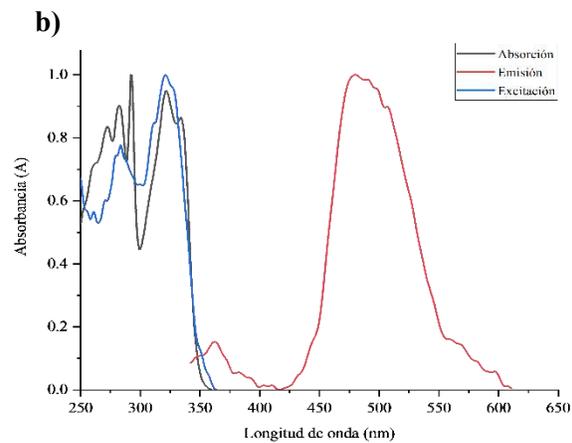
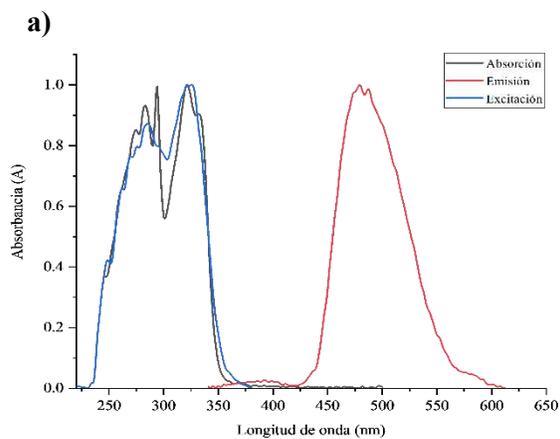


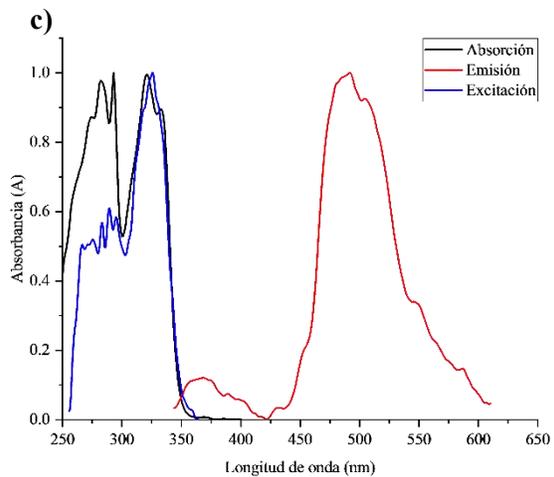
Figura 95. Espectro de absorción y cálculo del *band gap* del compuesto 13 en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.



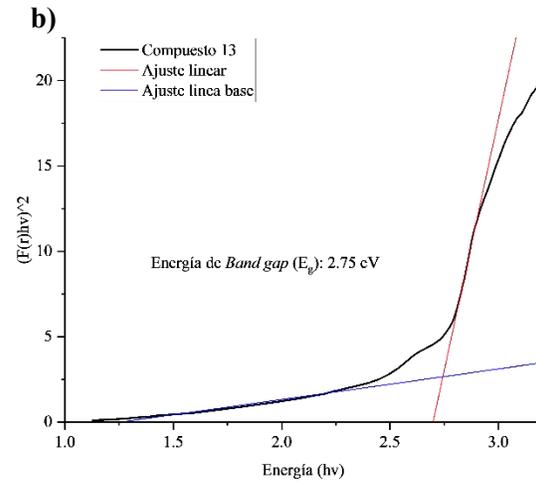
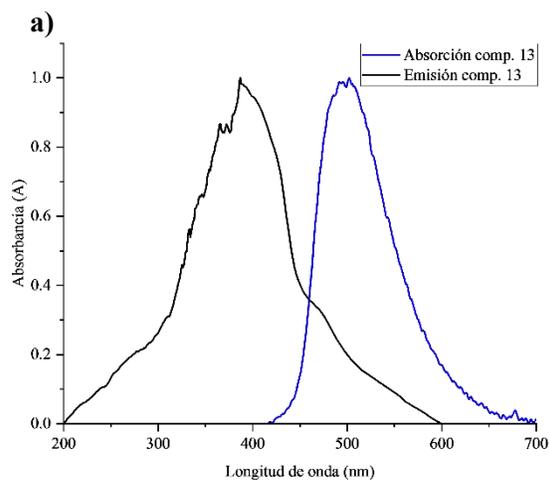


**Figura 96.** Cálculo del coeficiente de extinción molar del compuesto **13** en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.



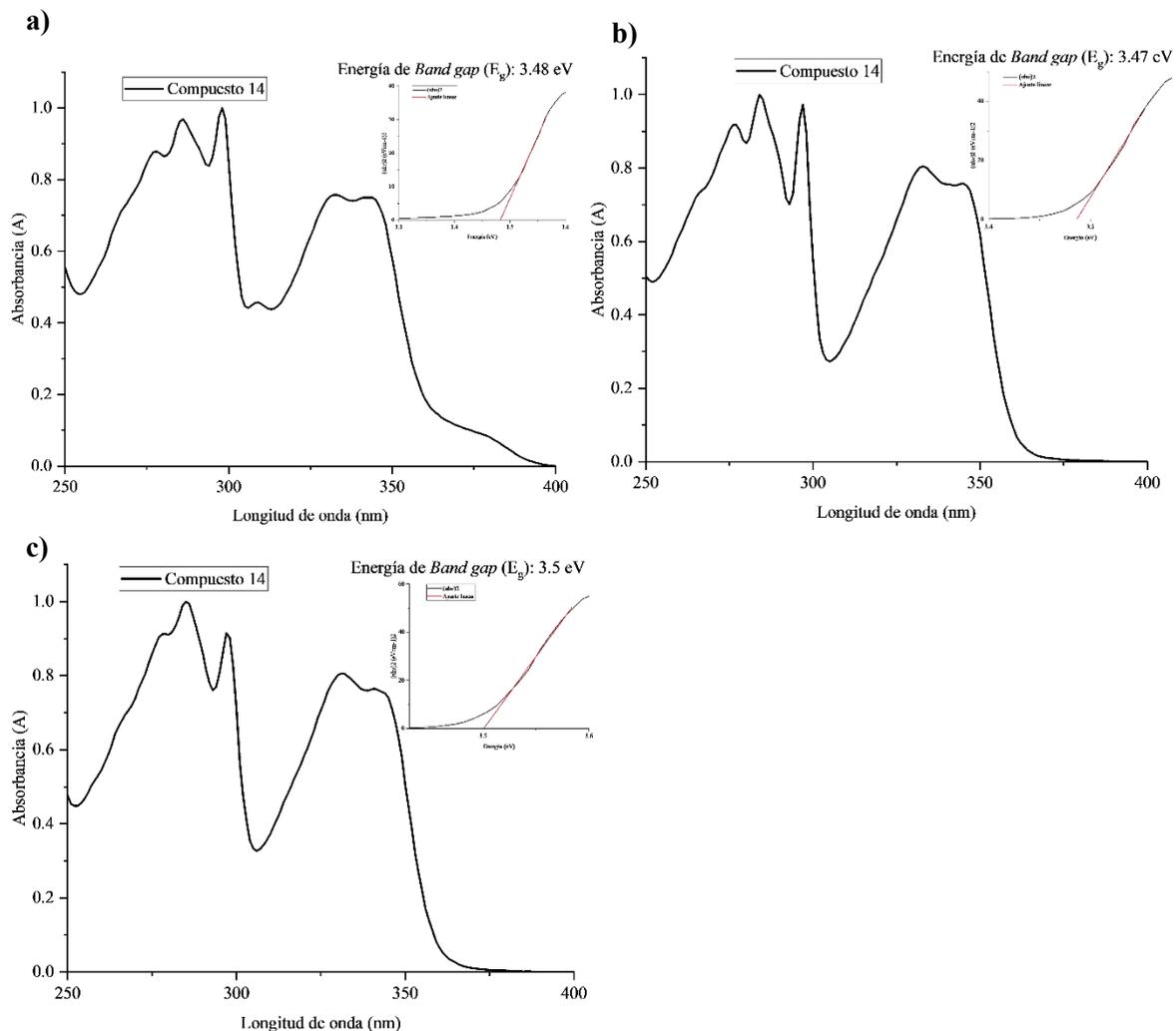


**Figura 97.** Comparación entre los espectros de absorción, emisión y excitación del compuesto **13** en **a)** CHCl<sub>3</sub>. **b)** Hexano. **c)** THF.

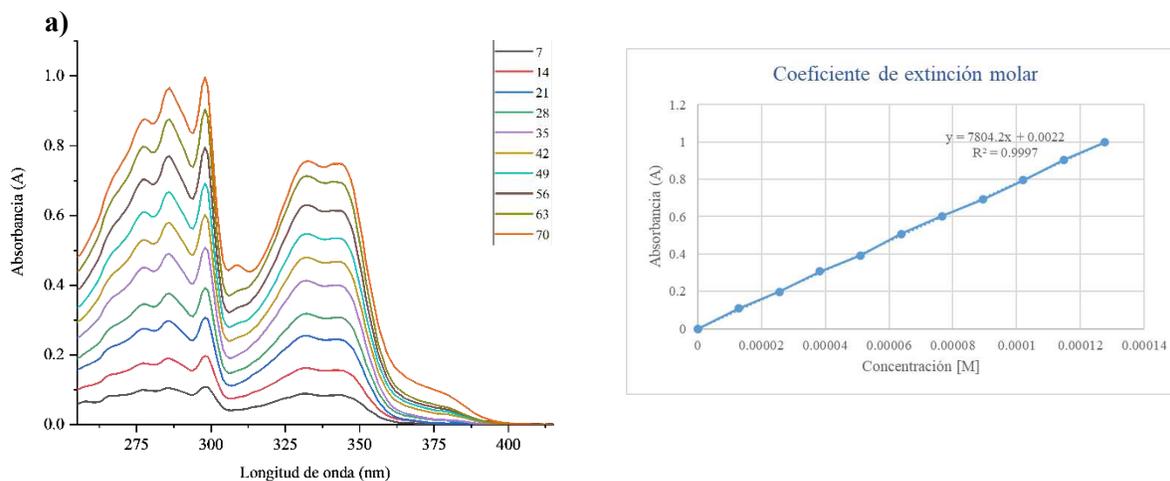


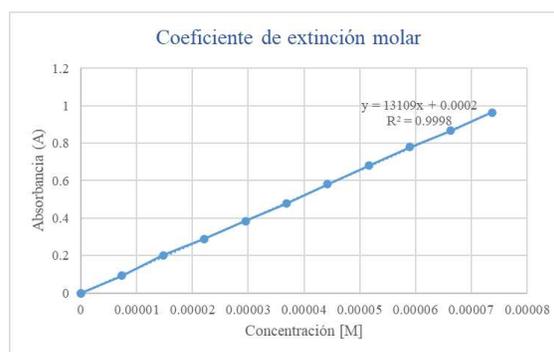
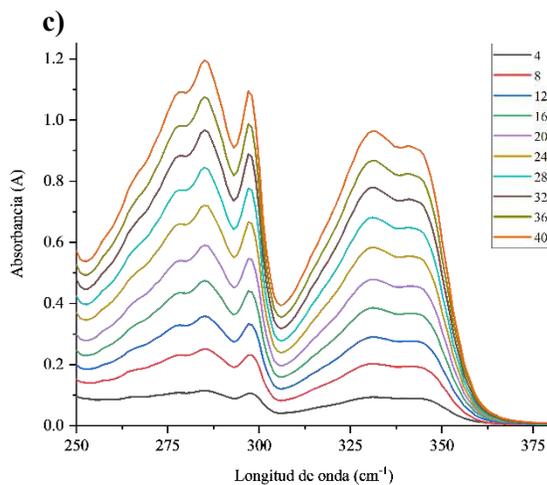
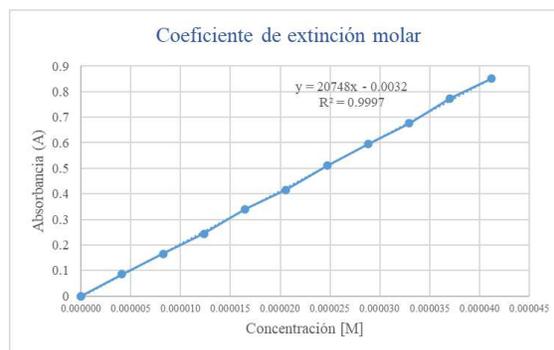
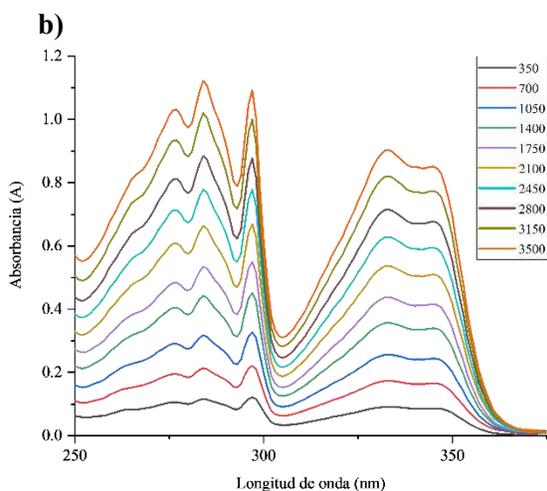
**Figura 98.** **a)** Medición de absorción y emisión en sólido. **b)** Ajuste lineal para cálculo de *band gap*.

