



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA**

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**Síntesis de espiroboratos derivados de 2-
arilbenzoxazoles y evaluación de sus propiedades
fluorescentes para su potencial aplicación como
semiconductores orgánicos**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Licenciada en Química

PRESENTA

Xochilt Ceron Romero

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Susana Rojas Lima

Dr. Heraclio López Ruiz

Mineral de la Reforma, Hgo.

2019



Mineral de la Reforma, Hgo., a 10 de diciembre de 2018

Número de control: ICBI-D/1230/2018
 Asunto: Autorización de impresión.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de Licenciatura en Química **Xochilt Ceron Romero**, quien presenta el trabajo de titulación **"Síntesis de espiroboratos derivados de 2-arilbenzoxazoles y evaluación de sus propiedades fluorescentes para su potencial aplicación como semiconductores orgánicos"** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides
- PRIMER VOCAL: Dra. Susana Rojas Lima
- SEGUNDO VOCAL: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
- TERCER VOCAL: Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia
- SECRETARIO: Dra. Noemí Andrade López
- PRIMER SUPLENTE: Dr. Heraclio López Ruiz
- SEGUNDO SUPLENTE: Dra. Rosa Ángeles Vázquez García

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



ORSC/SEPC



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. 2231
 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

“Puede que no sea fácil, pero si posible”

Dallin H. Oaks

*“Debemos desarrollar la capacidad de enfrentarnos a las
dificultades con valor, a la desilusión con buen ánimo y al triunfo
con humildad”*

Thomas S. Monson

Agradecimientos

Agradezco a Dios su amor y por darme una familia y amigos que me aman.

Agradezco a mis padres por todo el apoyo que me brindaron durante mis estudios y durante mi vida. A mi mamá por siempre darme ánimo y esforzarse tanto cada día para poder darme oportunidades, a mi papá por el apoyo, consejos y el tiempo que me sigue brindado.

Agradezco a la Doctora Susana Rojas Lima y al Doctor Heraclio López Ruiz por ser una bendición en mi vida, por brindarme tantas oportunidades que nunca voy a poder pagar y por haber sido más que mis asesores, por preocuparse tanto por mí, por los regaños del Doctor y por los consejos de la Doctora.

A Don Juan y Doña Jose, por abrirme las puertas de su hogar y cuidar de mí, porque su ayuda me permitió poder concluir mis estudios, gracias por su amabilidad y paciencia conmigo.

Agradezco a mis hermanos por estar junto a mi todo este tiempo, a mi hermana Yesica porque muchas veces sacrificó sus propios recursos y trabajo para que pudiera asistir a la escuela, a Jorge por esas palabras que me hacían recordar que no podía abandonar la escuela nunca, a Manuel por darme mucho cariño y ánimo para terminar y a Melina, porque desde hace mucho tiempo me hizo tener presentes metas de mucho valor.

Agradezco a mi familia que siempre me animó y aconsejó, a mi tía Rita por escucharme y apoyarme con alegría, a Jaz, mi abuelita, Alex y mi tío Daniel por todos los buenos momentos compartidos con ellos.

A mis compañeros del laboratorio 7 del AAQ, a Vero, por todos los consejos que me dio y animarme cuando estaba dudosa, a Sarita por siempre preocuparse por mí y brindarme una amistad tan cálida, a la mamá de sarita, por alimentarme muchas veces, a Carlos por apoyarme y enseñarme, y a Alexis por los momentos alegres que pasamos en el laboratorio.

A mis amigos Rodrigo y Marina por hacer que mi estancia en la universidad fuera muy divertida, por todo el tiempo que estudiamos juntos y el apoyo que me dan, a Elsa por comprarme mis galletas y ser mi amiga, a Juan, Aaron, Wendo, lili y Maricela por el apoyo que me dieron de diferentes maneras.

A la Doctora Rosa Ángeles por enseñarme a realizar las pruebas de fluorescencia y por su amistad y consejos, a la Doctora Noemí Andrade por animarme cuando necesitaba palabras de aliento, al Doctor Rafael Tapia por todas las pláticas amenas que tuvimos por los consejos que me brindó, por apoyarme y enseñarme durante mi servicio social, al Doctor José Guadalupe Alvarado y al Doctor Martín Torres por formar parte de mi comité y permitirme aprender de sus conocimientos.

A la Doctora Gloria Sánchez y al Doctor Zuno Cruz por permitirme aprender en su laboratorio y adquirir experiencias importantes en mi vida.

A mis amigos que siempre me han acompañado, a Osiris, Chely, Argelia, Chuy, Itzel, Kevin, Juan, Zura, Arcos y Ana.

Los resultados obtenidos en esta tesis han sido presentados en el siguiente congreso.

IV Simposio Mexicano de Química Supramolecular, trabajo titulado “Síntesis de espiroboratos y evaluación de sus propiedades fluorescentes”, **Ceron-Romero, X.**; Vázquez-García, R.; Rojas-Lima, S.; López Ruiz, H. Colima, México, del 15 al 17 de agosto del 2018.

ÍNDICE

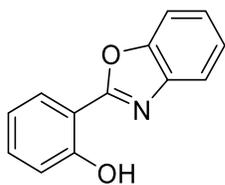
Símbolos, abreviaturas y acrónimos.....	i
Compuestos sintetizados.	iii
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Síntesis de benzoxazoles.....	3
2.2. Síntesis de espiroboratos.....	5
2.3. Síntesis de espiroboratos quirales	6
2.4. Síntesis de espiroboratos fluorescentes.....	7
3. Objetivos	9
3.1. Objetivo general.....	9
3.2. Objetivos específicos	9
4. Resultados y discusión	10
4.1. Síntesis de 2–arilbenzoxazoles a partir de aminofenoles y salicilaldehído	10
4.2. Síntesis de espiroboratos derivados de 2–arilbenzoxazoles y catecol	11
4.3. Síntesis del espiroborato 2e derivado del 2–arilbenzoxazol y ácido salicílico	13
5. Caracterización estructural.....	15
5.1. Caracterización estructural por RMN de los compuestos 2a-e	15
5.2. Difracción de Rayos–X de monocristal	35
5.3. Caracterización óptica de los compuestos 2a-e	44
6. Conclusiones	50
7. Desarrollo experimental	51
7.1. Método general para la preparación de 2–arilbenzoxazoles	51
7.2. Método general para la preparación de espiroboratos	52
7.3. Preparación de espiroboratos derivados de 2–arilbenzoxazoles.....	53
Bibliografía.....	58
8. APÉNDICE	61
8.1. Apéndice 1: Espectros de RMN.....	61
8.2. Apéndice 2: Difracción de Rayos–X de monocristal.....	99
8.3. Apéndice 3: Caracterización por UV–Vis y Fluorescencia	130

Símbolos, abreviaturas y acrónimos

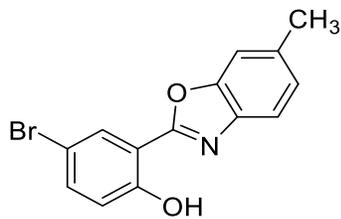
°C	Celsius
Å	Angstrom
$\nu\alpha$	Estiramiento asimétrico
<i>Car.</i>	Carbono aromático
COSY	Correlation Spectroscopy
CTH	Carácter tetraédrico
<i>d</i>	Señal doble
<i>dd</i>	Señal doble de dobles
DME	Dimetoxietano
Em	Emisión
eq.	Equivalente(s)
Et	Grupo etilo
eV	Electronvoltio
g	Gramos
h	Horas
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Hz.	Hercio
<i>i</i> -Pr	Grupo isopropilo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
L	Ligante
<i>m</i>	Señal múltiple
Me	Grupo metilo
MHz	Megahercio

min	minutos
mL	Mililitro
nm	Nanómetros
<i>o</i>	<i>orto</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
p.f.	Punto de fusión
Ph	Grupo fenilo
PPA	Ácido polifosfórico
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 ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
<i>vs</i>	Estiramiento simétrico.
<i>t</i>	Señal triple
<i>td</i>	Señal triple de dobles
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
W	Vatio
MW	Microondas

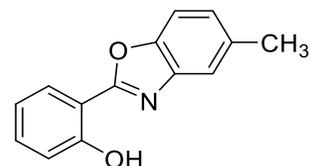
Compuestos sintetizados.



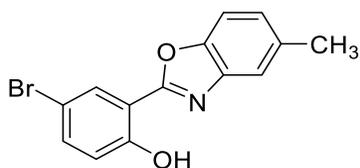
1a



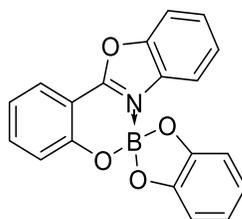
1b



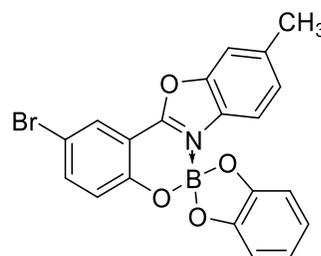
1c



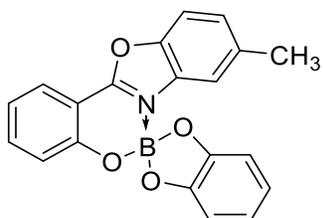
1d



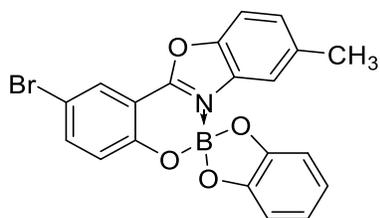
2a



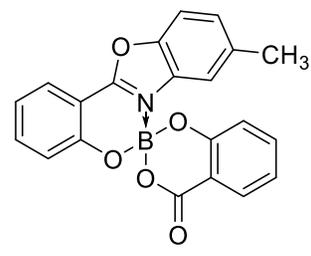
2b



2c



2d



2e

1. Introducción

Los benzoxazoles son un grupo importante de moléculas (Figura 1) que se encuentran en diversos productos farmacéuticos,¹ un ejemplo es la calcimicina, que es un fármaco antiinflamatorio no esterooidal,² o la boxazomicina, que es un agente contra bacterias gram-positivas y anaerobias.³ También han encontrado aplicaciones en la construcción de polímeros^{4,5} y pueden ser sintetizados por una gran cantidad de métodos.

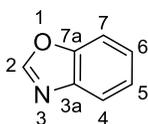


Figura 1: Estructura base de los benzoxazoles

El boro es un elemento trivalente de la tabla periódica que tiene un orbital vacío tipo p , por lo que tiende a reaccionar fácilmente con especies ricas en electrones. Los derivados tetracoordinados de boratos presentan mayor estabilidad que los boratos tricoordinados,⁶ por lo que se han reportado diversos derivados de boro tetracoordinados fluorescentes y han sido empleados en el diseño de nanomateriales, catalizadores, etc.^{7,8,9}

A manera de ejemplo, los derivados de borodipirrometano (BODIPYs) (Figura 2) tienen propiedades ópticas importantes entre las que destaca su alta capacidad de absorción y emisión de luz, elevada solubilidad, alta fotoestabilidad, etc.⁷

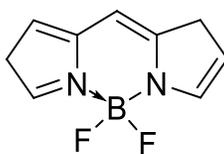


Figura 2: Borodipirrometano

De esta forma, los espiroboratos son compuestos bicíclicos con dos anillos fusionados a través de un átomo boro tetracoordinado, algunos ejemplos incluyen a los espiroaminoboratos, que son conocidos por contener un fragmento O_3BN en el que el enlace de coordinación $N \rightarrow B$ mejora la estabilidad térmica y electroquímica de la molécula¹² y le

da mayor resistencia hacia la humedad y el aire.⁸ Sin embargo, este enlace puede ser fácilmente destruido en presencia de ácidos y bases de Lewis.¹⁰ Estos compuestos son estables al aire seco y disolventes no polares como benceno, tolueno y éter de petróleo, pero inestables frente a disolventes polares como el metanol o el THF.¹³

Los espiroboratos son compuestos particularmente únicos por la deslocalización electrónica sobre el centro espirobórico que surge de la donación π del átomo de oxígeno dentro del orbital vacío tipo p del átomo de boro.^{11,10,14}

Existe una gran cantidad de aplicaciones descritas para este tipo de compuestos, algunos ejemplos incluyen su uso como electrolitos en baterías de litio, fungicidas para madera¹⁰ (Figura 3a), como tintes para láser, algunos espiroboratos naturales presentan actividad biológica (Figura 3b), como semiconductores¹¹ y en síntesis orgánica, diversos espiroboratos quirales han demostrado tener gran actividad catalítica.^{15,10,8,9}

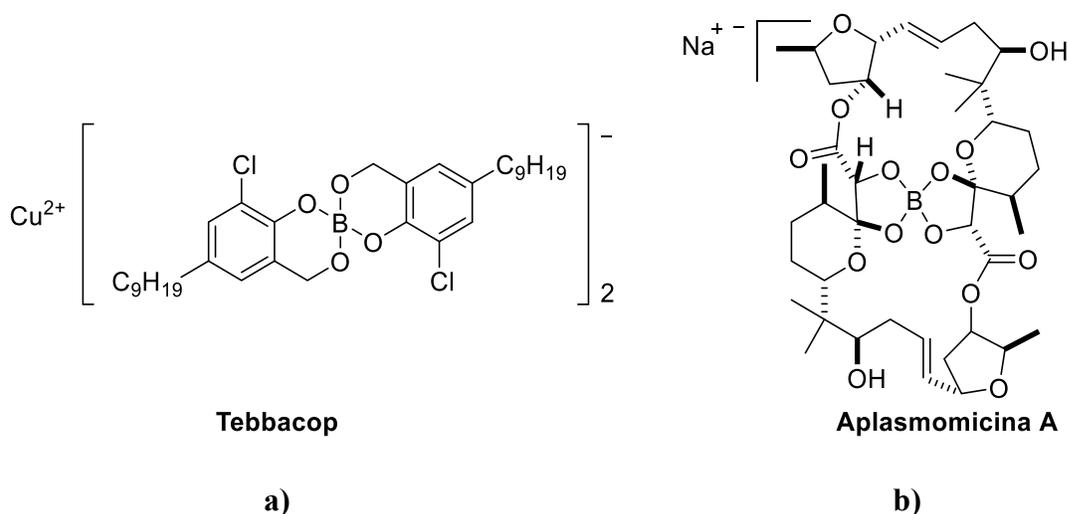


Figura 3: Ejemplos de espiroboratos con aplicaciones importantes.

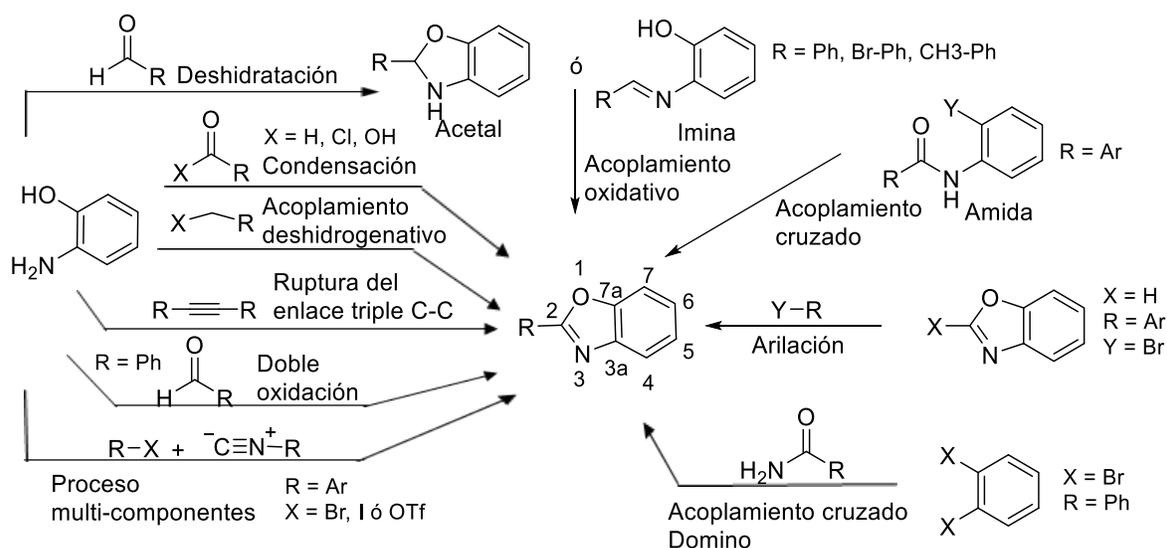
Los semiconductores orgánicos son moléculas orgánicas que presentan conjugaciones π ; lo que permite la deslocalización de electrones a través de la estructura molecular, dando lugar a la movilidad de cargas eléctricas y su interacción de manera eficiente con la luz, a su vez se dividen en semiconductores orgánicos tipo n y tipo p en función de los valores HOMO-LUMO que presentan y son principalmente heterociclos o cadenas aromáticas^[36].

2. Antecedentes

2.1. Síntesis de benzoxazoles

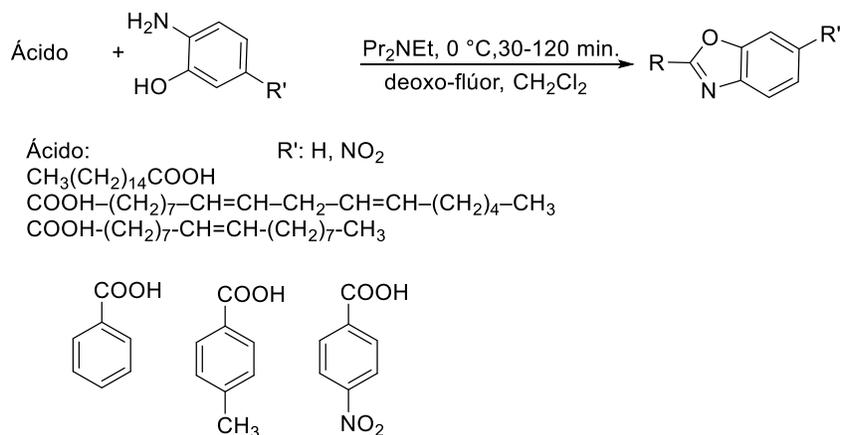
En los últimos años se ha desarrollado una gran variedad de rutas para llevar a cabo la síntesis de benzoxazoles. (Esquema 1) Las más empleadas involucran la formación de los enlaces O1-C2 y N3-C2¹⁶ mediante la condensación de *o*-aminofenoles con derivados de ácidos carboxílicos en condiciones ácidas con H₂SO₄ o PPA,¹⁷ a altas temperaturas de reacción, o a partir de *o*-aminofenoles con aldehído mediante una ciclización oxidativa de intermediarios de iminas en presencia de diversos agentes oxidantes como PhI(OAc)₂,¹⁸ NiO₂,¹⁹ etc.

Una de las rutas de síntesis más empleadas para la formación del enlace O1-C7a es mediante la reacción de acoplamiento de *o*-haloanilidas,²⁰ que permiten la construcción de heterociclos bajo condiciones de reacción relativamente suaves y por el uso de catalizadores de cobre y paladio.²¹



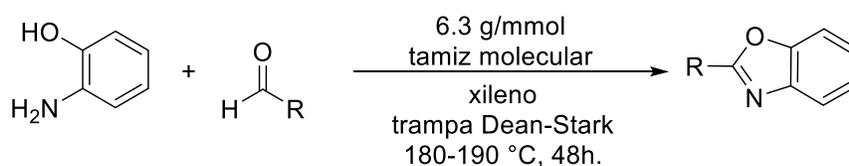
Esquema 1: Rutas de síntesis reportadas para derivados de benzoxazoles.²²

A manera de ejemplo, Kangani y colaboradores²³ llevaron a cabo la síntesis de benzoxazoles por el método *one-pot* a partir de ácidos carboxílicos y aminoalcoholes. (Esquema 2)



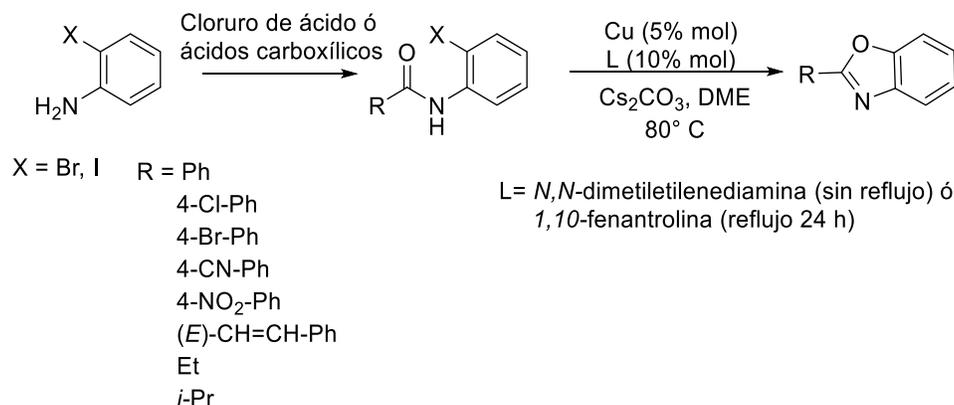
Esquema 2: Síntesis de benzoxazoles por el método *one-pot*.²³

Chang y colaboradores²² realizaron la síntesis directa de benzoxazoles mediante ciclización oxidativa a partir de 2-aminofenoles y aldehídos a reflujo con una trampa Dean–Stark a temperaturas de 180 a 190 °C y con el uso de tamiz molecular, (evitando el uso de oxidantes y catalizadores para promover la ciclación), mostrando ser un método eficiente, barato y sencillo, con rendimientos de moderados a excelentes. (Esquema 3)



Esquema 3: Síntesis directa de benzoxazoles mediante ciclización oxidativa.²²

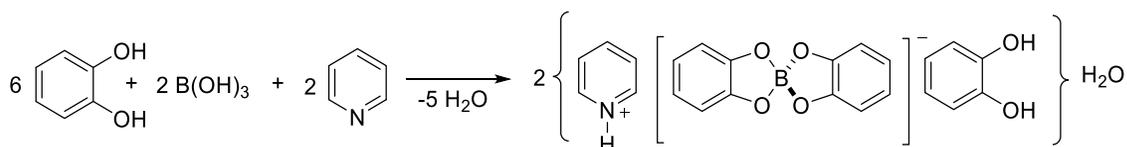
Evindar y Batey²⁰ describieron un método que evita el uso de *o*-aminofenoles como precursores en la síntesis de benzoxazoles por una reacción de acoplamiento cruzado intramolecular con 2-haloanilinas. La acilación de las 2-haloanilinas genera 2-haloanilidas que sirven como sustrato para llevar a cabo una ciclación catalizada por cobre con rendimientos altos. (Esquema 4)



Esquema 4: Síntesis de benzoxazoles por acoplamiento cruzado.²⁰

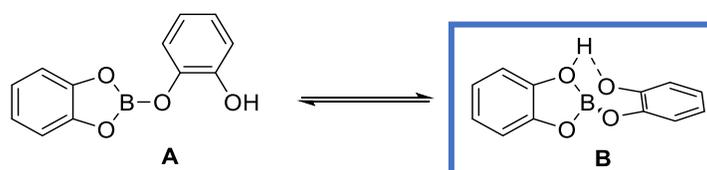
2.2. Síntesis de espiroboratos

En 1925 se reportó uno de los primeros arilespiroboratos, derivado de una mezcla de catecol, ácido bórico y piridina, al que se le dio el nombre de Sal de Meulenhoff.²⁴ No fue hasta años más tarde cuando la estructura de este compuesto fue confirmada por difracción de Rayos X, mostrando una estequiometría de 3:1:1 catecol, boro y piridina.²⁵ (Esquema 5)



Esquema 5: Síntesis de la sal de Meulehff.²⁵

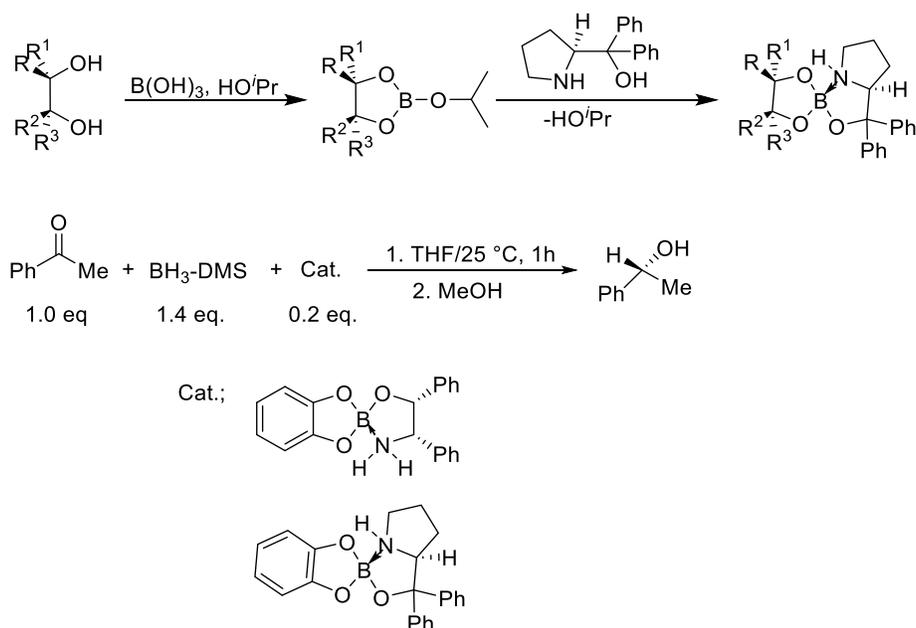
Nöth y colaboradores²⁶ encontraron que se pueden formar diferentes compuestos de la reacción de catecol y ácido bórico dependiendo de las cantidades estequiométricas que se utilicen. En este estudio se identificó el compuesto **A** por difracción de Rayos-X de monocristal donde se observó que solo uno de los átomos de oxígeno de la segunda molécula de catecol está enlazado al átomo de boro en el estado sólido; sin embargo, en solución esta especie se encuentra en equilibrio con el espiroborato **B** (Esquema 6).



Esquema 6: Equilibrio de reacción en síntesis de espiroboratos.²⁶

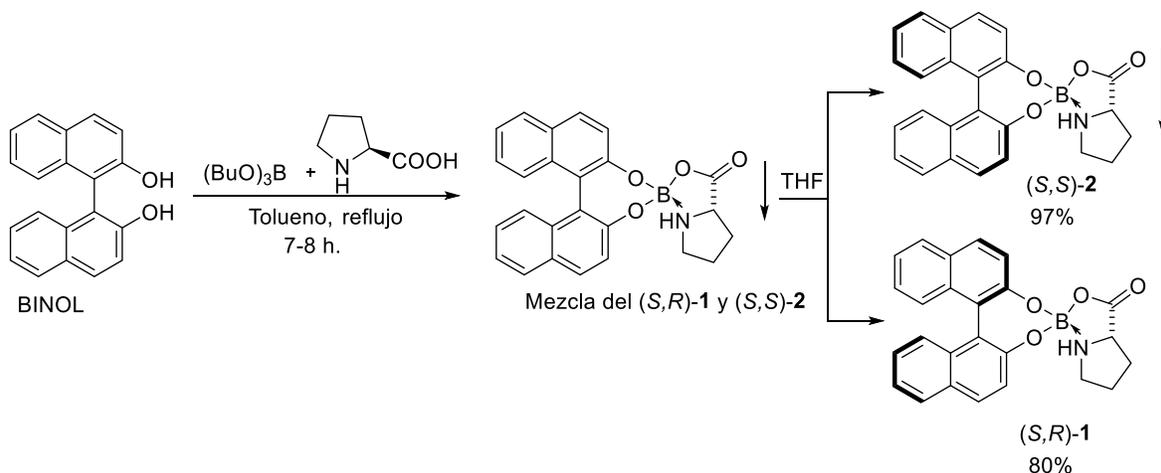
2.3. Síntesis de espiroboratos quirales

Ortiz-Marciales y colaboradores^{12,35} realizaron la síntesis y estudio de estabilidad de nuevos ésteres de espiroboratos derivados de (*S*)-1,1-difenilprolinol y etilenglicol. Los espiroboratos obtenidos fueron probados como agentes reductores de cetonas, logrando una excepcional estereoselección en las mismas. (Esquema 7)



Esquema 7: Síntesis y aplicación de ésteres de espiroaminoboratos como catalizadores.^{12,35}

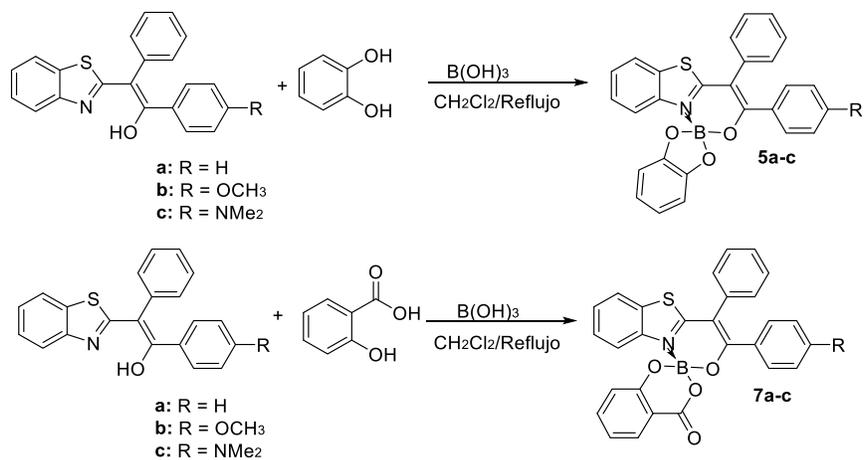
Shan y colaboradores¹³ llevaron a cabo la preparación y estudio de las propiedades de ésteres de espiroboratos quirales con fragmentos O₃BN. Estos compuestos se obtuvieron mediante la reacción de una mezcla racémica de BINOL con tributoxiborano y un β-aminoalcohol o α-aminoácido quiral para formar la mezcla de dos diastereoisómeros que después fueron separados por cristalización. Los espiroboratos obtenidos muestran una alta resistencia a la oxidación, hidrólisis y acidólisis e inestabilidad frente a disolventes polares tales como cloroformo, metanol, THF, acetona, etc.



Esquema 8: Preparación de espiroboratos quirales vía separación diastereomérica.

2.4. Síntesis de espiroboratos fluorescentes.

Shankarling y colaboradores¹¹ realizaron el estudio de nuevos espiroboratos altamente fluorescentes en el estado sólido con emisión de agregación inducida a partir de la reacción de diferentes benzotiazoles, ácido bórico y catecol (o ácido salicílico). Los espiroboratos sintetizados muestran rendimientos moderados de entre 60 y 70% y solo los compuestos **5a** y **7a-c** muestran alta fluorescencia en el estado sólido. (Esquema 9)



Esquema 9: Estudio de β -cetoiminatoespiroboratos.¹¹

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Diseñar y sintetizar nuevos espiroboratos derivados de benzoxazoles con catecol o ácido salicílico con diferentes sustituyentes, mediante reacciones de condensación con ácido bórico para evaluar sus posibles aplicaciones como semiconductores orgánicos.

3.2. Objetivos específicos

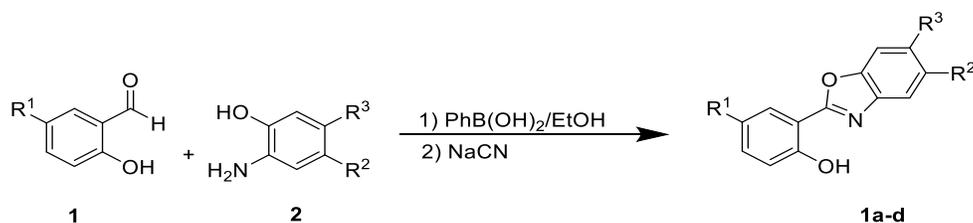
- a) Llevar a cabo la síntesis de 2-arilbenzoxazoles a partir de la reacción de condensación oxidación de *o*-aminofenoles con salicilaldehídos en presencia de NaCN
- b) Sintetizar espiroboratos derivados de benzoxazoles a partir de la reacción de los 2-arilbenzoxazoles con catecol en presencia de ácido bórico en 1,2-dicloroetano a reflujo o microondas.
- c) Realizar la caracterización estructural de los compuestos sintetizados mediante técnicas espectroscópicas, así como el estudio de difracción de Rayos -X de monocristal para cada espiroborato sintetizado.
- d) Realizar estudios ópticos de absorción y emisión para cada especie para evaluar sus propiedades fluorescentes, para considerarlos como posibles semiconductores orgánicos.

4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis de 2-arylbenzoxazoles a partir de aminofenoles y salicilaldehído

En los últimos años se ha descrito una gran variedad de metodologías para la construcción de anillos de benzoxazol. En la mayoría de los casos, estas metodologías involucran el uso de ácidos fuertes, temperaturas elevadas, tiempos de reacción prolongados, poca disponibilidad de los sustratos empleados o el uso de catalizadores metálicos que no siempre ofrecen los mejores resultados.

La síntesis de los 2-arylbenzoxazoles se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita por nuestro grupo de investigación,²⁷ que involucra el uso de diferentes aminofenoles y derivados de salicilaldehídos en presencia de ácido fenilborónico y cianuro de sodio. (Esquema 10)



	R ¹	R ²	R ³	Rendimiento (%)
1a	H	H	H	30
1b	Br	H	Me	56
1c	H	Me	H	41
1d	Br	Me	H	56

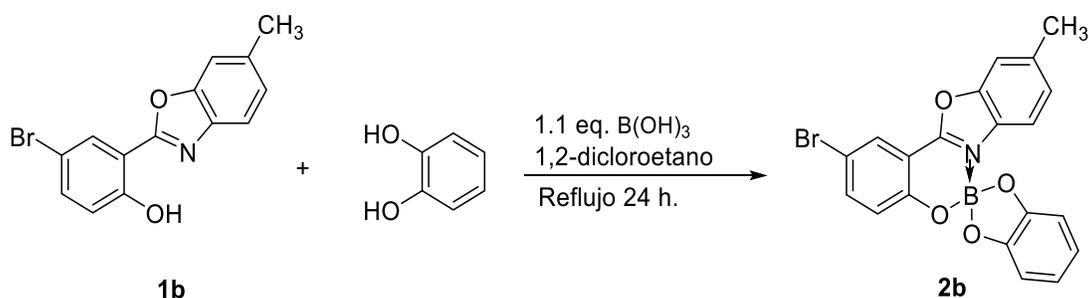
Esquema 10: Benzoxazoles sintetizados.

La estructura de los benzoxazoles obtenidos se corroboró mediante análisis por cromatografía en capa fina y punto de fusión, comparadas con muestras auténticas obtenidas por nuestro grupo de trabajo.

Como se puede observar, (Esquema 10) los mejores rendimientos se obtienen al sintetizar el compuesto **1d** mientras que en el caso del compuesto **1a** el rendimiento se encuentra por debajo del reportado, esto probablemente se deba a la precipitación incompleta del producto en la purificación.

4.2. Síntesis de espiroboratos derivados de 2-arilbenzoxazoles y catecol

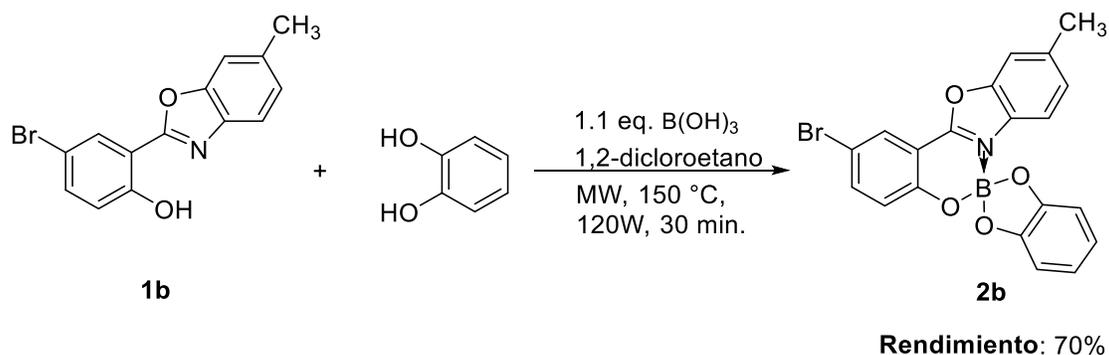
La síntesis del compuesto **2b** se llevó a cabo por dos metodologías, una de las cuales consiste en colocar a reflujo catecol, ácido bórico y el benzoxazol **1b** por 24 h., empleando 1,2-dicloroetano como disolvente. (Esquema 11)



Esquema 11: Síntesis del espiroborato **2b** por el método de reflujo.

El estudio de RMN de ^1H para el crudo de reacción mostró la presencia de un compuesto nuevo además de materia prima que no reaccionó. La reacción se llevó a cabo con una conversión del 87%. El nuevo compuesto se intentó purificar mediante precipitación con diferentes disolventes y por cristalización, al tratar de eliminar el resto de material de partida se observó que éste compuesto es inestable en disolventes polares,¹³ además es poco soluble en ellos e insoluble en disolventes no polares.

Con el objetivo de favorecer el aumento en la formación del producto y reducir la cantidad de materia prima sin reaccionar, se decidió llevar a cabo la reacción en un equipo de microondas haciendo variaciones en las condiciones de temperatura, potencia y tiempo de reacción. (Esquema 12)



Esquema 12: Síntesis de **2b** en microondas.

La reacción fue seguida por RMN de ^1H hasta encontrar condiciones favorables para la formación de los espiroboratos.

De acuerdo a la Tabla 1, el tiempo más favorable para llevar a cabo la reacción es de 30 minutos; a 150 °C y 120 W donde se observa el mayor porcentaje de conversión (88%) (Experimento 5).

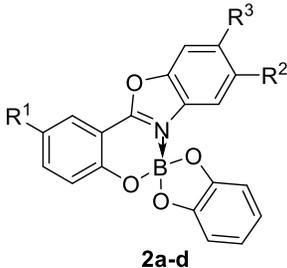
Tabla 1: Síntesis de **2b** en microondas.

Experimento	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Potencial (W)	Conversión (%) [*]
1	5	100	100	No reacciona
2	30	100	100	82
3	45	150	100	78
4	30	170	100	72
5	30	150	120	88

^{*}Condiciones estándar: **a)** Se emplearon 0.33 mmol de **1b**, 0.33 mmol de catecol y 0.36 mmol de B(OH)_3 en un tubo de microondas. **b)** Determinado por medio de estudios de RMN de ^1H al crudo de reacción.

El crudo de reacción cristalizó en las aguas madres; sin embargo, no se observó el producto puro por RMN de ^1H ya que el benzoxazol empleado como material de partida precipita. La purificación de este compuesto se llevó a cabo mediante cristalización fraccionada, por lo que fue necesario hacer pruebas de solubilidad en diferentes disolventes como acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, cloroformo y diclorometano. Se encontró que al usar hexano y cloroformo se obtuvieron cristales adecuados para difracción de Rayos-X de monocristal. Cabe mencionar que en el espectro de RMN de ^1H aún se observó la presencia de materia prima, esto posiblemente se debe a que el cloroformo usado para realizar la RMN de ^1H no es anhidro y el compuesto comienza a descomponerse por la humedad presente antes de completar el estudio.

Con base a los resultados obtenidos en la síntesis del compuesto **2b**, se decidió aplicar las mismas condiciones de reacción para la preparación de los compuestos **2a**, **2c** y **2d**, obteniendo rendimientos del 55-60% después de la cristalización (Figura 4).

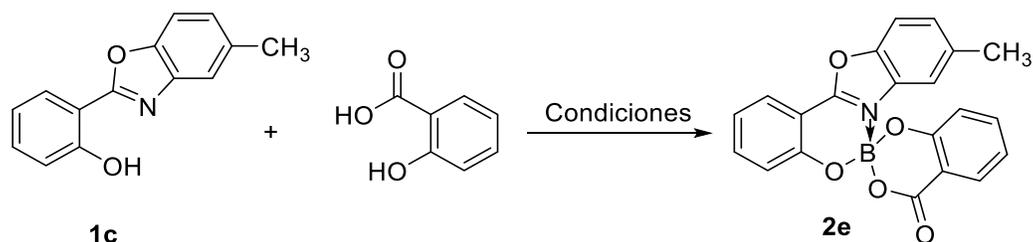


	R¹	R²	R³	Rendimiento (%)
2a	H	H	H	55
2b	Br	H	CH ₃	70
2c	H	CH ₃	H	50
2d	Br	CH ₃	H	60

Figura 4: Rendimiento para los compuestos **2a–d**

4.3. Síntesis del espiroborato **2e** derivado del 2-arylbenzoxazol y ácido salicílico

La síntesis de **2e** se realizó a reflujo por 24 h. a partir del benzoxazol **1c**, ácido salicílico y ácido bórico con 1,2-dicloroetano, los resultados obtenidos fueron satisfactorios al obtener rendimientos de moderados a buenos sin la necesidad de llevar a cabo purificación de ningún tipo. (Esquema 13, tabla 2)

Esquema 13: Síntesis de **2e**.Tabla 2: Síntesis de **2e**.