### Caracterización por UV-vis y fluorescencia del compuesto 14

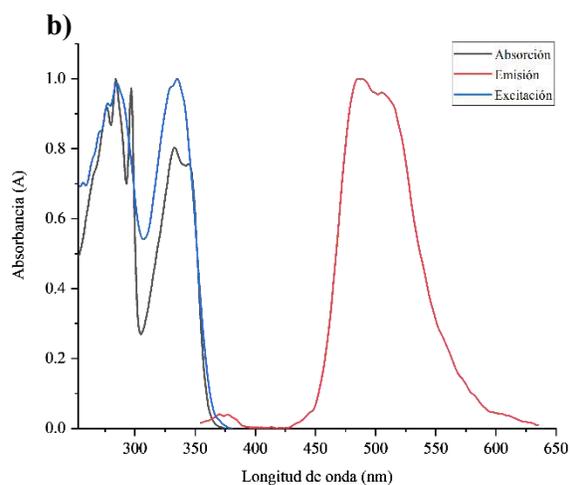
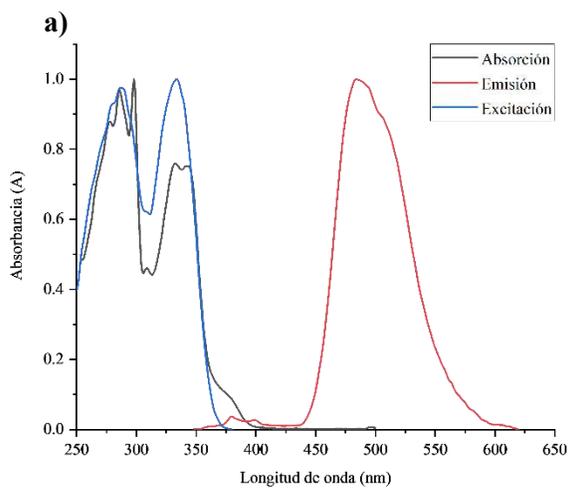


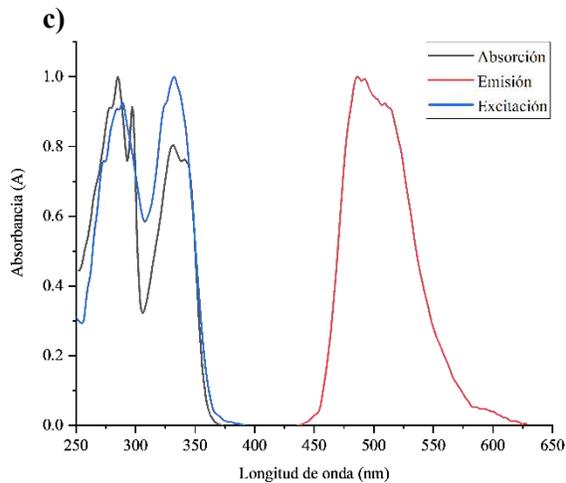
**Figura 99.** Espectro de absorción y cálculo del *band gap* del compuesto 14 en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.





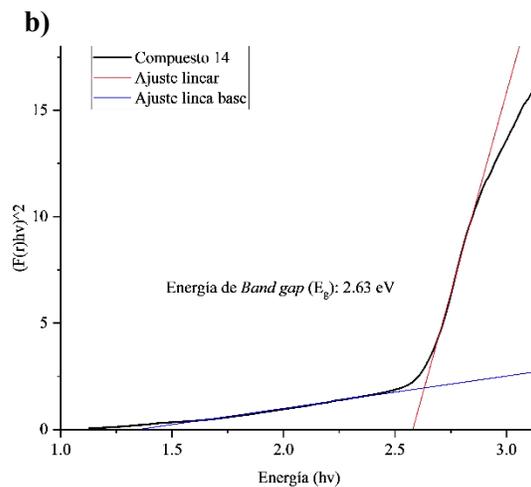
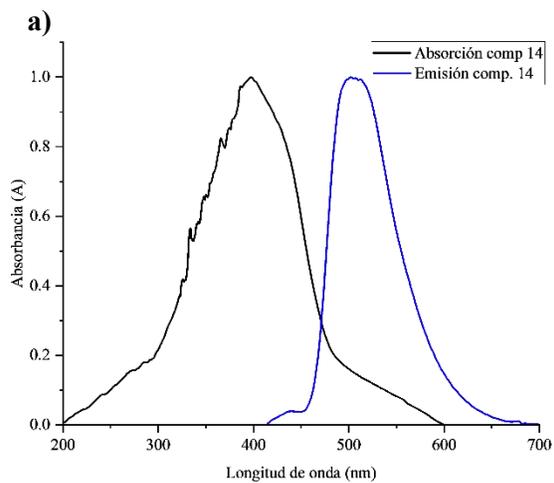
**Figura 100.** Cálculo del coeficiente de extinción molar del compuesto **14** en **a)**  $\text{CHCl}_3$ . **b)** Hexano. **c)** THF.





**Figura 101.** Comparación entre los espectros de absorción, emisión y excitación del compuesto **14** en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.

2.