Experimento	Condiciones	Conversión (%) *	Rendimiento (%) **
1	1.1 eq. B(OH) ₃ 1,2-dicloroetano Reflujo 24 h.	92	93
2	1.1 eq. B(OH) ₃ 1,2-dicloroetano MW, 150 °C, 120 W, 30 min.	93	88

*Determinado por RMN de ¹H

** Rendimiento del producto aislado.

La síntesis de **2e** también se realizó por microondas; sin embargo, el rendimiento de reacción es inferior al obtenido por el método convencional, (Tabla 2, experimento 2) es importante mencionar que el producto se obtiene de forma más pura, ya que éste cristaliza en el tubo de reacción por lo que resulta conveniente llevar a cabo la síntesis bajo estas condiciones.

El producto obtenido es soluble en diclorometano, cloroformo, tolueno y acetonitrilo y ha mostrado descomposición al estar sometido por tiempos prolongados a la luz y el aire.

5. Caracterización estructural

5.1. Caracterización estructural por RMN de los compuestos 2a–e

Los compuestos **1a–d** ya han sido descritos y caracterizados en repetidas ocasiones por nuestro grupo de investigación,²⁷ por ello, su caracterización estructural no se incluye en este trabajo.

En el caso de los compuestos **2a–e** se obtuvieron los espectros de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, COSY, HMBC y HSQC.

Los resultados mostrados en RMN de ^1H evidencian la formación de un compuesto diferente a la materia prima, cuya integración corresponde al número de protones presentes en el espiroborato obtenido; se observa la disminución de la señal desplazada a frecuencias altas (10.48-11.57)²⁸ característica del grupo hidroxilo del benzoxazol, así como una nueva señal múltiple del anillo aromático, entre 6.91-6.81 ppm.

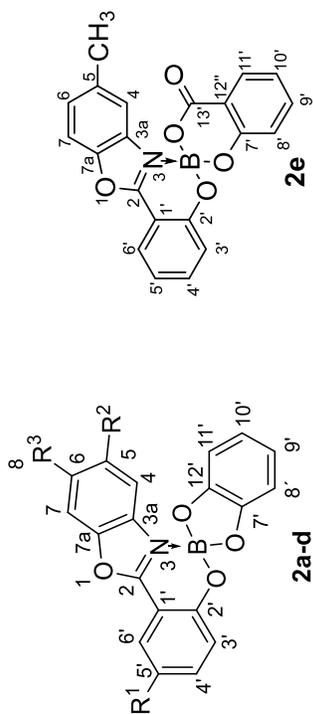
En la Tabla 3 se muestran los datos de los desplazamientos en RMN de ^1H para cada uno de los espiroboratos sintetizados.

Con base en los resultados obtenidos en el espectro de RMN de ^1H puede observarse que los cambios más significativos en los desplazamientos químicos en la serie de compuestos **2a–d** se dan en aquellos protones adyacentes a los átomos de bromo en la posición 5'; que son **2b** y **2d**, este desplazamiento se encuentra en 7.71 ppm para H4' y en 8.08 y 9.07 ppm para H6', mientras que para **2a** y **2c**, que son aquellos que carecen del bromo en la posición 5', los desplazamientos químicos son de 7.67 y 7.65 ppm para H4' y 7.98 y 7.95 ppm para H6'. De esta forma se observa que para los compuestos **2b** y **2d** las señales para los protones H-4' e H6' se observan a frecuencias mayores que en los compuestos **2a** y **2c**.

En el caso de **2e** se observa un mayor desplazamiento con respecto a la serie de compuestos **2a–d**, así como un desdoblamiento en las señales del anillo proveniente del ácido salicílico, esto debido a la influencia del grupo carbonilo que contiene el sistema.

Los desplazamientos en RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 4) para los compuestos **2a–d** se encuentran en valores normales para compuestos tetracoordinados a tres átomos de oxígeno y uno de nitrógeno,²⁹ así mismo en **2e** se observa el desplazamiento encuentra en 3.71 ppm, esta diferencia en el desplazamiento se debe a la presencia del grupo carbonilo procedente del ácido salicílico.

Para los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 5) se observa que los carbonos directamente unidos al átomo de bromo (C-5') tienen menor desplazamiento químico, de 112.3 ppm para **2b** y **2d** respectivamente, mientras que **2a**, **2c** y **2e** que carecen de este sustituyente presentan un desplazamiento de 120.7, 120.6 y 120.7 ppm respectivamente, esto se debe al efecto protector que ejerce el átomo de bromo sobre los carbonos directamente unidos a él.


Tabla 3: Desplazamientos en RMN de ^1H en ppm para los compuestos **2a-d** (400 MHz) en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

	H4	H5	H6	H7	H3'	H4'	H5'	H6'	CH ₃	Aromático*
2a	7.15	7.36	7.49	7.70	7.26	7.67	7.11	7.99	-	6.91-6.82
2b	7.00	7.18	-	7.50	7.15	7.71	-	8.08	2.51	6.91-6.82
2c	Arom.	-	7.27	7.56	7.25	7.65	7.10	7.95	2.31	6.93-6.81
2d	6.91	-	7.32	7.58	7.15	7.71	-	8.09	2.33	6.93-6.85
2e	7.17	-	7.30	7.59	7.17	7.64	7.11-7.05	7.95	2.36	7.01 (H8'), 7.54 (H9'), 7.11-7-05 (H10'), 8.12 (H11')

*Para los compuestos **2a**, **2b** y **2d** la señal etiquetada como Aromático contiene a H8', H9', H10' e H11', en el caso de **2c**, la señal de Aromático incluye las señales de H4, H8', H9', H10' e H11.

Tabla 4: Desplazamientos de RMN de ^{11}B de $\{^1\text{H}\}$ en ppm para los compuestos **2a-e** (128 MHz) en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$

	B ¹¹ (ppm)
2a	8.9
2b	8.9
2c	8.9
2d	8.8
2e	3.7

Tabla 5: Desplazamientos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en ppm para los compuestos **2a-d** (100 MHz) en CDCl_3 a 25 °C.

	C2	C3a	C4	C5	C6	C7	C7a	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'
2a	161.2	131.1	117.0	127.7	127.6	111.7	149.0	105.8	159.2	120.5	138.3	120.7	125.5
2b	159.3	128.7	116.5	129.1	139.3	111.8	149.5	107.6	157.8	122.4	140.6	112.3	127.4
2c	161.1	131.1	116.7	138.1	128.7	111.2	147.3	106.0	159.0	120.5	138.0	120.6	125.4
2d	159.8	131.1	116.9	138.6	129.2	111.3	147.5	107.6	152.0	122.4	140.7	112.3	127.5
2e	161.8	130.7	116.3	138.3	128.8	111.4	147.3	106.1	159.29	120.3	138.2	120.7	125.7

	C7'	C8'	C9'	C10'	C11'	C12'	C13'	CH₃
2a	150.5	120.1	109.9	109.9	120.1	150.5	-	-
2b	150.4	120.2	109.9	109.9	120.2	150.4	-	22.1
2c	150.5	120.1	109.8	109.8	120.1	150.5	-	21.8
2d	150.3	120.3	109.9	109.9	120.3	150.3	-	21.8
2e	158.2	118.3	135.7	120.8	130.4	115.2	163.1	21.7

A manera de ejemplo se muestran los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **2b**, así como los espectros en dos dimensiones necesarios para llevar a cabo la asignación de cada una de las señales obtenidas.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 5) se observa una señal doble en 8.08 ppm, con una constante de acoplamiento $J = 2.3$ Hz, identificada como H6', en 7.71 ppm se observa la señal de H4', siendo esta, una señal doble de dobles con constante de acoplamiento $J = 9.0$ y $J = 2.4$ Hz. En 7.50 se puede identificar una señal simple que integra para 1H, esta fue asignada como H7, seguida de esta señal, se observa una señal doble en 7.18 ppm con una constante de acoplamiento $J = 8.4$ Hz perteneciente a H5, en 7.15 ppm nuevamente se tiene una señal doble ($J = 9.0$ Hz) que integra para 1H y que corresponde a H3', en 7.00 ppm se tiene otra señal doble con constante de acoplamiento $J = 8.3$ Hz que fue asignada como H4, en un rango de 6.91 – 6.82 ppm se observa la presencia de una señal múltiple perteneciente a un sistema aromático que integra para 4H, la cual se atribuye al sistema aromático comprendido por H8', 9', 10' y 11'. Por último, en 2.51 ppm se observa una señal simple que integra para 3H y que corresponde al grupo metilo del sistema.

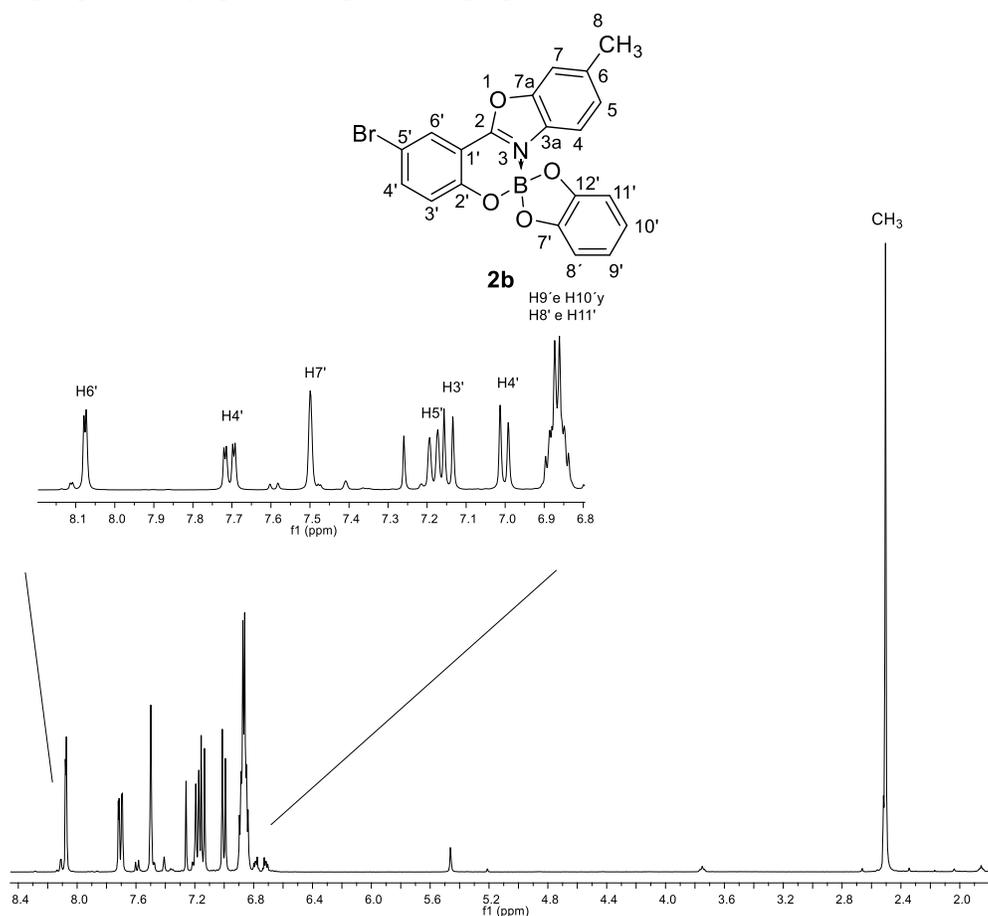


Figura 5: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) de **2b** en CDCl_3 a 25°C .

Para llevar a cabo la asignación del espectro de RMN de ^1H se realizó un experimento COSY (Figura 6) en el que se observó una correlación *meta* entre la señal doble en 8.08 ppm ($\text{H6}'$) y la señal doble de dobles en 7.71 ppm, que se etiquetó como $\text{H4}'$, que a su vez tiene acoplamiento con la señal doble en 7.15 ppm, por lo que se concluye que esta corresponde a $\text{H3}'$. Por otro lado, la señal doble de H5 se observa en 7.18 ppm con un acoplamiento con la señal doble de 7.00 ppm que se etiquetó como H4 .

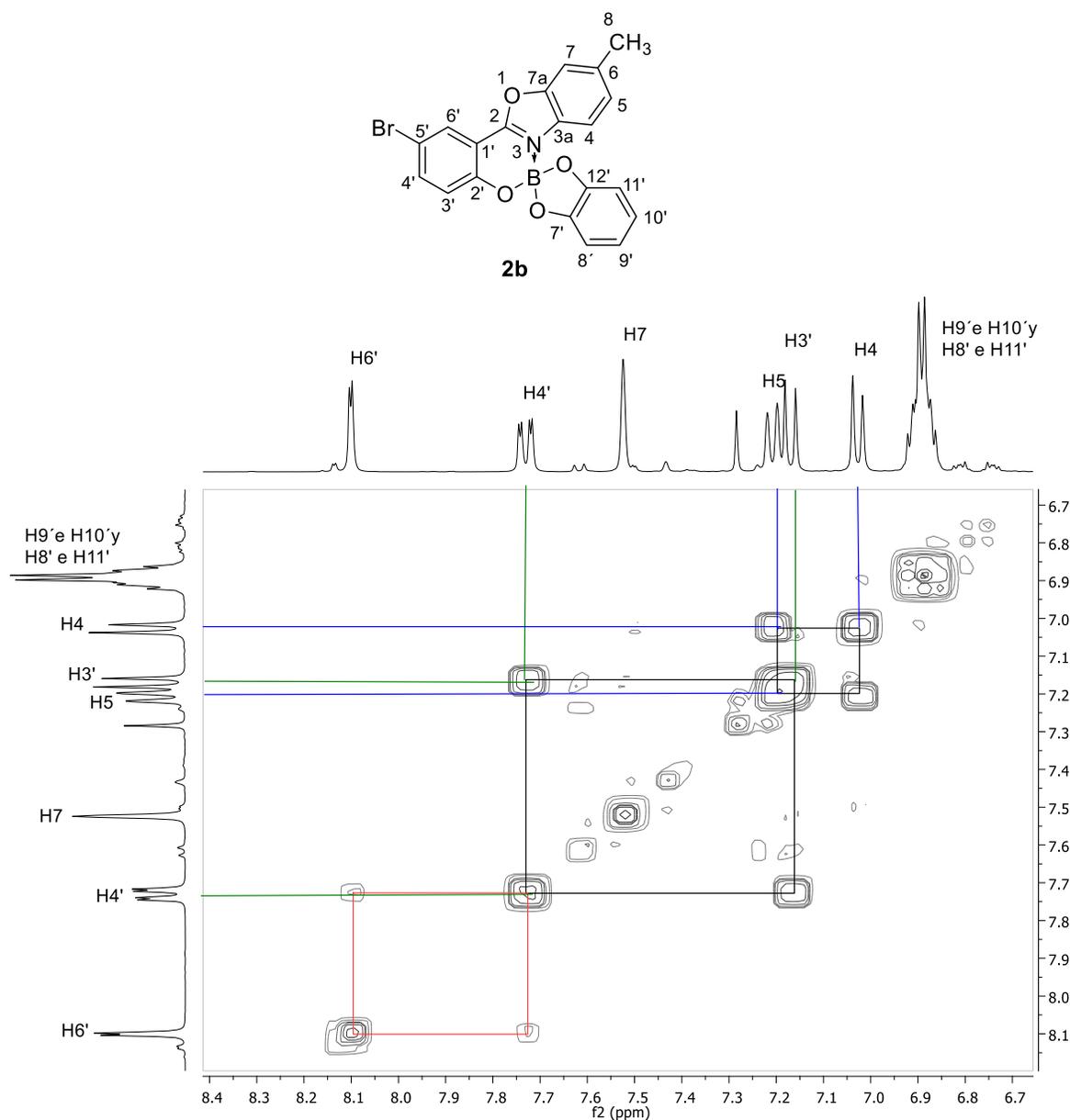


Figura 6: Experimento COSY de **2b** en CDCl_3 a 25°C .

En la Figura 7 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ donde se observaron las señales para cada uno de los carbonos del compuesto; así, C2 se asignó a la señal en 159.3 ppm y C2' en 157.9 ppm, C7' y C12' están en 150.4 ppm, C7a en 149.5 ppm, en 140.6 ppm se observa a C4'. Las señales para C6, C5, C3a, C6', C3', C11' y C8', C4, C5', C7, C9' y C10' y C1 se encuentran en 139.3, 129.1, 128.7, 127.4, 122.4, 120.2, 116.5, 112.3, 111.8, 109.9 y 107.6 ppm respectivamente, por último, en 22.06 ppm se encuentra la señal que corresponde al grupo metilo.

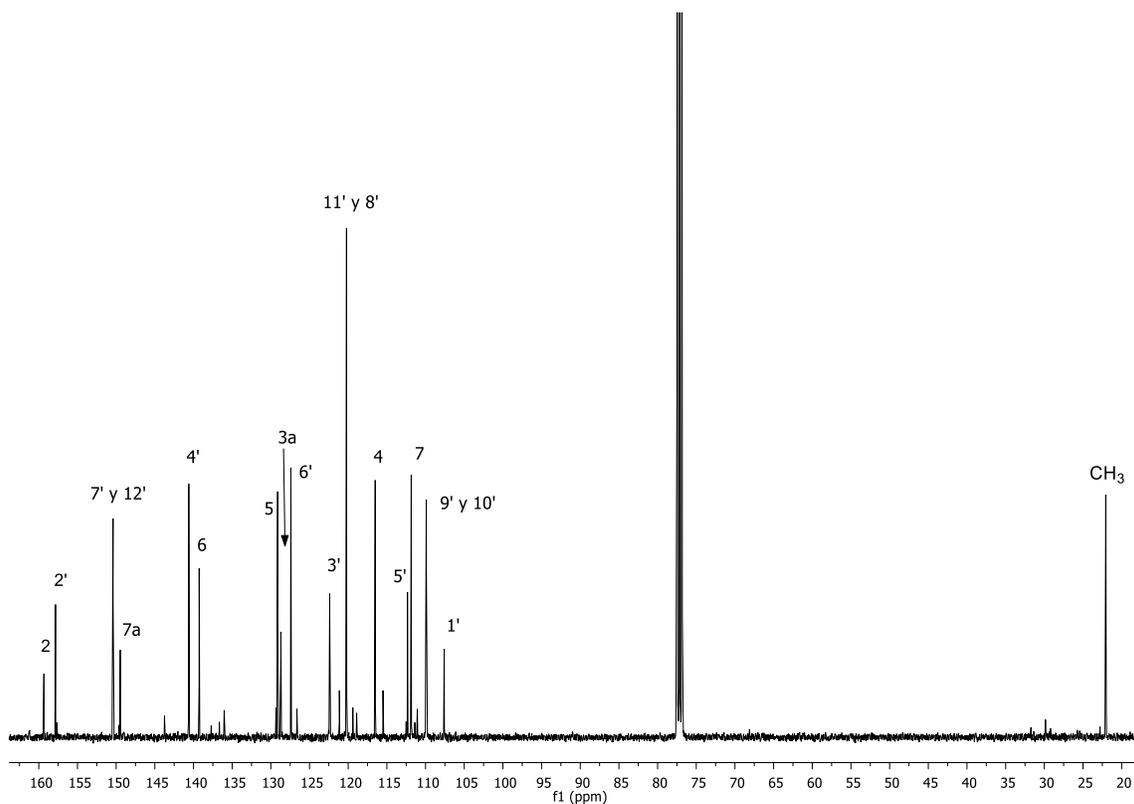
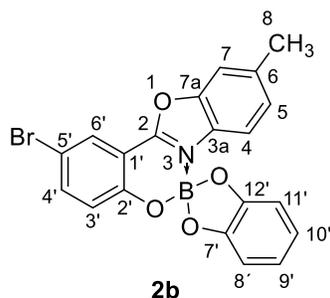


Figura 7: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **2b** en CDCl_3 a 25°C .

Para llevar a cabo la asignación de las señales del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los carbonos directamente unidos a hidrógenos se llevó a cabo el experimento HSQC, de esta forma, las señales que se asignaron a C6', C4' y C3' se encuentran en 127.4, 140.6 y 122.4 ppm, mientras que las señales para C7, C5 y C4 se encuentran en 111.8, 129.1 y 116.5 ppm respectivamente. Para el caso de C8' y C11' se observa la señal en 120.2 ppm y en 109.9 ppm se observan las señales para C9' y C10' (Figura 8b). Por último, en 22.1 ppm se encuentra la señal de CH₃ (Figura 8a).

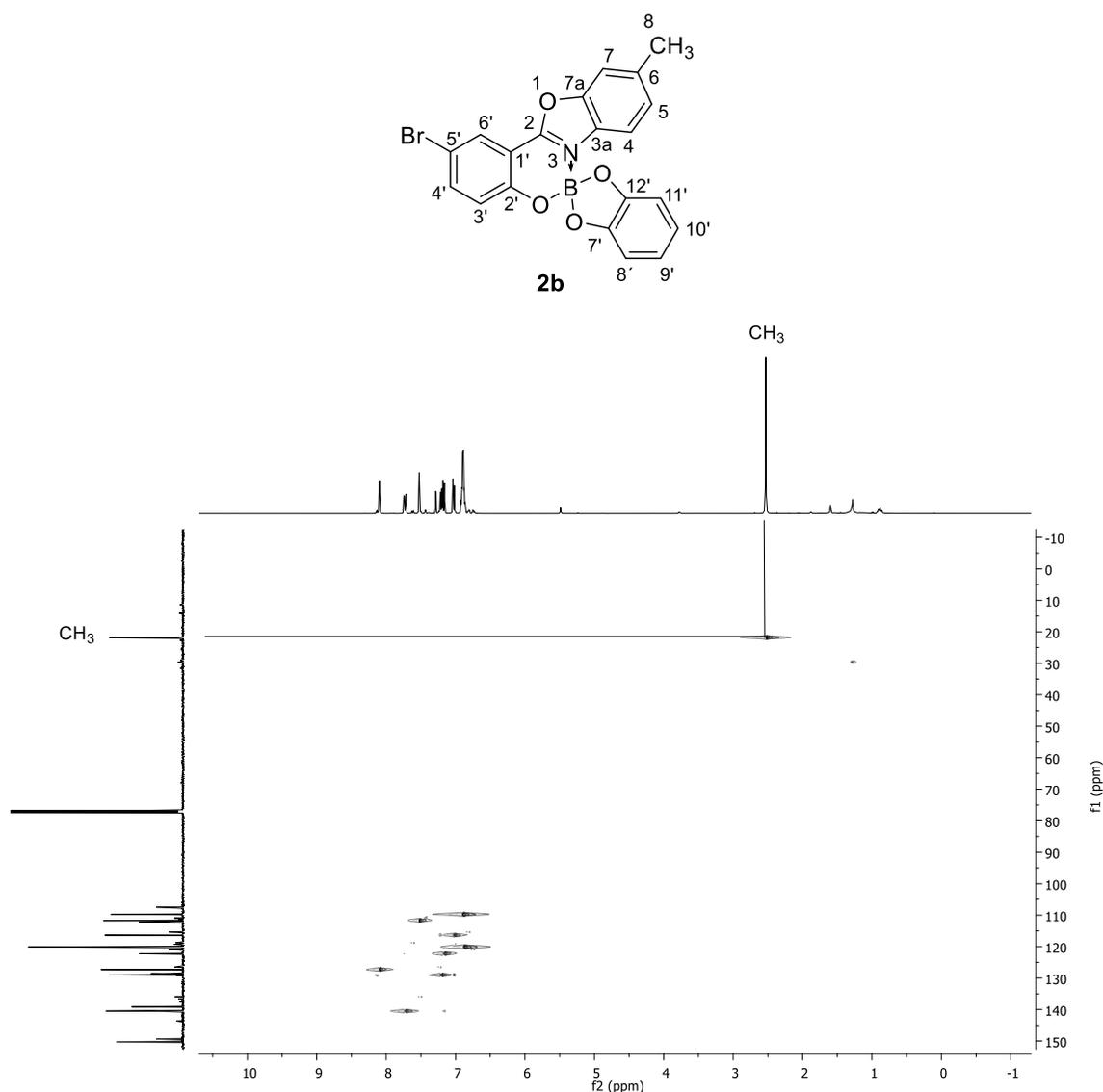


Figura 8a: Experimento HSQC de **2b** en CDCl₃ a 25°C.

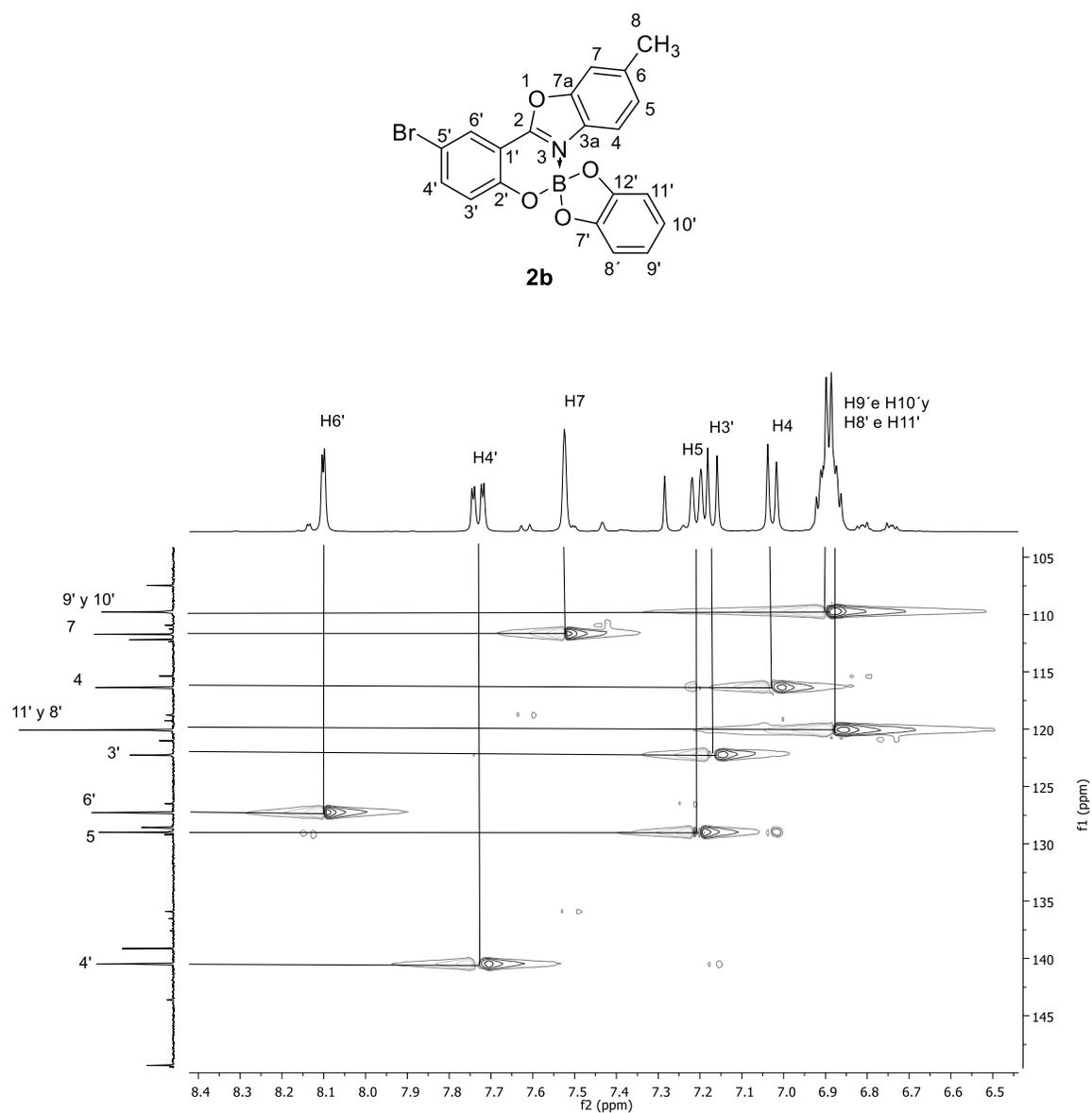


Figura 8b: Ampliación del experimento HSQC de **2b** en CDCl_3 a 25°C .

Para la caracterización de los carbonos cuaternarios se realizó el experimento HMBC. En él se observa que $\text{H4}'$ tienen un acoplamiento a tres enlaces con la señal de 157.8 ppm, por lo que esta se etiquetó como $\text{C2}'$. Puede observarse que $\text{C3}'$ muestra una correlación a tres enlaces con la señal presente en 107.6 ppm por lo que corresponde a $\text{C1}'$. Por otro lado, la señal que se encuentra en 159.3 ppm muestra una correlación a tres enlaces con $\text{H6}'$ por lo que fue etiquetada como C2 .

En 149.5 ppm se observa una señal que tiene un acoplamiento a tres enlaces con H4 y un acoplamiento a dos enlaces con H7 por lo que se etiquetó como C7a. A su vez, H5 y H7 tienen una correlación a tres enlaces con la señal de 128.7 ppm, correspondiente a C3a (Figura 9a). por último, la señal en 139.3 ppm muestra una correlación a tres enlaces con H4 y una correlación a dos enlaces con CH₃ por lo que fue asignada como C6 (Figura 9b).

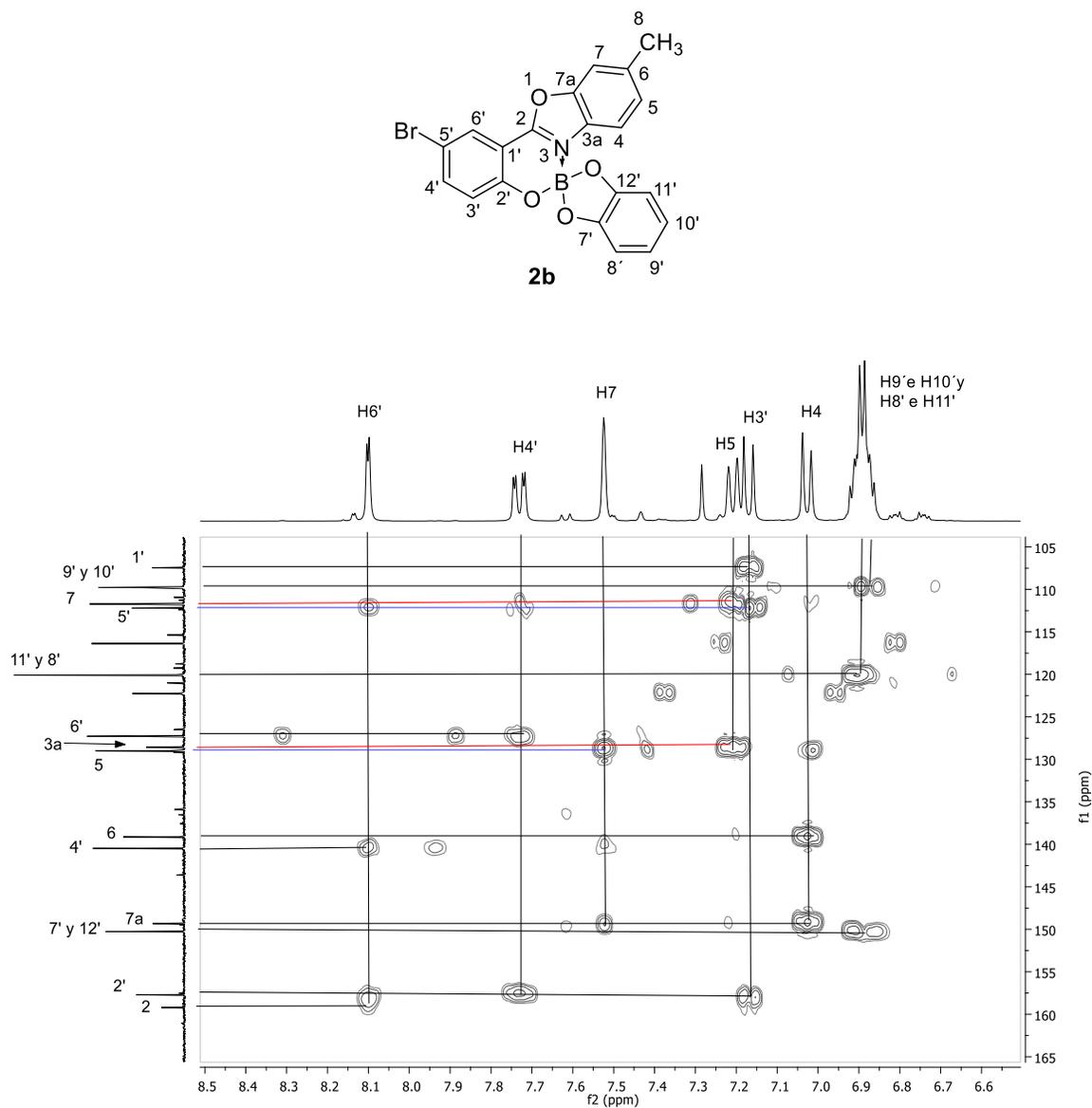


Figura 9a: Experimento HMBC de **2b** en CDCl₃ a 25°C.

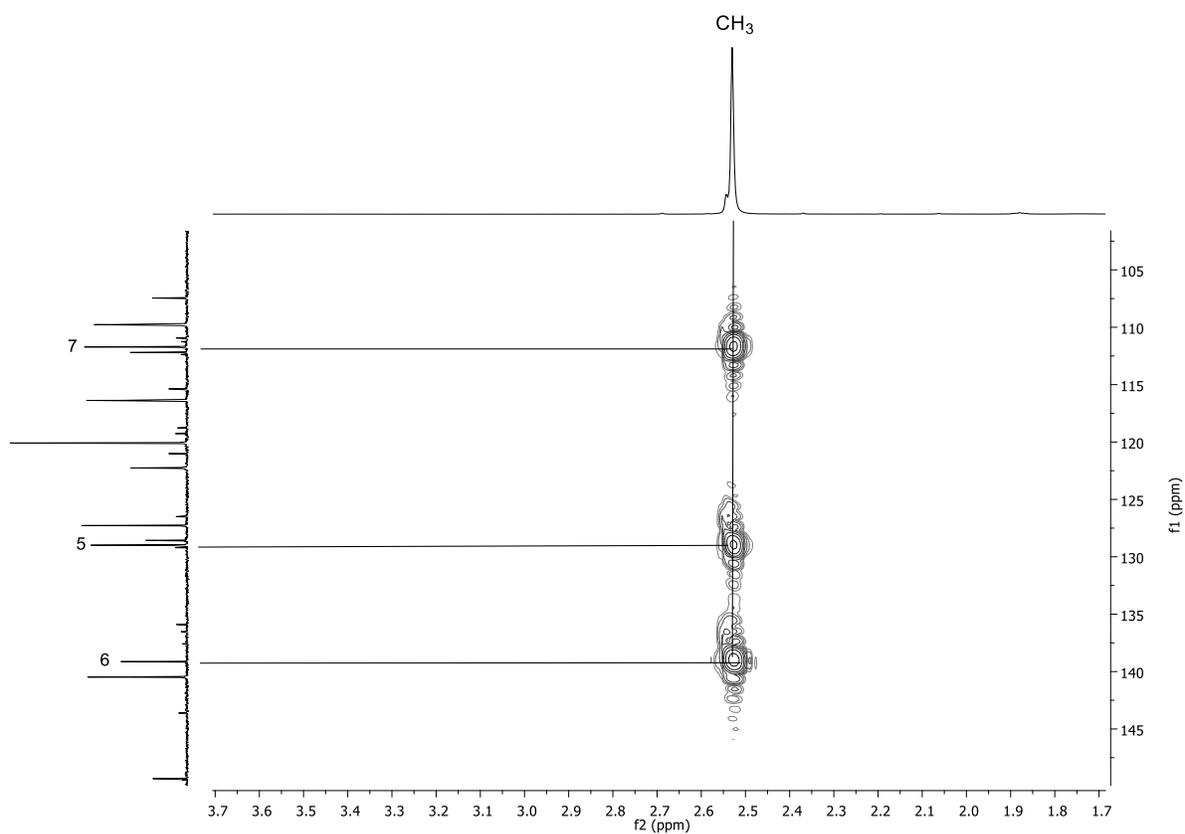
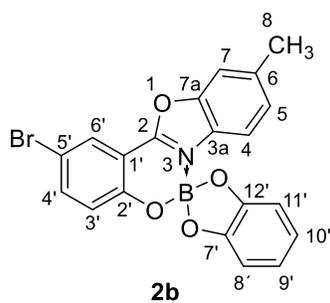


Figura 9b: Ampliación del experimento HMBC de **2b** en CDCl_3 a 25°C .

En la Figura 10 se observa el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **2b** con un desplazamiento de 8.94 ppm que es característico de los compuestos de boro tetracoordinados a tres átomos de oxígeno y uno de nitrógeno.²⁹

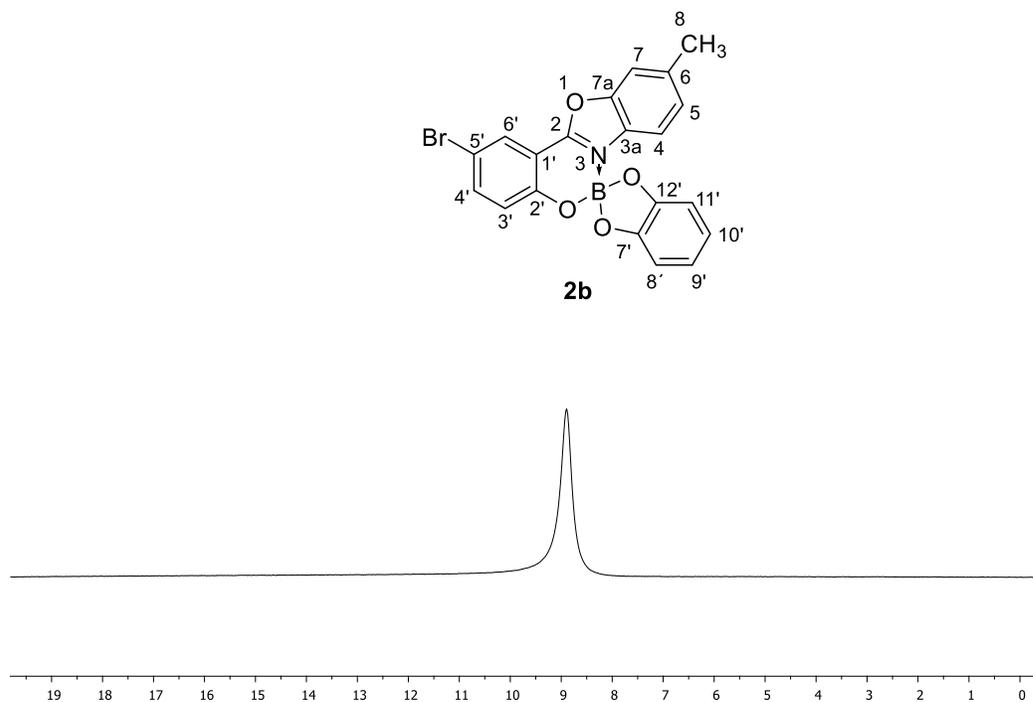


Figura 10: Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128.262 MHz) de **2b** en CDCl_3 a 25°C .

La caracterización del compuesto **2e** se realizó con los estudios de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, respaldados por los estudios en dos dimensiones COSY, HSQC y HMBC, así como RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ para corroborar la identidad del compuesto.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 11) se observó una señal doble de dobles en 8.12 ppm que integra para 1H y con constantes de acoplamiento $J = 7.8$ y 1.2 Hz, que fue asignada como H11', en 7.95 ppm aparece una segunda señal doble de dobles con constantes de acoplamiento $J = 7.9$ y 1.1 Hz, que corresponde a H6', para H4' se aprecia una señal triple de dobles en 7.64 ppm y cuyas constantes de acoplamiento $J = 7.8$ y 1.4 Hz, en 7.59 ppm se observa una señal doble que integra para 1H con constante de acoplamiento $J = 8.6$ Hz, señal que se etiquetó como H7; en 7.54 ppm aparece la señal triple de dobles correspondiente a H9' con constantes de acoplamiento $J = 7.8$ y 1.5 Hz, en 7.30 ppm se observa otra señal doble que integra para 1H y con constante de acoplamiento $J = 8.5$ Hz, que corresponde a H6, en 7.17 ppm se observa claramente una señal doble que integra para 2H, correspondientes a H3' y H4, en 7.11-7.05 ppm aparece una señal múltiple que integra para 2H, que corresponden a H5' y H10', para H8' se observa una señal doble en 7.01 ppm cuya constante de acoplamiento $J = 8.2$ Hz, por último, en 2.36 ppm la señal simple que integra para 3H se asignó al grupo metilo.

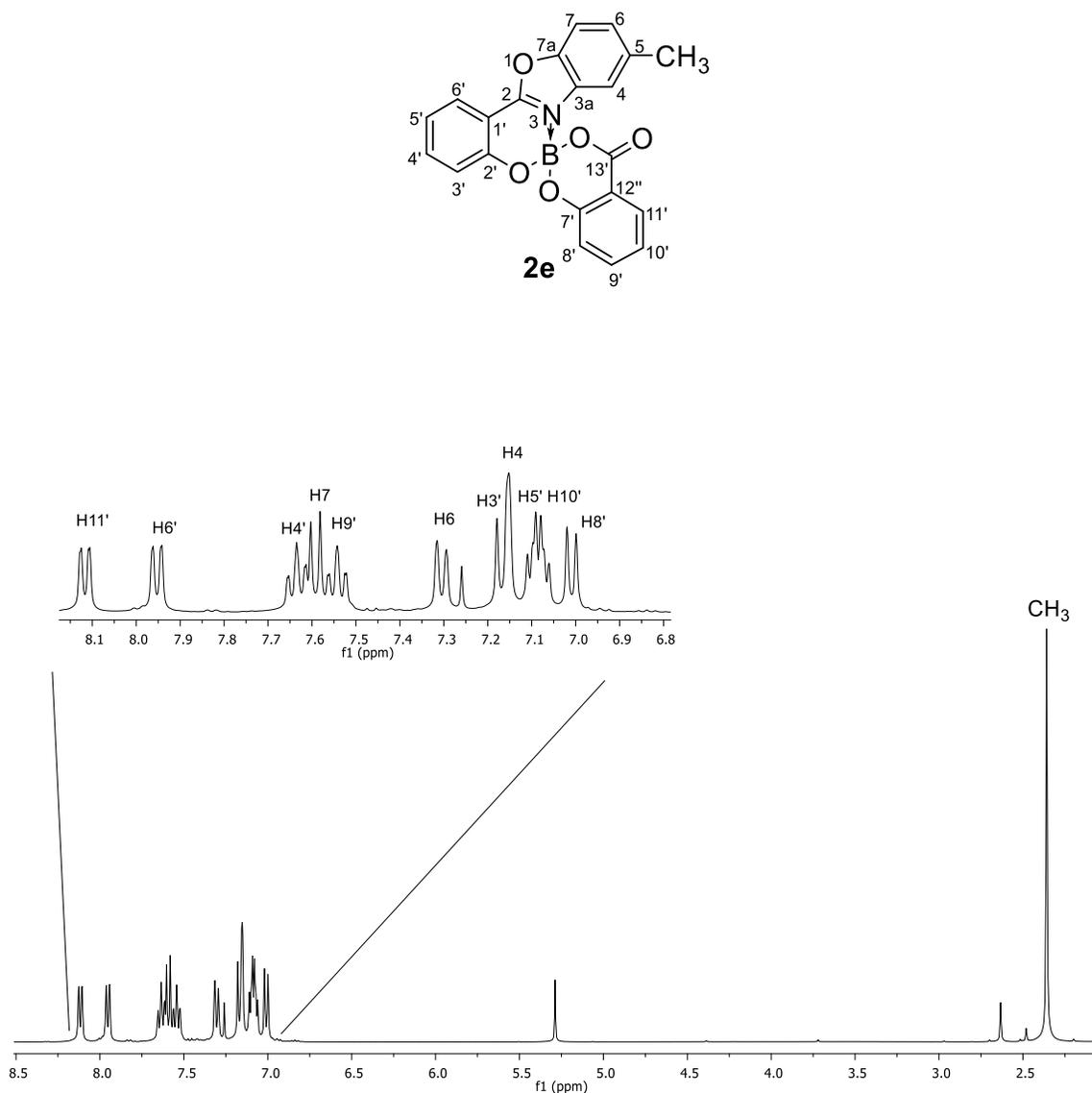


Figura 11: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

Para la asignación de las señales de protón, fue necesario el empleo del experimento en dos dimensiones COSY (Figura 12) a través del cual se observan los acoplamientos a tres enlaces H-H. La señal etiquetada como H11' presenta un acoplamiento con la señal múltiple de 7.11-7.05 ppm, por lo que en este grupo de señales se encuentra a H10', a su vez, esta señal tiene un acoplamiento con la señal triple de dobles de 7.54 ppm, por lo que esta se asignó a H9', la cual tiene un acoplamiento con la señal doble en 7.01 ppm, por lo que se asignó a H8'.

Por otro lado, la señal etiquetada como H6' muestra un acoplamiento con la señal múltiple en 7.11-7.05 ppm correspondiente a H5', esta señal tiene una correlación con una señal triple de dobles en 7.64 ppm, asignada a H4', la cual presenta una correlación con la señal doble en 7.17 ppm, por lo que se asignó a H3'. Finalmente, es posible observar la correlación entre la señal doble asignada a H7 en 7.59 ppm y la señal doble de H6 en 7.30 ppm.

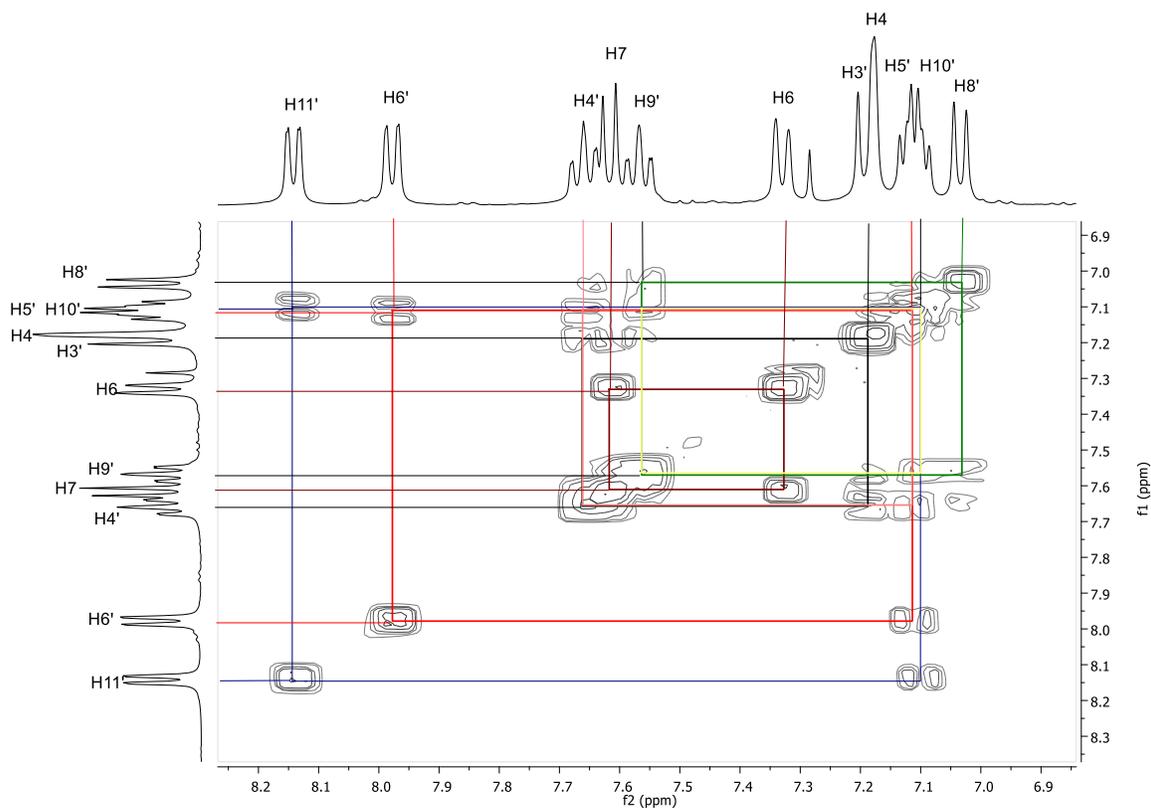
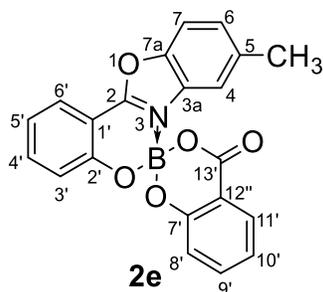


Figura 12: Experimento COSY de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

En la figura 13 se observa el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **2e** el cual muestra una señal en 163.1 ppm que corresponde a C13', en 161.8, 159.3, 158.2, 147.3 y 138.3 ppm las señales para los carbonos cuaternarios C2, C2', C7', C7a y C5 respectivamente. En 138.2 ppm se observó la señal que se asignó a C4', y en 135.7 ppm se encuentra la señal de C9' y la señal en 130.7 ppm corresponde a C3a. Entre 130.4 y 116.3 se observan 7 señales en 130.4, 128.8, 125.7, 120.7, 120.0, 118.3 y 116.3 ppm para los carbonos C11', C6, C6', C10', C5', C3' y C4 respectivamente.

En 115.2 ppm se observa una señal para el carbono cuaternario C12', en 111.4 ppm y 106.1 ppm las señales para C7 y C1' y finalmente en 21.7 ppm, las señales para CH₃.

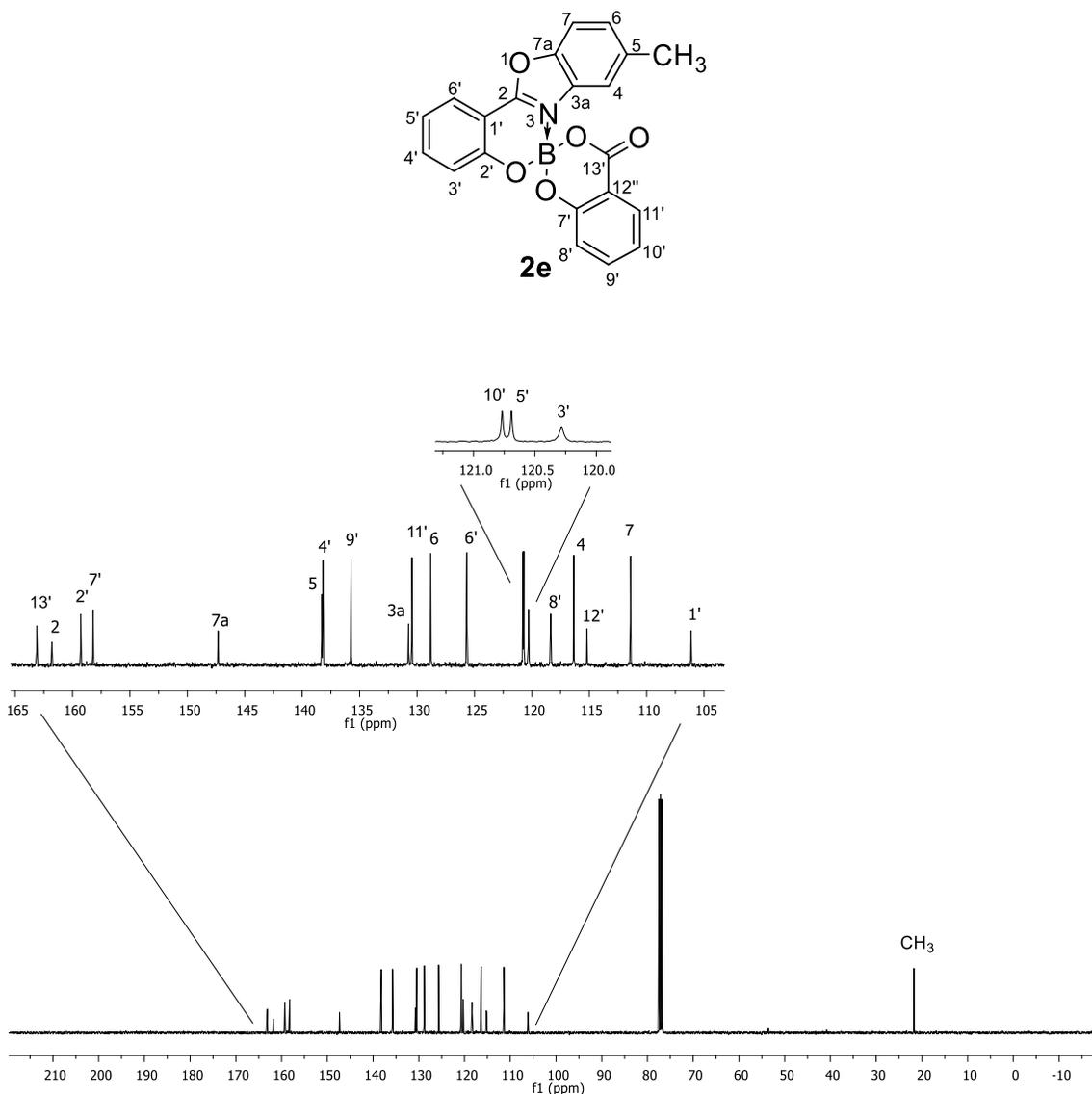


Figura 13: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **2e** en CDCl_3 25°C.

Para la asignación de las señales del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se realizaron los experimentos en dos dimensiones HSQC y HMBC. De esta forma, para los carbonos directamente unidos a hidrógeno, en el experimento HSQC se observa que las señales de hidrógeno para H11', H10', H9' e H8' presentan una correlación con las señales que se encuentran en 130.4, 120.8, 135.7 y 118.3 ppm respectivamente; mientras que las señales asignadas a los protones H6', H5', H4' e H3' correlacionan con las señales en 125.7, 120.7, 138.2 y 120.3 ppm respectivamente y, por último, las señales de los protones H7, H6 y H4 presentan correlación con las señales en 111.4, 128.8 y 116.3 ppm respectivamente (Figura 14a). La señal que se observó a menor frecuencia y que se asignó a CH₃ presentó correlación con la señal en 21.7 ppm (Figura 14b).

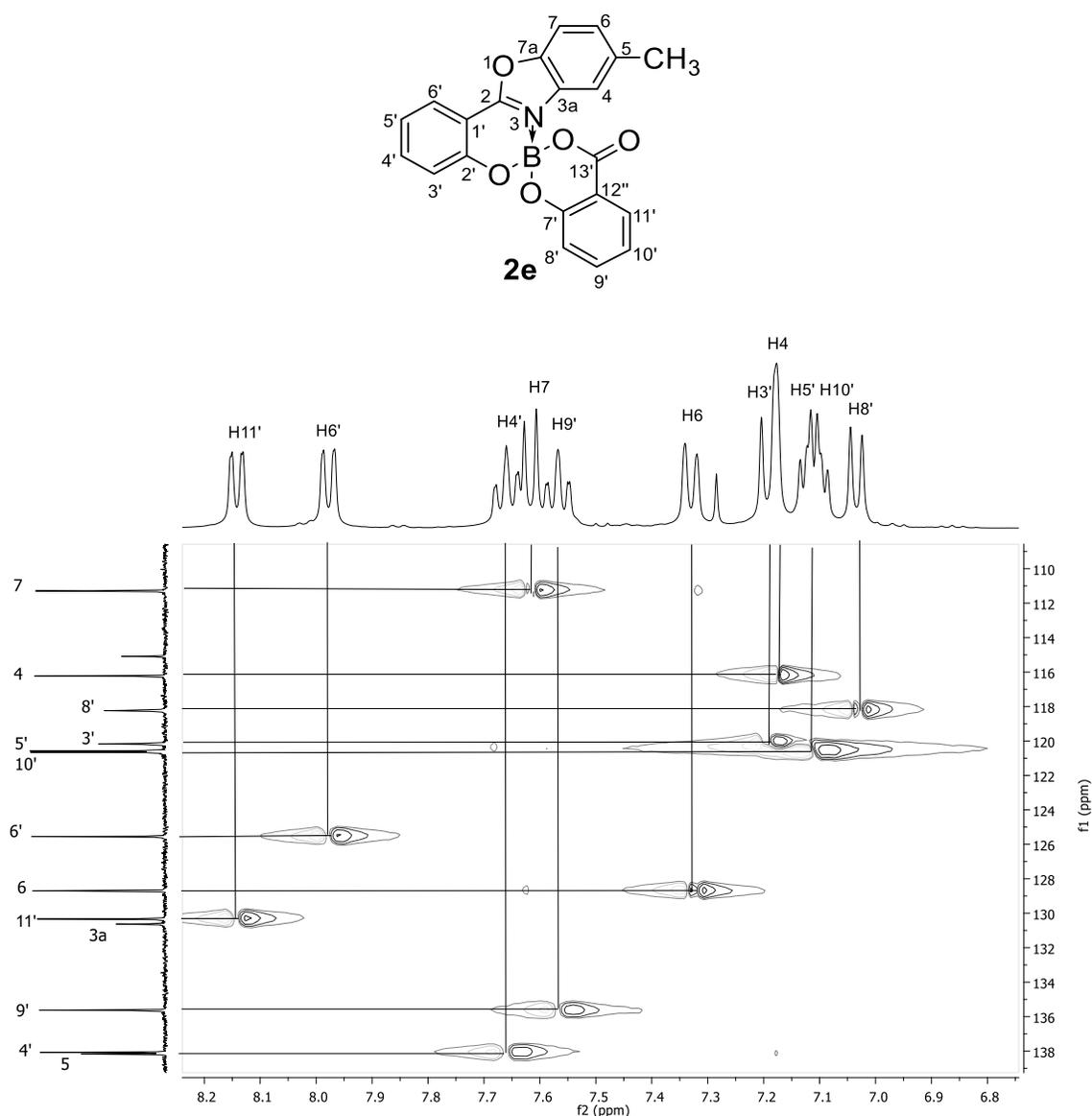


Figura 14a: Ampliación del experimento HSQC de **2e** en CDCl₃ a 25°C.

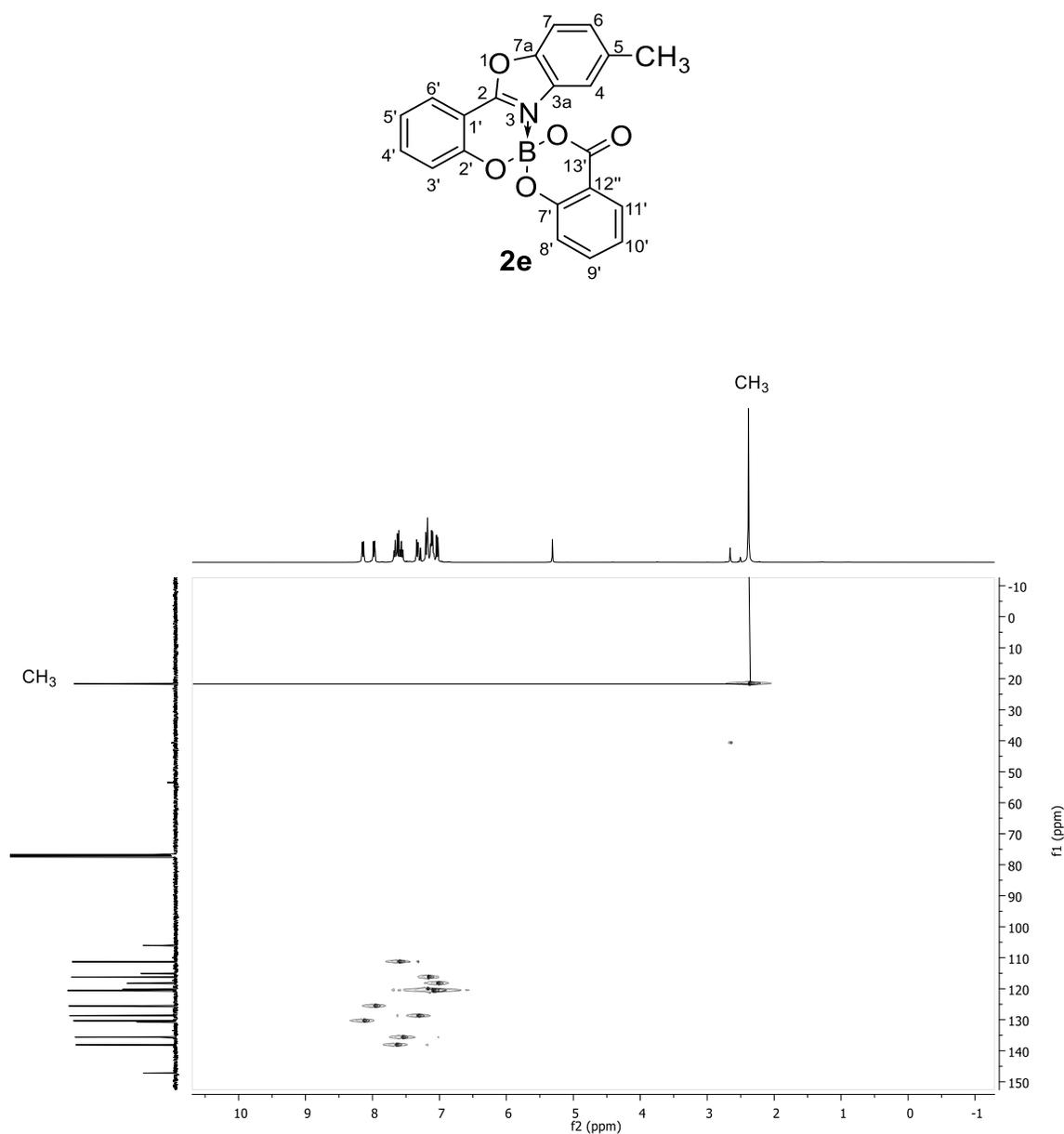


Figura 14b: Experimento HSQC de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

Para realizar la asignación de los carbonos cuaternarios se utilizó un experimento HMBC en el que se observan acoplamientos a tres enlaces de $\text{H}5'$ e $\text{H}3'$ con la señal en 106.1 ppm, por lo que esta señal se etiquetó como $\text{C}1'$, la señal en 159.3 ppm muestra correlaciones a tres enlaces con $\text{H}6'$ y $\text{H}4'$ y a dos enlaces con $\text{H}3'$ por lo que se asume que corresponde a $\text{C}2'$; $\text{H}6'$ muestra acoplamiento a tres enlaces con la señal en 161.8 ppm mientras que $\text{H}3'$ muestra una correlación a cuatro enlaces con esta misma señal, por lo que se etiquetó como $\text{C}2$, la señal en 147.3 ppm tiene un acoplamiento a tres enlaces con $\text{H}6$ y $\text{H}4$, así como a dos enlaces

con H7, por lo que corresponde a C7a, H7 muestra un acoplamiento a tres enlaces con la señal en 138.3 ppm, y una a dos enlaces con la señal de metilo (Figura 15a), por lo que se etiquetó como C5, la señal en 130.7 ppm muestra una correlación a tres enlaces con H7 por lo que corresponde a C3a. De manera similar se observa que H9' y H11' muestran acoplamiento a tres enlaces con la señal en 158.2 ppm, mientras que H8' presenta correlación con esta misma señal, por lo que corresponde a C7', la señal en 115.2 ppm presenta acoplamiento a tres enlaces con H10' e H8' por lo que se etiquetó como C12'. Por último, la señal en 163.1 ppm muestra una correlación a tres enlaces con la señal de H11', por lo que fue etiquetada como C13' (Figura 15b).

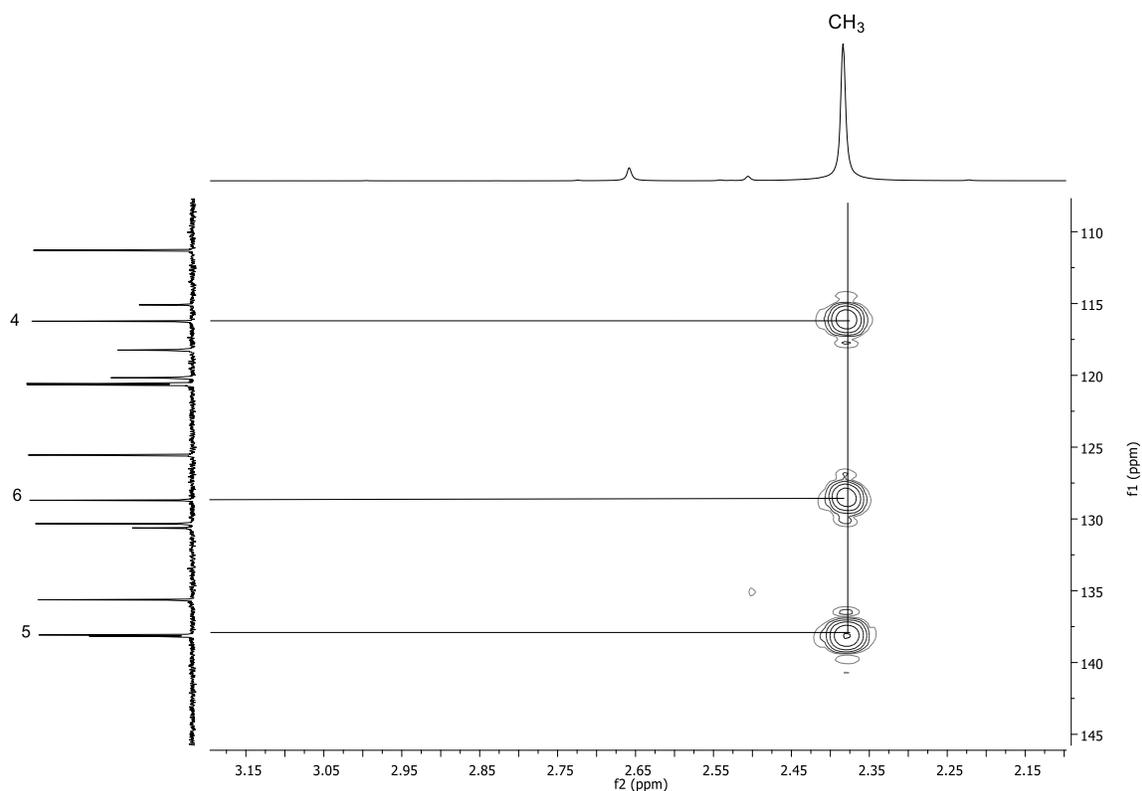
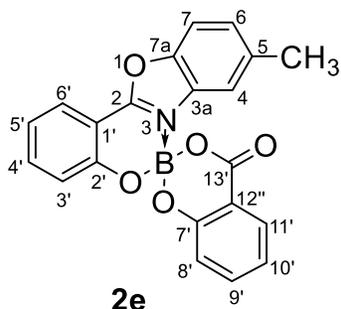


Figura 15a: Ampliación del experimento HMBC de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

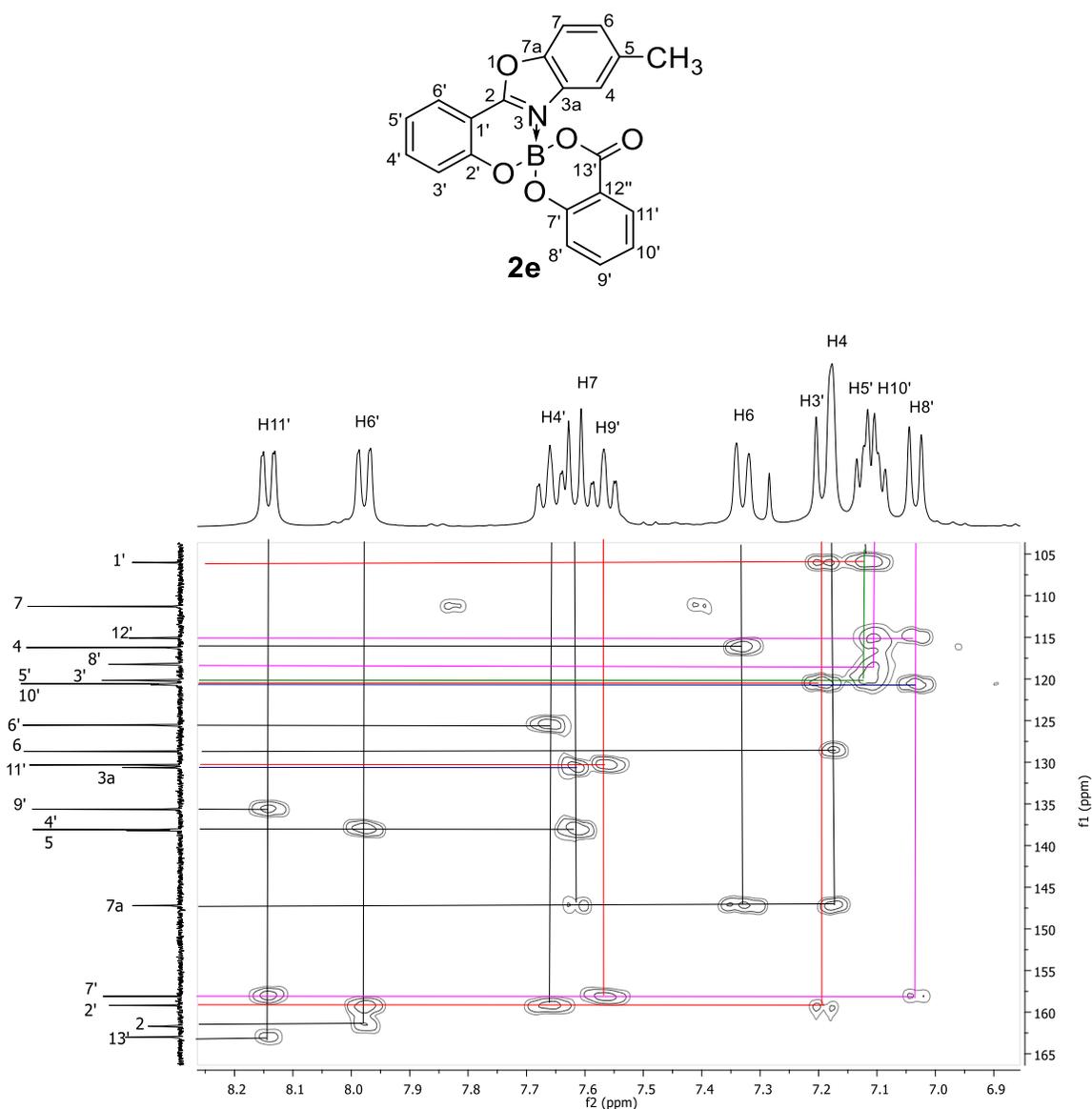


Figura 15b: Ampliación del experimento HMBC de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

En la Figura 16 se observa el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **2e**; en este, se muestra una señal ancha en 3.71 ppm, que corresponde al sistema tetracoordinado a tres átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno, la diferencia de desplazamiento con respecto a las otras especies (compuestos **2a–d**) se debe al tamaño del anillo y a la presencia de un grupo carbonilo proveniente del ácido salicílico.

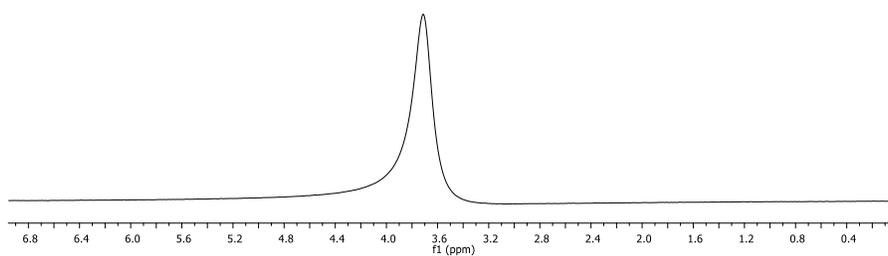
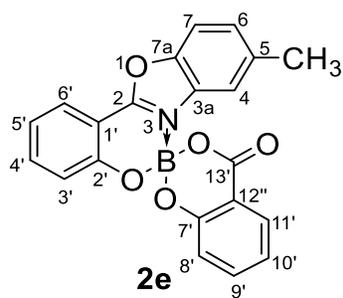


Figura 16: Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128.626 MHz) de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

5.2. Difracción de Rayos-X de monocristal

5.2.1. Difracción de Rayos-X de monocristal de los compuestos 2a-e

Todos los compuestos cristalizaron en sus aguas madre, sin embargo, los restos de materia prima (benzoxazol) precipitaron con facilidad en el medio de reacción, por lo que fue necesario llevar a cabo una recrystalización fraccionada utilizando cloroformo/hexano para los compuestos **2a-d** (Figura 17).

Se obtuvieron cristales de buena calidad para el estudio por difracción de Rayos-X de monocristal de los compuestos **2a-e**, mediante cristalización por difusión, utilizando una mezcla de cloroformo/hexano.

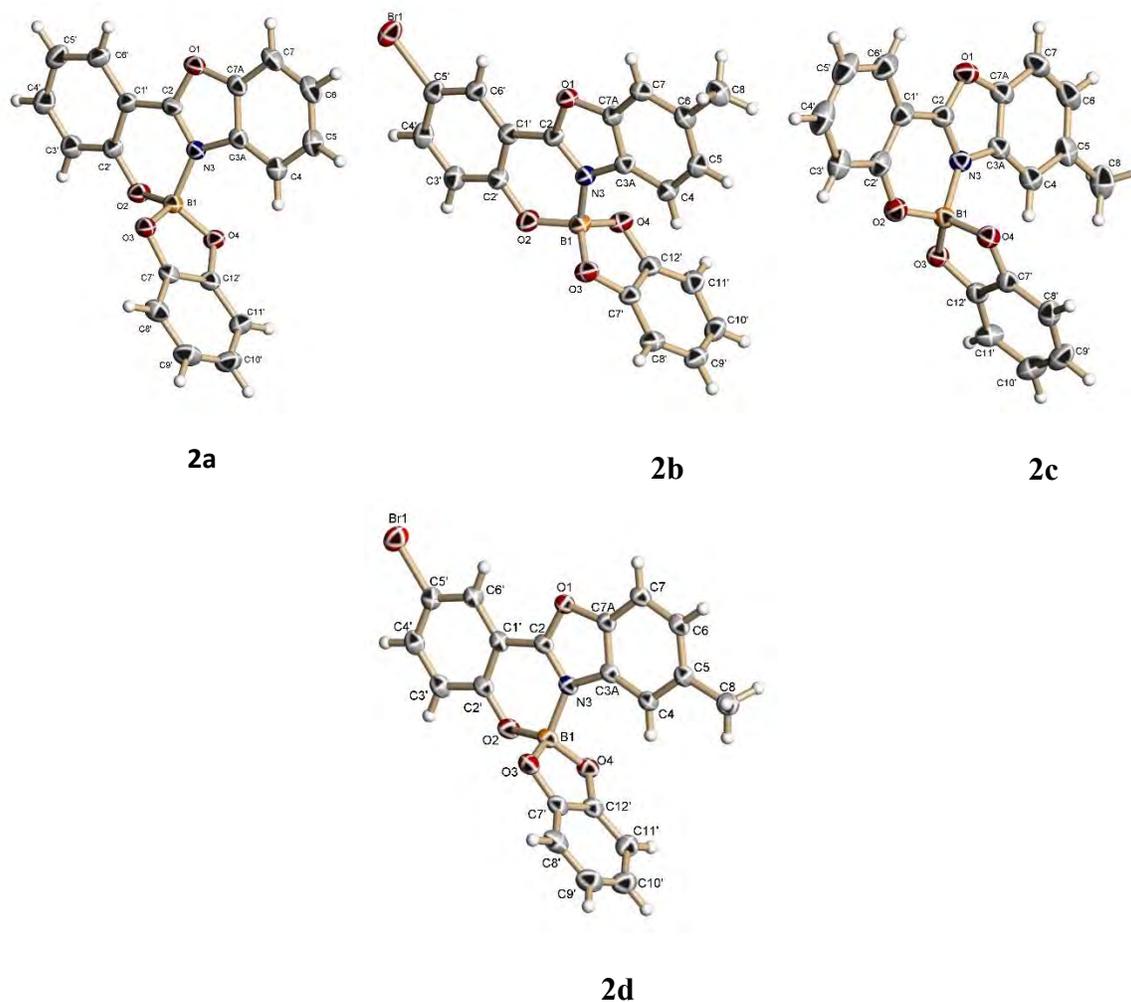


Figura 17: Estructura de Rayos-X de monocristal de los compuestos **2a-d**.

Como se puede observar en la Tabla 6, el compuesto **2b** cristalizó en un sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/c$ mientras que **2a**, **2c** y **2d** lo hicieron en un sistema triclinico en el grupo espacial $P-1$. En cada uno de los compuestos sintetizados se observa la presencia de un átomo de boro tetracoordinado a átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno que origina la formación del sistema espiro. Todas las especies tienen dos planos orientados casi ortogonalmente uno de otro (Figura 18) cuyos ángulos interplanares van de 88.77° para **2c** que es el compuesto con menor ortogonalidad hasta 89.91° para el caso de **2b**.

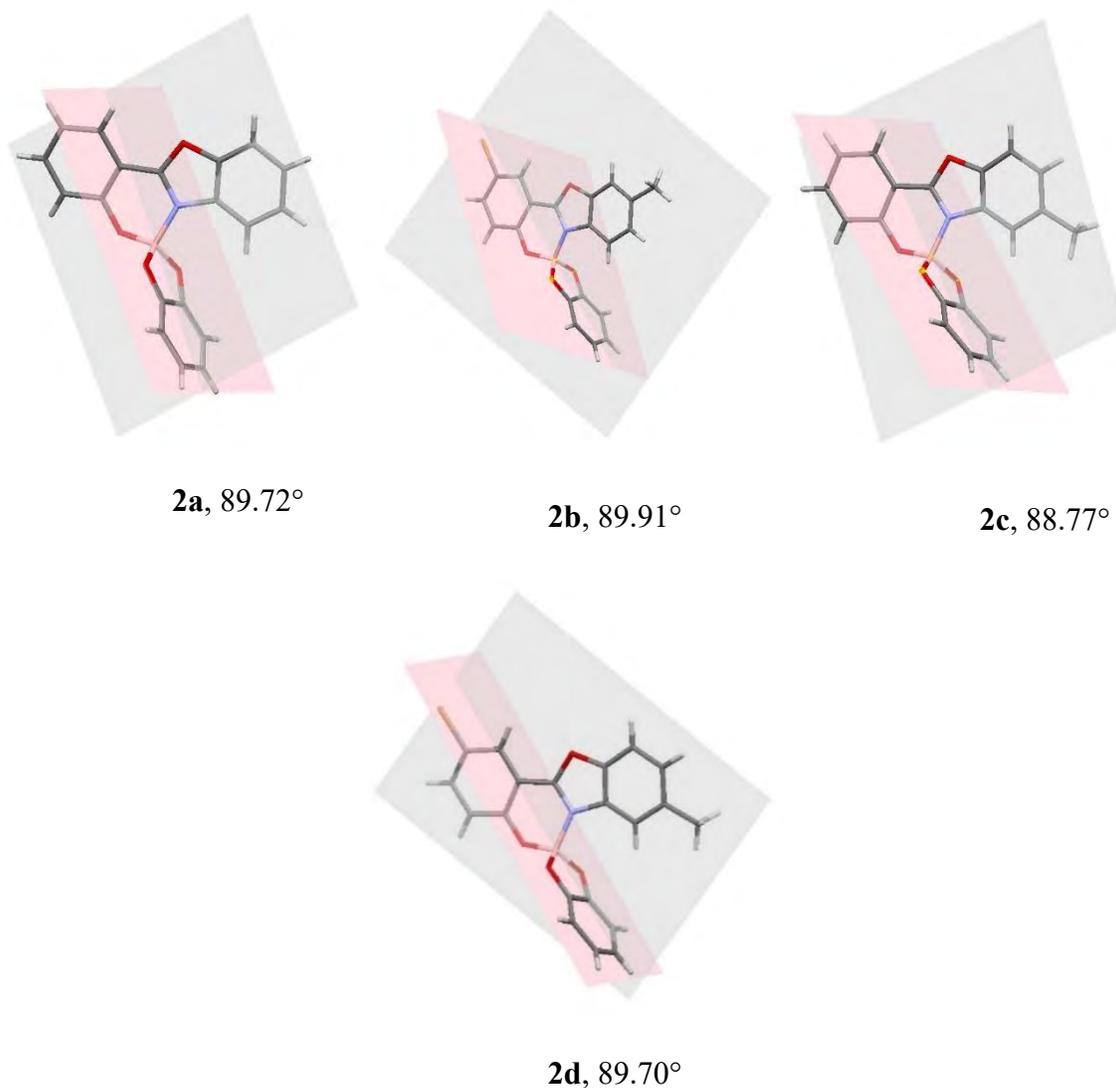


Figura 18: Planos contenidos en las especies **2a–d**.