**Figura 102.** a) Medición de absorción y emisión en sólido. b) Ajuste lineal para cálculo de *band gap*.

### Caracterización por UV-vis y fluorescencia del compuesto 15

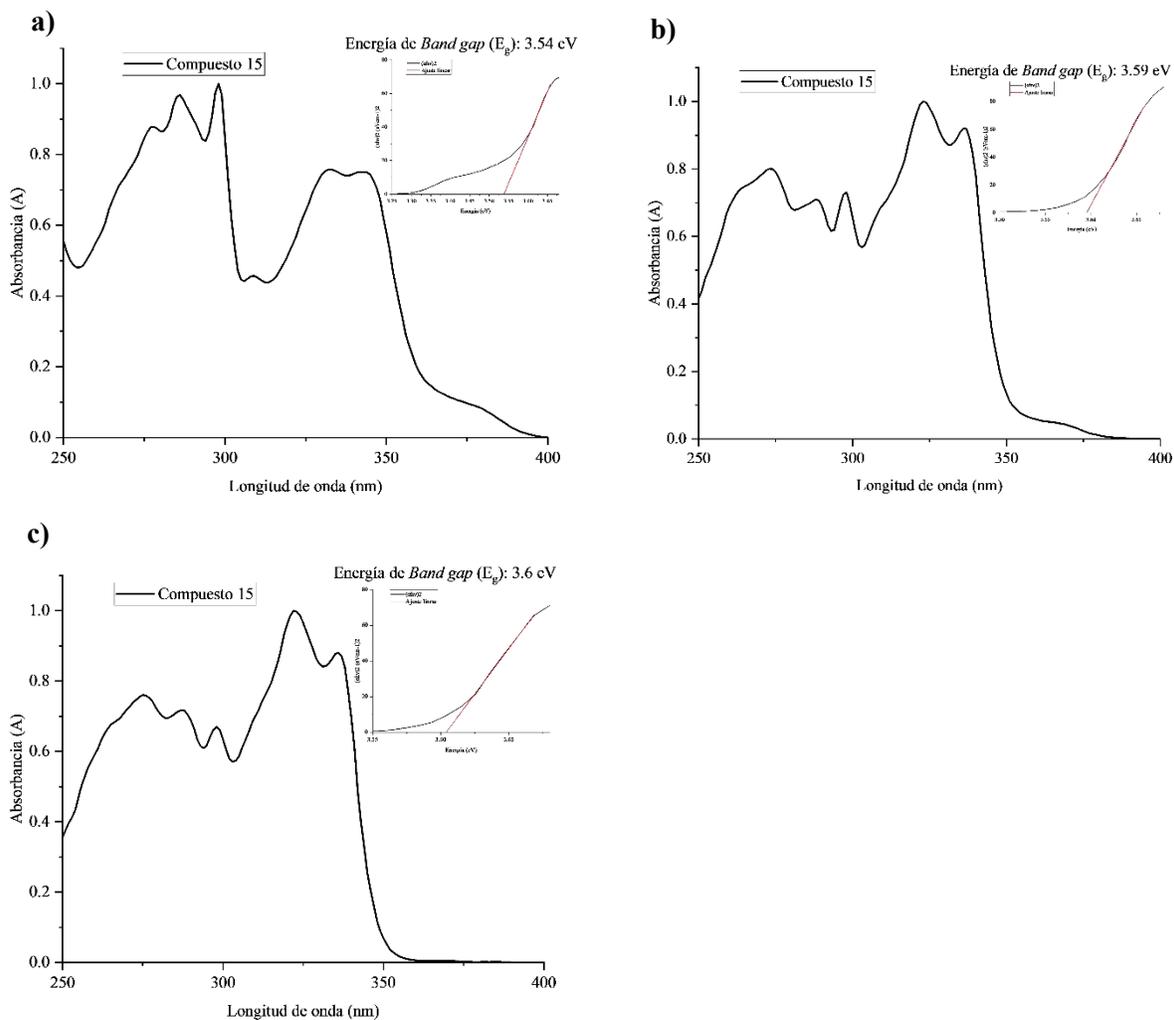
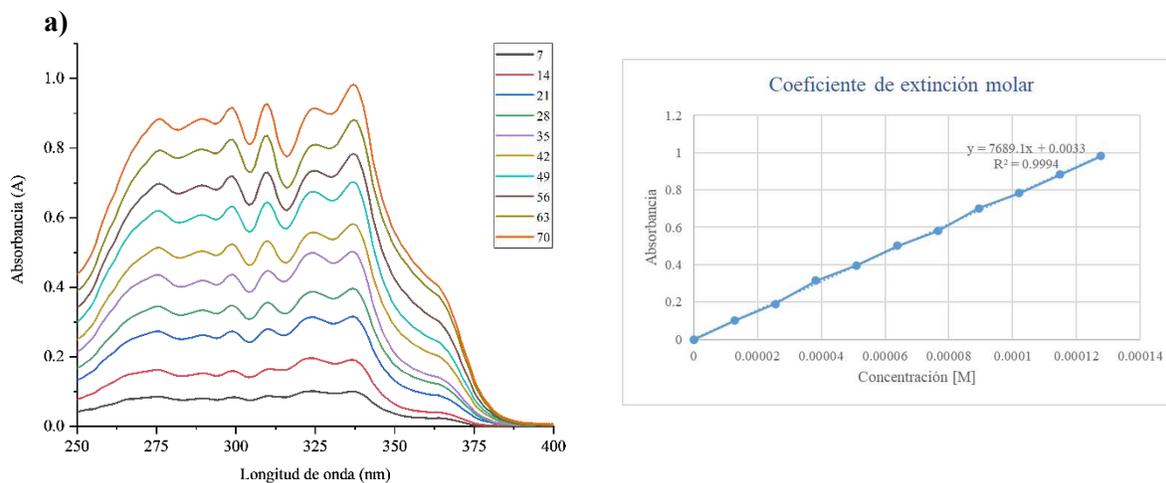
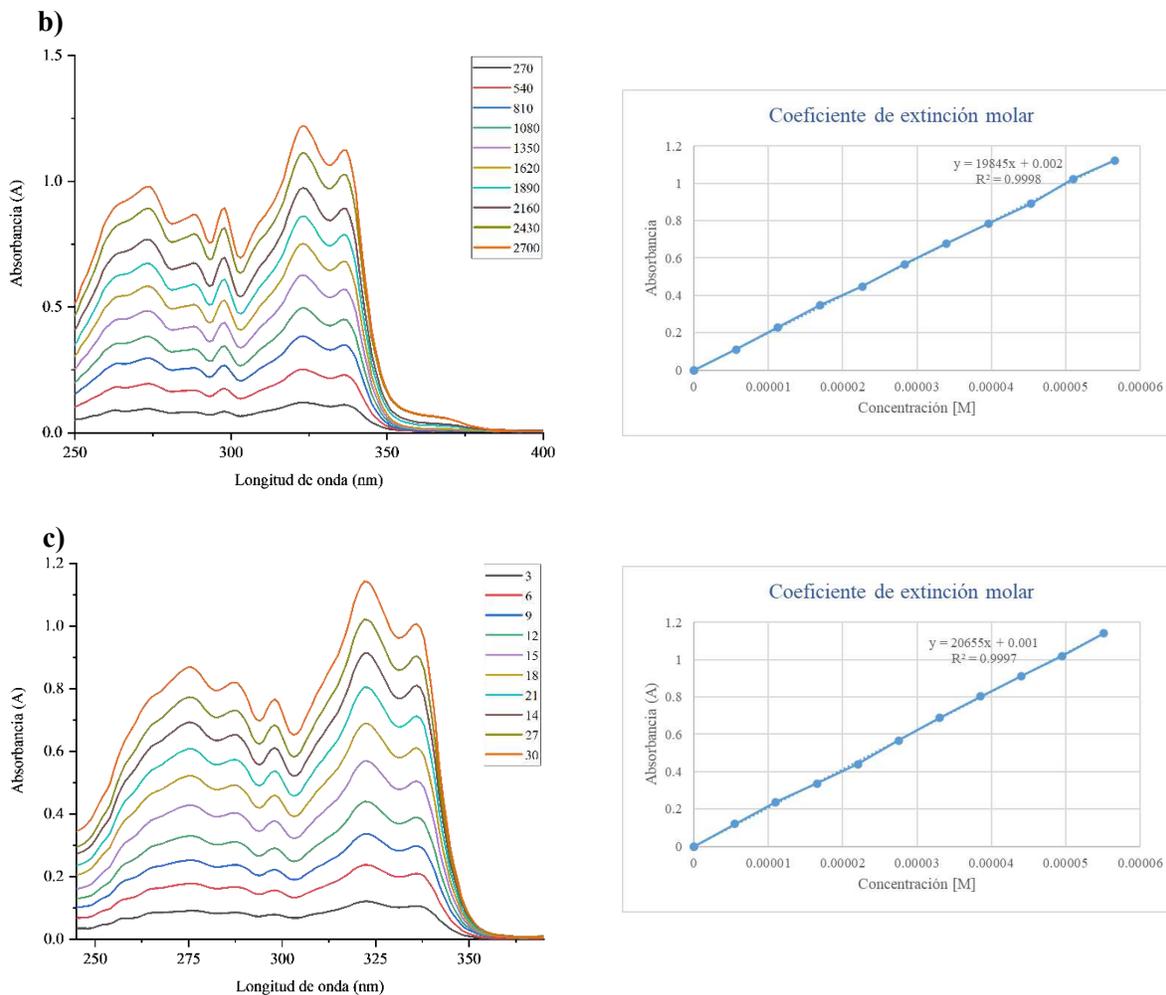
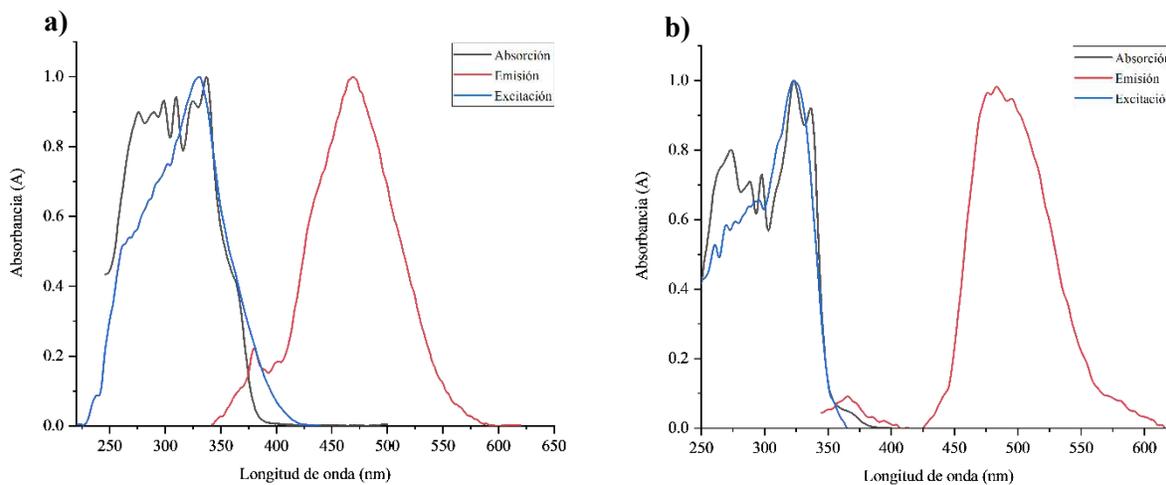


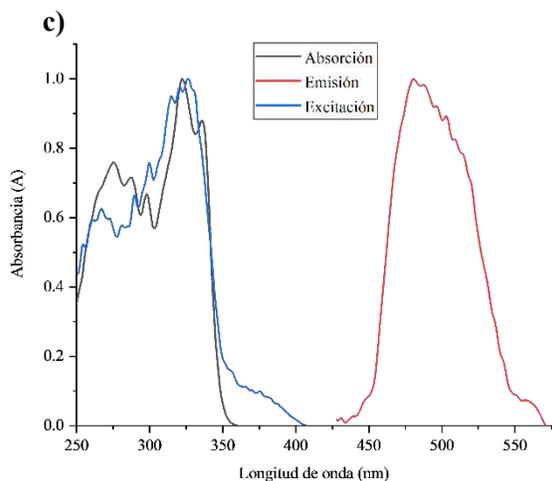
Figura 103. Espectro de absorción y cálculo del *band gap* del compuesto 15 en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.



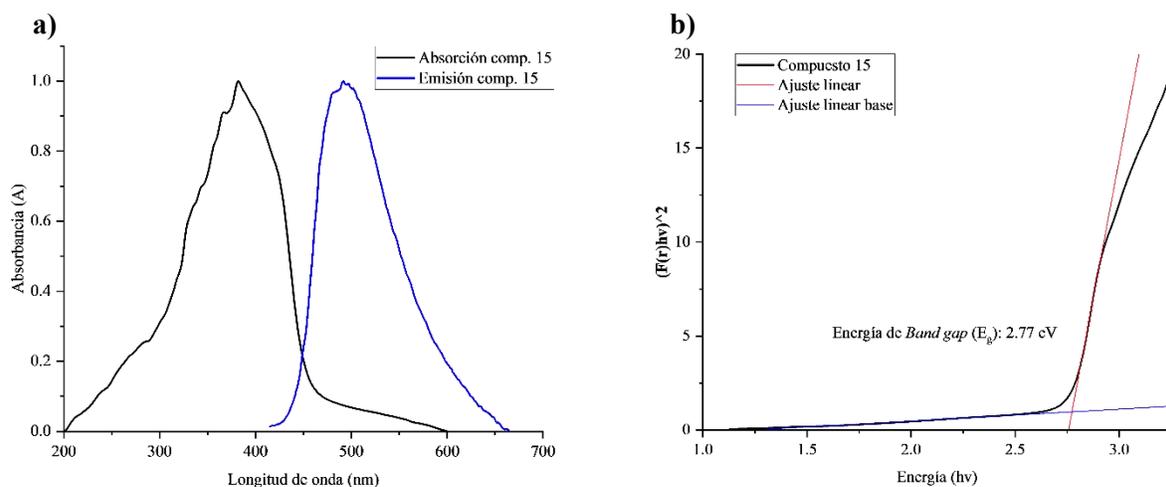


**Figura 104.** Cálculo del coeficiente de extinción molar del compuesto **15** en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.



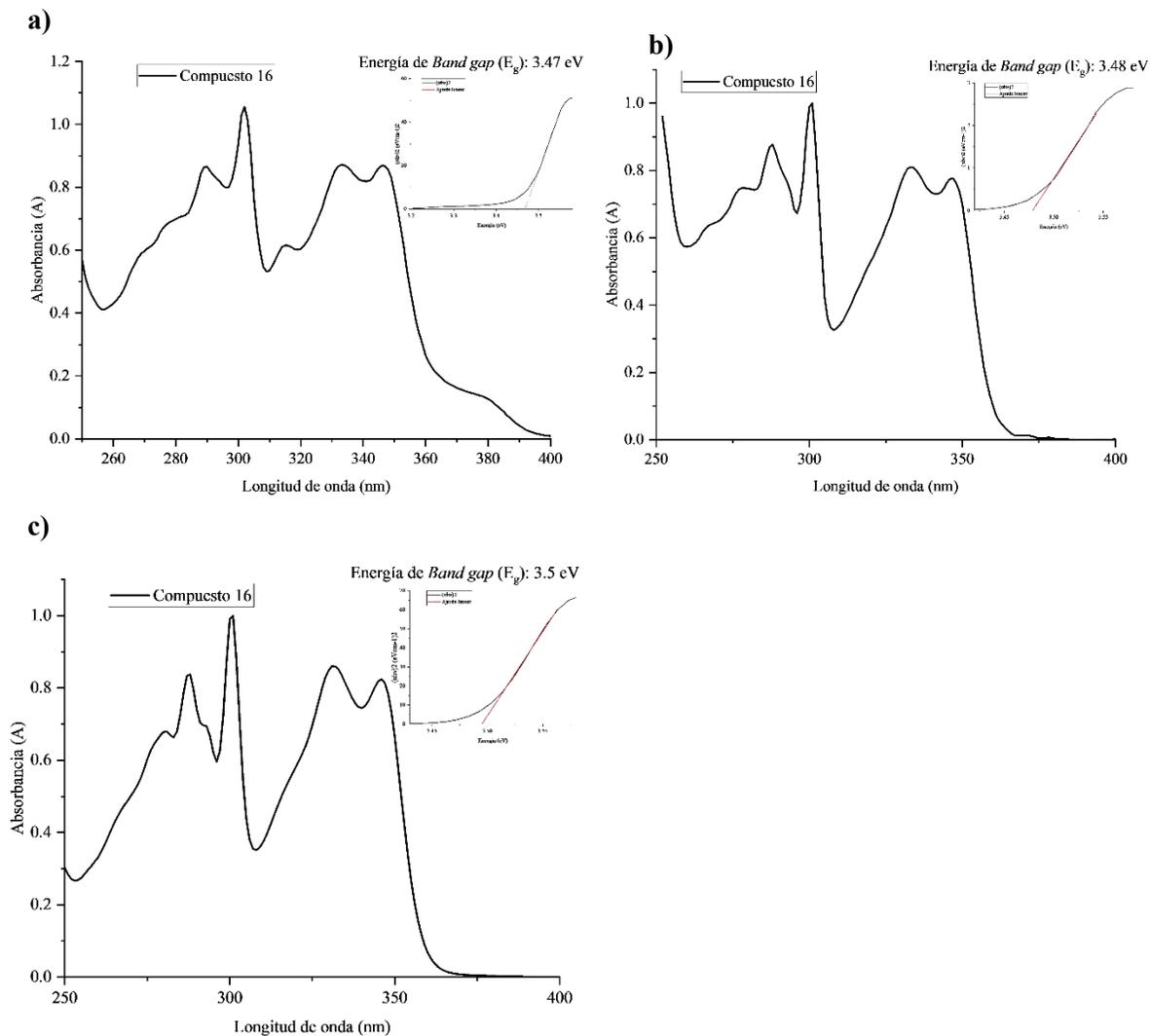


**Figura 105.** Comparación entre los espectros de absorción, emisión y excitación del compuesto **15** en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.

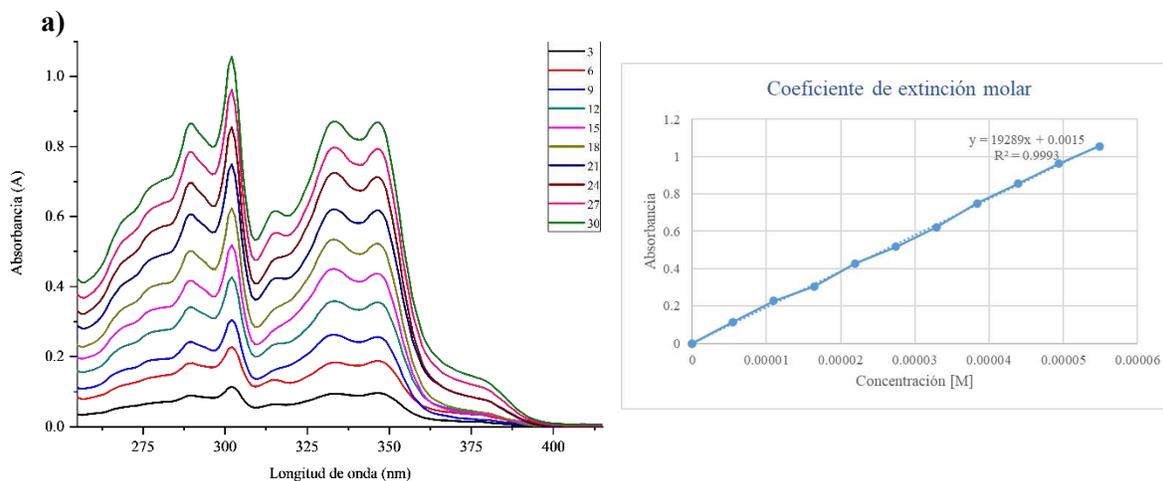


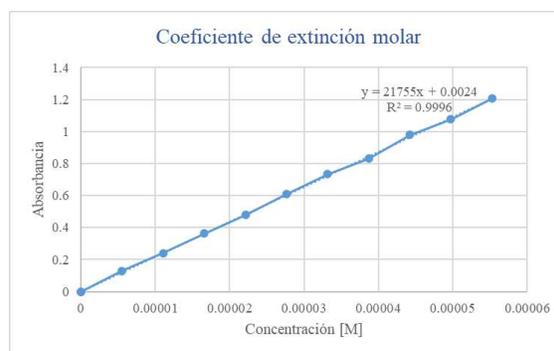
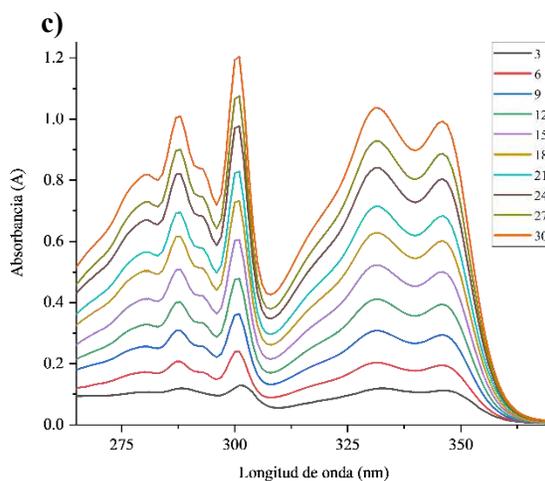
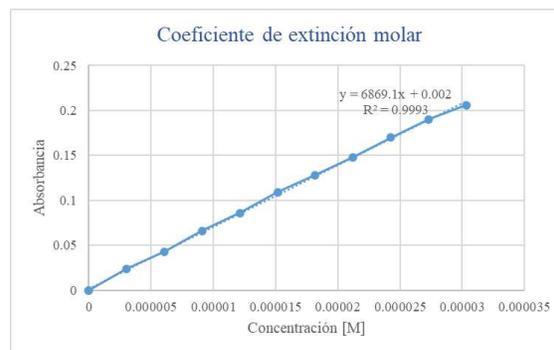
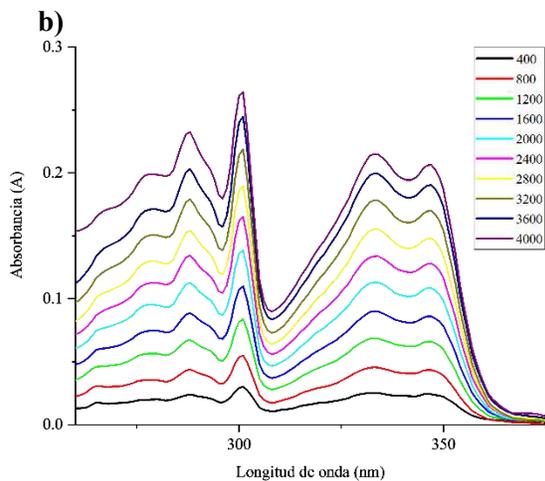
**Figura 106.** a) Medición de absorción y emisión en sólido. b) Ajuste lineal para cálculo de *band gap*.

### Caracterización por UV-vis y fluorescencia del compuesto 16

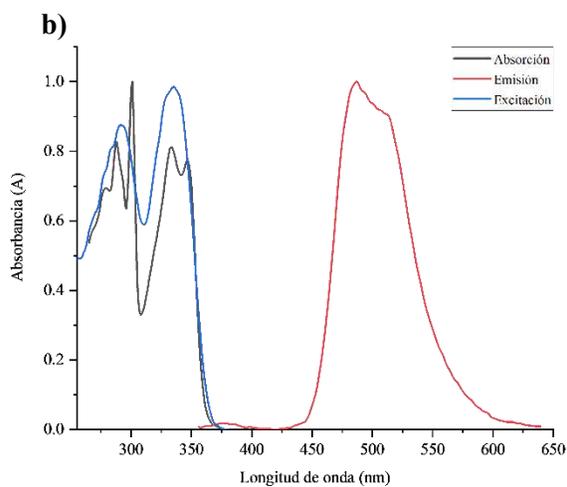
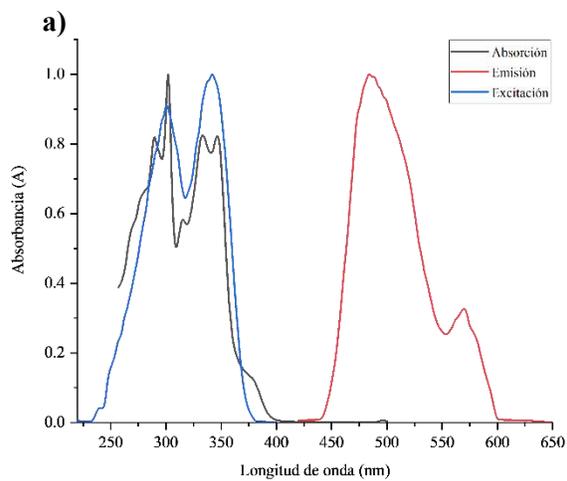


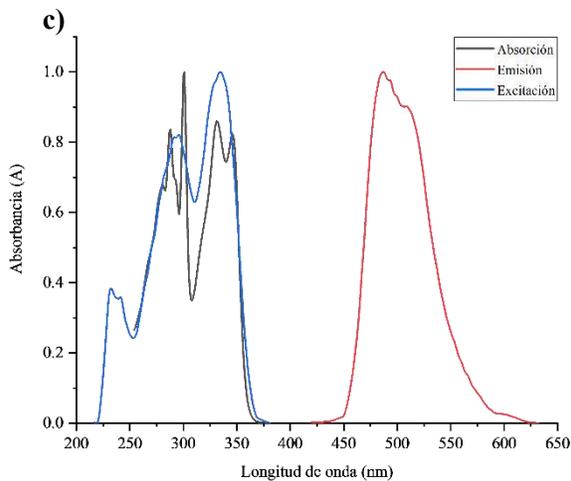
**Figura 107.** Espectro de absorción y cálculo del *band gap* del compuesto 16 en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF



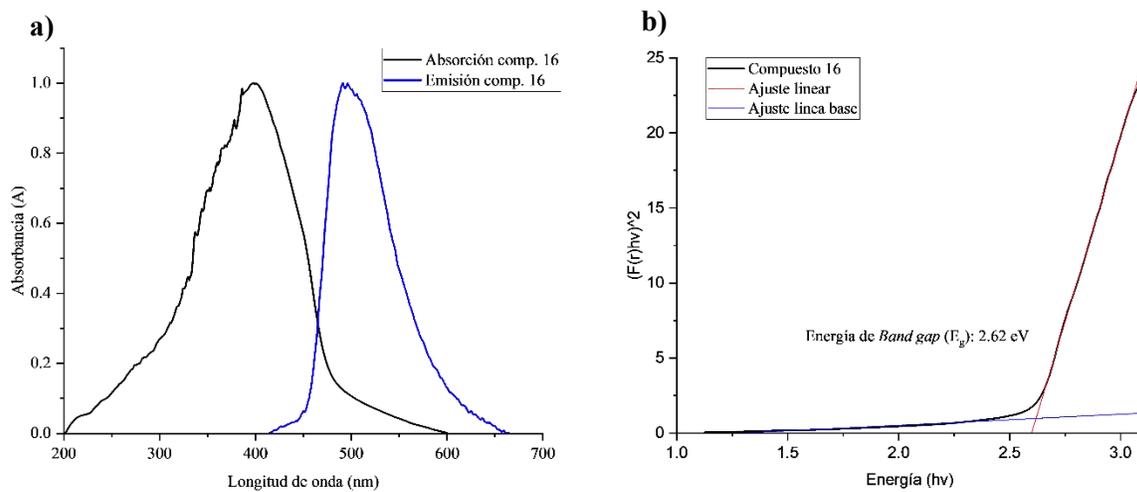


**Figura 108.** Cálculo del coeficiente de extinción molar del compuesto **16** en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.