Las distancias del enlace C=N para los compuestos **2a–d** presentan valores entre 1.3113(17) y 1.306(3) Å, (ver tabla 6) siendo estas más largas que las distancias de enlace descritas para Car–C=N–C (1.279 Å)³⁰.

Las distancias de enlace N→B se encuentran en el rango de 1.576(18) a 1.593(2) Å; estas distancias se encuentran dentro de los valores descritos para complejos similares.^{30,31,32,33,34}

Tabla 6: Datos cristalográficos seleccionados de los compuestos **2a–d**.

	Sistema cristalino y grupo espacial	Ángulo interplanar (Grados)	Distancia de enlace C=N (Å)	Distancia de enlace N→B (Å)
2a	Triclínico, <i>P</i> –1	89.72°	1.3107(17)	1.576(18)
2b	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	89.91°	1.306(3)	1.589(3)
2c	Triclínico, <i>P</i> –1	88.77°	1.3113(17)	1.582(17)
2d	Triclínico, <i>P</i> –1	89.70°	1.307(2)	1.593(2)

En todas las moléculas el anillo de seis miembros formado por los átomos B(1)-N(3)-C(2)-C(1')-C(2')-O(2) no es plano, como se puede observar a través de los ángulos torsionales de la Tabla 7.

Tabla 7: Ángulos de torsión seleccionados.

	B(1)–N(3)– C(2)–C(1')	B(1)–O(2)– C(2')–C(1')	N(3)–C(2)– C(1')–C(2')	C(2')–O(2)– B(1)–N(3)	C(2)–N(3)– B(1)–O(2)	C(2)–C(1')– C(2')–O(2).
2a	-7.1(2)	19.0(2)	-7.3(2)	-29.7(2)	23.7(2)	2.2(2)
2b	4.4(3)	-14.9(4)	3.0(3)	19.5(3)	-14.3(3)	1.6(3)
2c	-8.1(18)	15.9(2)	-4.3(19)	-24.8(17)	20.8(16)	1.2(19)
2d	-7.1(3)	15.8(3)	-2.3(3)	-22.0(3)	17.6(2)	-1.3(3)

Todos los compuestos muestran numerosas y diversas interacciones intermoleculares en el empaquetamiento cristalino, en el compuesto **2a** se observan interacciones π - π entre los carbonos C(2) \cdots C(6) (3.381(2) Å), C(7a) \cdots C(7a) (3.359(3) Å) (Figura 19a), adicionalmente muestra interacciones de hidrógeno no convencionales entre H(3') aromático y el O(2) de la oxazaborinina formando ciclos de 8 miembros (C(3')-H(3') \cdots O(2) (2.5682(14) Å)) (Figura 19b), C(6)-H(6) \cdots O(3) (2.6946(9) Å) (Figura 19c), y un par de interacciones dipolo-dipolo entre O(4) \cdots C(2) (2.96467(14) Å) (Figura 19c), además de una interacción π entre C(5') \cdots C(5') (3.39135(17) Å) (Figura 19b) que hace que la estructura crezca a lo largo del eje c (Figura 19d).

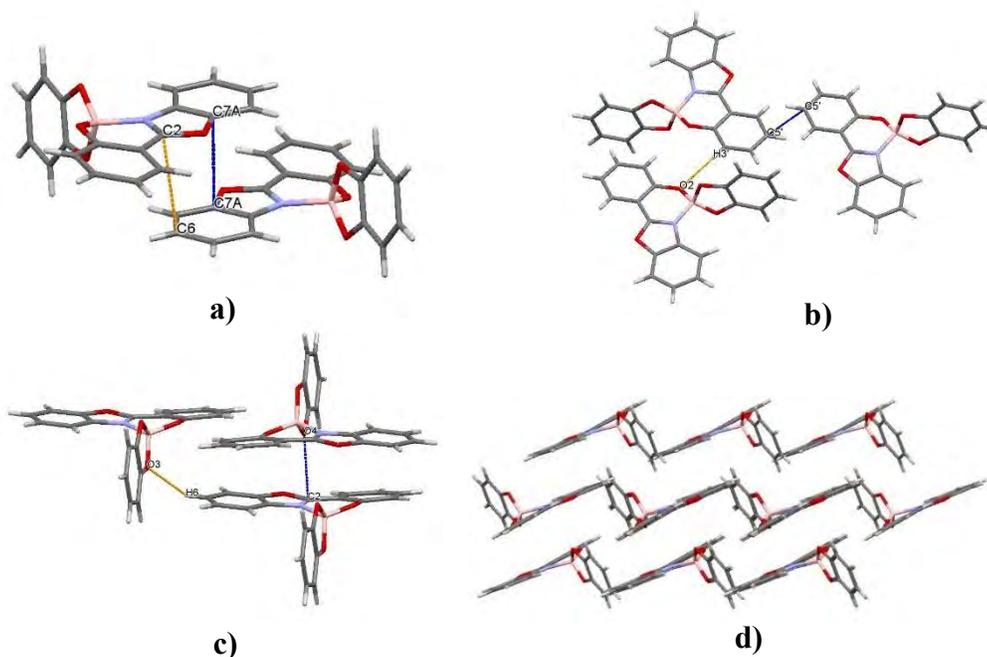


Figura 19: Interacciones intermoleculares seleccionadas y arreglo cristalino de **2a**.

El compuesto **2b** tiene una estructura que muestra interacciones π - π entre C(9') \cdots C(2) (3.365(4) Å) (Figura 20a) y C(3') \cdots C(7a) (3.384(4) Å), además se observan interacciones hidrógeno-halógeno entre C(7)-H(7) \cdots Br(1) (2.990(2) Å) (Figura 20b), éstas interacciones originan un crecimiento de la estructura cristalina hacia el eje b y c (Figura 20c).

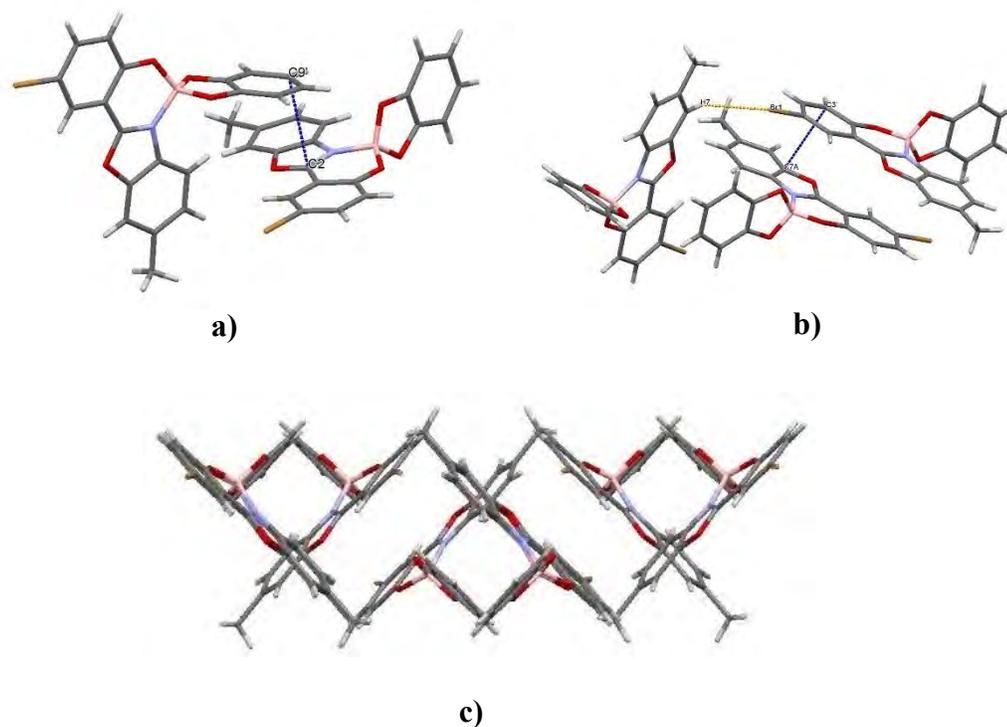


Figura 20: Interacciones intermoleculares seleccionadas y arreglo cristalino de **2b**.

El compuesto **2c** muestra distintas interacciones de hidrógeno entre $C(8)-H(8a) \cdots C(7')$ (2.8320(14) Å), $O(2) \cdots H(3')-C(3')$ (2.6728(14) Å) e interacciones dipolo-dipolo entre $C(2) \cdots O(3)$ (3.0211(15) Å) (Figura 21a). En la figura 19b puede observarse el crecimiento de la molécula a lo largo del eje b con un espacio interplanar de 3.021 Å (Figura 21b).

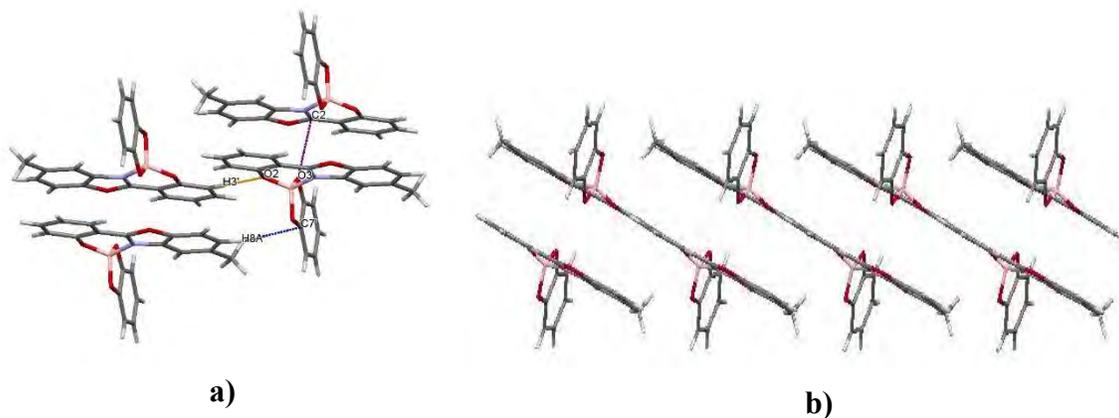


Figura 21: Interacciones intermoleculares seleccionadas y arreglo cristalino de **2c**.

Al igual que el resto de los espiroboratos presentados, **2d** contiene numerosas interacciones de hidrógeno entre las que destaca C(6')-H(6') \cdots O(3) (2.679 Å) (Figura 22a), C(4')-H(4') \cdots C(8') (2.873 Å), C(6)-H(6) \cdots O(4) (2.707 Å), C(6)-H(6) \cdots C(12') (2.849 Å) (Figura 22b) y una única interacción π - π entre C(10') \cdots C(10') (2.308 Å) (Figura 22a), que da lugar al crecimiento de la estructura en el eje c (Figura 22c).

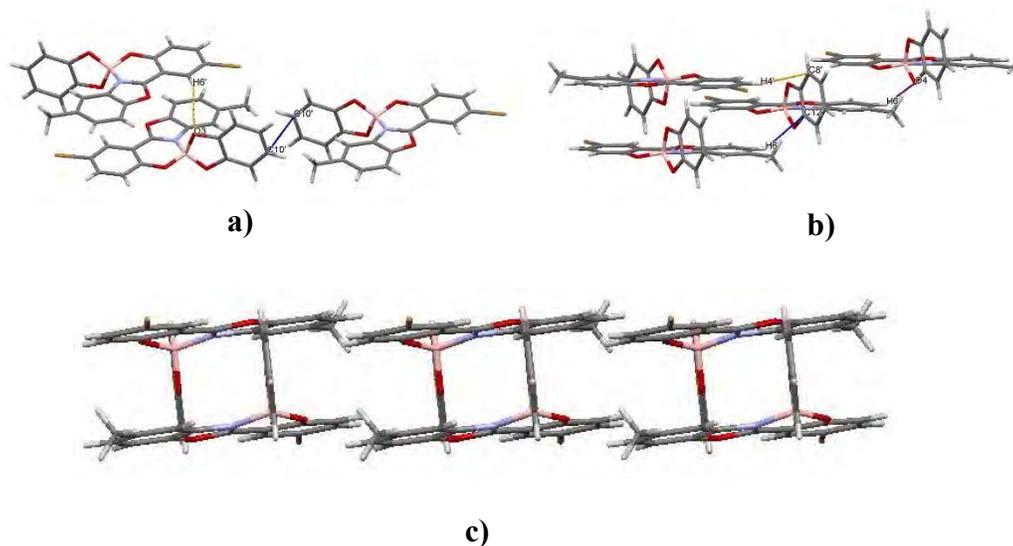


Figura 22: Interacciones intermoleculares seleccionadas y arreglo cristalino de **2d**.

5.2.2. Difracción de Rayos-X de monocristal del compuesto **2e**

El compuesto **2e** (Figura 23a) cristalizó en un sistema triclinico, en el grupo espacial $P-1$, al igual que los compuestos anteriores, contiene dos planos π orientados casi ortogonalmente uno de otro (Figura 23b) con un ángulo interplanar de 88.84° , los ángulos diedrales más representativos son de $21.8(3)^\circ$ para C(2')-O(2)-B(1)-N(3), $2.4(3)^\circ$ para N(3)-C(2)-C(1')-C(2'), $-14.4(4)^\circ$ para B(1)-O(2)-C(2')-C(1'), $7.9(3)^\circ$ para B(1)-N(3)-C(2)-C(1'), $-18.4(3)^\circ$ para C(2)-N(3)-B(1)-O(2) y $0.0(3)^\circ$ para O(2)-C(2')-C(1')-C(2), en base a estos valores se sabe que el átomo de nitrógeno y boro disminuyen la planaridad en la molécula.

La distancia de enlace N(3)-C(2) es de $1.315(3) \text{ \AA}$, que se encuentra en un valor normal comparado con el resto de los espiroboratos presentados y cuyo valor es superior a la distancia C=N reportada para las Car-C=N-C (1.279 \AA),³⁰ la distancia de enlace N(3) \rightarrow B(1) es de $1.589(3) \text{ \AA}$.

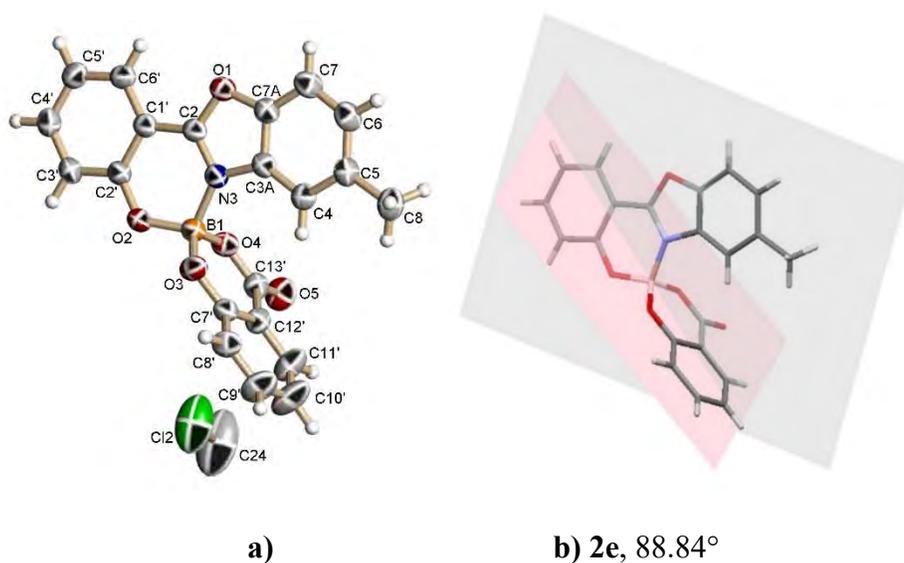
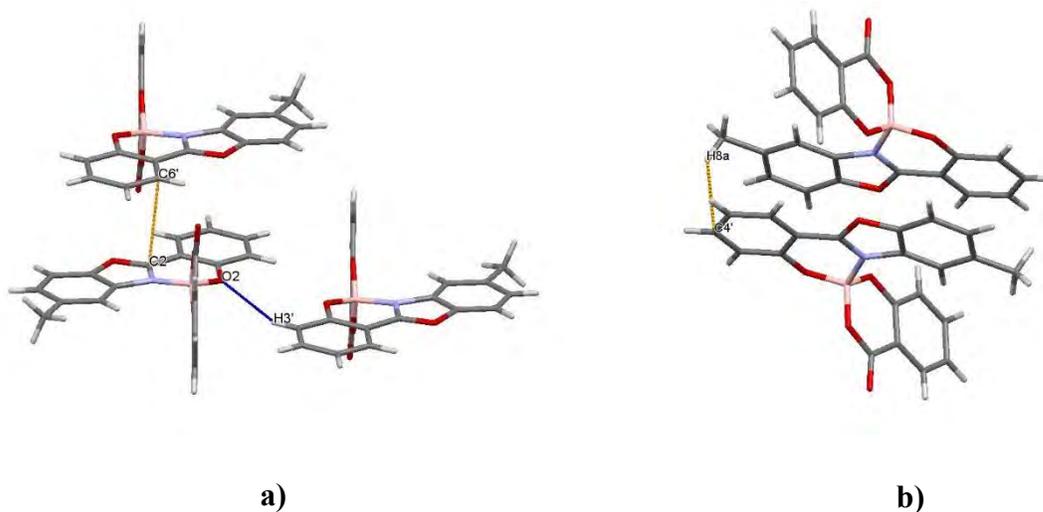


Figura 23: a) Estructura de Rayos-x de monocristal de **2e**, b) ángulo interplanar contenido en **2e**.

La estructura de **2e** muestra interacciones π - π entre C(6') \cdots C(2) (3.346(3) Å) (Figura 24a), interacciones π -H entre C(4') \cdots H(8a)-C(8) (2.874(12) Å) (Figura 24b) e interacciones de hidrógeno entre O(2) \cdots H(3')-C(3') (2.649(3) Å) (Figura 24a), la estructura de este compuesto crece a lo largo del eje a y b (Figura 24c).



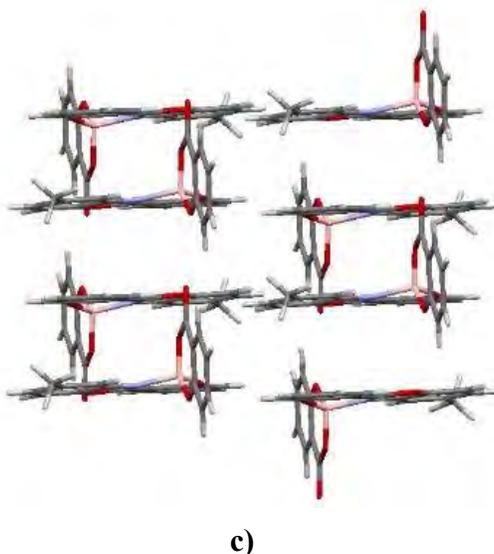


Figura 24: Interacciones intermoleculares seleccionadas y arreglo cristalino de **2e**.

Para los compuestos **2a–e** la geometría del átomo de boro se evaluó por medio del carácter tetraédrico (CTH)³⁴ que presenta el átomo de boro para cada uno de los compuestos sintetizados, este se obtiene utilizando los seis ángulos de enlace que se forman en torno al átomo de boro y que se obtuvieron mediante los estudios de difracción de Rayos-X de monocristal. El cálculo de este parámetro proporciona información de la fuerza de la interacción entre el nitrógeno y el boro, se sabe que a medida que aumenta la longitud del enlace $N \rightarrow B$, la geometría de los compuestos de boro cambia de tetraédrica a trigonal (Figura 25), y como consecuencia, se observan cambios en los ángulos de enlace en torno al átomo de boro.

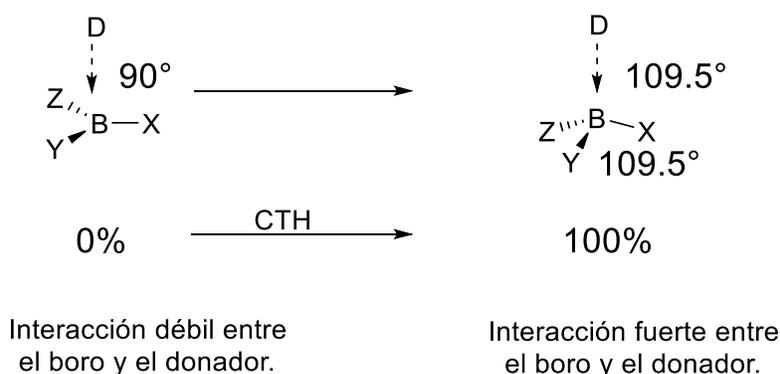


Figura 25: Cambio de geometría del átomo de boro.

$$CTH = \left[1 - \frac{\sum_{n=1-6} |109.5^\circ - \theta_n|^\circ}{90^\circ} \right] \times 100$$

Tabla 8: Ángulos y carácter tetraédrico para los compuestos **2a–e**.

	Θ_1	Θ_2	Θ_3	Θ_4	Θ_5	Θ_6	<i>CTH</i> (%)
	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)	
2a	106.59	108.57	110.77	112.77	106.58	111.58	85.13
2b	106.41	109.90	109.10	111.40	107.00	113.10	86.79
2c	106.66	110.25	108.14	112.09	106.67	112.98	84.61
2d	106.58	108.61	109.93	112.64	106.99	112.04	86.19
2e	107.33	109.03	106.53	109.22	114.77	109.70	87.38

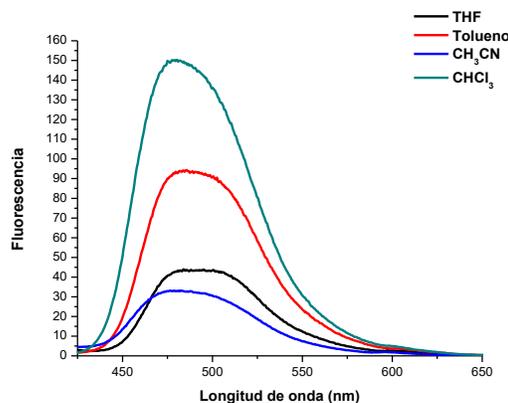
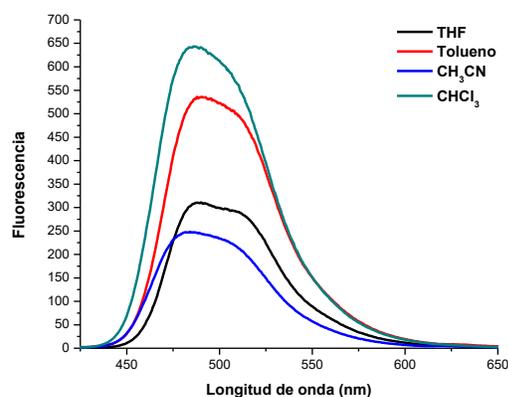
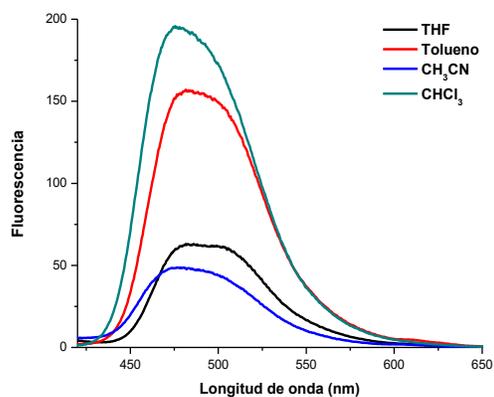
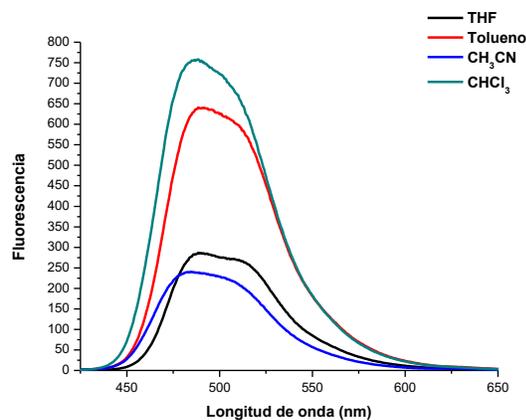
De acuerdo a los resultados obtenidos, (Tabla 8) todos los compuestos tienen carácter tetraédrico elevado, el compuesto con mayor carácter tetraédrico es **2e**, mientras que **2c** tiene el valor más pequeño de 84.61% (Tabla 9).

Tabla 9: Distancias de enlace B→N y *CTH* de los compuestos **2a–e**

	Distancia B→N (Å)	<i>CTH</i> (%)
2a	1.576(18)	85.13
2b	1.589(3)	86.79
2c	1.582(17)	84.61
2d	1.593(2)	86.19
2e	1.589(3)	87.38

5.3. Caracterización óptica de los compuestos 2a–e

La caracterización óptica de los compuestos **2a–e** se realizó mediante estudios de absorción y emisión en solución en diferentes disolventes como THF, CHCl_3 , tolueno y acetonitrilo. En la figura 26 se observan los espectros de emisión de los compuestos **2a–e**, en los diferentes disolventes y se tiene que los mejores resultados se obtienen en CHCl_3 ya que se observa un aumento en la intensidad de las señales de emisión de las especies.

2a**2b****2c****2d**

2e

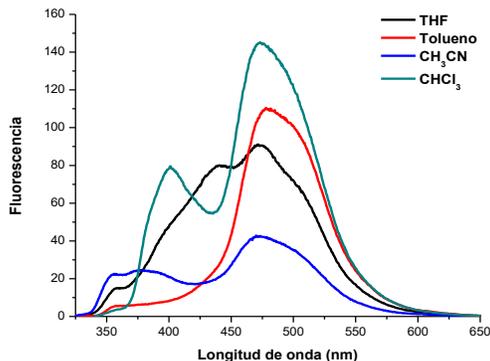


Figura 26: Espectros de emisión en diferentes disolventes para los compuestos **2a–e**.

Los máximos de absorción y emisión en solución, así como los rendimientos cuánticos para cada especie se muestran en la Tabla 10, donde se observa que los picos máximos de absorción se encuentran en la región del espectro electromagnético que va de los 321–332 nm, (Figuras 27a–32) y que corresponde a la región azul del espectro electromagnético, estos valores podrían atribuirse a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$. Los espectros de emisión muestran sus máximos en la región que va de los 475.5–486 nm (Figuras 27b-32), lo que indica que emiten en la región azul del espectro electromagnético. Los compuestos **2b** y **2d** muestran batocromismo y son aquellas especies que contienen un átomo de bromo en la posición 5', además presentan los rendimientos cuánticos más grandes y los menores desplazamientos de Stokes (Tabla 10).

Tabla 10: Propiedades ópticas en solución de los compuestos **2a–e** en CHCl_3 .

	UV λ_{max} (nm)	Em λ_{max} (nm)	Desplazamiento de Stokes (cm^{-1})	Φ_{F}^* (%)	Gap ** óptico
2a	321	481	62500	2.7	3.58
2b	333	486	65359	10.5	3.44
2c	323	479	64103	4.0	3.56
2d	333	486	65359	10.9	3.44
2e	322	475.5	65147	1.4	3.55

*Tomando el Sulfato de Quinina como estándar en H_2SO_4 0.1M.

** Gap Ópt. = $1242/\lambda_{\text{onset}}$

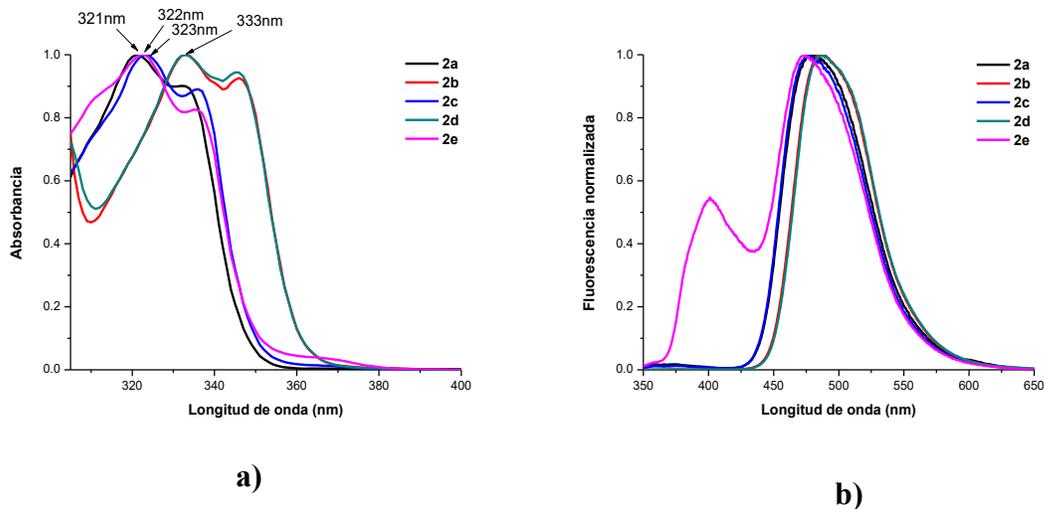


Figura 27: a) Espectro de absorción y b) espectro de emisión de los compuestos **2a–e** en CHCl₃.

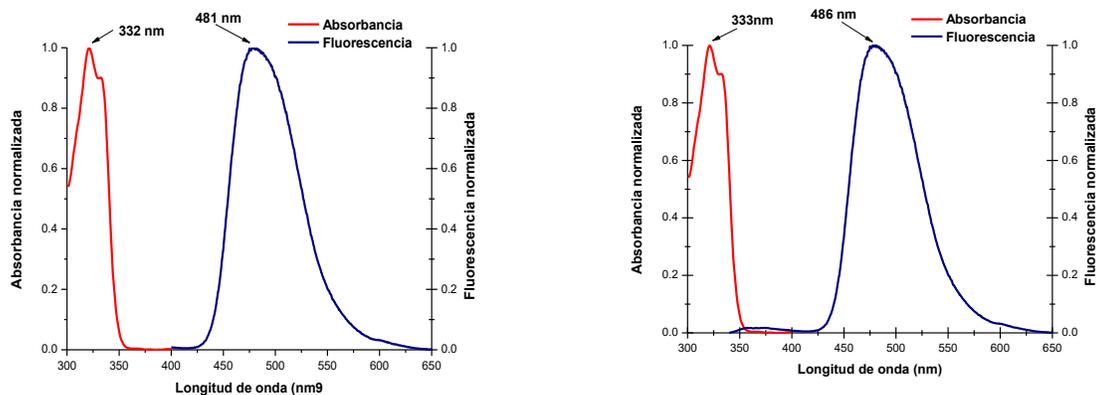


Figura 28: Espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto **2a**.

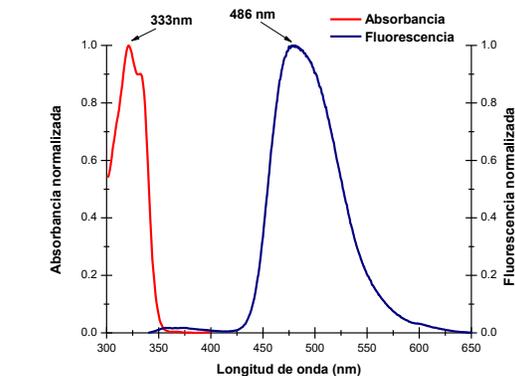


Figura 29: Espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto **2b**.

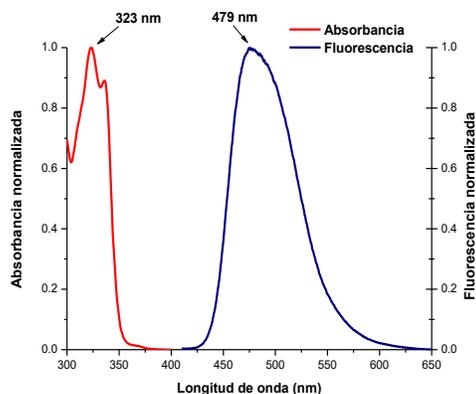


Figura 30: Espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto **2c**.

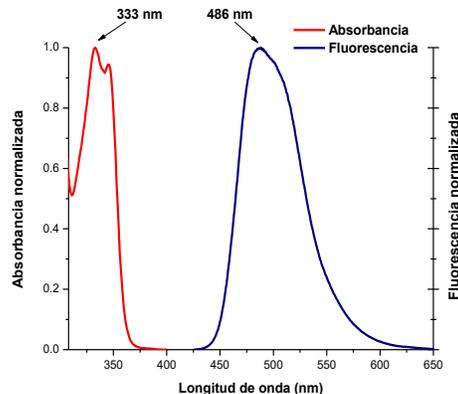


Figura 31: Espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto **2d**.

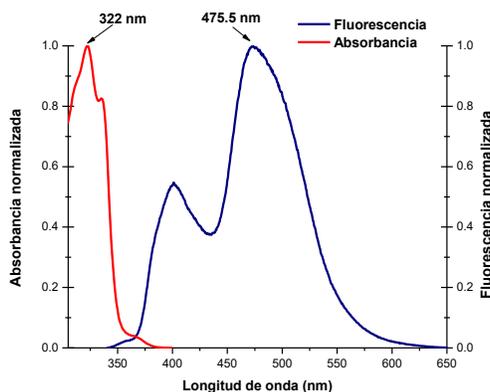


Figura 32: Espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto **2e**.

Se realizó el estudio óptico en estado sólido de los compuestos **2a–e** por medio de películas y polvos, lo que permitió conocer el valor del *band gap* óptico de las especies en películas, (Tabla 11) así como el valor de los picos máximos en los espectros de absorción y emisión. Los picos máximos en el espectro de absorción se encuentran entre 340–357 nm (Figura 33), y se atribuyen a la transición $\pi-\pi^*$.

Los desplazamientos en el espectro de emisión se observan en la región que va de 478.5–493 nm, lo que significa que emiten en la región azul del espectro electromagnético, se observa que las especies que presentan la mayor emisión son las que contienen el átomo de bromo en la posición 5', el *band gap* óptico se encuentra entre 2.63–2.99 eV, por lo que los compuestos **2a–e** se encuentran en un rango adecuado para ser calificados como posibles semiconductores orgánicos (Tabla 11). El estudio de fluorescencia en polvos muestra los picos máximos de emisión de las especies en el rango de 412.5–479 nm, se observan cambios

notables en los desplazamientos y la forma de las señales en comparación con los espectros observados en solución y película (Figura 34), lo cual podría atribuirse a la presencia de interacciones intermoleculares presentes en el estado sólido.

Tabla 11: Picos máximos de absorción y emisión en películas, desplazamientos de Stokes en películas y punto máximo de emisión en polvos para **2a–e**.

	Propiedades ópticas en película				Propiedades ópticas en polvos
	UV λ_{\max} (nm)	Em λ_{\max} (nm)	Desplazamiento de Stokes (cm^{-1})	Gap Opt.	Em λ_{\max} (nm)
2a	340	485	68965	2.85	475.5
2b	357	493	73529	2.91	478.5
2c	344	478.5	74349	2.63	475.5
2d	356	487.5	76046	2.69	479.0
2e	343	479	73529	2.99	412.5

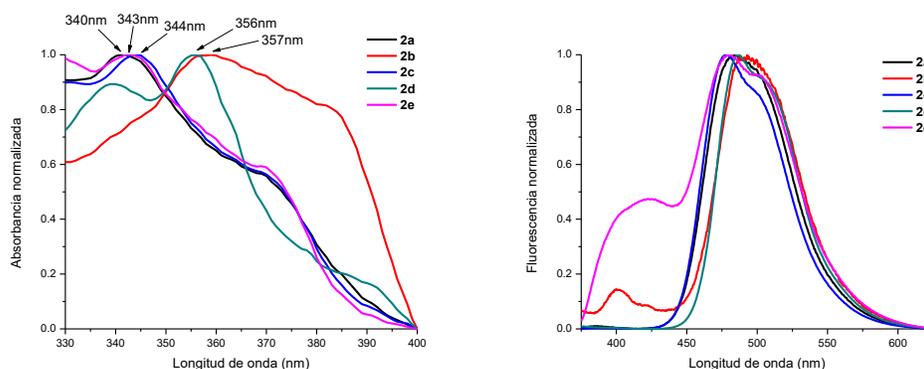


Figura 33: Espectros de absorción y emisión en película de los compuestos **2a–e**.

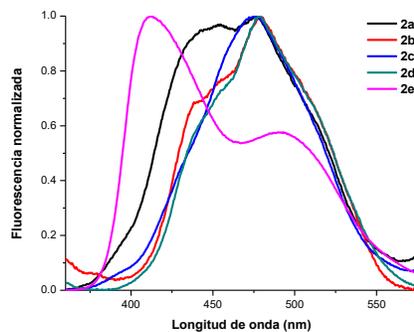


Figura 34 Espectro de emisión en polvos de los compuestos **2a–e**.

De manera general, los espectros de absorción en película y en sólido se ven desplazados hacia la región roja del espectro electromagnético con respecto a los estudios realizados en solución, mostrándose como un efecto batocrómico para ambos casos. (Tabla 12)

Tabla 12: Comparación de algunas propiedades ópticas seleccionadas en solución, películas y polvos para **2a–e**.

	UV λ_{\max} (nm) en solución	Em λ_{\max} (nm) en solución	UV λ_{\max} (nm) en película	Em λ_{\max} (nm) en película	Em λ_{\max} (nm) en polvos
2a	321	481	340	485	475.5
2b	333	486	357	493	478.5
2c	323	479	344	478.5	475.5
2d	333	486	356	487.5	479
2e	322	475.5	343	479	412.5

6. Conclusiones

Se desarrolló un método para la obtención de cinco nuevos compuestos de espiroboratos **5a-e** a partir de 2-arylbenzoxazoles, ácido bórico y catecol (o ácido salicílico) en microondas o en calentamiento a reflujo con 1,2-dicloroetano como disolvente, todas las especies muestran puntos de fusión elevados que dan información de su buena estabilidad térmica.

Se realizó la caracterización estructural de los compuestos **2a-e** por técnicas espectroscópicas de RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, así como experimentos en dos dimensiones e IR que permitieron conocer la identidad de las especies.

Todos los compuestos fueron caracterizados por Difracción de Rayos-X de monocristal que permitieron conocer los arreglos cristalinos de las especies, en este estado, se encontró que el átomo de boro presenta un carácter tetraédrico elevado, lo que implica que el enlace $\text{N}\rightarrow\text{B}$ es un enlace fuerte. Así mismo se observaron diferentes interacciones intermoleculares en el arreglo cristalino, lo que da estabilidad a las especies en el estado sólido.

Los estudios de absorción y emisión en solución para los compuestos **2a-e** permitieron conocer la eficiencia cuántica de fluorescencia mediante el cálculo del rendimiento cuántico de cada especie. Las especies que contienen el átomo de bromo en su estructura absorben a longitudes de onda mayores y presentan mayor rendimiento cuántico de fluorescencia. Los estudios de absorción y emisión en sólido y película, mostraron comportamientos similares en los desplazamientos de absorción con respecto a los estudios en solución y los valores del *band gap* óptico determinados en estado sólido se encuentran dentro del rango para los semiconductores orgánicos (entre 2 y 3 eV), lo que los convierte en buenos candidatos para su posible aplicación como semiconductores orgánicos.

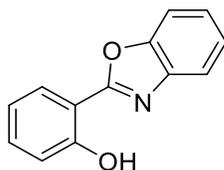
En los últimos años el desarrollo de dispositivos electrónicos a base de materiales orgánicos, como es el caso de las celdas solares ha tenido un crecimiento notable, de hasta el 24% en eficiencia, por lo que crece el interés en el estudio de nuevos materiales que ofrezcan alternativas químicas y estructurales con potencial para ser aplicables en el campo de la electrónica química.

7. Desarrollo experimental

7.1. Método general para la preparación de 2-arilbenzoxazoles²⁷

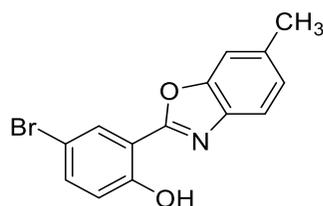
En un matraz balón de fondo redondo de 50 mL, provisto de una barra magnética se coló 1 eq. del derivado del salicilaldehído, 1 eq. del *o*-aminofenol y 10% mol de ácido fenilborónico, (disueltos en 50 mL de metanol). La reacción se dejó en agitación hasta observar la completa disolución de ambos reactivos. Posteriormente se adicionó 1 eq. de NaCN (disuelto en 1 mL de agua). La mezcla se colocó en agitación por 4 h. a matraz abierto. Al término del tiempo de reacción se colocó el matraz en un baño de hielo hasta observar la completa precipitación del producto y se filtró usando metanol frío.

Dado que los 2-arilbenzoxazoles sintetizados para este trabajo ya han sido minuciosamente caracterizados,^{27,32} solamente se corroboraron por punto de fusión y placa cromatográfica.



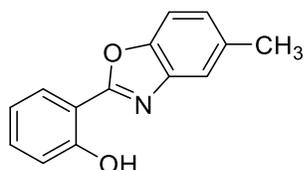
2-(2'-hidroxifenil) benzoxazol. (1a)

Sólido amarillo muy claro.
Rendimiento: 0.27 g. (30 %)
Punto de fusión: 126.7–127.5 °C.



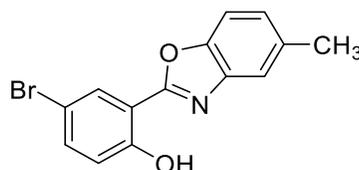
2-(5'-bromo-2'hidroxifenil)-6-metilbenzoxazol. (1b)

Sólido anaranjado claro
Rendimiento: 0.69 g. (56 %)
Punto de fusión: 146.0–146.5 °C.



2-(2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol. (1c)

Sólido amarillo claro.
Rendimiento: 0.38 g. (41 %)
Punto de fusión: 136.1–136.7 °C.



2-(5'-bromo-2'hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol. (1d)

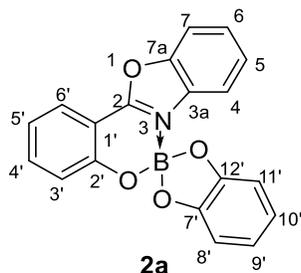
Sólido rosa.
Rendimiento: 0.69 g. (56 %)
Punto de fusión: 169.2–170.9 °C.

7.2. Método general para la preparación de espiroboratos

En un tubo para microondas se colocó 1 equivalente del 2–arilbenzoxazol correspondiente, 1 equivalente del diol (catecol o ácido salicílico) y 1.1 equivalentes de ácido bórico, utilizando como disolvente 2 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla de reacción se colocó a una temperatura de 150 °C por 30 minutos y a 120 W. Al término del tiempo de reacción se retiró el agua generada en la parte superior del tubo. El crudo de reacción se purificó mediante cristalización fraccionada utilizando cloroformo y hexano para obtener los espiroboratos.

7.3. Preparación de espiroboratos derivados de 2–arilbenzoxazoles

Preparación del espiro[benzo[d][1.3.2]dioxaborol][2,6'–benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2–c][1,3,2]oxazaborinin–7'–onio–6'–uro (2a)



Siguiendo el procedimiento general para la preparación de espiroboratos, se colocaron 0.200 g. (1 eq.) de 2–(2'–hidroxifenil) benzoxazol, 0.104 g. (1 eq.) de catecol y 0.071 g. de ácido bórico en 2 mL de 1,2–dicloroetano. Obteniendo 0.173 g. (55% de rendimiento) como un sólido cristalino color amarillo claro con p.f. = 265–266 °C.

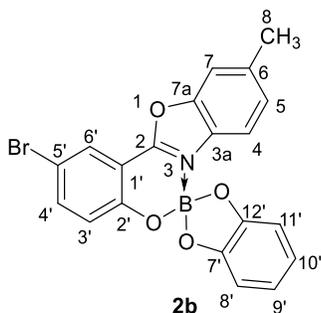
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.99 (dd, $J = 1$ y 7.42, Hz, 1H, H6'), 7.70 (d, $J = 8.48$ Hz, 1H, H7), 7.67 (td, Hz, 1H, H4'), 7.49 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H6), 7.36 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, H5), 7.26 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H3'), 7.15 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H4), 7.11 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H5'), 6.91–6.82 (m, 4H, H9', 10', 8', y 11').

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 161.2 (C2), 159.2 (C2'), 150.5 (7' y 12'), 149.0 (C7a), 138.2 (C4'), 131.0 (C3a), 127.7 (C5), 127.6 (C6), 125.5 (C6'), 120.7 (C5'), 120.5 (C3'), 120.1 (C8' y C11'), 117.0 (C4), 111.7 (C7), 109.79 (C9' y C10'), 105.8 (C1').

RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CDCl_3) 8.9 (B1) ppm

IR ν max (KBr, cm^{-1}): 3072 (C–H ar.), 1628 (C=N), 1332 (B–O) ν^s , 1237 (C–O–C), 1161 (N \rightarrow B), 1069 (B–O) ν^α .

Preparación del 2'-bromo-10'-metil espiro[benzo[d][1.3.2]dioxaborol][2,6'-benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2-c][1,3,2]oxazaborinin-7'-onio-6'-uro (2b).



Siguiendo el procedimiento general para la preparación de espiroboratos, se colocaron 0.200 g (1 eq.) de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-6-metilbenzoxazol, 0.072 g. (1 eq) de catecol y 0.047 g. (1.1 eq) de ácido bórico en 2 mL de 1,2-dicloroetano. Obteniendo 0.195 g. (70 % de rendimiento) como un sólido cristalino color amarillo claro con p.f. = 302.2–305 °C.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm:

8.08 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H6'), 7.71 (dd, $J = 9.0, 2.4$ Hz, 1H, H4'), 7.50 (s, 1H, H7), 7.18 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H5), 7.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H3'), 7.00 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H4), 6.91–6.82 (m, 4H, Aromático), 2.51 (s, 3H, CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:

159.3 (C2), 157.8 (C2'), 150.4 (C7' y C12'), 149.5 (C7a), 140.6 (C4'), 139.3 (C6), 129.1 (C5), 128.7 (C3a), 127.4 (C6'), 122.4 (C3'), 120.2 (C11' y C8'), 116.5 (C4), 112.3 (C5'), 111.8 (C7), 109.9 (C9' y C10'), 107.6 (C1'), 22.1 (CH_3)

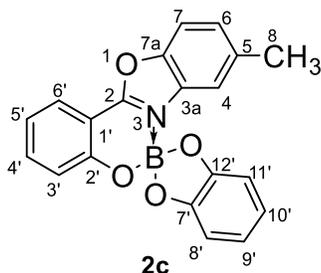
RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CDCl_3).

8.9 (B1) ppm

IR ν max (KBr, cm^{-1}):

3075 (C–H ar.), 1631 (C=N), 1312 (B–O) $^{\nu\delta}$, 1233 (C–O–C), 1148 (N \rightarrow B), 1065 (B–O) $^{\nu\alpha}$.

Preparación del 9'-metil-espiro[benzo[d][1.3.2]dioxaborol][2,6'-benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2-c] [1,3,2]oxazaborinin-7'-onio-6'-uro (2c).



Siguiendo el procedimiento general para la preparación de espiroboratos, se colocaron 0.200 g. (1 eq) de 2-(2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol, 0.096 g. (1 eq) de catecol y 0.067 g. de ácido bórico en 2 mL de 1,2-dicloroetano, obteniendo 0.152 g (50 % de rendimiento) como un sólido cristalino color amarillo claro con p.f. = 269.4–272.5 °C.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm:

7.95 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H6'), 7.65 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H4'), 7.56 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H7), 7.27 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, H6), 7.25 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H3'), 7.10 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H5'), 6.93–6.81 (m, 5H, H4 e H8', 9', 10' y 11'), 2.31 (s, 3H, CH₃)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:

161.1 (C2), 159.0 (C2'), 150.5 (C7' y 12'), 147.3 (C7a), 138.1 (C5), 138.0 (C4'), 131.1 (C3a), 128.7 (C6), 125.4 (C6'), 120.6 (C5'), 120.5 (C3'), 120.1 (C8' y 11'), 116.7 (C4), 111.2 (C7), 109.8 (C9' y 10'), 106.0 (C1'), 21.8 (CH₃).

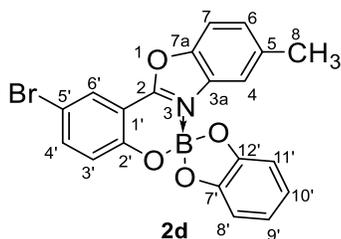
RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CDCl_3).

8.9 (B1) ppm

IR ν max (KBr, cm^{-1}):

3059 (C–H ar.), 1631 (C=N), 1332 (B–O)^{vs}, 1236 (C–O–C), 1154 (N→B), 1072 (B–O)^{vα}.

Preparación del 2'-bromo-9'-metil espiro-[benzo[d][1.3.2]dioxaborol][2,6'-benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2-c][1,3,2]oxazaborinin-7'-onio-6'-uro (2d)



Siguiendo el procedimiento general para la preparación de espiroboratos, se colocaron 0.200 g. (1 eq) de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol, 0.072 g. (1 eq) de catecol y 0.047 g. de ácido bórico en 2 mL de 1,2-dicloroetano, obteniendo 0.166 g. (60% de rendimiento) como un sólido cristalino color amarillo claro con p.f. $\approx 325^{\circ}\text{C}$

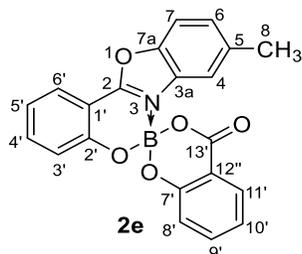
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.09 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H6'), 7.71 (dd, $J = 9.0, 2.2$ Hz, 1H, H4'), 7.58 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H7), 7.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H6), 7.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H3'), 6.91 (s, 1H, H4), 6.93 – 6.85 (m, 4H, H8', 9', 10' y 11'), 2.33 (s, 3H, CH₃.)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 159.8 (C2), 158.0 (C2'), 150.3 (C7' y C12'), 147.5 (C7a), 140.7 (C4'), 138.6 (C5), 131.0 (C3a), 129.2 (C6), 127.5 (C6'), 122.4 (C3'), 120.3 (C11' y C8'), 116.9 (C4), 112.3 (C5'), 111.3 (C7), 109.9 (C9' y C10'), 107.6 (C1'), 21.8 (CH₃).

RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CDCl_3). 8.8 (B1) ppm

IR ν max (KBr, cm^{-1}): 3062 (C–H ar.), 1608 (C=N), 1391 (B–O) ν_s , 1276 (C–O–C), 1154 (N \rightarrow B), 1125 (B–O) ν_α .

Preparación del 2'-bromo-9'-metil-4H-Espiro[benzo[d][1,3,2]dioxaborinin-2,6'-benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2-c][1,3,2]oxazaborinin]-4-ona (2e)



Siguiendo el procedimiento general para la preparación de espiroboratos, se colocaron 0.200 g. (1 eq) de 2-(2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol, 0.123 g. (1 eq) de ácido salicílico y 0.060 g. de ácido bórico en 2 mL de 1,2-dicloroetano, obteniendo 0.268 g (88 % de rendimiento) como un sólido color verde claro con p.f. = 264.2–265.5°C.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm:

8.12 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1H, H11'), 7.95 (dd, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 1H, H6'), 7.64 (td, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H, H4'), 7.59 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H7), 7.54 (td, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H, H9'), 7.30 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H6), 7.17 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H, H3' e H4), 7.11–7.05 (m, 2H, H5' e H10'), 7.01 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H8'), 2.36 (s, 3H, CH_3)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:

163.1 (C13'), 161.8 (C2), 159.3 (C2'), 158.2 (C7'), 147.3 (C7a), 138.3 (C5), 138.2 (C4'), 135.7 (C9'), 130.7 (C3a), 130.4 (C11'), 128.8 (C6), 125.7 (C6'), 120.8 (C10'), 120.7 (C5'), 120.3 (C3'), 118.3 (C8'), 116.3 (C4), 115.2 (C12'), 111.4 (C7), 106.1 (C1'), 21.7 (CH_3)

RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CDCl_3).

3.7 (B1) ppm

IR ν max (KBr, cm^{-1}):

3082 (C–H ar.), 1710 (C=O), 1610 (C=N), 1322 (B–O) ν^s , 1259 (C–O–C), 1187 (N \rightarrow B), 1131 (B–O) ν^α .

Bibliografía

- [1] Rodriguez, A., Ramirez, C., Rodriguez I., Gonzalez, E. *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 527.
- [2] Chaney, M. O., Demarco, P. V., Jones, N D., Occolowitz J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 1932.
- [3] Kusumi, T., Ooi, T., Walchli, M. R., Kakisawa H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2954.
- [4] Patel, H. A., Ko, D., Yavuz, C. T. *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 6729.
- [5] Velmurugan, G., Ramamoorthi, B. K., Venuvanalingam P. *Phys. Chem.*, **2014**, *16*, 21157.
- [6] Tanaka, K., Yoshiki, C. *NPG Asia Materials*, **2015**, *7*, 223
- [7] Ulrich, G., Ziesel, R., Harriman, A. *Chem. Int.*, **2008**, *47*, 1148.
- [8] Krzeminski, M. P., Cwiklinska, M. *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 3919.
- [9] Stepanenko, V., Marciales, M. O., Correa, W., De Jesús, M., Espinoza, S., Ortiz, L. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, *17*, 112.
- [10] Vogels, C. M., Westcott, S. *Chem. Soc. Rev*, **2011**, *40*, 1446.
- [11] Kumbhar, H. S., Desphande, S. S., Shankarling, G. S. *Dyes and Pigments*, **2016**, *127*, 161.
- [12] Stepanenko, V., De Jesús, M., García, C., Barnes, C. L., Ortiz-Marciales, M. *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 910.
- [13] Shan Z., Zhou Y., Liu D., Ha W. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **2005**, *35*, 275.
- [14] Severin, K., Christinat, N., Croisier, E., Scopelliti, R., Cascella, M., Röthlisberger, U. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *33*, 5177.
- [15] Shan, Z., Zhou, Y. *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *62*, 5692.
- [16] Guru, M, Ali, M. Punniyamurthy, T., *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 1194.
- [17] Hein, D.W., Alhem, R. J., Leavitt, J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 427.

- [18] Varma, R. S., Saini, R. K., Prakash, O. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 2621.
- [19] Nakagawa, K., Onoue, H., Sugita, J. *Chem, Pharma. Bull.*, **1988**, *18*, 1537.
- [20] Batey, R. A., Evindar, G. *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 1802.
- [21] Ackermann, L., Althammer, A., *Angew, S. Chem., Int.*, **2009**, *48*, 201.
- [22] Chang, W., Sun, Y., Huang Y. *Heteroatom Chemistry*, **2017**, *28*.
- [23] Kangani, C. O., Kelley, D. E., Day, B. W. *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 6497.
- [24] Meulenhoff, J. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bass*, **1925**, *44*, 150.
- [25] Griffith, W. P., White, A. J. P., Williams, D J. *Polyhedron*, **1996**, *15*, 2835.
- [26] Lang, A., Knizek, J., Nöth. H., Schur, S., Thomann, M. *Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 901.
- [27] López-Ruiz, H., Briseño-Ortega, H., Rojas-Lima, S. *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 4308.
- [28] Briseño-Ortega, H., Síntesis de 2–arilbenzoxazoles y su evaluación como agentes antibacteriales, antioxidantes y fluorescentes, Mineral de la Reforma, Hidalgo: Universidad Autónoma Del Estado de Hidalgo, **2013**.
- [29] Nöth, 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**, 304.
- [30] Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1987**, S1-S19.
- [31] Rodríguez, M. M., Ochoa, M. E., Santillan, R., Farfán, N., Barba V. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 2975.
- [32] Juarez-Guerra, L., Funcionalización de 2–arilbenzoxazoles y evaluación de sus propiedades fluorescentes., Mineral de la Reforma, Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **2017**.
- [33] Mera-Moreno, I., Adición estereoselectiva de cloruro de alil magnesio al enlace C=C de heterobiciclos de boro, Mineral de la Reforma, Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **2007**.
- [34] Höpfl, H. *J. Organom. Chem.*, **1999**, *581*, 129.
- [35] Ortiz-Marciales, M., Stepanenko, V., Correa, W., De Jesús, M., Espinoza, S., Ortiz, L. *Tetrahedron Asym.*, **2006**, *17*, 112.

[36] Universidad Tecnológica de Pereira, Semiconductores orgánicos de fácil procesamiento para transistores de efecto de campo (OFETs), Science et Technica Año XII, **2007**.

8. APÉNDICE

8.1. Apéndice 1: Espectros de RMN

Caracterización estructural por RMN ^1H de Espiro [benzo[d][1.3.2]dioxaborol][2,6'-benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2-c] [1,3,2]oxazaborinin-7'-onio-6'-uro (2a).

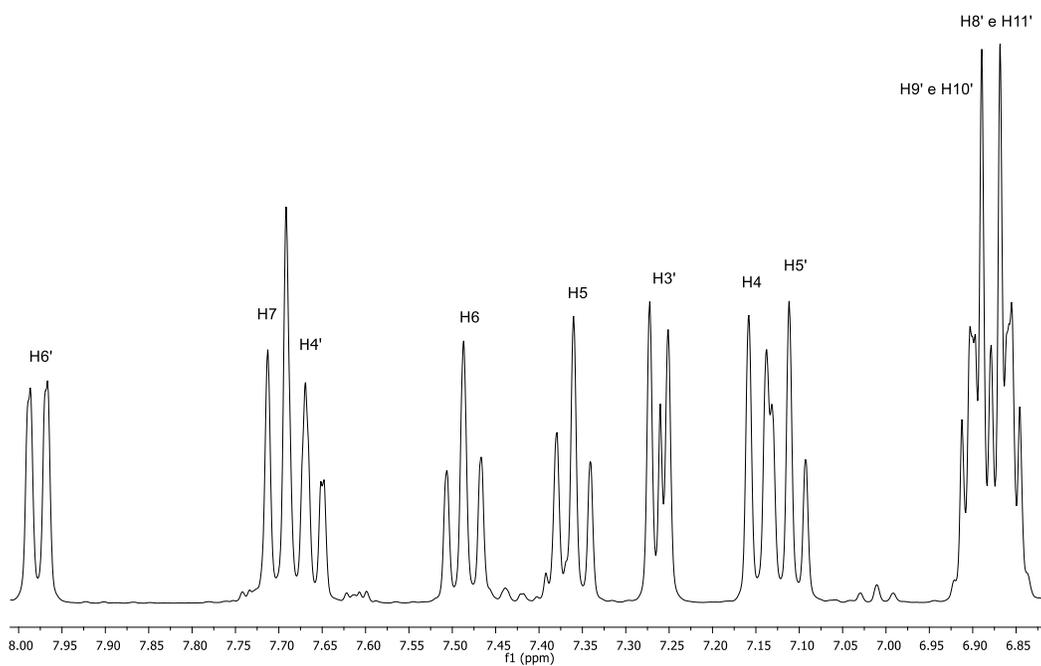
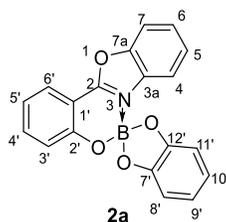


Figura 35: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **2a** en CDCl_3 a 25°C .

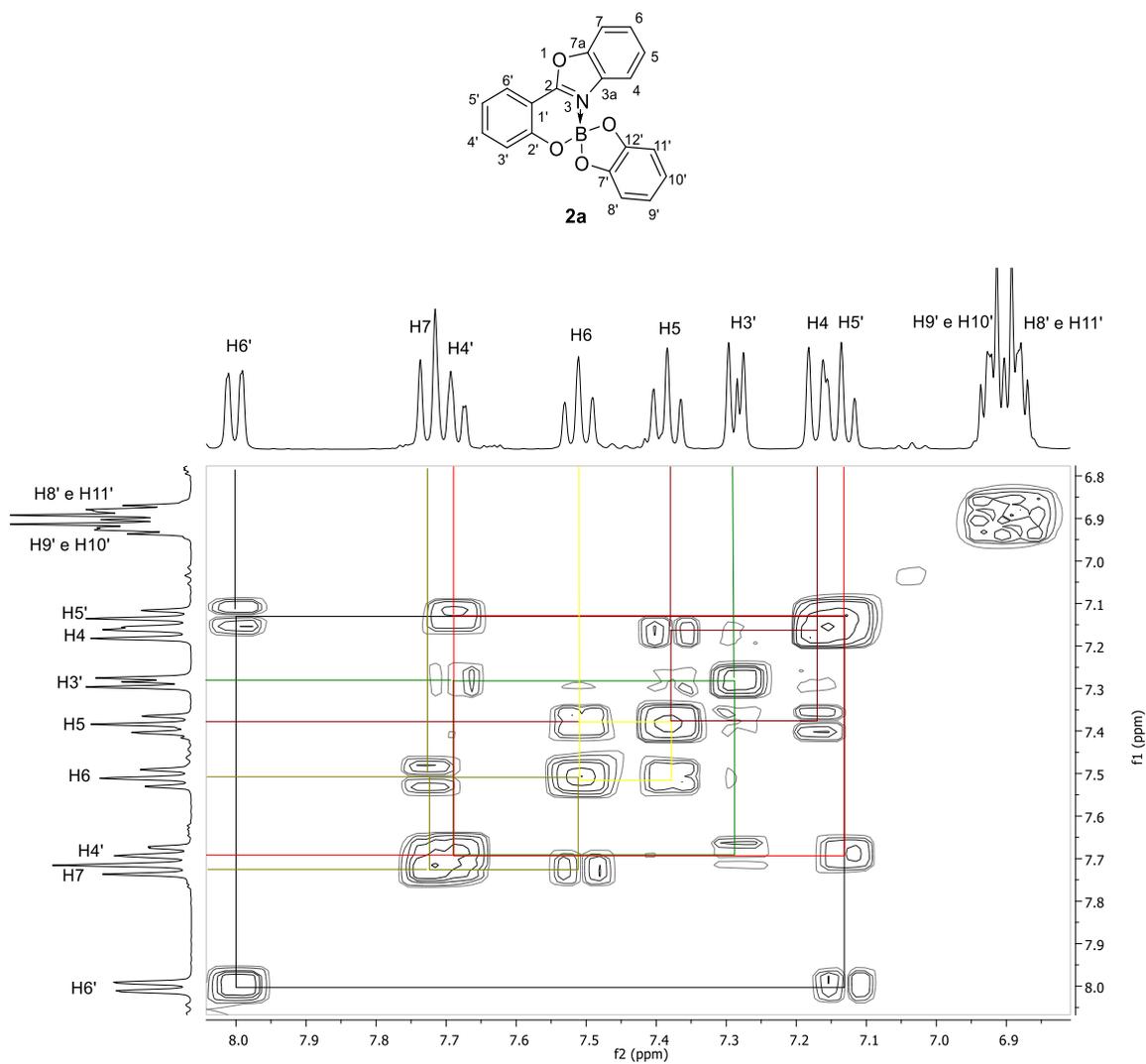


Figura 36: Experimento COSY de **2a** en CDCl₃ a 25°C.

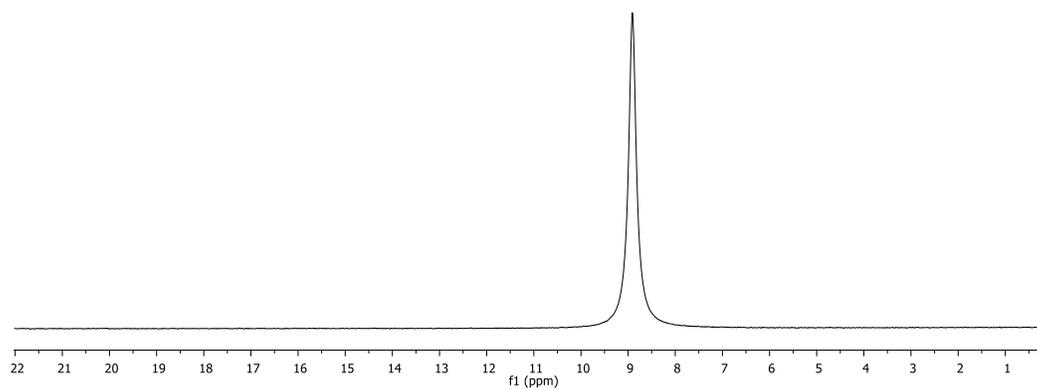
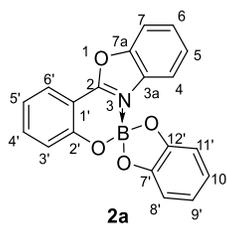


Figura 37: Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128.626 MHz) de **2a** en CDCl_3 a 25°C .

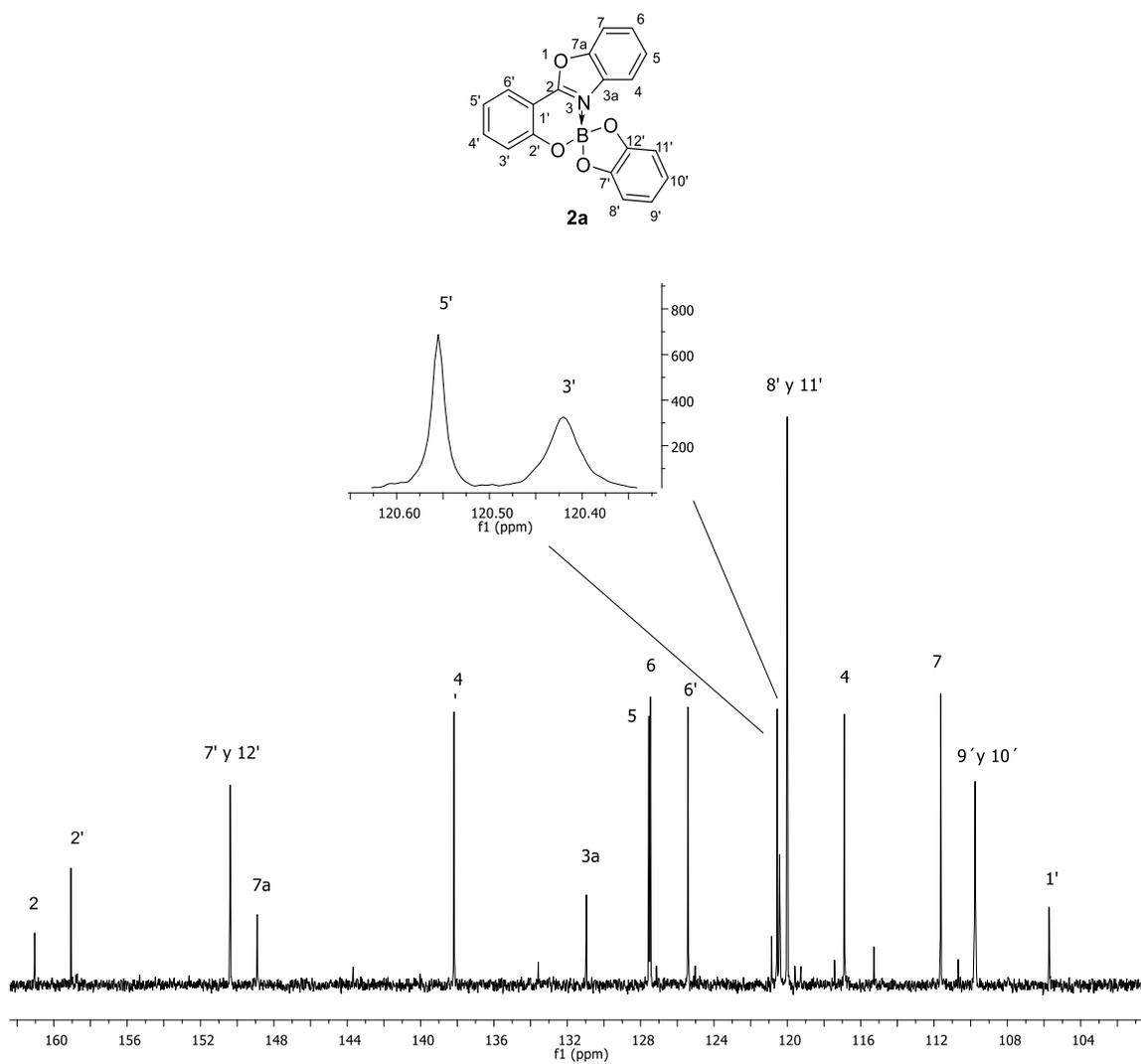


Figura 38: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **2a** en CDCl_3 25°C .

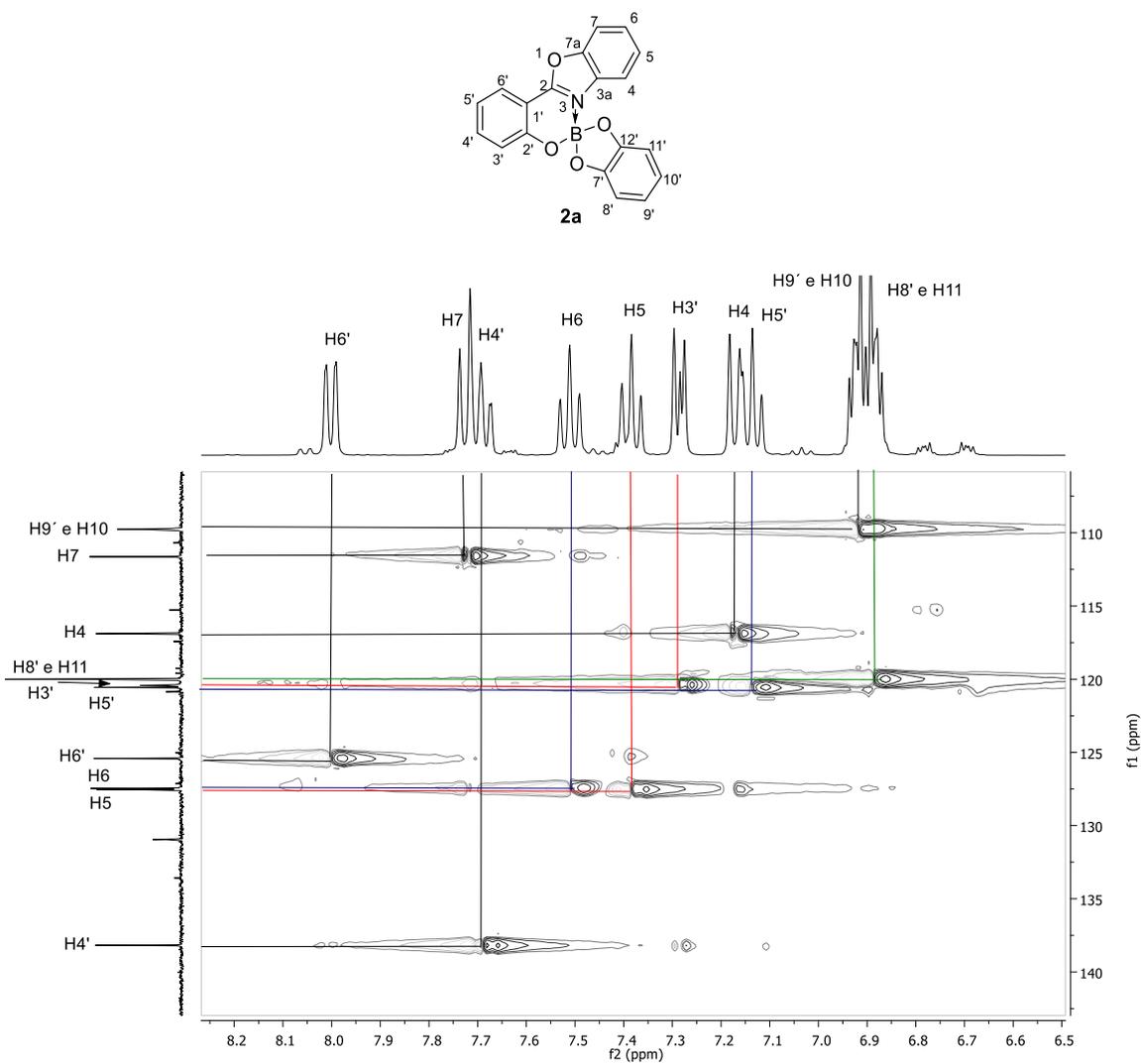


Figura 39: Experimento HSQC de **2a** em CDCl₃ a 25°C.

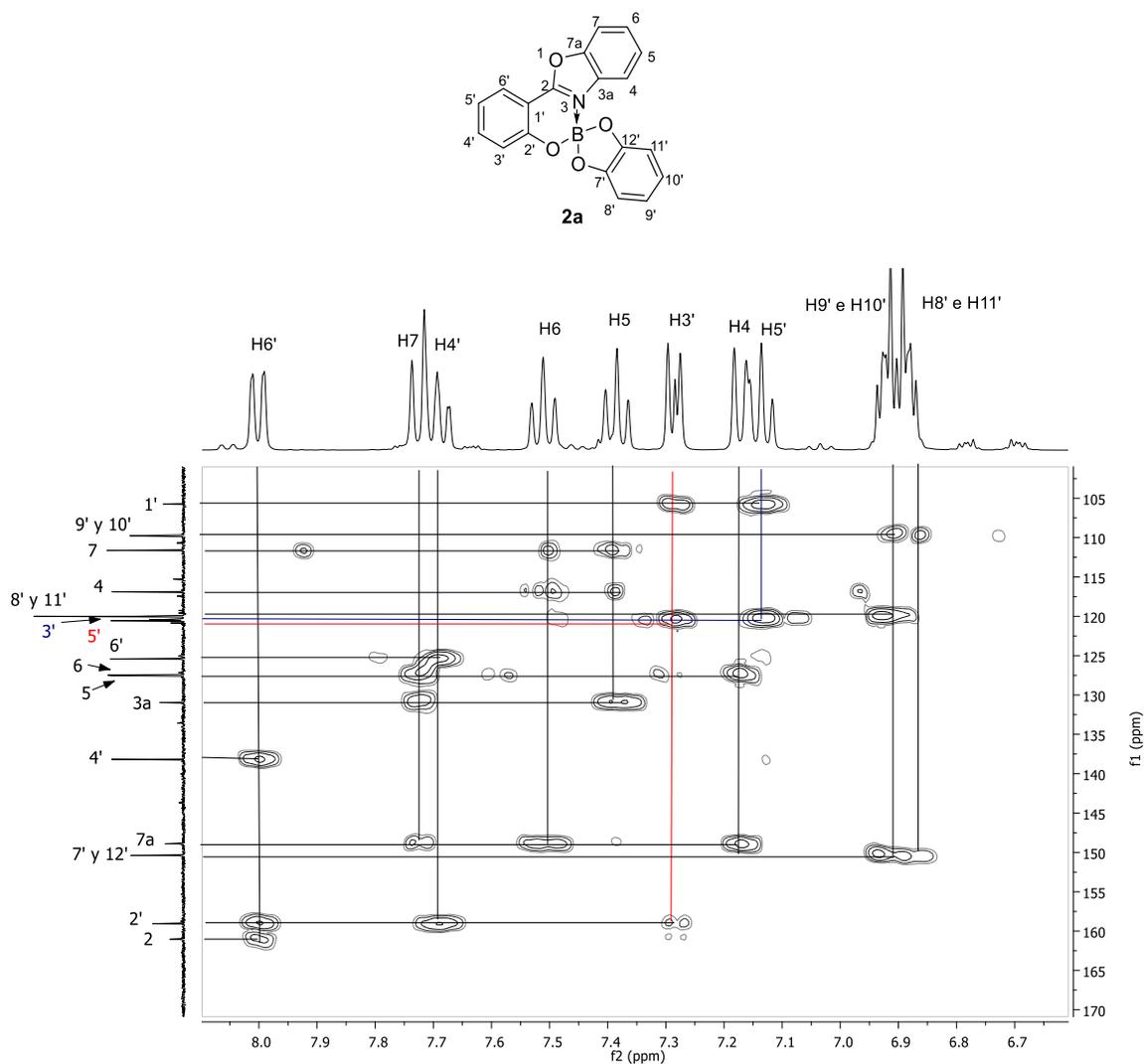


Figura 40: Experimento HMBC de **2a** en CDCl_3 a 25°C .

Caracterización estructural por RMN del 2'-bromo-10'-metil-espiro [benzo[d][1.3.2]dioxaborol][2,6'-benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2-c][1,3,2]oxazaborinin-7'-onio-6'-uro (2b).

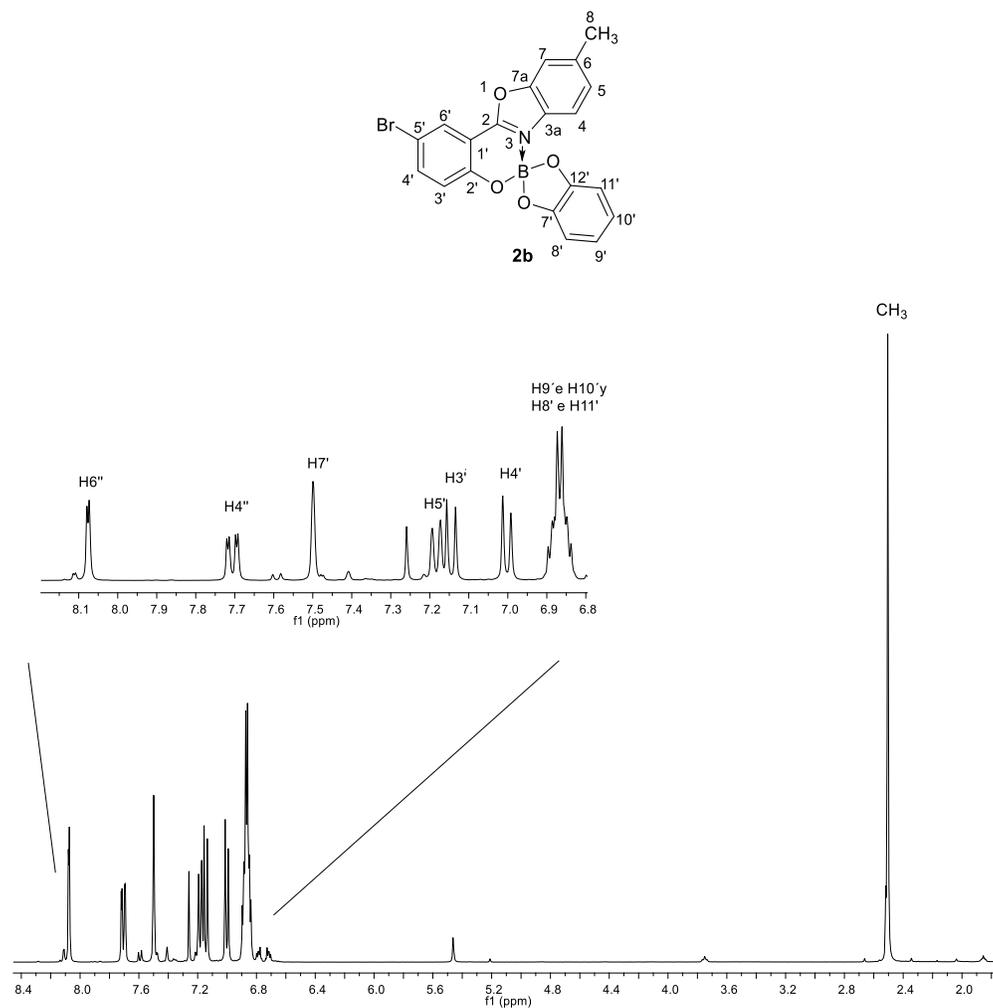


Figura 41: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) de **2b** en CDCl₃ a 25°C.