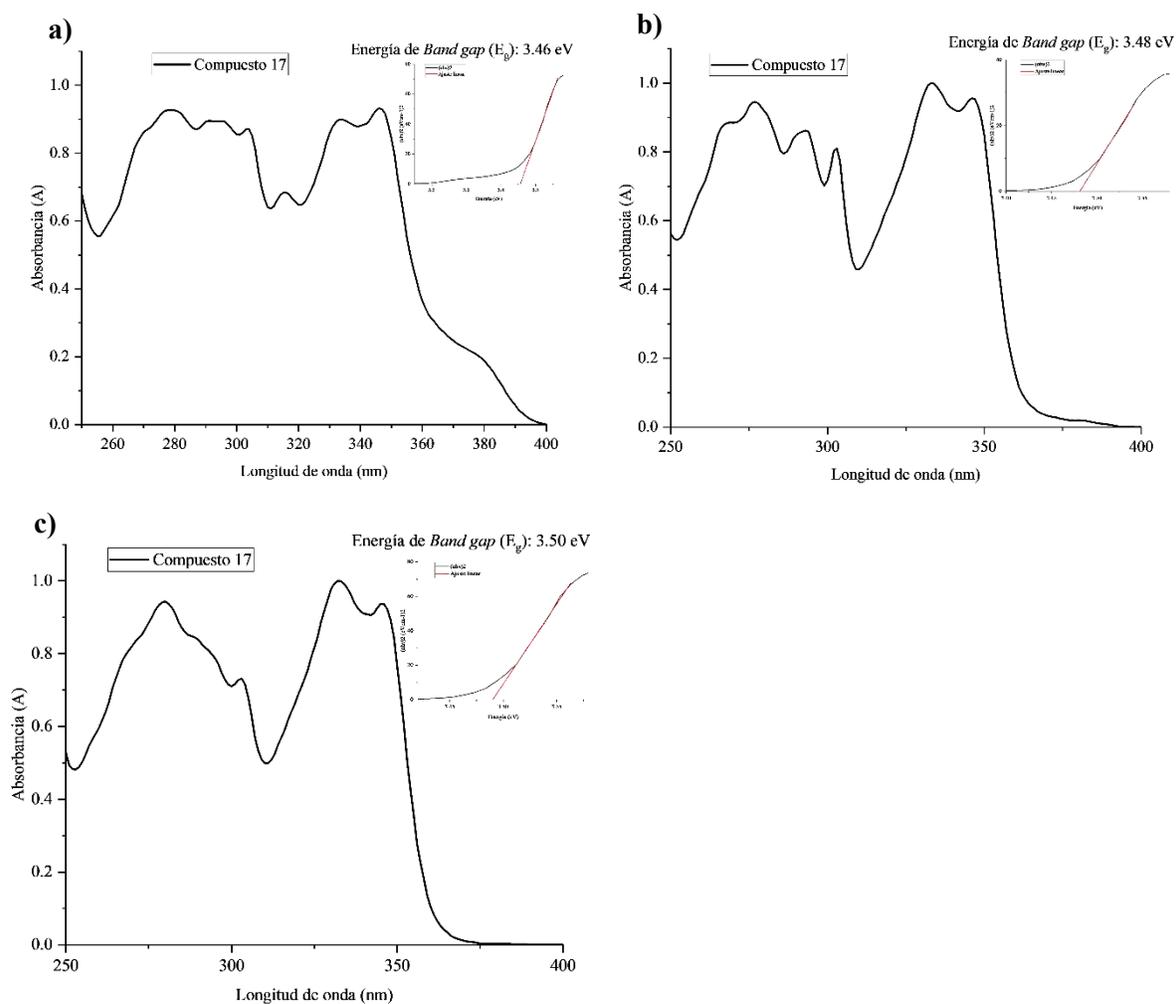


**Figura 109.** Comparación entre los espectros de absorción, emisión y excitación del compuesto **16** en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.

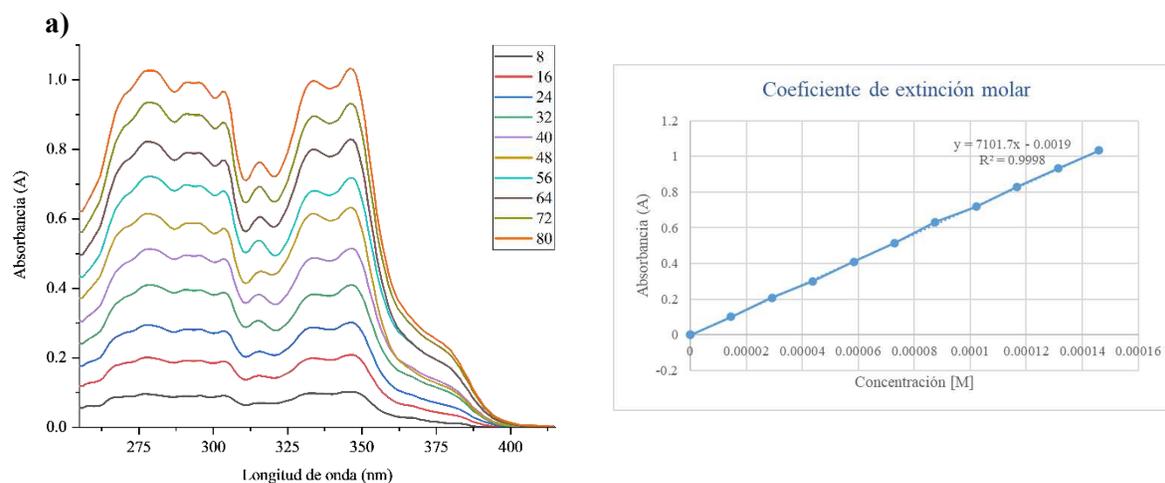


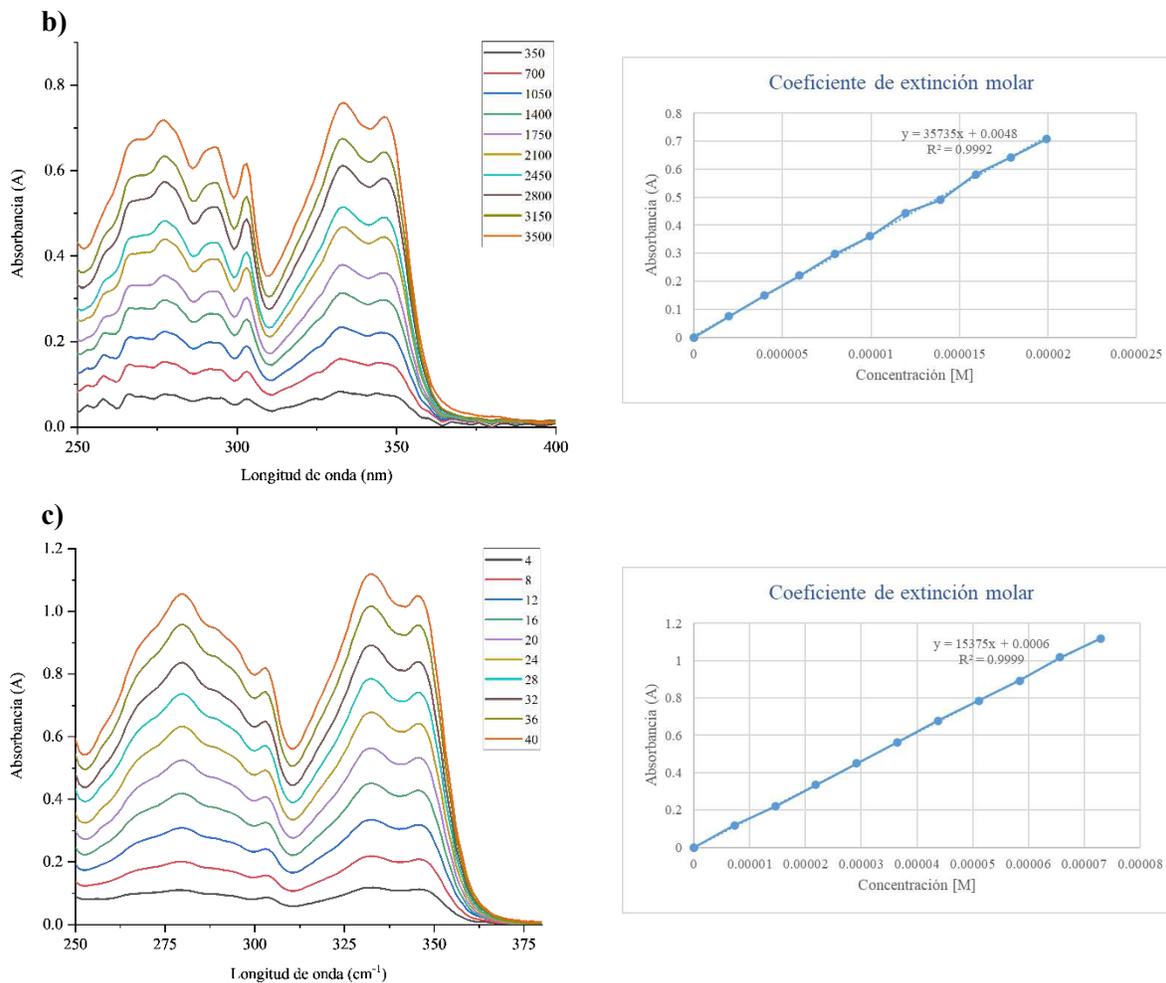
**Figura 110.** a) Medición de absorción y emisión en sólido. b) Ajuste lineal para cálculo de *band gap*.

### Caracterización por UV-vis y fluorescencia del compuesto 17

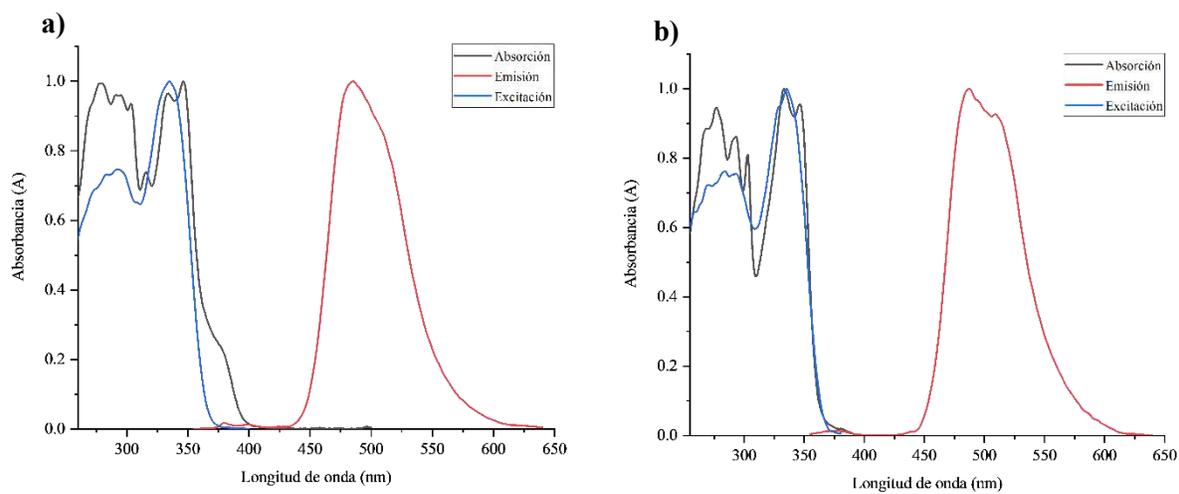


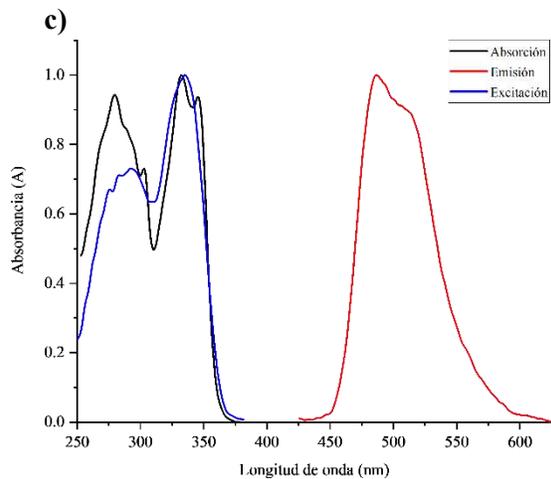
**Figura 111.** Espectro de absorción y cálculo del *band gap* del compuesto 17 en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.



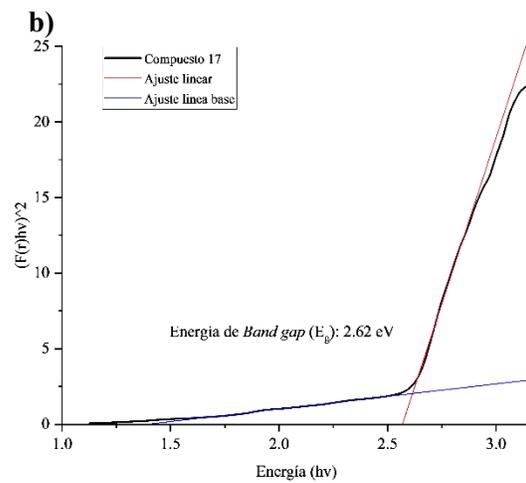
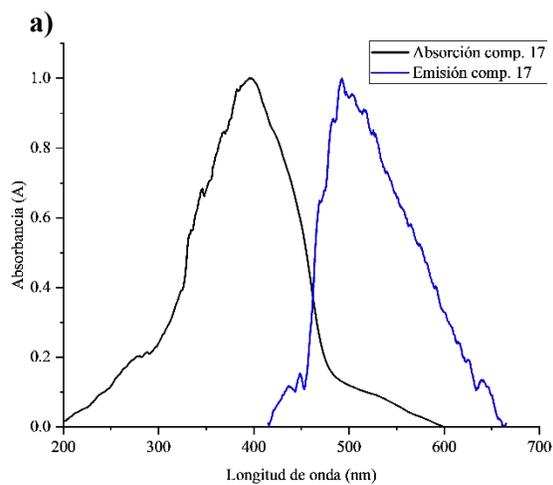


**Figura 112.** Cálculo del coeficiente de extinción molar del compuesto **17** en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.