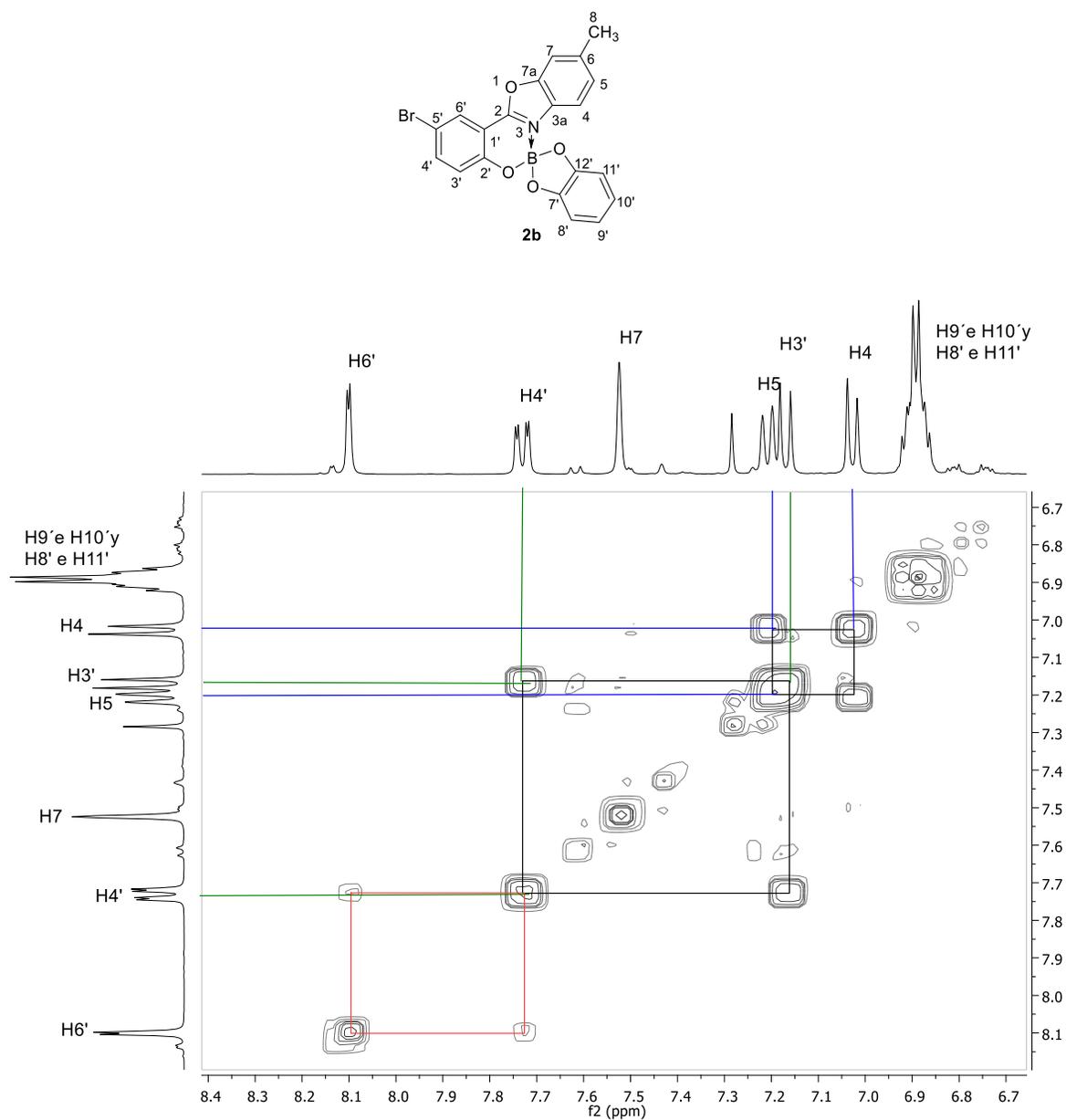


Figura 6: Experimento COSY de **2b** en CDCl₃ a 25°C.

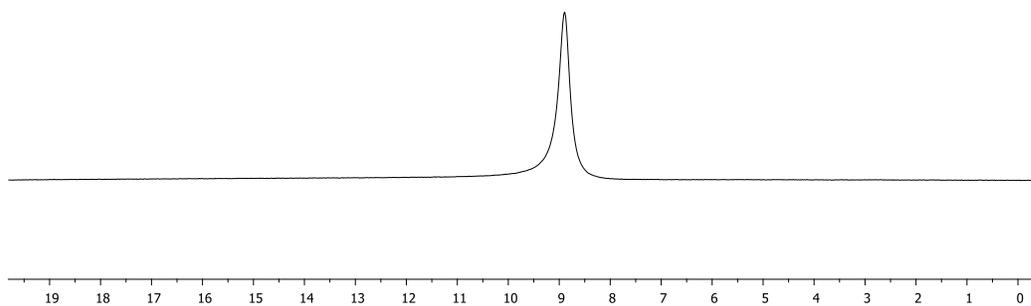
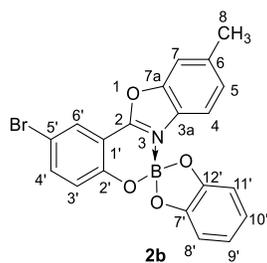


Figura 10: Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128.262 MHz) de **2b** en CDCl_3 a 25°C .

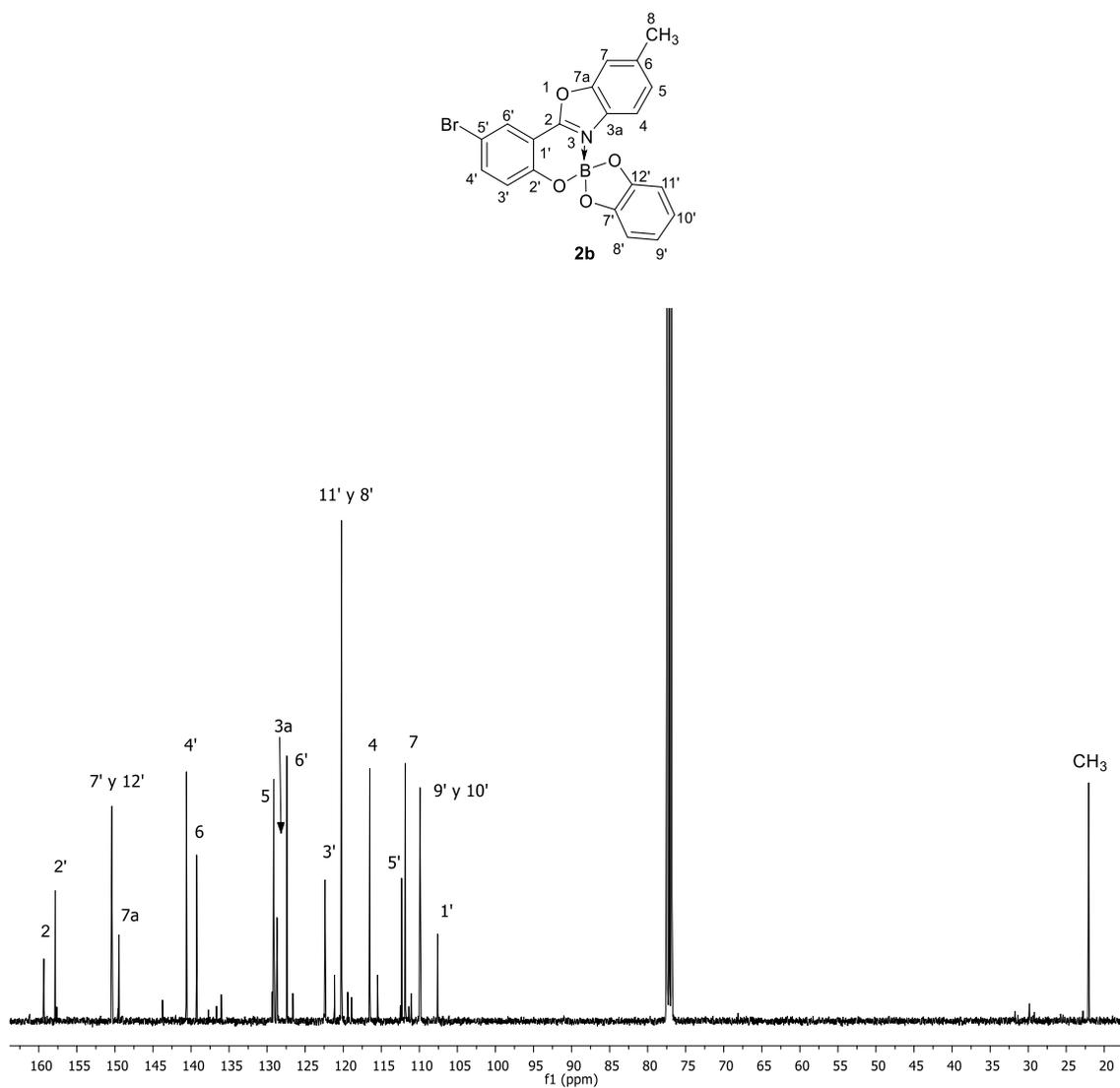


Figura 7: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **2b** en CDCl_3 a 25°C .

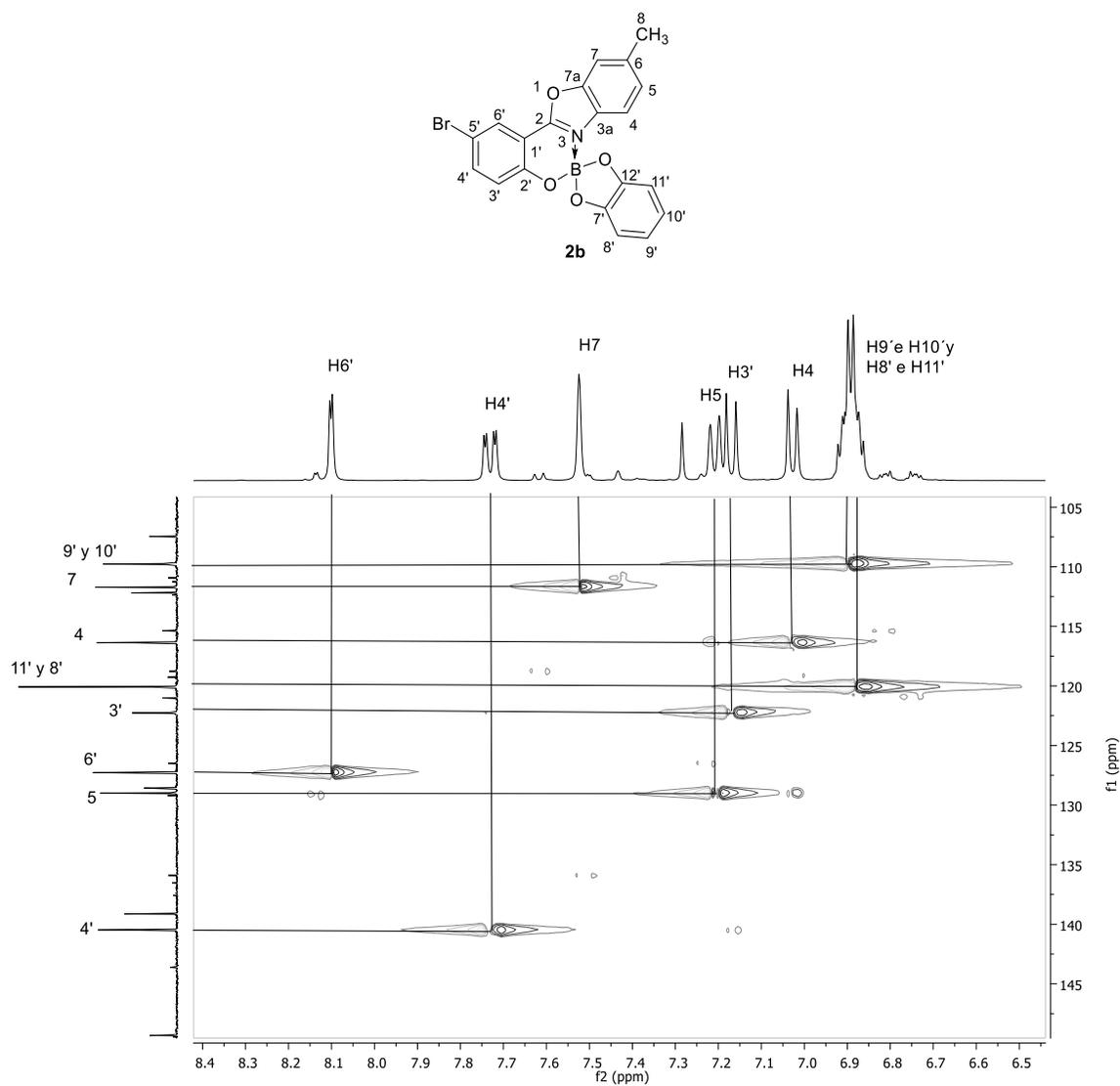


Figura 8a: Ampliación del experimento HSQC de **2b** en CDCl₃ a 25°C.

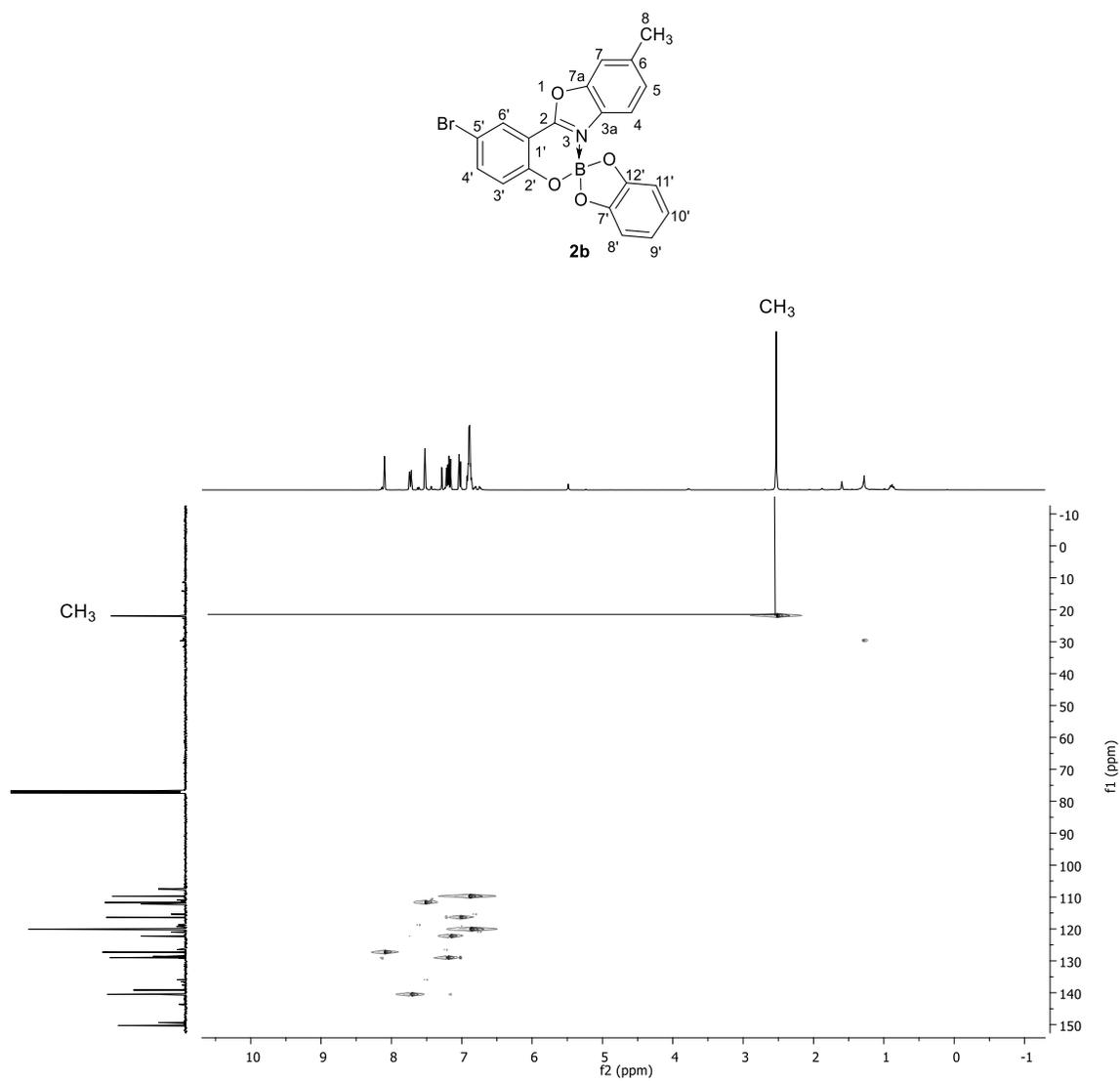


Figura 8b: Experimento HSQC de **2b** en CDCl₃ a 25°C.

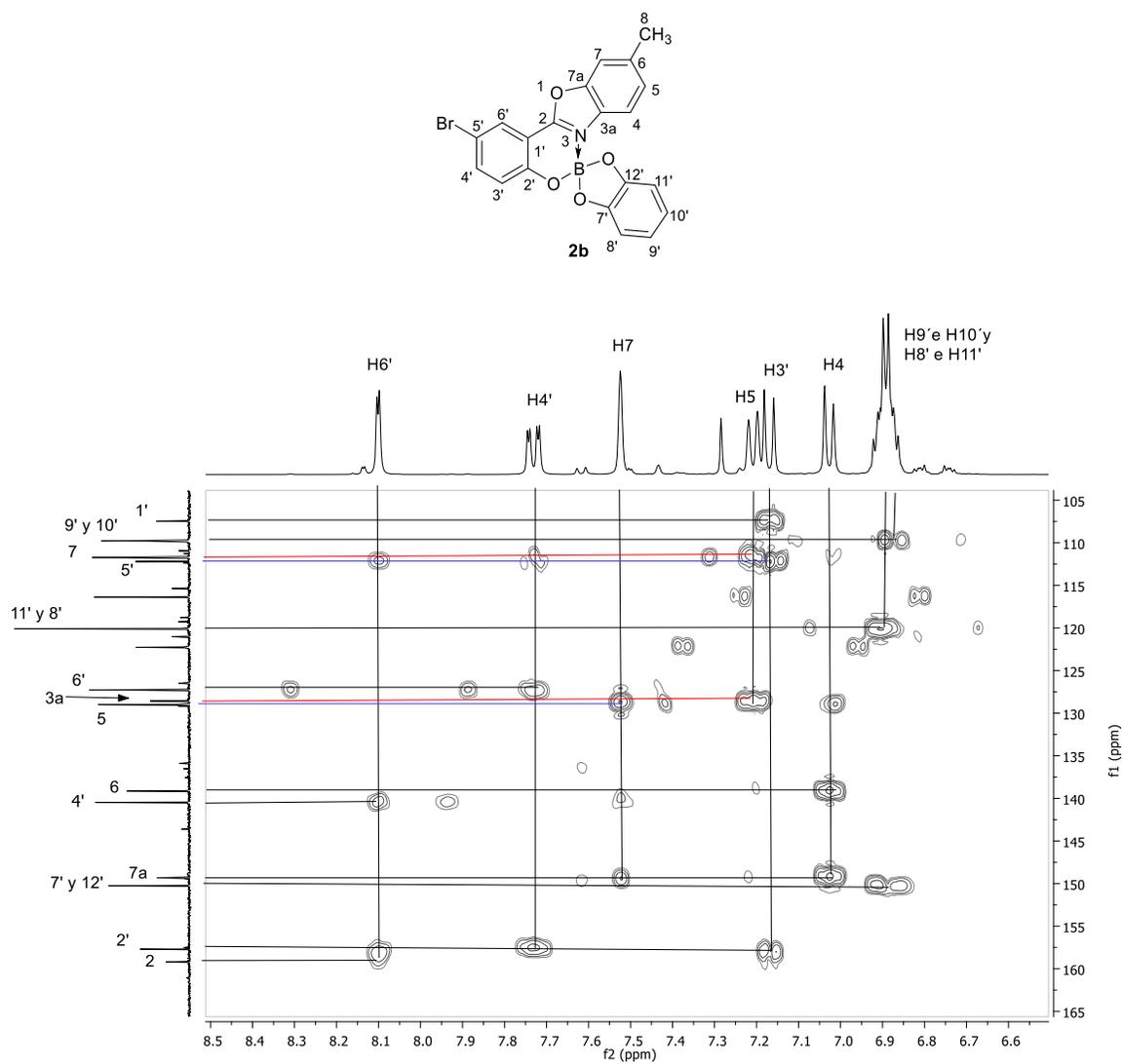


Figura 9a: Experimento HMBC de **2b** en CDCl₃ a 25°C.

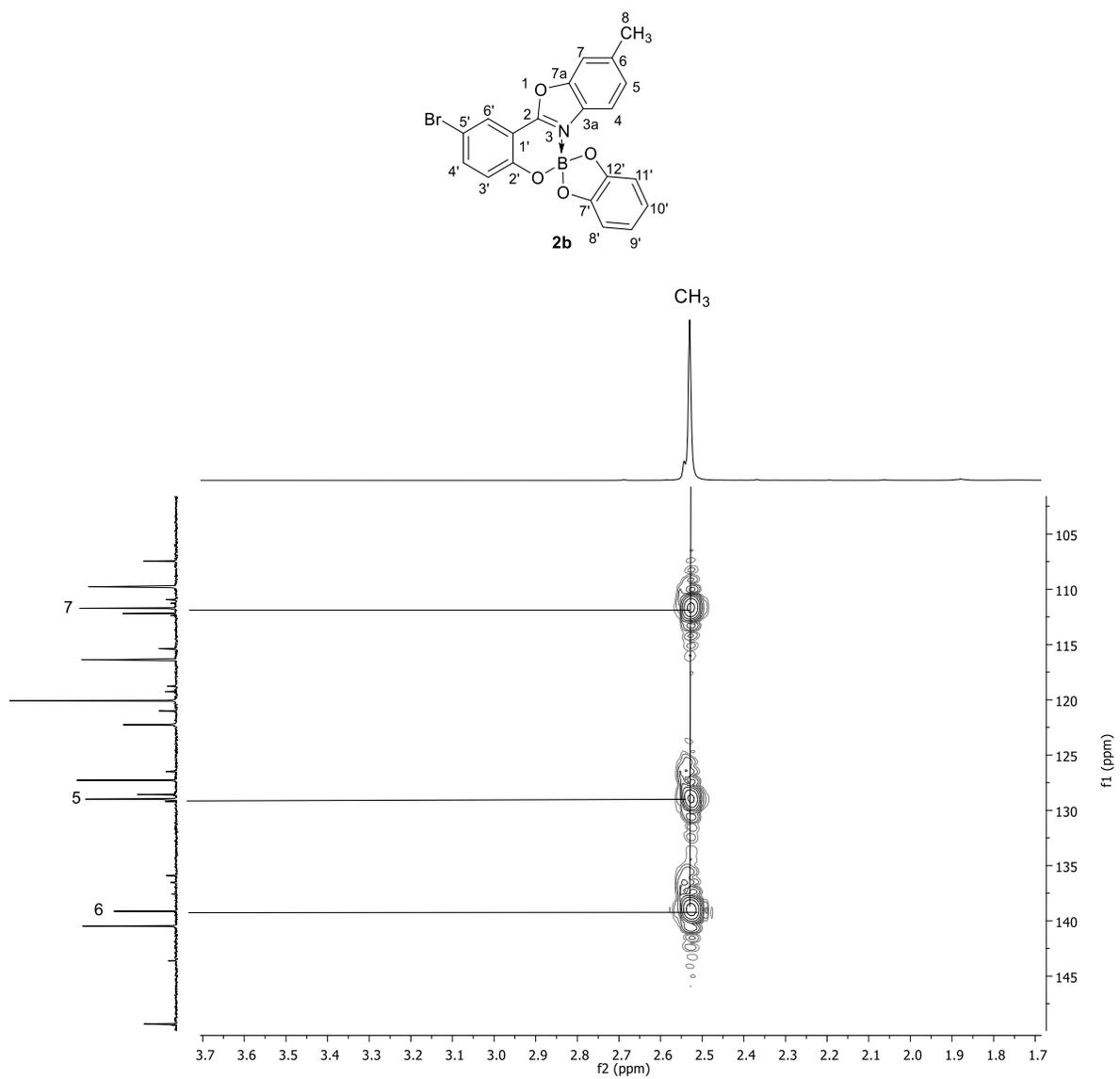


Figura 9b: Ampliación del experimento HMBC de **2b** en CDCl₃ a 25°C.

Caracterización estructural por RMN del 9'-metil-espiro [benzo[d][1.3.2]dioxaborol][2,6'-benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2-c][1,3,2]oxazaborinin-7'-onio-6'-uro (2c).

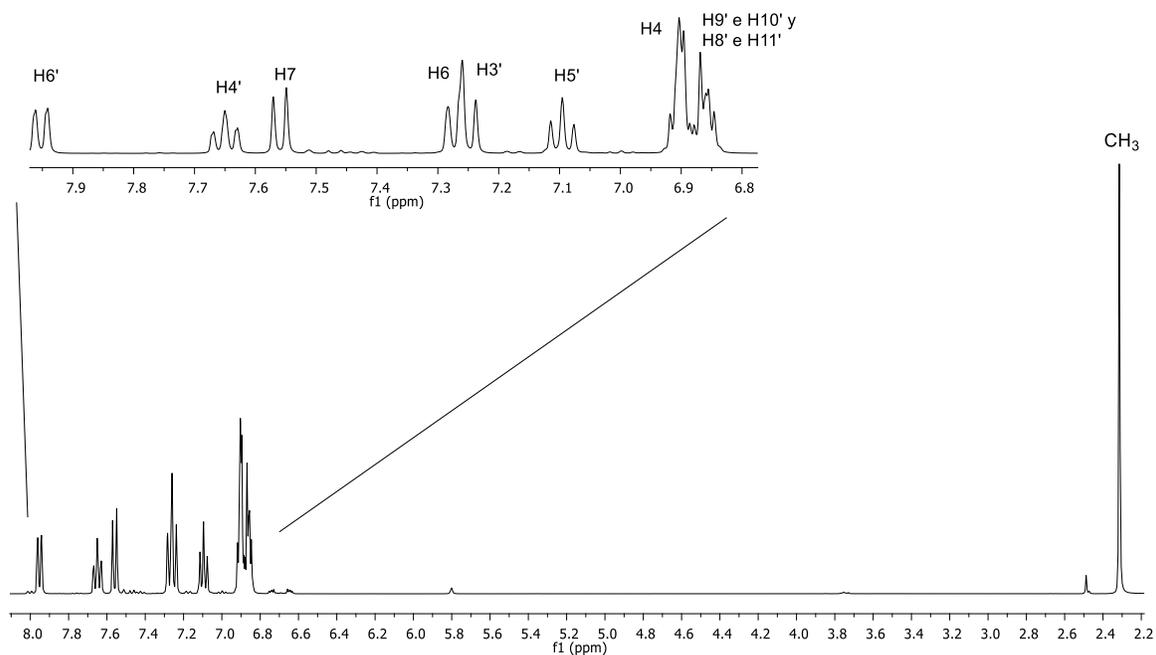
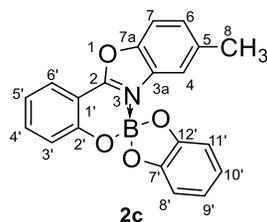


Figura 49: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **2c** en CDCl_3 a 25°C .

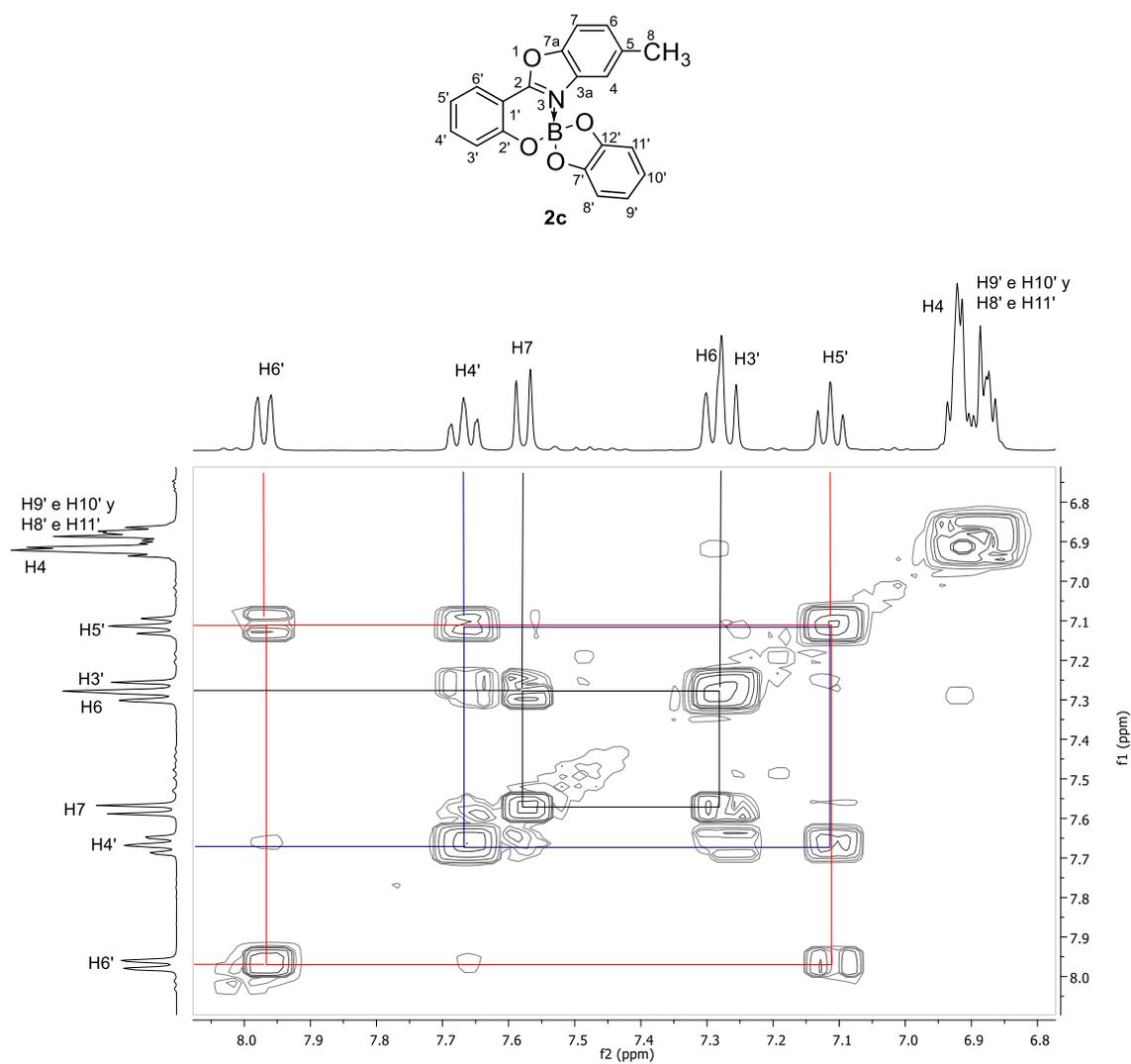


Figura 50: Experimento COSY de **2c** en CDCl_3 a 25°C .

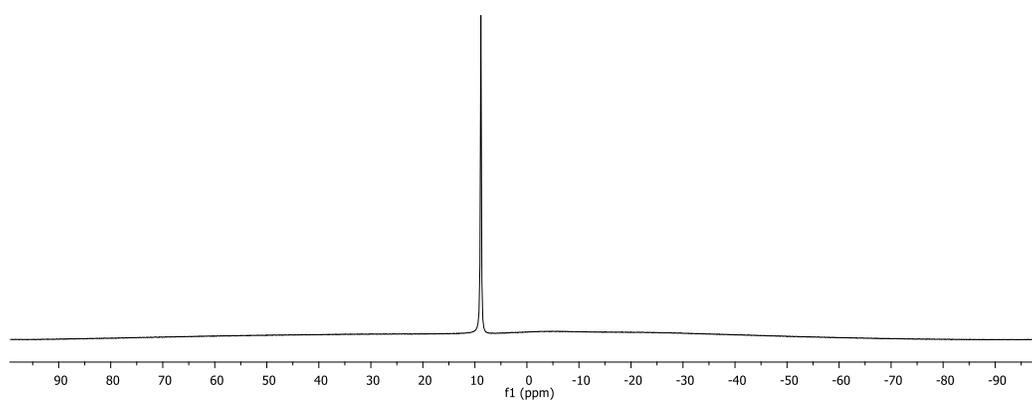
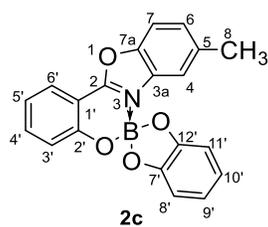


Figura 51: Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128.262 MHz) de **2c** en CDCl_3 a 25°C .

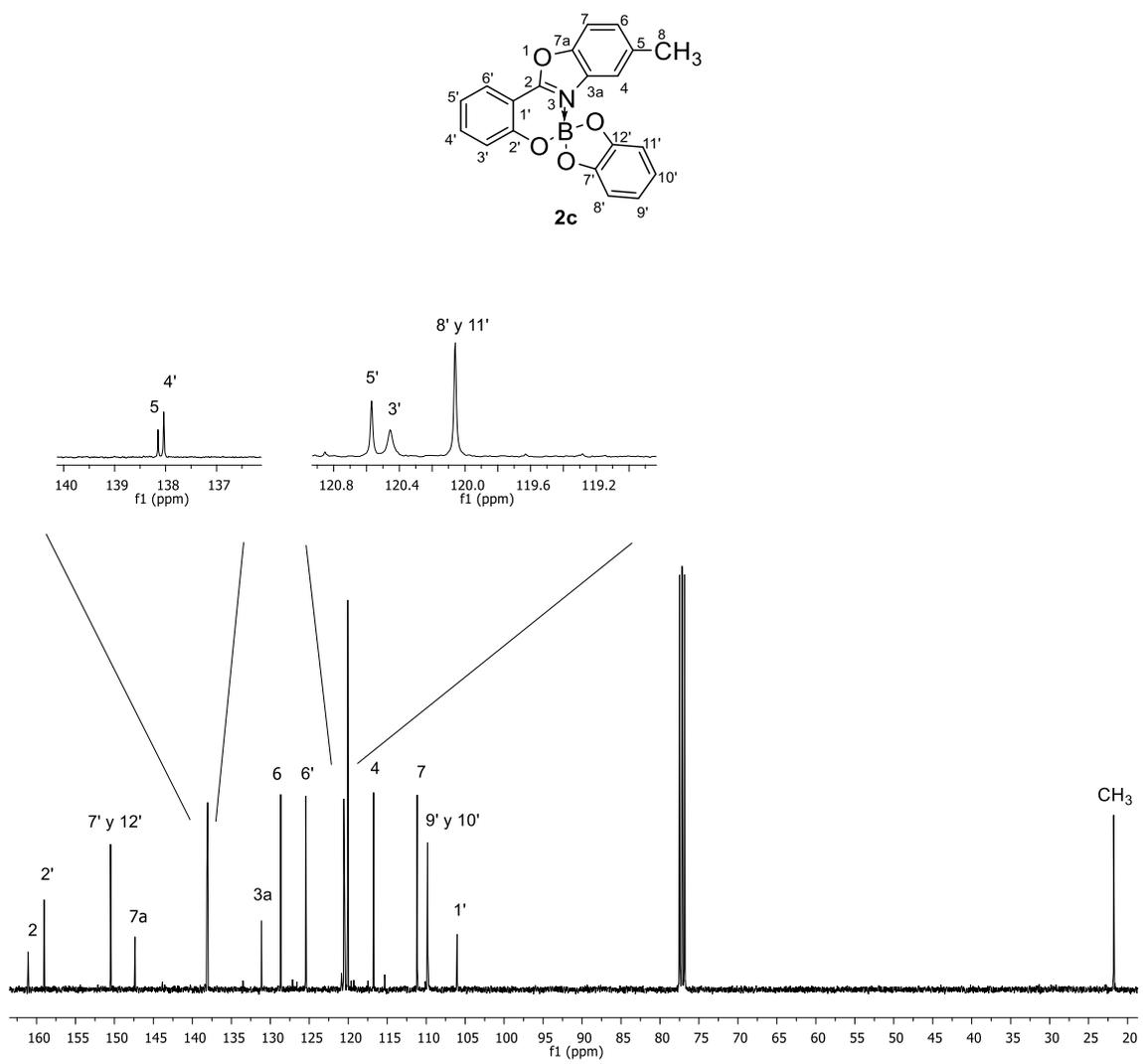


Figura 52: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **2c** en CDCl_3 a 25°C .

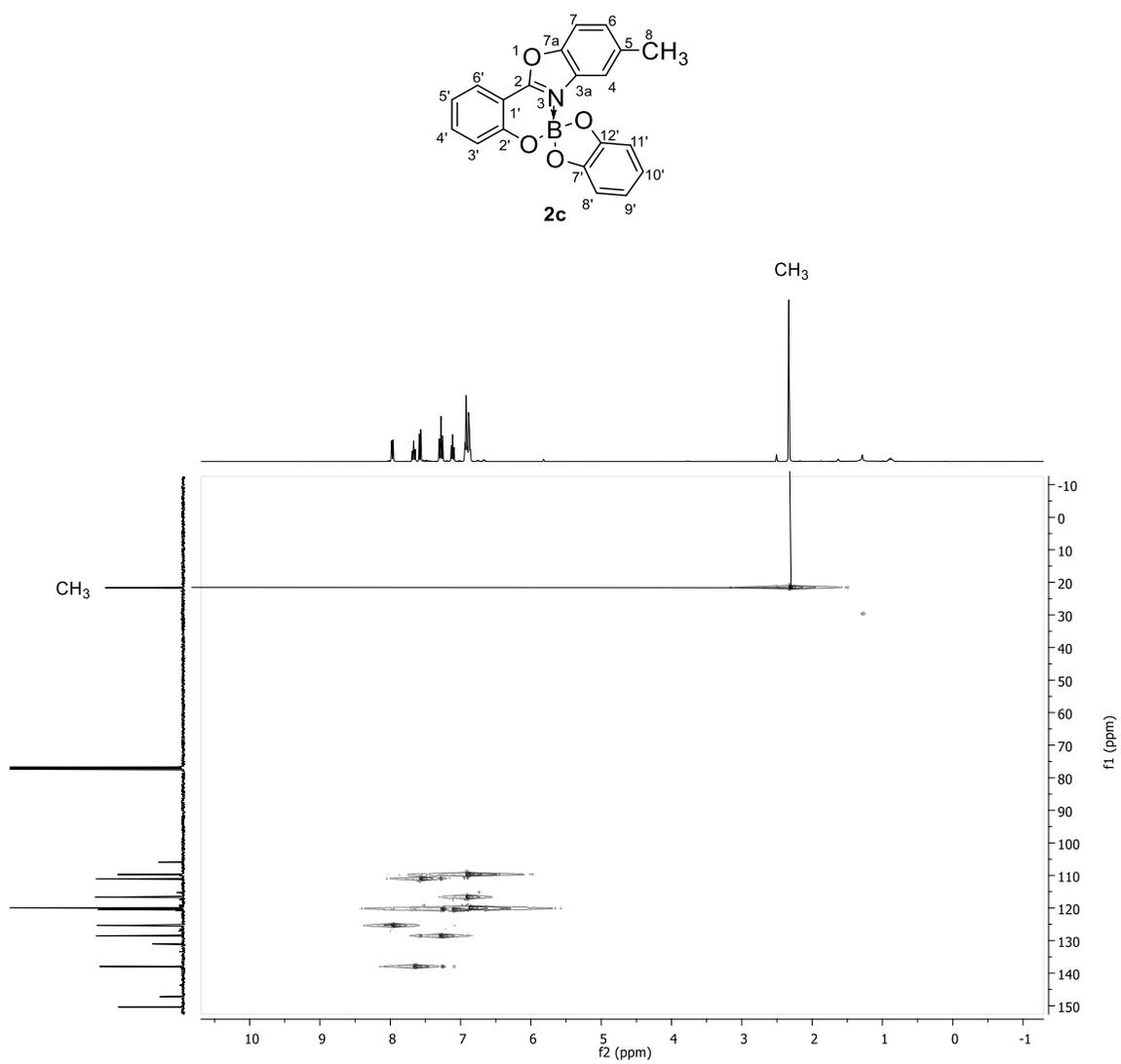


Figura 53: Experimento HSQC de **2c** en CDCl₃ a 25°C.