**Figura 113.** Comparación entre los espectros de absorción, emisión y excitación del compuesto **17** en a)  $\text{CHCl}_3$ . b) Hexano. c) THF.



**Figura 114.** a) Medición de absorción y emisión en sólido. b) Ajuste lineal para cálculo de *band gap*.

### Caracterización por UV-vis y fluorescencia del compuesto 18

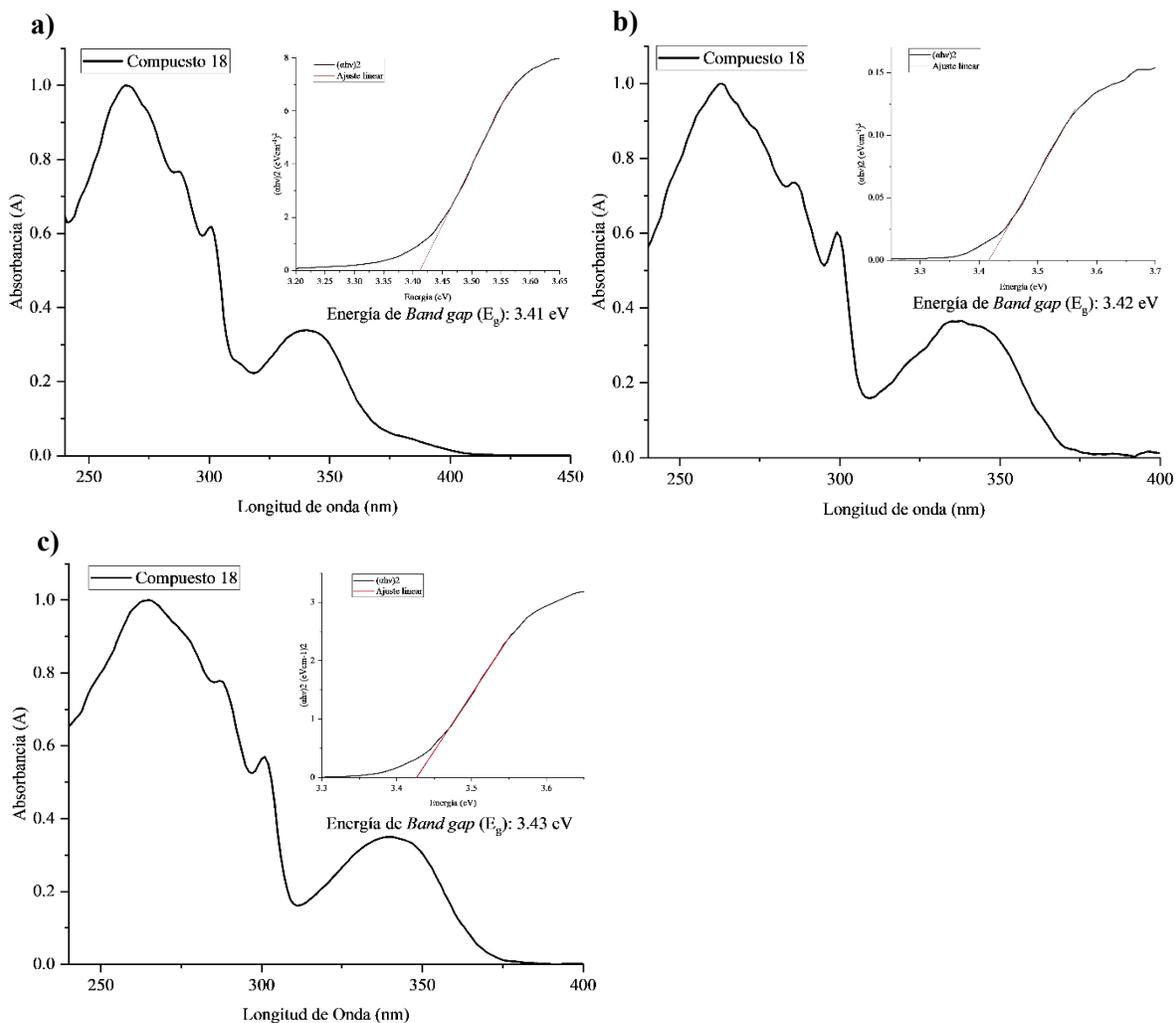
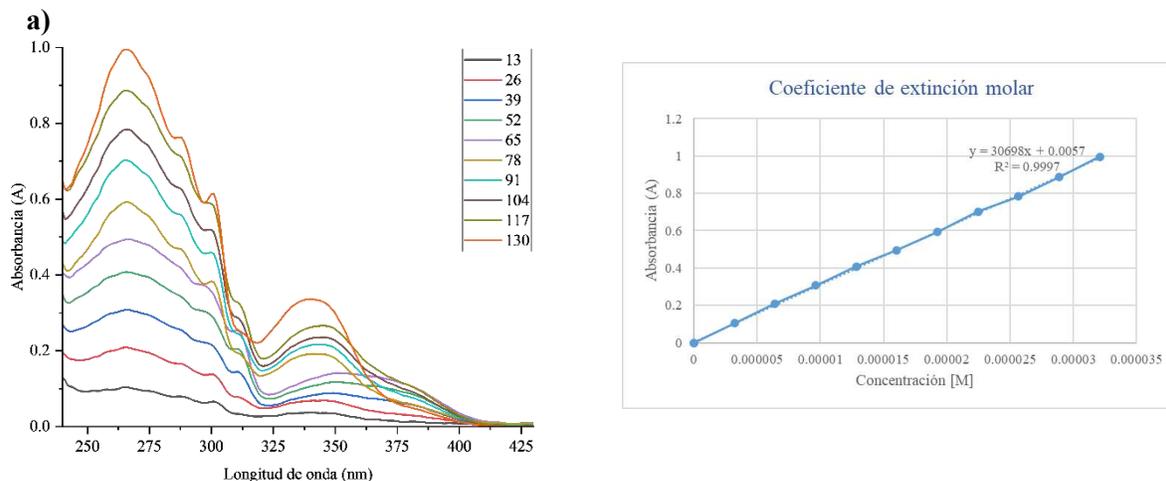
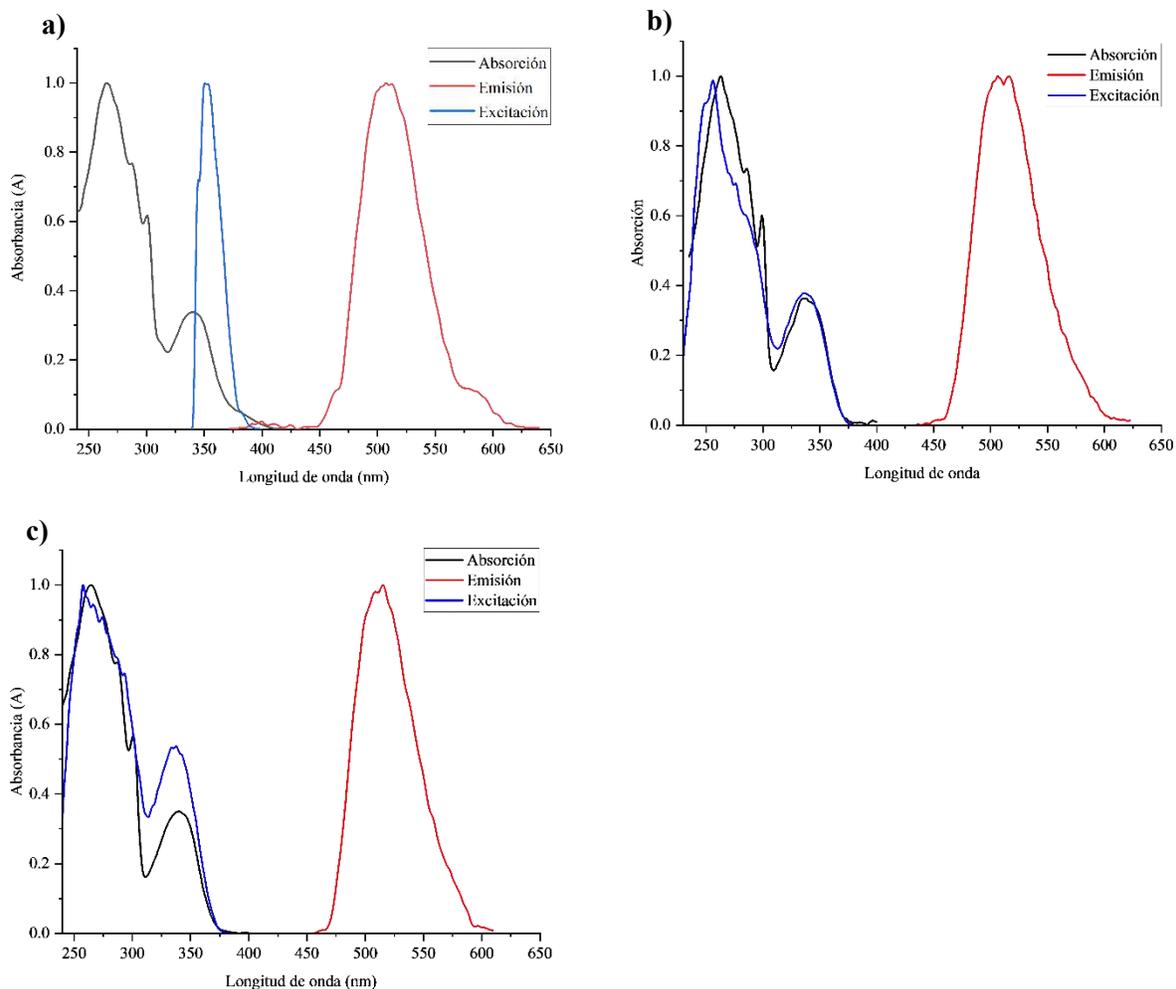


Figura 115. Espectro de absorción y cálculo del *band gap* del compuesto 18 en a) CHCl<sub>3</sub>. b)

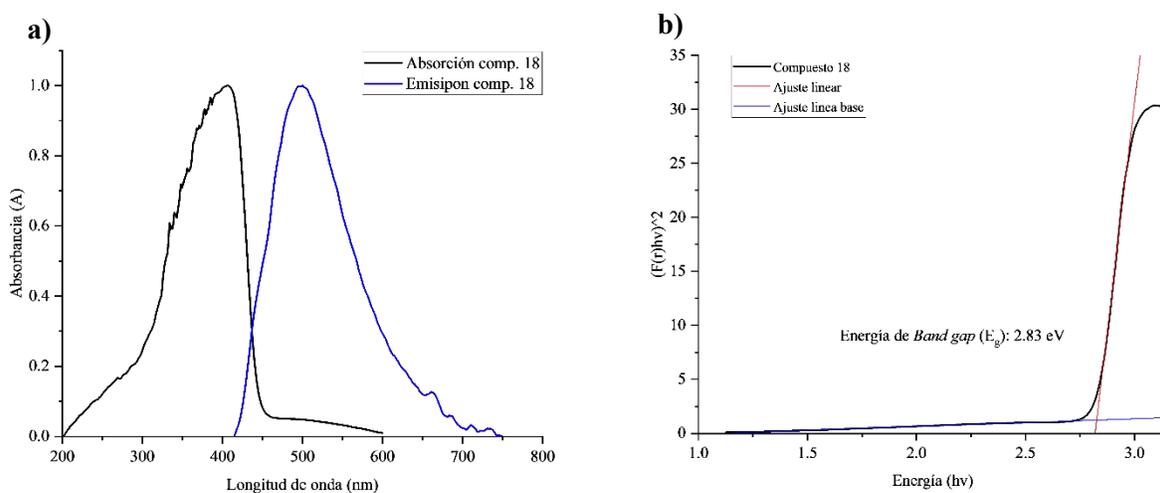


Hexano. c) THF.