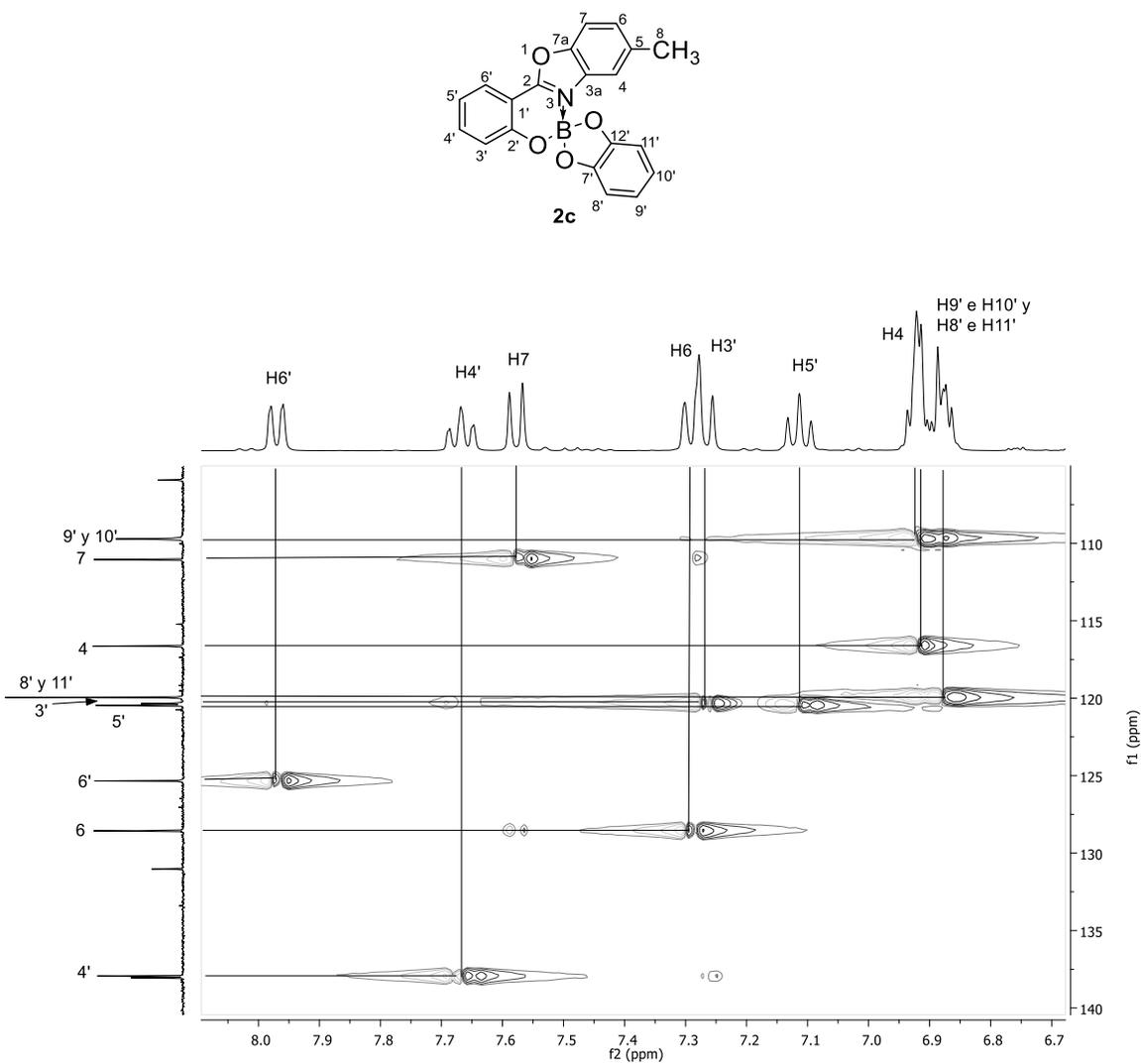


Figura 54: Experimento HSQC de **2c** en CDCl_3 a 25°C .

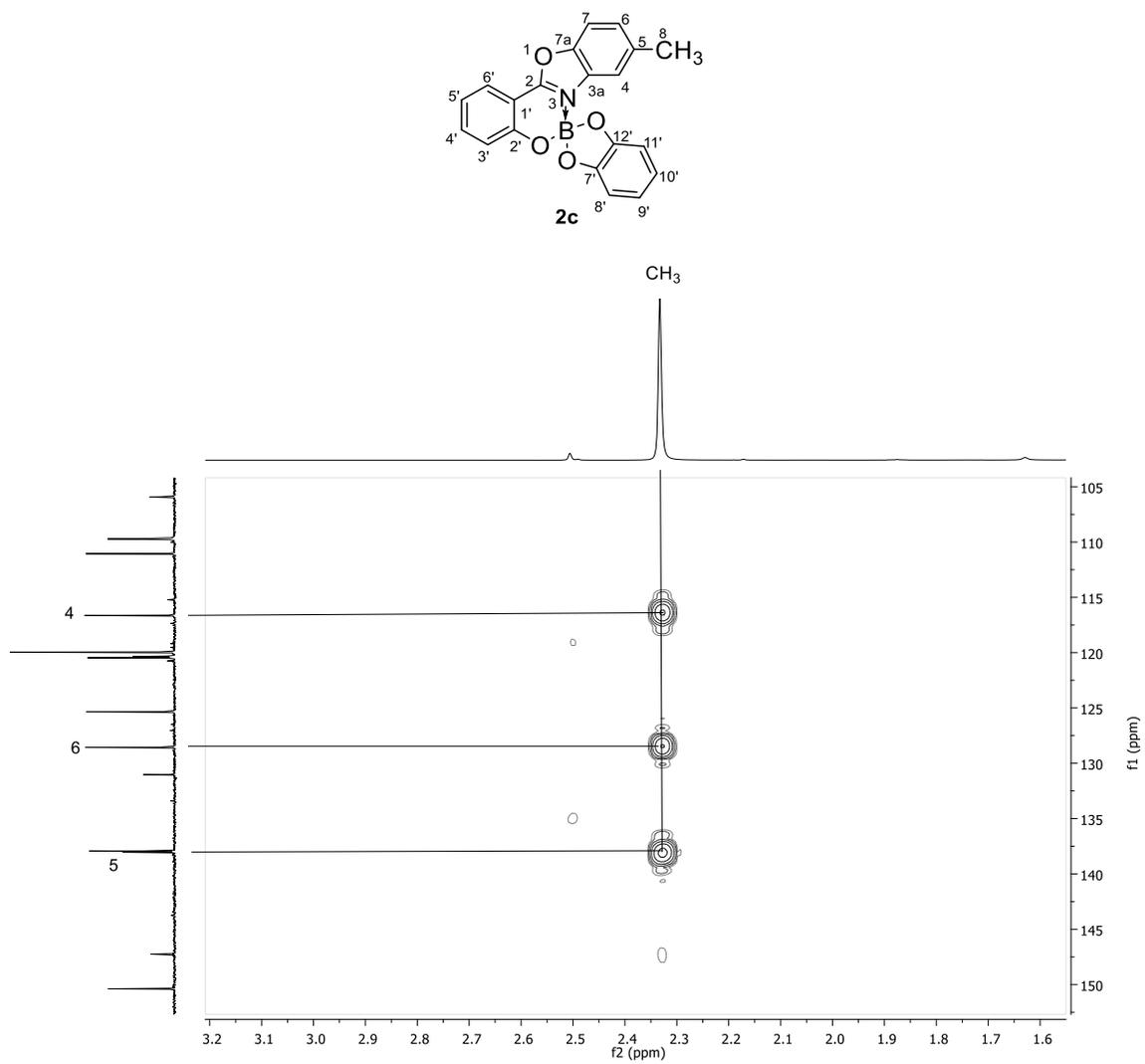


Figura 55: Experimento HMBC de **2c** en CDCl_3 a 25°C .

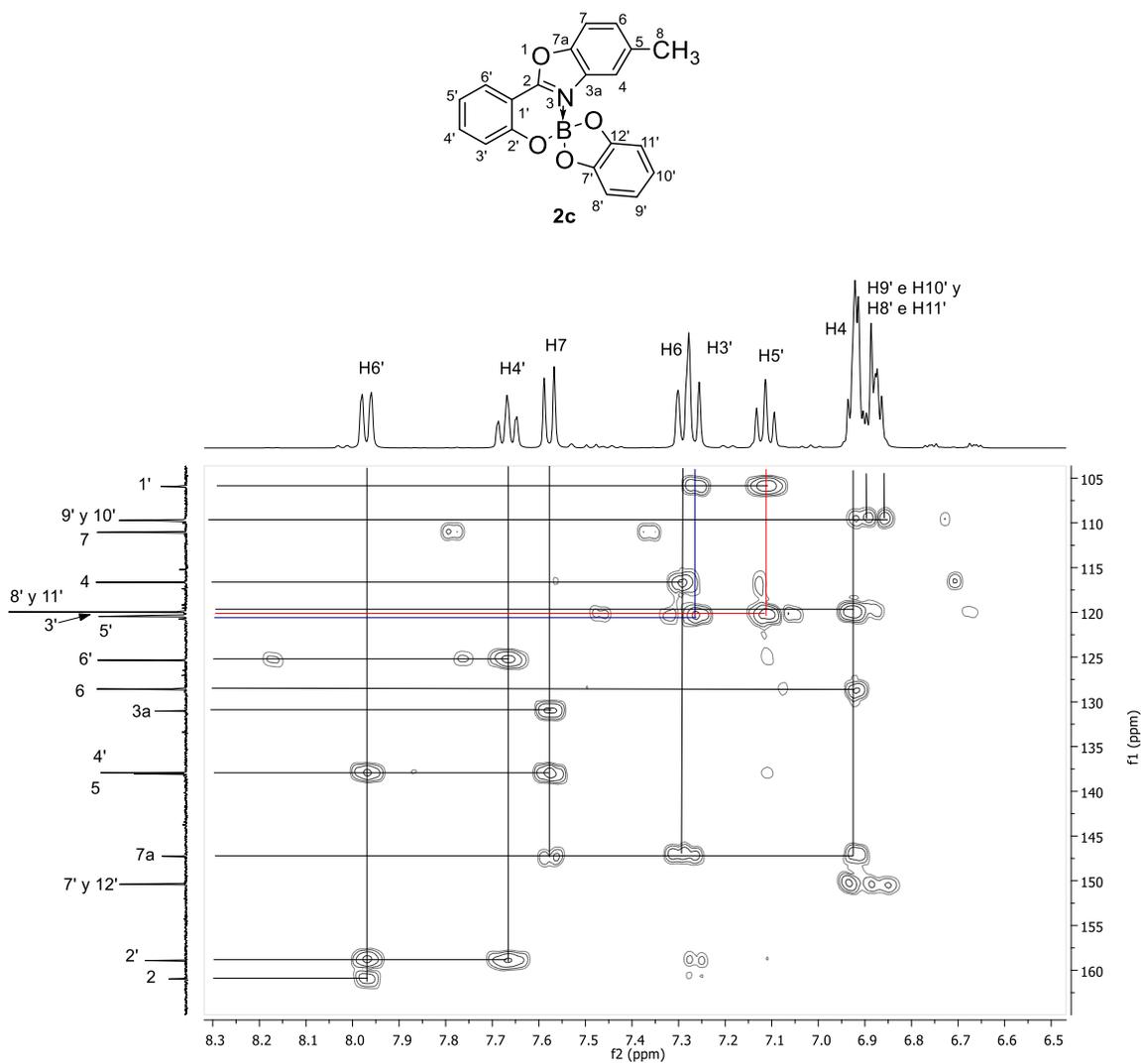


Figura 56: Experimento HMBC de **2c** en CDCl₃ a 25°C.

Caracterización estructural por RMN del 2'-bromo-9'-metil-espíro [benzo[d][1.3.2]dioxaborol][2,6'-benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2-c][1,3,2]oxazaborinin-7'-onio-6'-uro (2d).

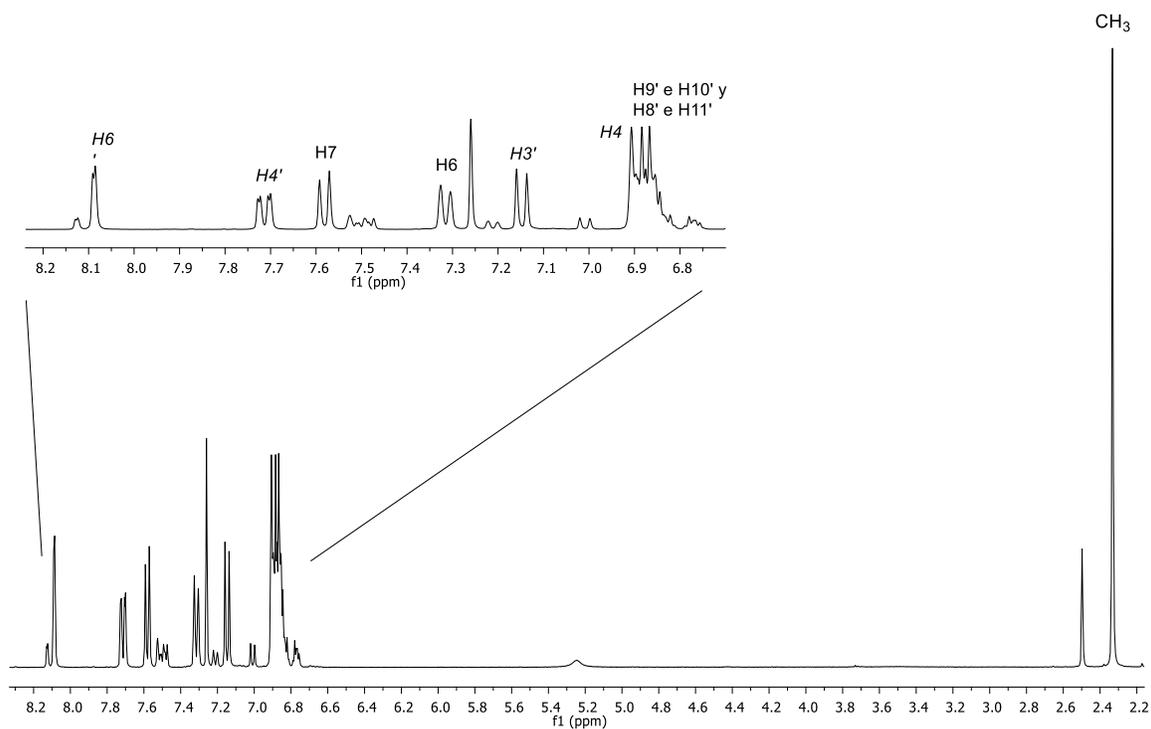
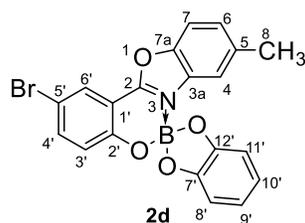


Figura 57: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **2d** en CDCl_3 a 25°C .

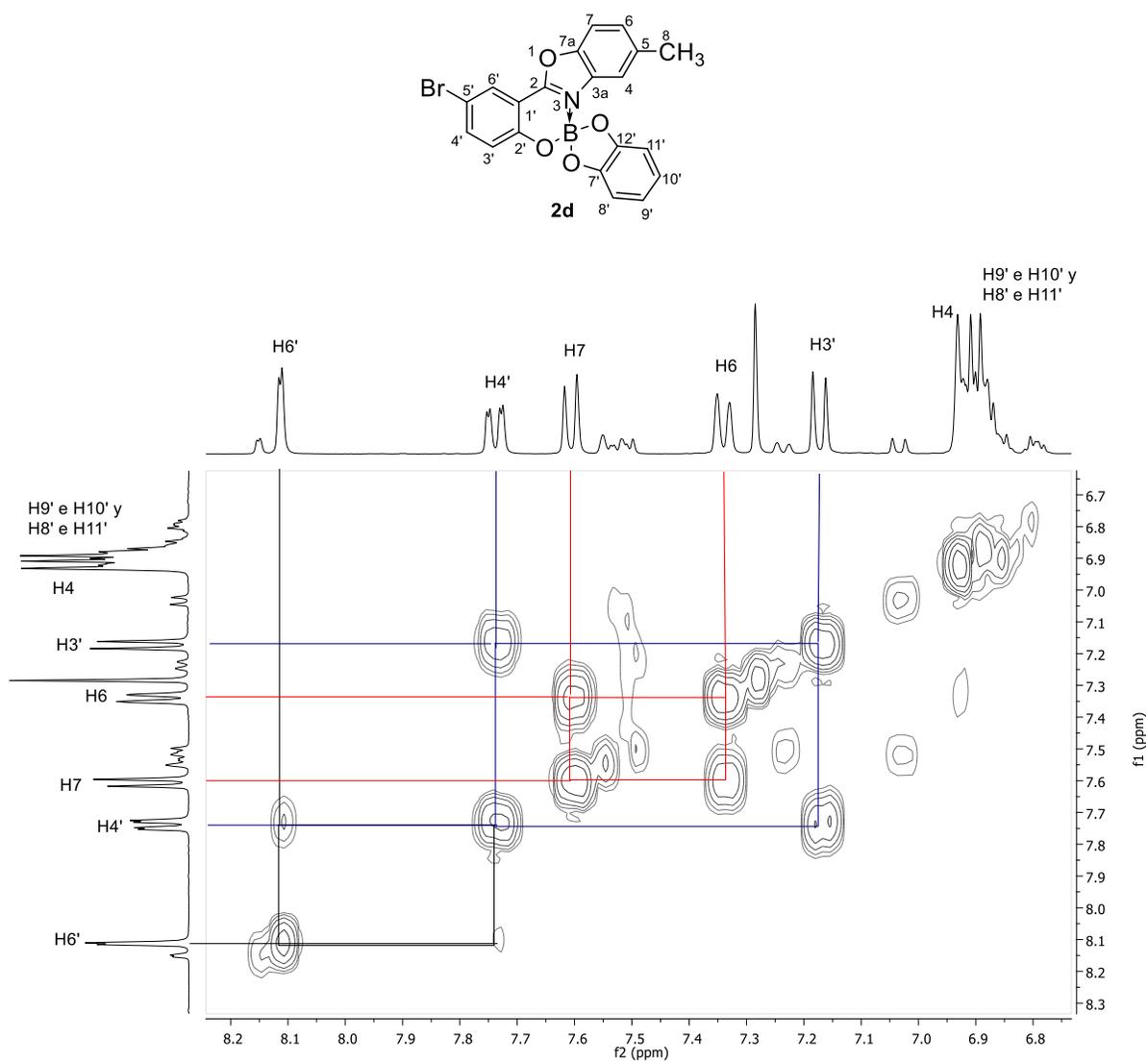


Figura 58: Experimento COSY de **2d** en CDCl_3 a 25°C .

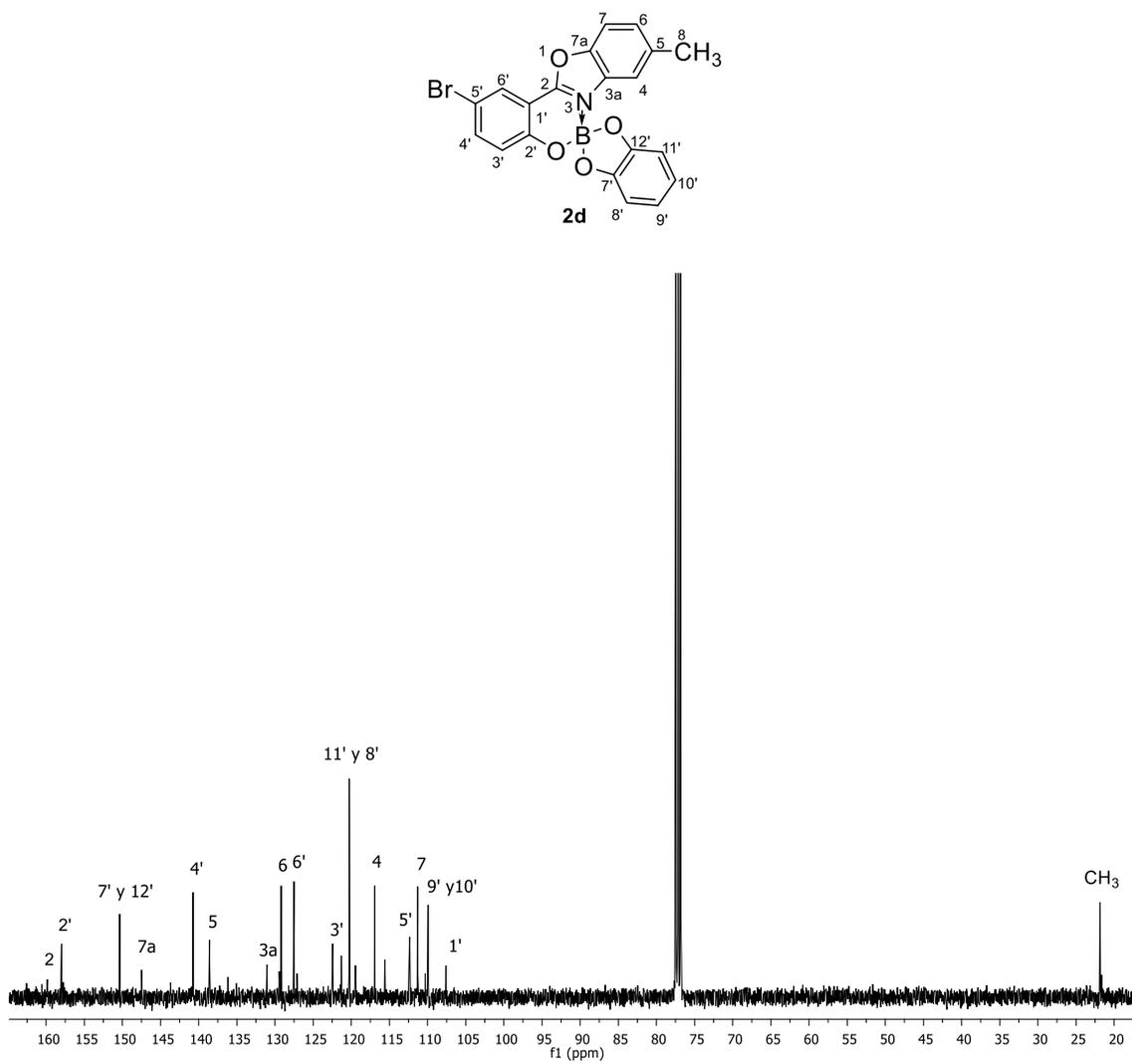


Figura 59: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **2d** en CDCl_3 a 25°C .

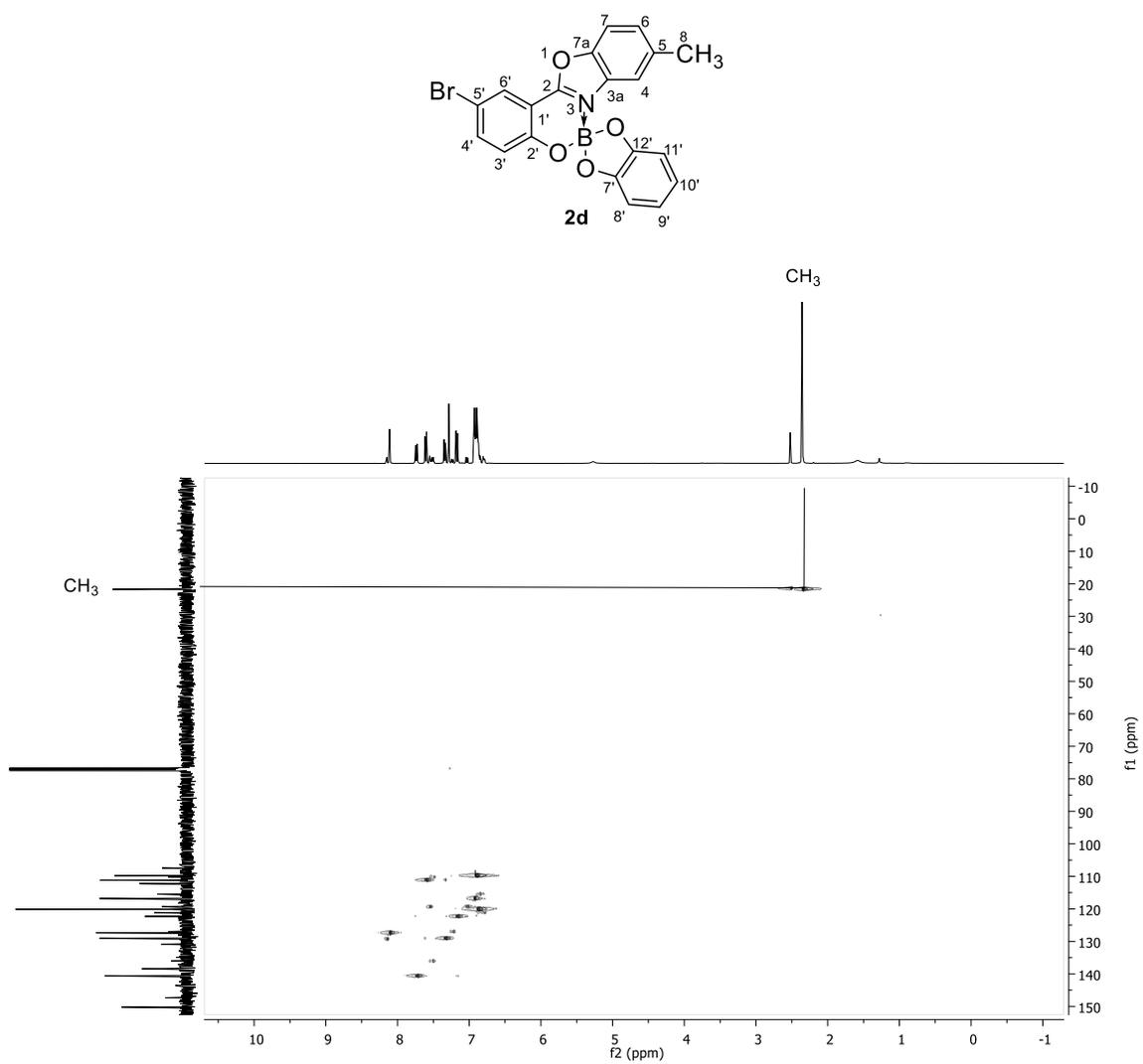


Figura 60: Experimento HSQC de **2d** en CDCl₃ a 25°C.

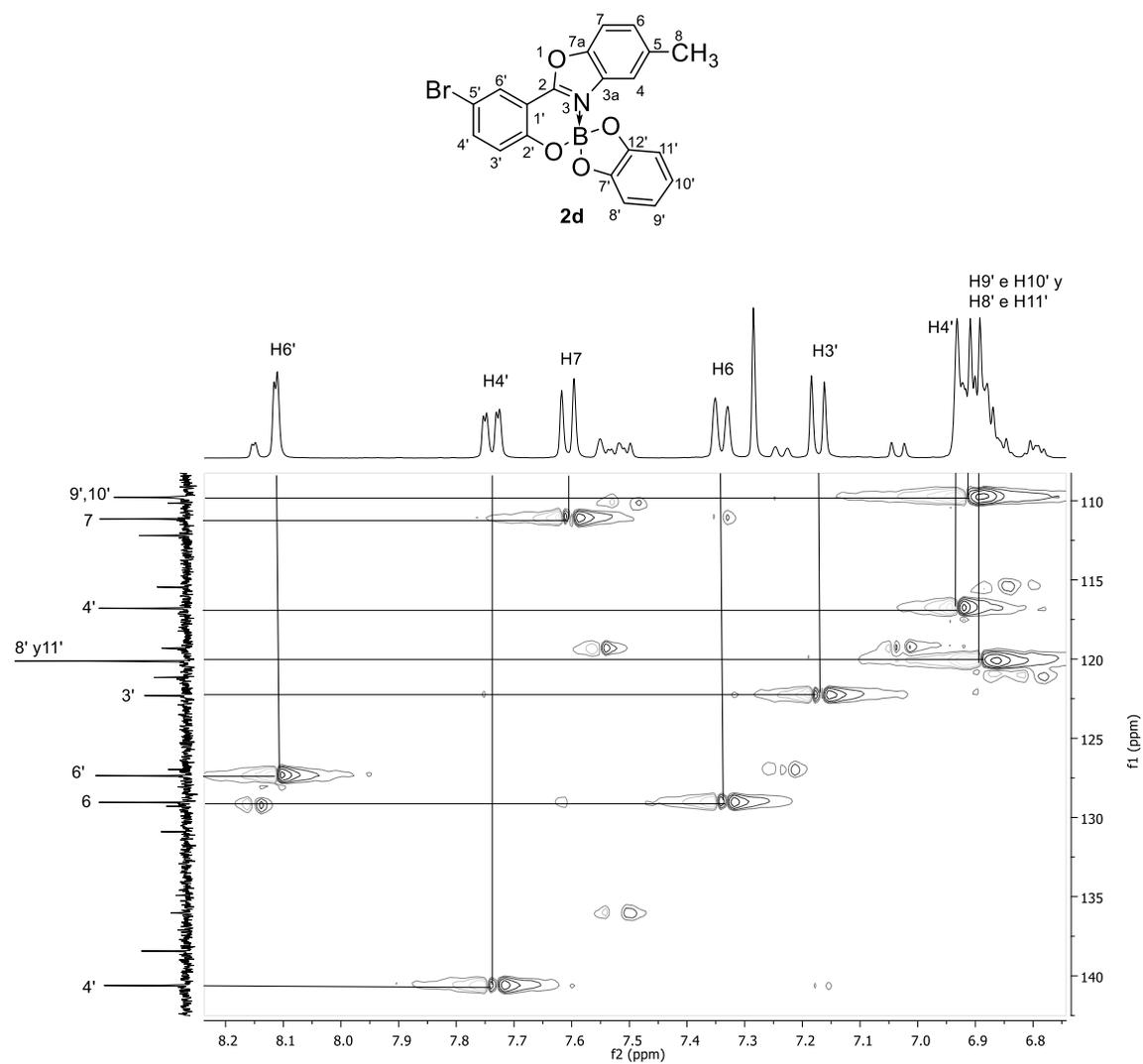


Figura 61: Experimento HSQC de **2d** en CDCl₃ a 25°C.

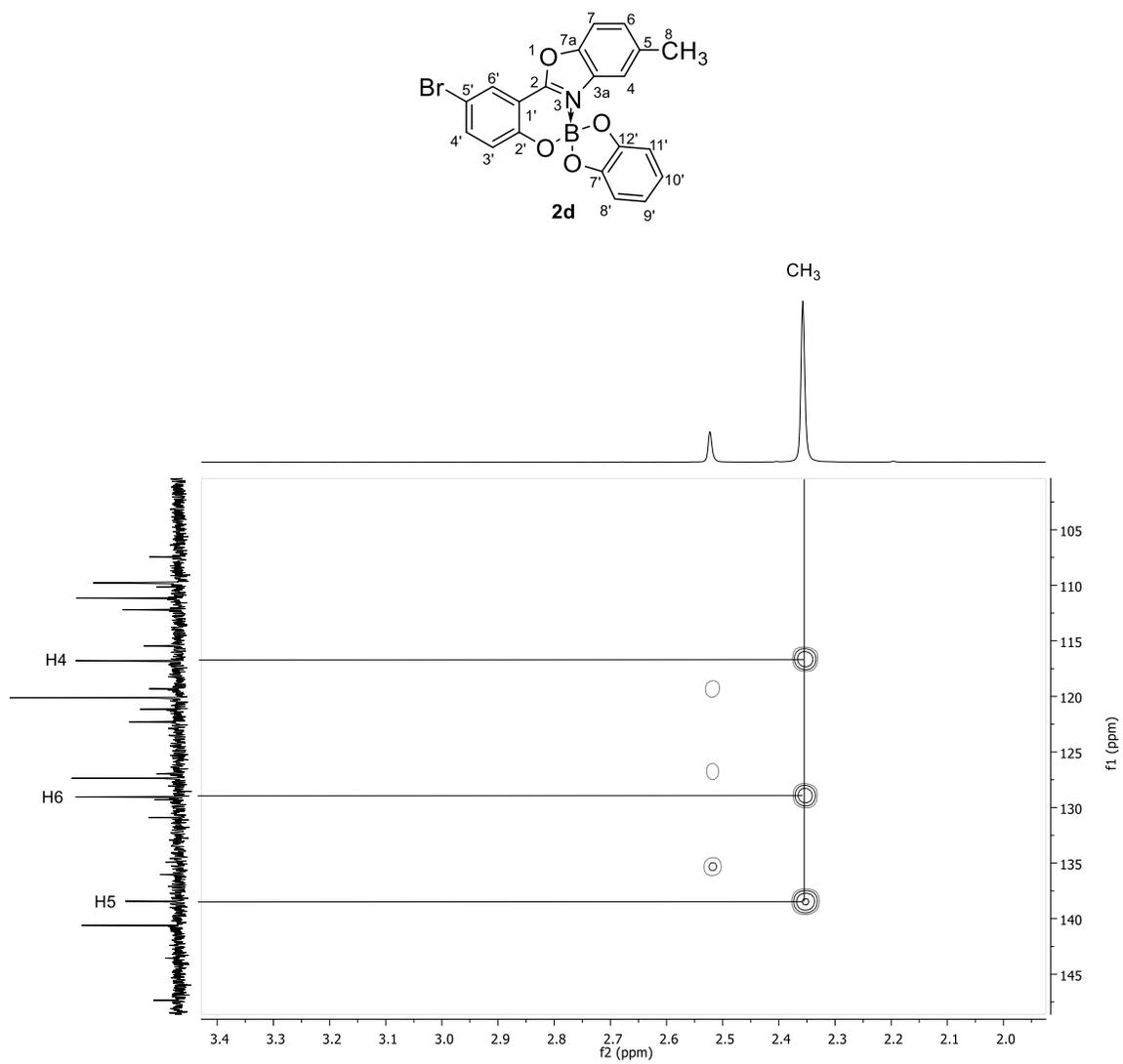


Figura 62: Experimento HMBC de **2d** en CDCl₃ a 25°C.

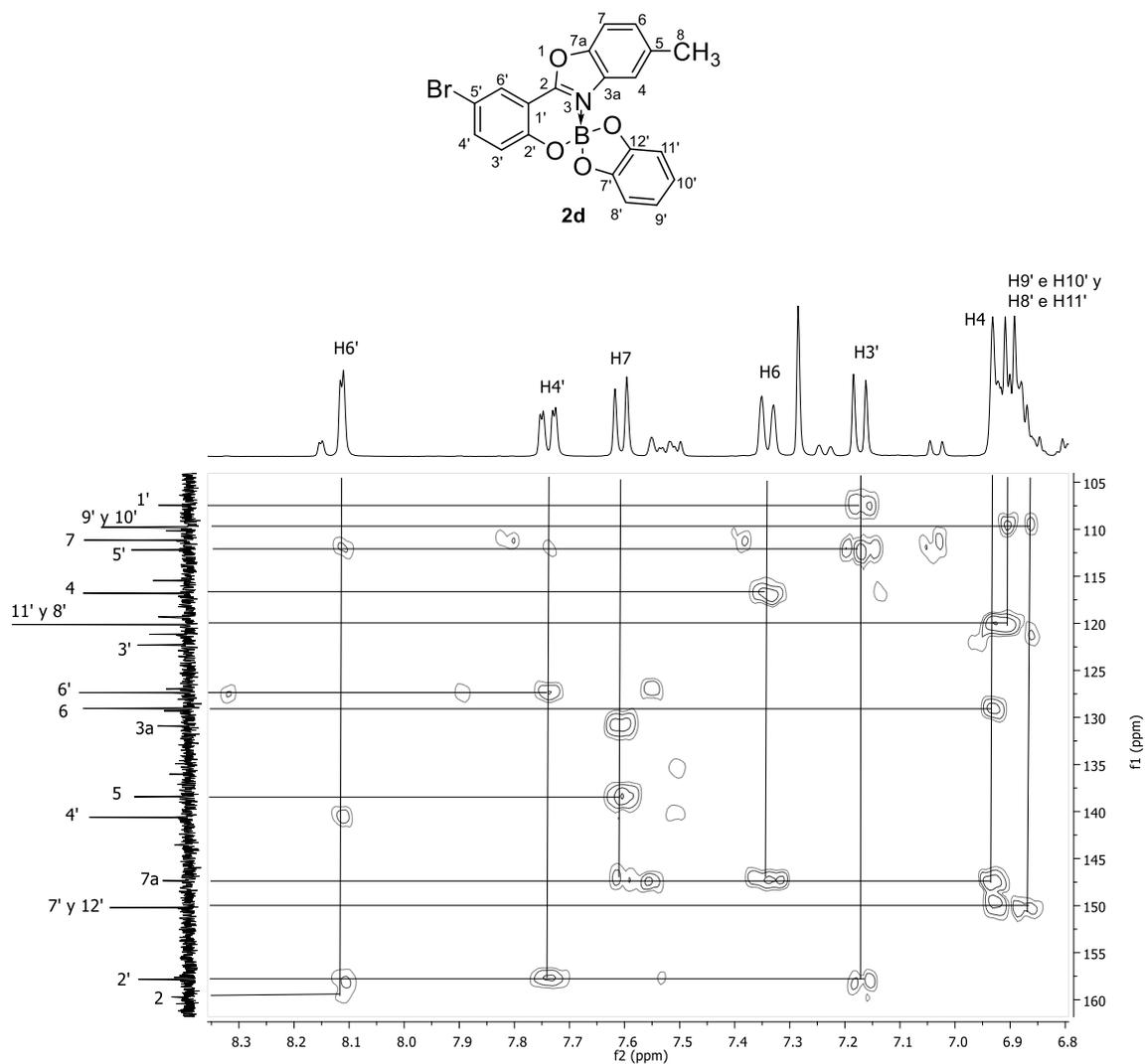


Figura 63: Experimento HMBC de **2d** en CDCl₃ a 25°C.

Caracterización estructural por RMN del 2'-bromo-9'-metil-4H-Espiro[benzo[d][1,3,2]dioxaborinin-2,6'-benzo[e]benzo[4,5]oxazolo[3,2-c][1,3,2]oxazaborinin]-4-ona (2e).