Figura 116. Cálculo del coeficiente de extinción molar del compuesto 18 en a) CHCl<sub>3</sub>.



**Figura 117.** Comparación entre los espectros de absorción, emisión y excitación del compuesto **18** en a) CHCl<sub>3</sub>. b) Hexano. c) THF.



**Figura 118.** a) Medición de absorción y emisión en sólido. b) Ajuste lineal para cálculo de *band gap*.

### Caracterización por UV-vis y fluorescencia del compuesto 19

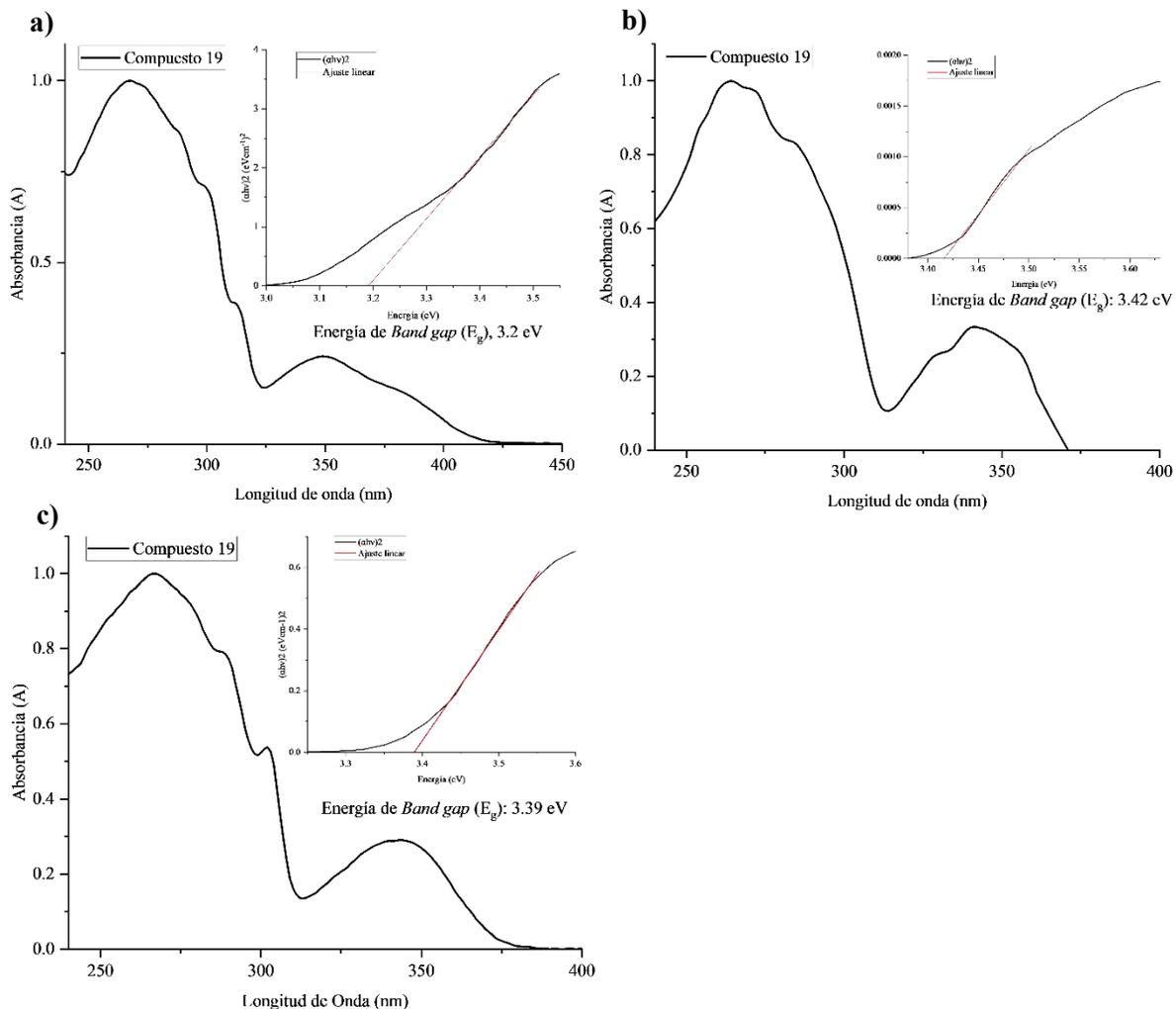


Figura 119. Espectro de absorción y cálculo del *band gap* del compuesto 19 en a) CHCl<sub>3</sub>. b) Hexano. c) THF.

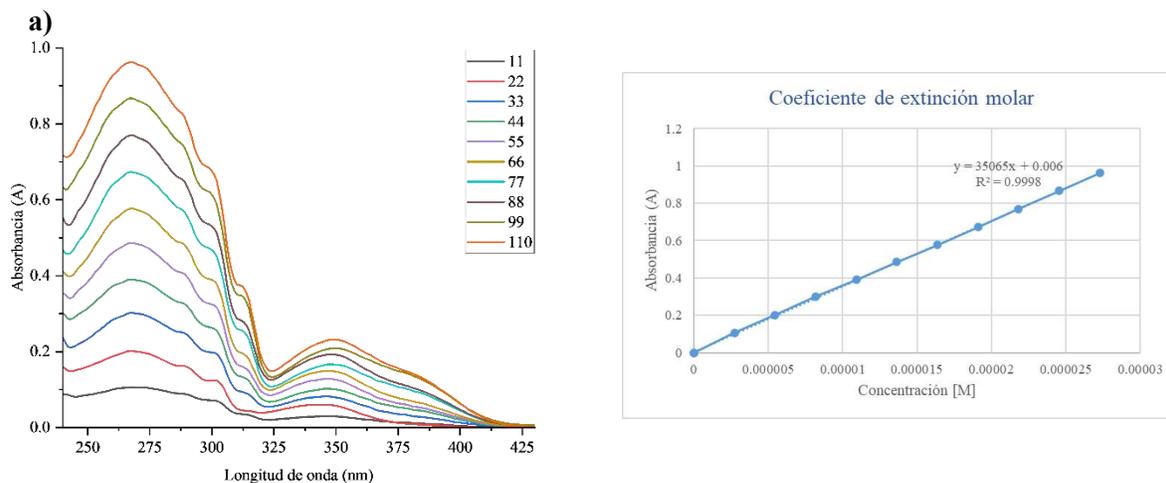
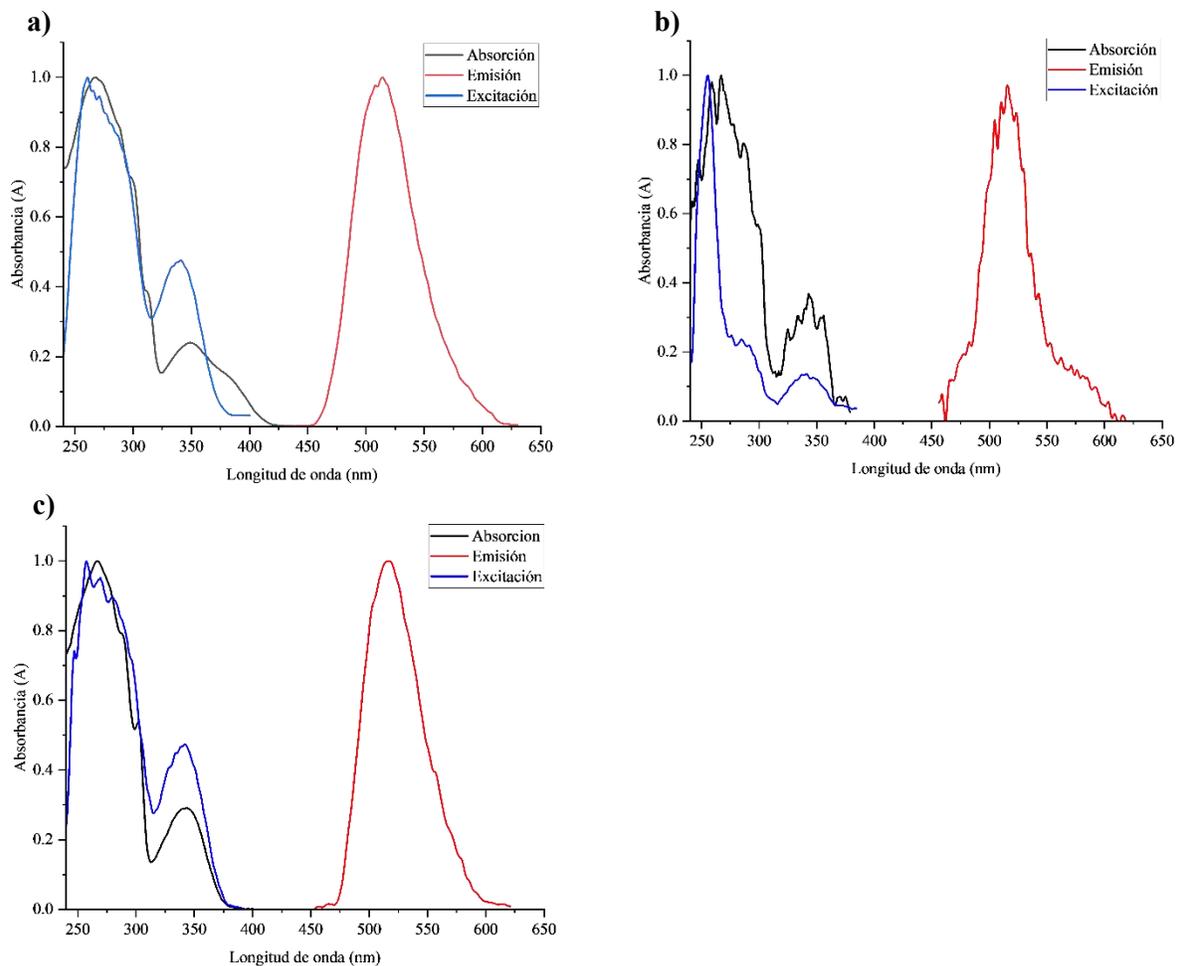
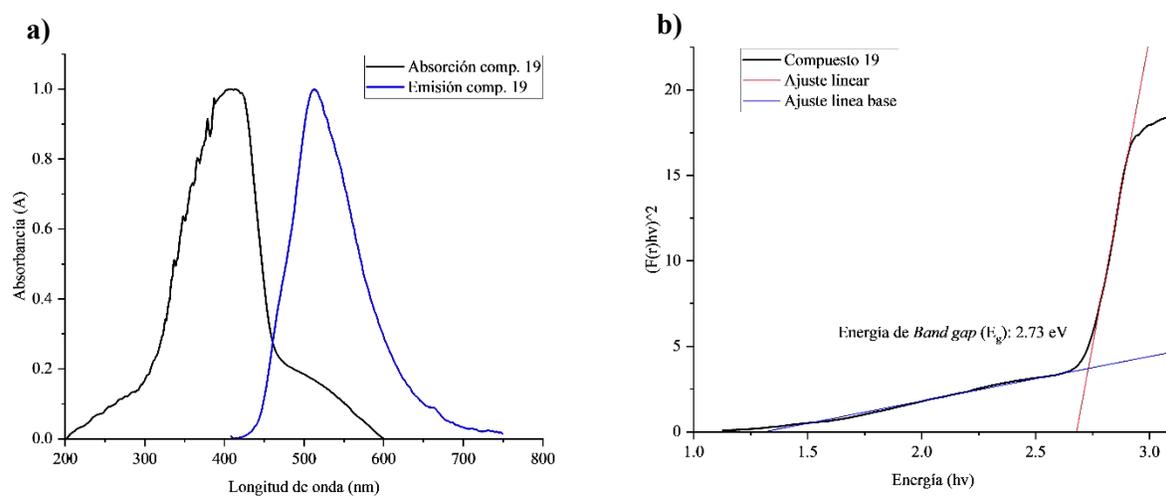


Figura 120. Cálculo del coeficiente de extinción molar del compuesto 19 en a) CHCl<sub>3</sub>.

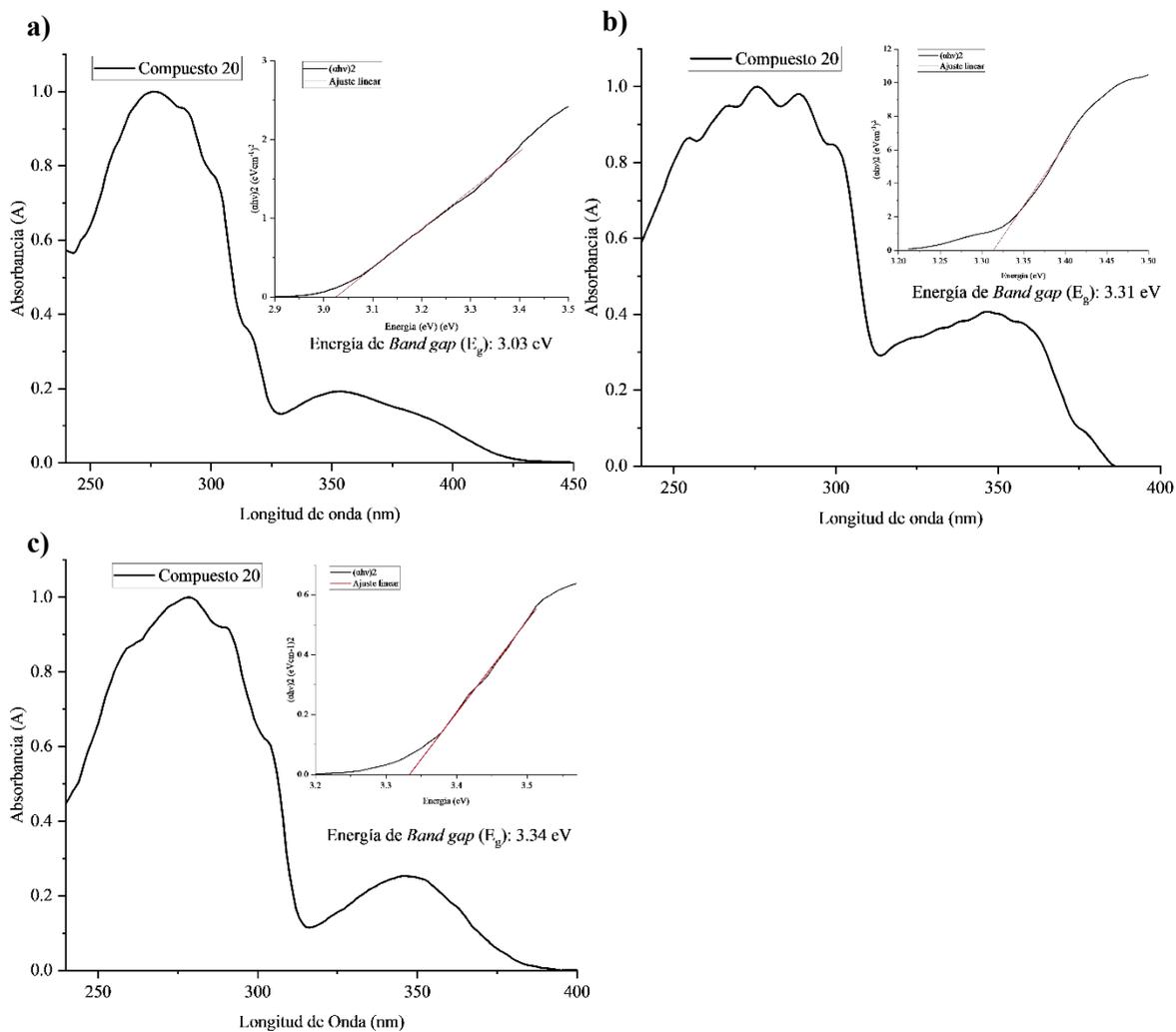


**Figura 121.** Comparación entre los espectros de absorción, emisión y excitación del compuesto **19** en a) CHCl<sub>3</sub>. b) Hexano. c) THF.

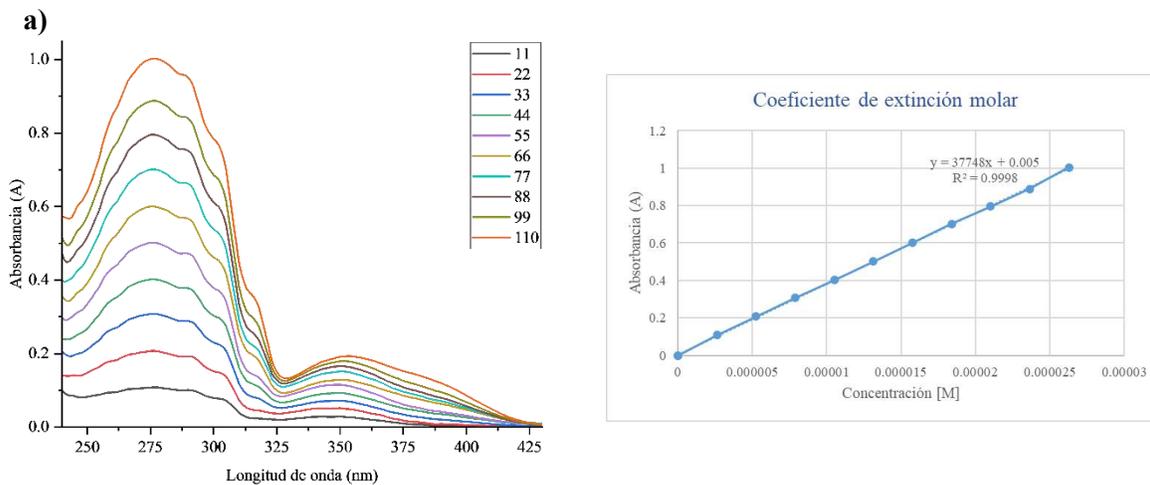


**Figura 122.** a) Medición de absorción y emisión en sólido. b) Ajuste lineal para cálculo de *band gap*.

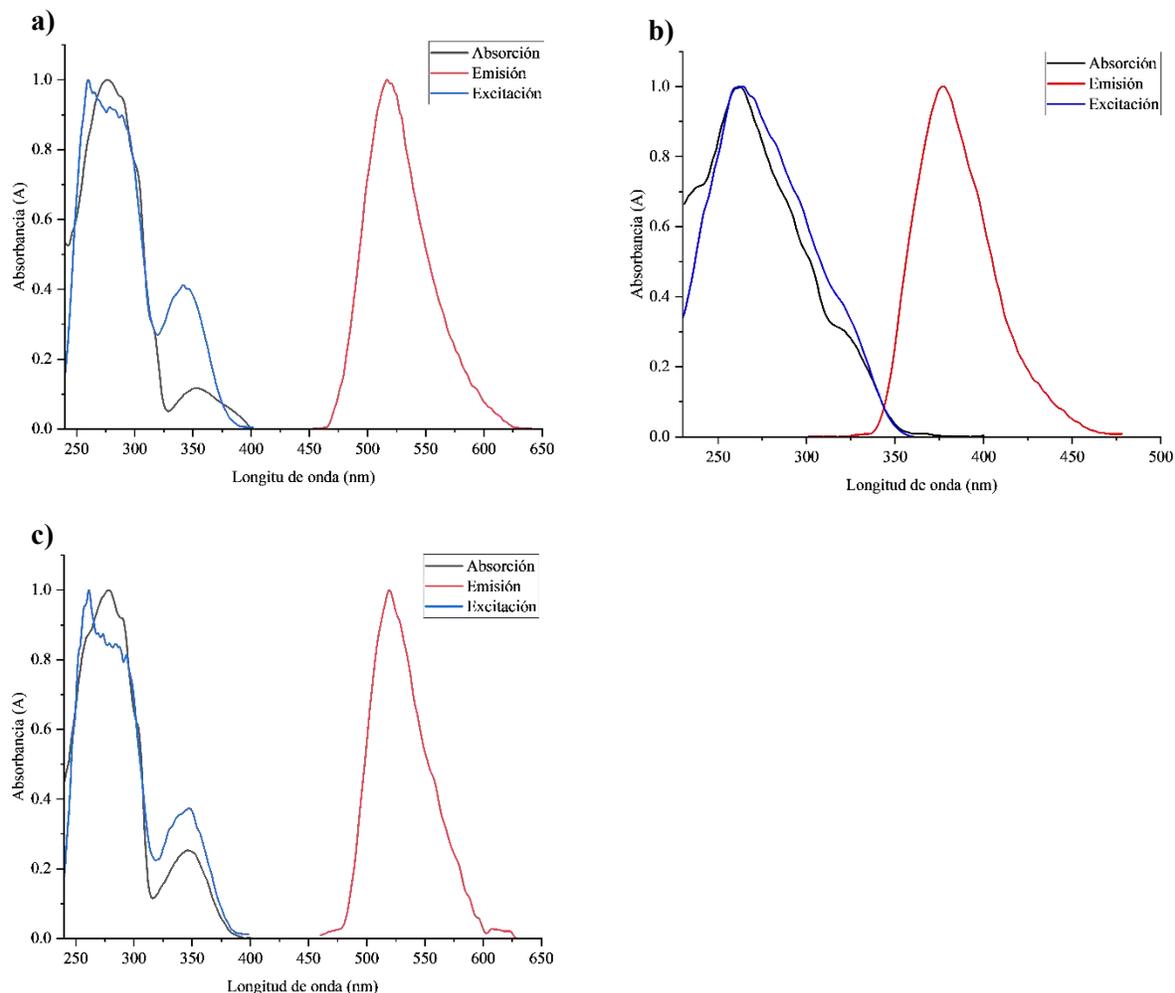
### Caracterización por UV-vis y fluorescencia del compuesto 20



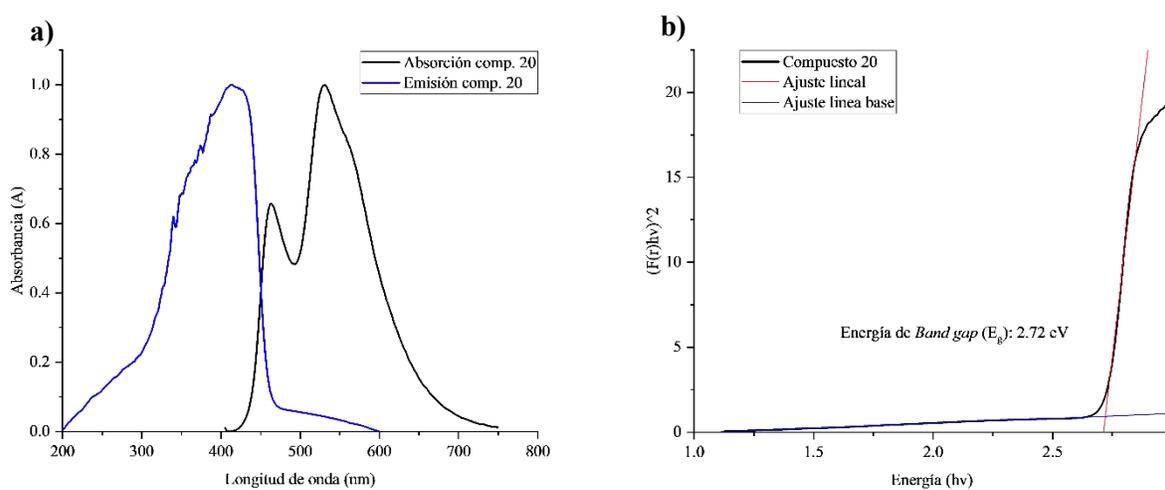
**Figura 123.** Espectro de absorción y cálculo del *band gap* del compuesto 20 en a) CHCl<sub>3</sub>. b) Hexano. c) THF.



**Figura 124.** Cálculo del coeficiente de extinción molar del compuesto 20 en a) CHCl<sub>3</sub>.



**Figura 125.** Comparación entre los espectros de absorción, emisión y excitación del compuesto **20** en a) CHCl<sub>3</sub>. b) Hexano. c) THF.



**Figura 126.** a) Medición de absorción y emisión en sólido. b) Ajuste lineal para cálculo de *band gap*.