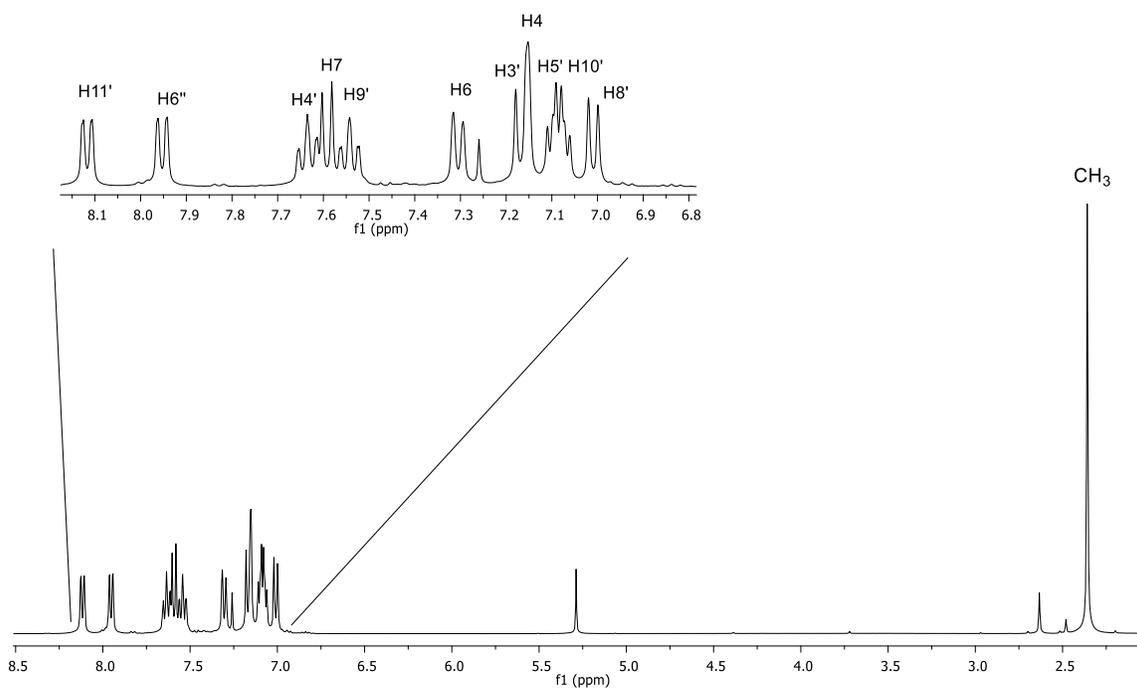
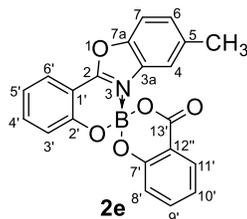


Figura 11: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

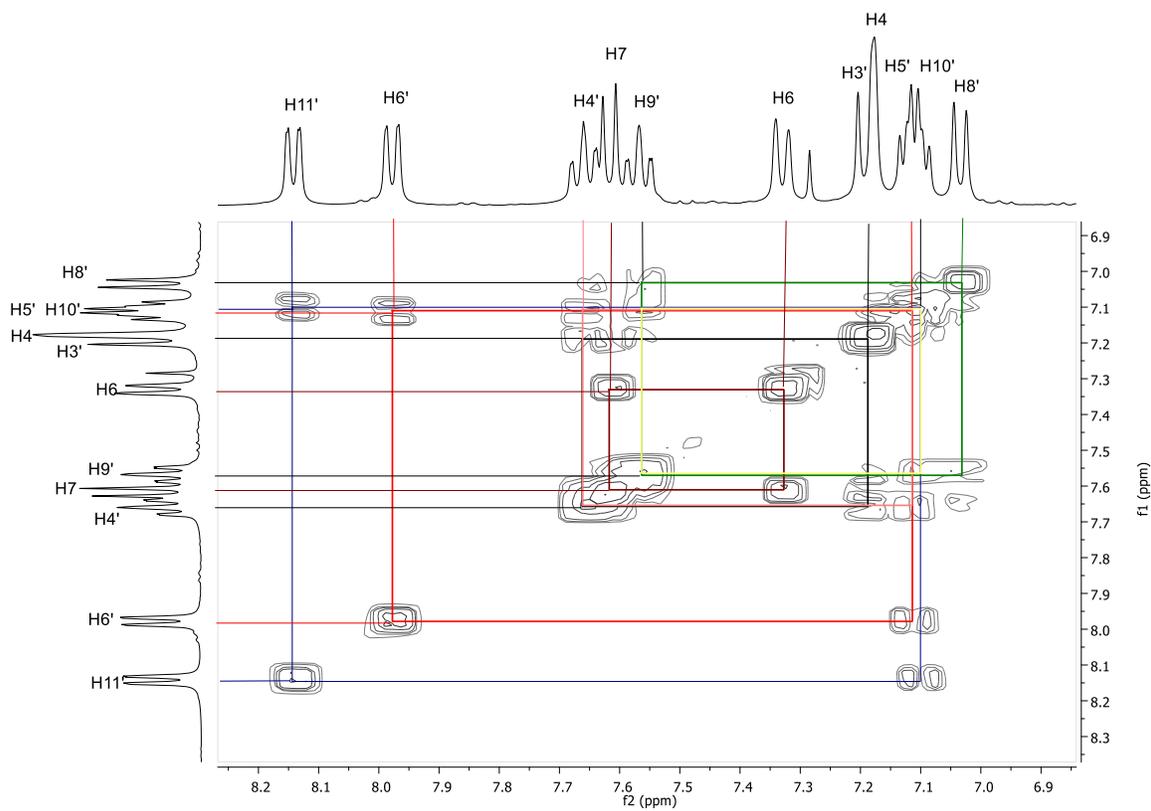
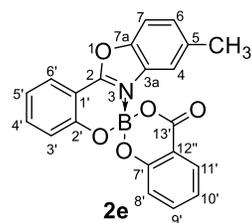


Figura 12: Experimento COSY de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

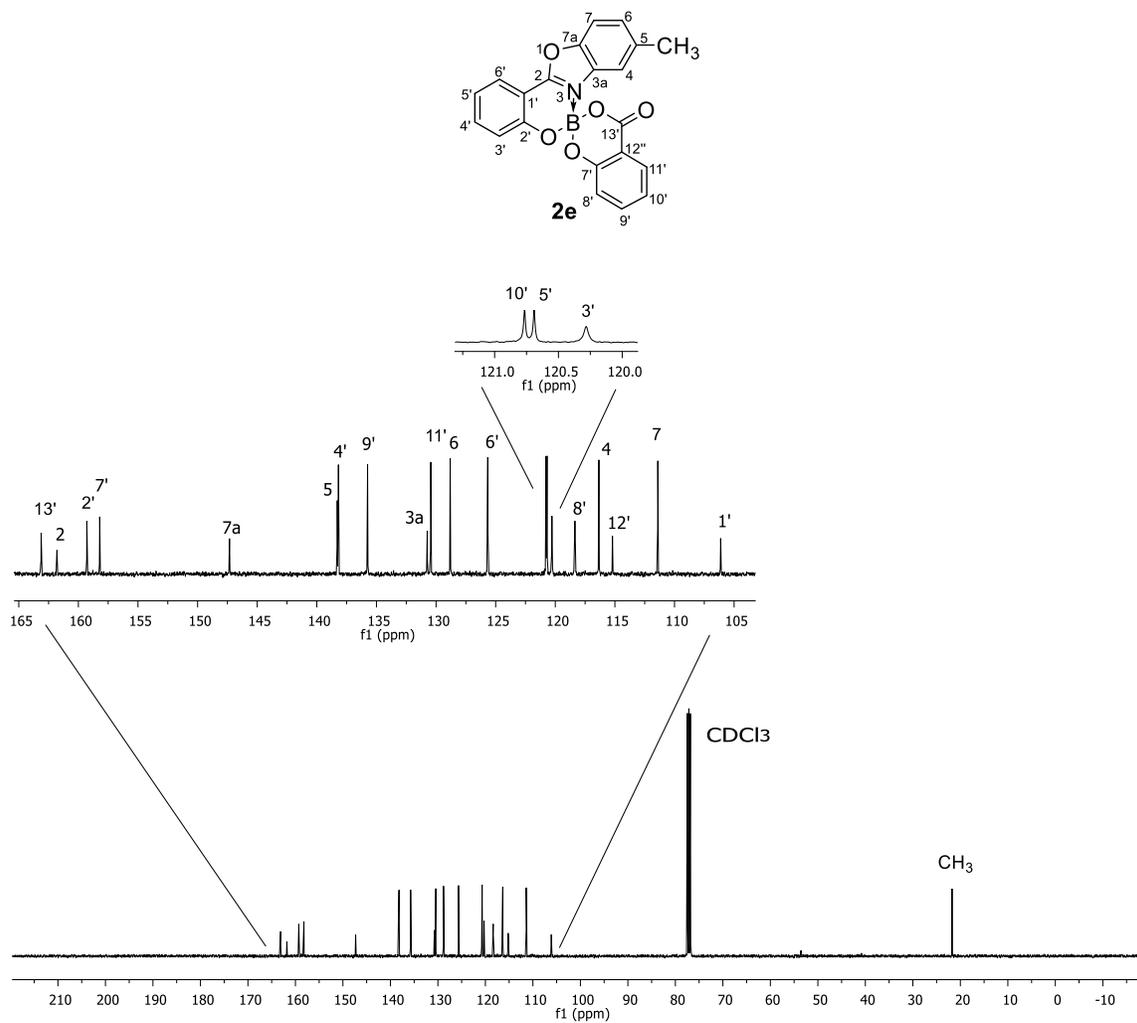


Figura 13: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **2e** en CDCl_3 25°C .

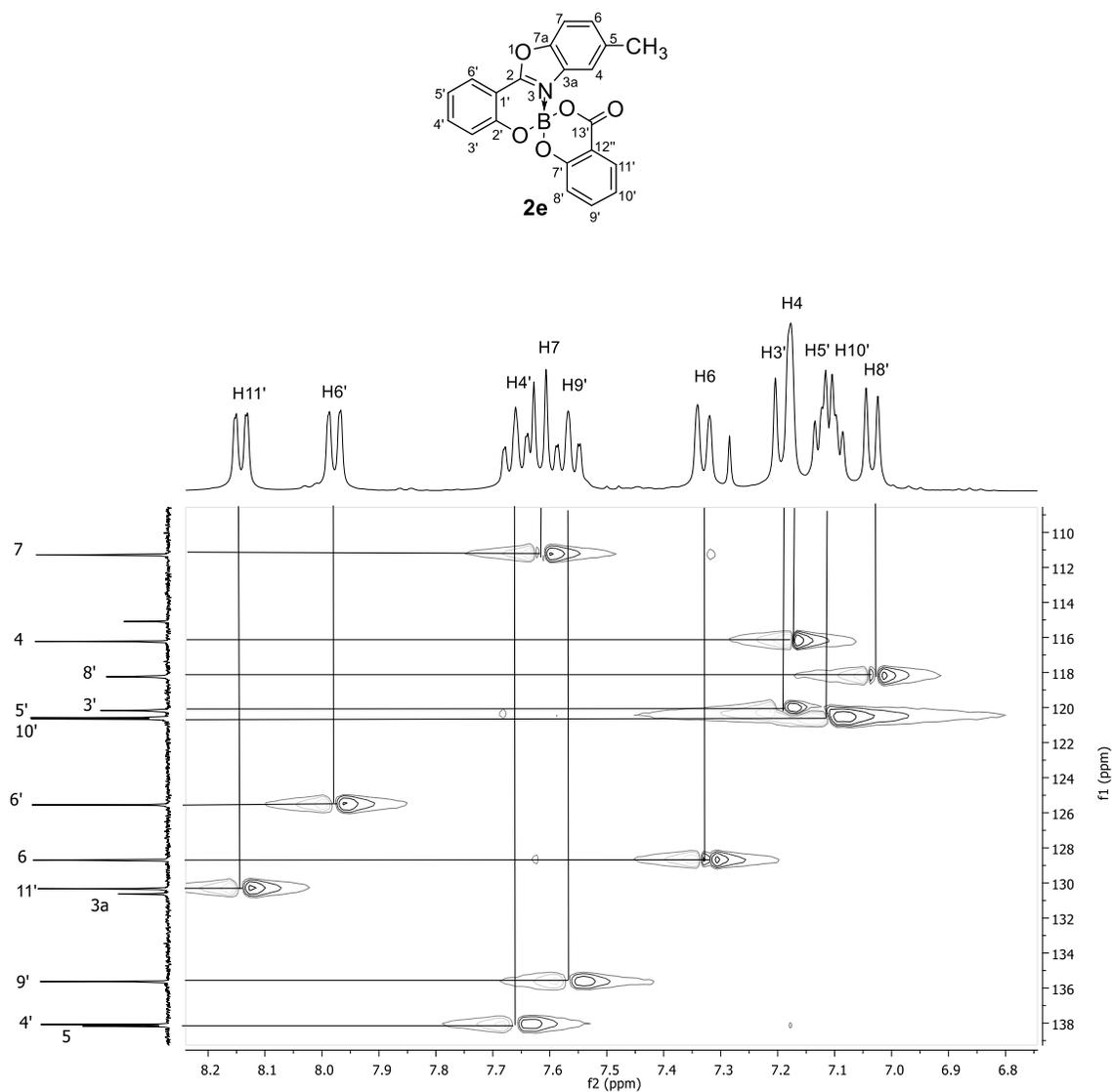


Figura 14a: Ampliación del experimento HSQC de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

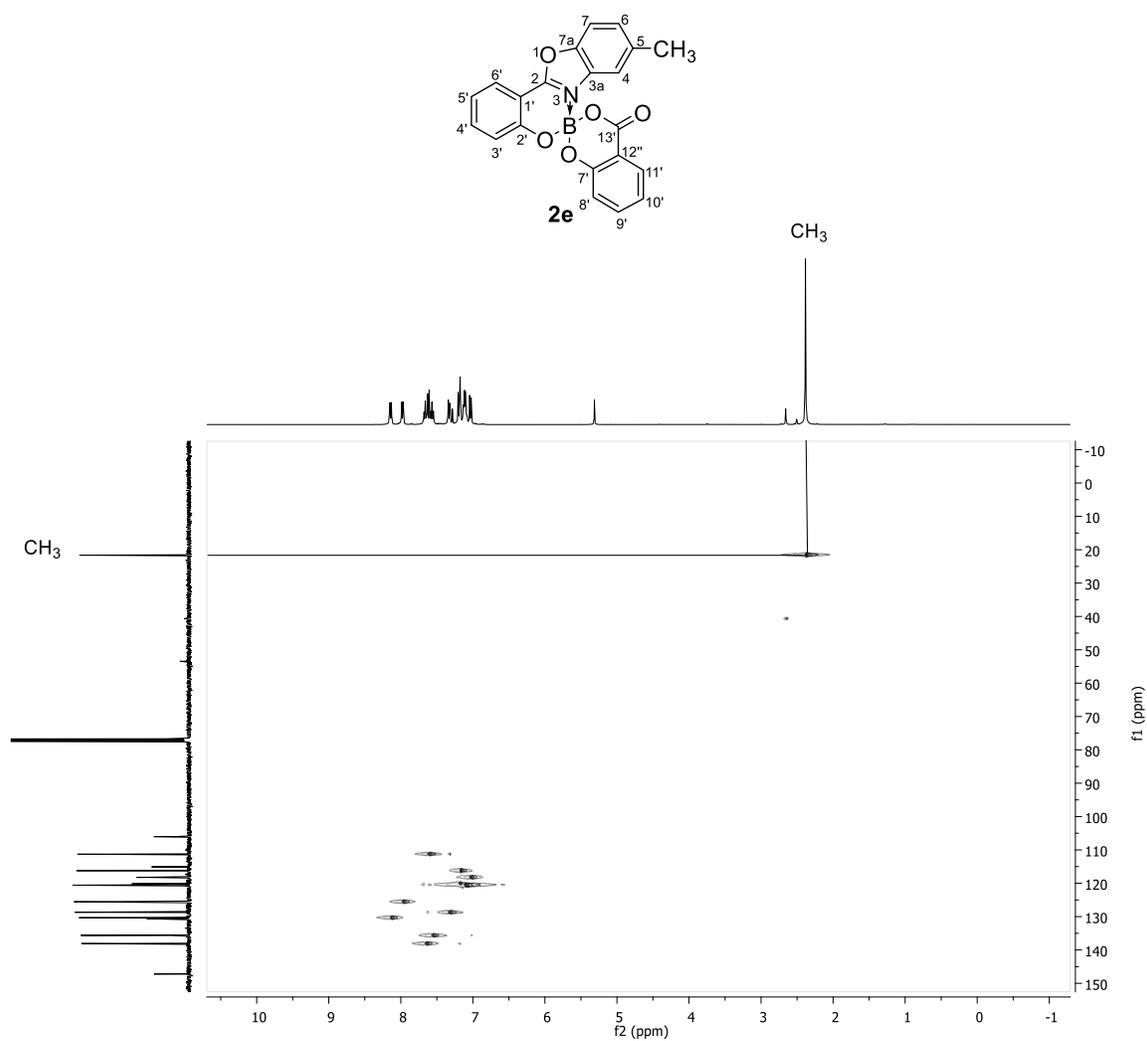


Figura 14b: Experimento HSQC de **2e** en CDCl₃ a 25°C.

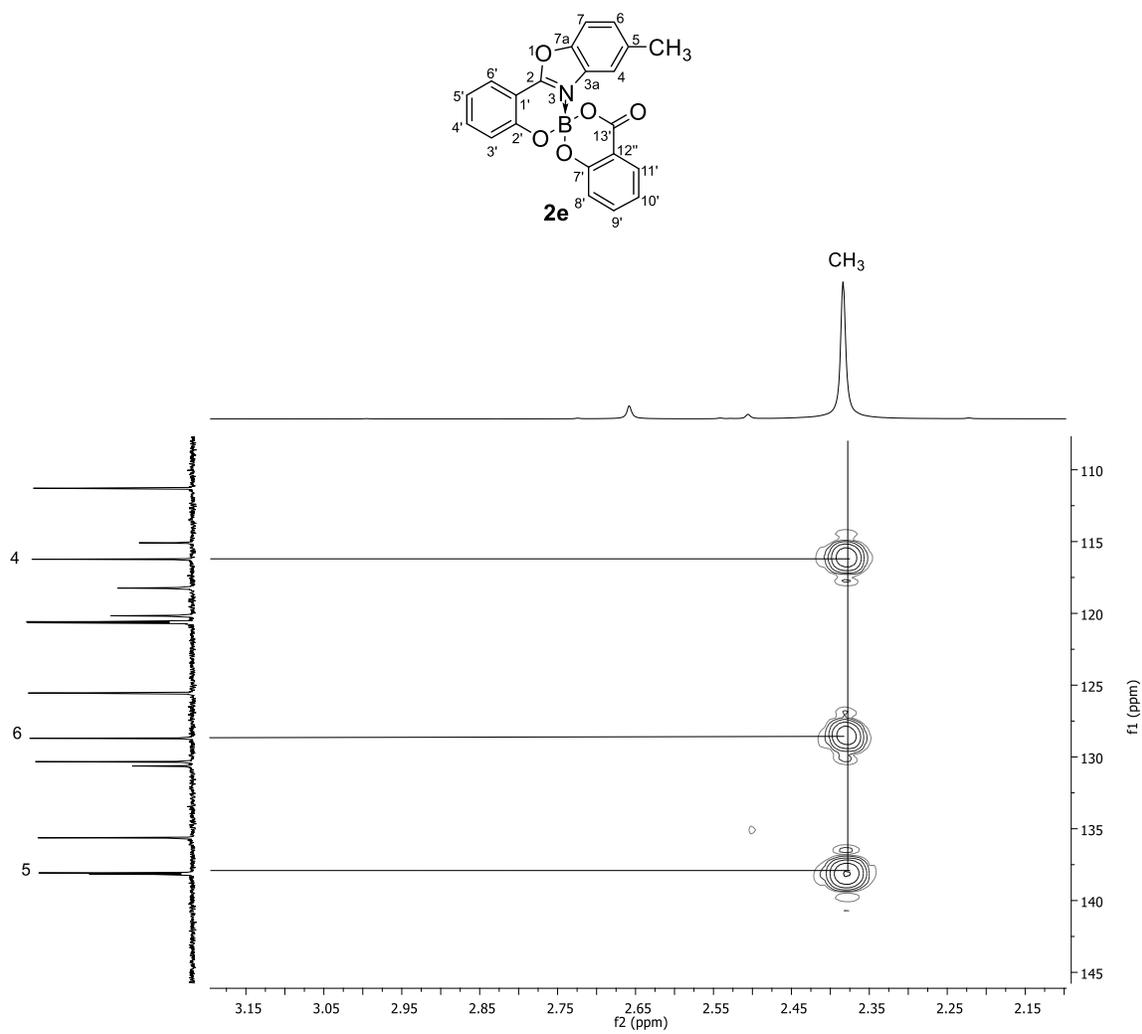


Figura 15a: Ampliación del experimento HMBC de **2e** en CDCl₃ a 25°C.

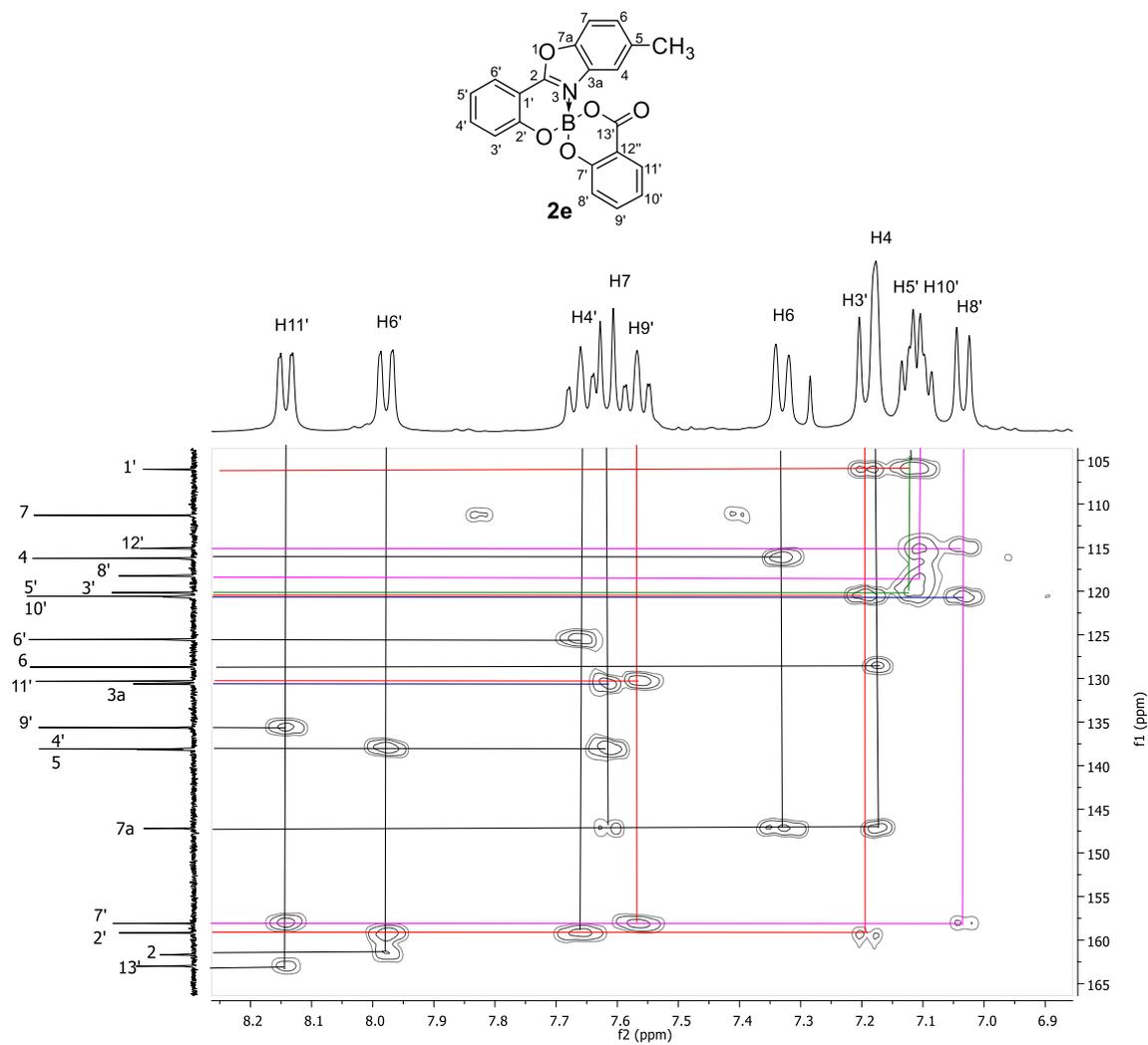


Figura 15b: Ampliación del experimento HMBC de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

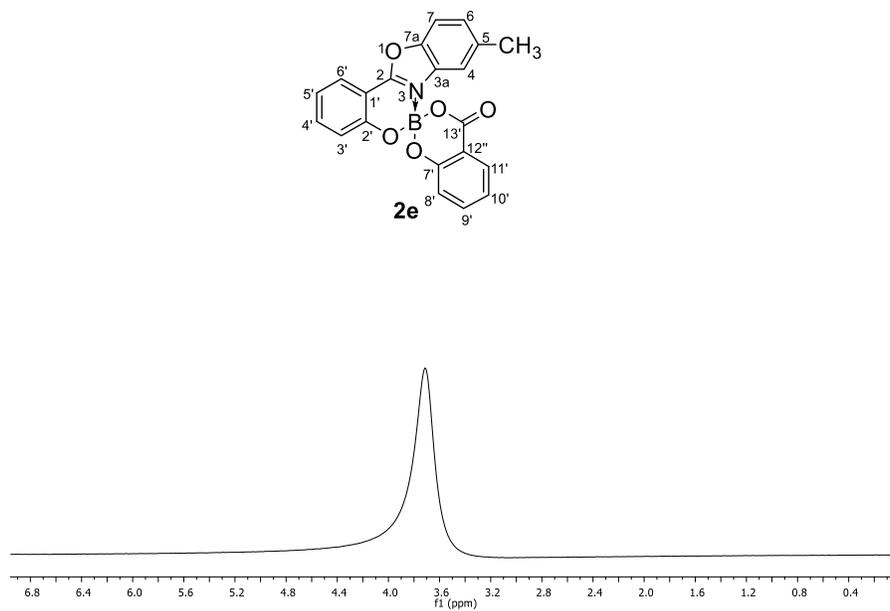


Figura 16: Espectro de RMN de $^1\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128.626 MHz) de **2e** en CDCl_3 a 25°C .

8.2. Apéndice 2: Difracción de Rayos-X de monocristal.

Tabla 13. Distancias de enlace [Å] para 2a.

O1	C7A	1.3894(19)	C6	C7	1.379(3)
O1	C2	1.3393(17)	C7	C7A	1.377(2)
O2	C2'	1.3403(17)	C2	C1'	1.422(2)
O2	B1	1.4511(18)	C1'	C6'	1.400(2)
O3	C7'	1.3602(17)	C1'	C2'	1.404(2)
O3	B1	1.4696(18)	C6'	C5'	1.370(3)
O4	C12'	1.3685(16)	C5'	C4'	1.393(3)
O4	B1	1.4532(18)	C4'	C3'	1.375(2)
N3	C3A	1.3975(17)	C3'	C2'	1.394(2)
N3	C2	1.3107(17)	C7'	C8'	1.376(2)
N3	B1	1.5761(18)	C7'	C12'	1.386(2)
C3A	C4	1.385(2)	C8'	C9'	1.395(3)
C3A	C7A	1.381(2)	C9'	C10'	1.365(3)
C4	C5	1.384(2)	C10'	C11'	1.394(3)
C5	C6	1.385(3)	C11'	C12'	1.369(2)

Tabla 14: Ángulos de enlace para 2a.

C2	O1	C7A	105.34(11)	C5'	C6'	C1'	119.69(17)
C2'	O2	B1	124.24(11)	C6'	C5'	C4'	119.84(16)
C7'	O3	B1	105.93(11)	C3'	C4'	C5'	121.30(16)
C12'	O4	B1	106.38(11)	C4'	C3'	C2'	119.67(16)
C3A	N3	B1	130.92(11)	O2	C2'	C1'	121.84(13)
C2	N3	C3A	107.37(11)	O2	C2'	C3'	119.08(14)
C2	N3	B1	121.36(11)	C3'	C2'	C1'	119.05(14)
C4	C3A	N3	132.99(14)	O3	C7'	C8'	128.17(15)
C7A	C3A	N3	105.96(13)	O3	C7'	C12'	110.82(12)
C7A	C3A	C4	121.05(14)	C8'	C7'	C12'	121.01(15)
C5	C4	C3A	115.92(16)	C7'	C8'	C9'	117.14(17)
C4	C5	C6	122.09(17)	C10'	C9'	C8'	121.48(16)
C7	C6	C5	122.32(16)	C9'	C10'	C11'	121.38(17)
C7A	C7	C6	115.02(16)	C12'	C11'	C10'	116.99(17)
C3A	C7A	O1	108.53(12)	O4	C12'	C7'	110.26(12)
C7	C7A	O1	127.87(15)	O4	C12'	C11'	127.76(14)
C7	C7A	C3A	123.59(16)	C11'	C12'	C7'	121.99(14)
O1	C2	C1'	123.68(12)	O2	B1	O3	112.77(12)
N3	C2	O1	112.80(12)	O2	B1	O4	111.58(12)
N3	C2	C1'	123.51(13)	O2	B1	N3	106.59(11)

C6' C1' C2	123.79(14)	O3 B1 N3	108.57(11)
C6' C1' C2'	120.37(14)	O4 B1 O3	106.58(11)
C2' C1' C2	115.84(13)	O4 B1 N3	110.77(11)

Tabla 15: Ángulos de torsión para 2a.

O1 C2 C1' C6'	-7.1(2)	C1' C6' C5' C4'	-1.5(3)
O1 C2 C1' C2'	171.87(13)	C6' C1' C2' O2	-178.82(14)
O3 C7' C8' C9'	-179.52(15)	C6' C1' C2' C3'	3.3(2)
O3 C7' C12' O4	-1.10(16)	C6' C5' C4' C3'	2.3(3)
O3 C7' C12' C11'	178.82(13)	C5' C4' C3' C2'	-0.2(3)
N3 C3A C4 C5	179.84(15)	C4' C3' C2' O2	179.51(15)
N3 C3A C7A O1	-0.03(15)	C4' C3' C2' C1'	-2.5(2)
N3 C3A C7A C7	179.17(13)	C2' O2 B1 O3	89.33(16)
N3 C2 C1' C6'	173.78(14)	C2' O2 B1 O4	-150.75(12)
N3 C2 C1' C2'	-7.3(2)	C2' O2 B1 N3	-29.70(17)
C3A N3 C2 O1	-0.23(16)	C2' C1' C6' C5'	-1.3(2)
C3A N3 C2 C1'	179.00(12)	C7' O3 B1 O2	121.35(12)
C3A N3 B1 O2	-164.11(13)	C7' O3 B1 O4	-1.41(14)
C3A N3 B1 O3	74.16(17)	C7' O3 B1 N3	-120.77(11)
C3A N3 B1 O4	-42.55(19)	C7' C8' C9' C10'	0.5(3)
C3A C4 C5 C6	1.0(2)	C8' C7' C12' O4	178.92(13)
C4 C3A C7A O1	-179.89(13)	C8' C7' C12' C11'	-1.2(2)
C4 C3A C7A C7	-0.7(2)	C8' C9' C10' C11'	-0.9(3)
C4 C5 C6 C7	-0.6(3)	C9' C10' C11' C12'	0.2(3)
C5 C6 C7 C7A	-0.4(2)	C10' C11' C12' O4	-179.27(15)
C6 C7 C7A O1	-179.93(14)	C10' C11' C12' C7'	0.8(2)
C6 C7 C7A C3A	1.0(2)	C12' O4 B1 O2	-122.73(12)
C7A O1 C2 N3	0.20(15)	C12' O4 B1 O3	0.77(14)
C7A O1 C2 C1'	-179.02(13)	C12' O4 B1 N3	118.69(12)
C7A C3A C4 C5	-0.3(2)	C12' C7' C8' C9'	0.4(2)
C2 O1 C7A C3A	-0.10(15)	B1 O2 C2' C1'	19.0(2)
C2 O1 C7A C7	-179.25(15)	B1 O2 C2' C3'	-163.04(14)
C2 N3 C3A C4	179.99(15)	B1 O3 C7' C8'	-178.49(15)
C2 N3 C3A C7A	0.15(15)	B1 O3 C7' C12'	1.54(15)
C2 N3 B1 O2	23.66(17)	B1 O4 C12' C7'	0.14(15)
C2 N3 B1 O3	-98.08(14)	B1 O4 C12' C11'	-179.77(15)
C2 N3 B1 O4	145.22(13)	B1 N3 C3A C4	6.9(3)
C2 C1' C6' C5'	177.65(15)	B1 N3 C3A C7A	-172.91(13)
C2 C1' C2' O2	2.2(2)	B1 N3 C2 O1	173.63(11)
C2 C1' C2' C3'	-175.72(13)	B1 N3 C2 C1'	-7.1(2)

Tabla 16: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y desplazamiento equivalente de los parámetros isotópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2a.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
O1	536.2(13)	7178.6(12)	-1584.6(10)	49.4(3)
O2	3017.1(13)	9158.4(13)	-10.1(10)	51.8(3)
O3	2545.0(12)	6789.6(12)	1696.7(9)	47.4(3)
O4	650.2(13)	9145.0(12)	1771.0(9)	47.0(3)
N3	810.7(13)	7796.9(14)	92.6(10)	40.9(3)
C3A	-706.5(17)	7244.8(16)	451.7(14)	43.6(3)
C4	-1927.2(19)	7045.5(19)	1576.1(16)	53.3(4)
C5	-3287(2)	6457(2)	1561.3(19)	62.9(5)
C6	-3409(2)	6067(2)	494(2)	65.0(5)
C7	-2194(2)	6253(2)	-626.4(19)	59.0(4)
C7A	-860.1(18)	6862.8(17)	-605.8(15)	47.2(3)
C2	1477.4(17)	7736.6(16)	-1096.9(13)	43.1(3)
C1'	3024.1(18)	8231.0(17)	-1798.0(13)	45.6(3)
C6'	3819(2)	8034(2)	-3025.0(15)	58.1(4)
C5'	5280(2)	8600(2)	-3646.8(17)	66.9(5)
C4'	5942(2)	9398(2)	-3066.8(17)	65.1(5)
C3'	5190(2)	9588(2)	-1856.8(16)	56.9(4)
C2'	3731.6(18)	8975.9(17)	-1193.0(13)	45.4(3)
C7'	1900.8(17)	6889.6(17)	2927.2(13)	44.8(3)
C8'	2251(2)	5827(2)	4025.6(16)	61.9(4)
C9'	1407(3)	6200(3)	5184.0(16)	73.4(6)
C10'	272(3)	7553(3)	5227.7(16)	71.6(5)
C11'	-78(2)	8634(2)	4114.6(15)	58.6(4)
C12'	765.3(17)	8272.3(18)	2978.9(13)	44.6(3)
B1	1787.1(19)	8249.6(19)	899.9(15)	42.0(3)

Tabla 17: Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2a.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	53.6(6)	50.9(6)	52.2(6)	-20.1(5)	-22.6(4)	-2.6(4)
O2	58.5(6)	58.8(7)	45.4(5)	-17.6(5)	-9.9(4)	-19.9(5)
O3	48.7(5)	47.1(6)	47.7(5)	-16.1(4)	-17.3(4)	2.6(4)
O4	55.2(6)	43.5(6)	42.6(5)	-14.5(4)	-15.0(4)	0.7(4)
N3	41.2(6)	41.2(6)	42.0(6)	-11.9(5)	-13.4(4)	-3.4(4)
C3A	41.7(7)	37.2(7)	54.7(8)	-12.1(6)	-18.5(6)	-2.1(5)
C4	48.4(8)	50.5(9)	58.2(8)	-12.0(7)	-10.7(6)	-6.9(6)

C5	47.5(8)	54.6(10)	80.6(12)	-10.2(8)	-11.7(8)	-9.6(7)
C6	49.7(8)	51.7(9)	99.6(14)	-16.5(9)	-30.3(9)	-7.0(7)
C7	56.2(9)	48.0(8)	85.1(12)	-21.2(8)	-37.4(8)	-0.1(7)
C7A	46.6(7)	40.0(7)	58.8(8)	-13.9(6)	-23.0(6)	0.7(6)
C2	48.1(7)	40.4(7)	44.6(7)	-14.4(5)	-19.1(6)	0.3(5)
C1'	48.2(7)	45.0(8)	42.5(7)	-12.4(6)	-12.9(6)	-0.7(6)
C6'	64.1(9)	61.8(10)	47.3(8)	-20.1(7)	-11.4(7)	-2.1(8)
C5'	65.2(10)	72.8(12)	50.2(9)	-16.5(8)	0.7(7)	-3.2(9)
C4'	56.0(9)	66.2(11)	61.6(10)	-9.8(8)	-0.8(7)	-11.3(8)
C3'	52.8(8)	56.4(9)	59.4(9)	-10.6(7)	-10.8(7)	-12.4(7)
C2'	47.5(7)	43.0(7)	44.1(7)	-9.7(6)	-11.6(6)	-4.7(6)
C7'	47.0(7)	47.4(8)	44.8(7)	-10.9(6)	-16.5(5)	-10.7(6)
C8'	70.9(10)	56.0(10)	60.2(9)	-4.1(7)	-30.3(8)	-8.4(8)
C9'	93.5(14)	81.2(14)	45.9(9)	1.7(8)	-27.4(9)	-24.2(11)
C10'	82.6(12)	91.5(15)	42.3(8)	-18.0(9)	-8.8(8)	-22.7(11)
C11'	61.0(9)	68.0(11)	49.7(8)	-23.6(7)	-8.7(7)	-9.4(8)
C12'	47.0(7)	49.1(8)	42.4(7)	-13.5(6)	-13.2(5)	-10.5(6)
B1	43.9(7)	43.5(8)	41.8(7)	-14.4(6)	-12.9(6)	-5.0(6)

Table 18: Coordenadas de hidrógeno ($\text{\AA} \times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2a.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H4	-1839	7292	2297	64
H5	-4147	6319	2291	75
H6	-4343	5666	534	78
H7	-2269	5987	-1343	71
H6'	3358	7522	-3417	70
H5'	5828	8451	-4454	80
H4'	6913	9811	-3507	78
H3'	5651	10121	-1483	68
H8'	3018	4900	3997	74
H9'	1623	5510	5943	88
H10'	-280	7759	6016	86
H11'	-848	9558	4142	70

Datos cristalográficos del compuesto **2b**.

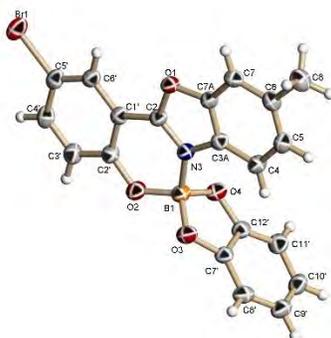


Tabla 19: Datos cristalográficos y refinamiento estructural de 2b

Código de identificación	2b
Formula empírica	C ₂₀ H ₁₃ BBrNO ₄
Peso molecular	422.06
Temperatura/K	290.0
Sistema cristalino	<i>monoclínico</i>
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
a/Å	8.9276(2)
b/Å	14.3808(5)
c/Å	13.4985(4)
α/°	90
β/°	94.038(2)
γ/°	90
Volumen/Å ³	1728.72(9)
Z	4
Densidad calculada (ρ _{calc} (g/cm ³))	1.6215
Coefficiente de absorción (μ/mm ⁻¹)	3.479
F(000)	847.7
Tamaño del cristal/mm ³	0.2 × 0.2 × 0.2
Radiación	Cu Kα (λ = 1.54184)
Intervalo 2θ /°	9 a 155.22
Intervalo de índice	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones colectadas	29656
Reflexiones independientes	3661 [R _{int} = 0.0365, R _{sigma} = 0.0154]
Datos/restricciones/parámetros	3661/0/245
Bondad de ajuste en F ²	1.055
Índices finales de R [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0426, wR ₂ = 0.1189
Índices finales de R [todos los datos]	R ₁ = 0.0470, wR ₂ = 0.1240
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica / e Å ⁻³	0.65/-0.42

Tabla 20: Distancias de enlace para 2b.

Br1	C5'	1.894(3)	C4	C5	1.385(4)
O3	C7'	1.372(3)	C5	C6	1.399(4)
O3	B1	1.445(3)	C6	C7	1.395(4)
O4	C12'	1.370(3)	C6	C8	1.512(4)
O4	B1	1.466(3)	C1'	C2'	1.401(4)
O1	C2	1.345(3)	C1'	C6'	1.401(3)
O1	C7A	1.399(3)	C2'	C3'	1.400(4)
O2	C2'	1.337(3)	C3'	C4'	1.372(4)
O2	B1	1.462(3)	C4'	C5'	1.386(4)
N3	C2	1.306(3)	C5'	C6'	1.370(4)
N3	C3A	1.403(3)	C7'	C12'	1.385(4)
N3	B1	1.589(3)	C7'	C8'	1.379(3)
C2	C1'	1.430(3)	C12'	C11'	1.374(4)
C7A	C3A	1.378(3)	C11'	C10'	1.402(4)
C7A	C7	1.373(3)	C10'	C9'	1.367(5)
C3A	C4	1.385(3)	C9'	C8'	1.398(4)

Tabla 21: Ángulos de enlace para 2b.

B1	O3	C7'	106.5(2)	C1'	C2'	O2	122.6(2)
B1	O4	C12'	105.70(19)	C3'	C2'	O2	119.1(2)
C7A	O1	C2	104.84(17)	C3'	C2'	C1'	118.3(2)
B1	O2	C2'	126.0(2)	C4'	C3'	C2'	120.6(3)
C3A	N3	C2	106.93(19)	C5'	C4'	C3'	120.1(2)
B1	N3	C2	122.9(2)	C4'	C5'	Br1	118.9(2)
B1	N3	C3A	129.96(19)	C6'	C5'	Br1	119.6(2)
N3	C2	O1	113.4(2)	C6'	C5'	C4'	121.5(2)
C1'	C2	O1	122.9(2)	C5'	C6'	C1'	118.4(2)
C1'	C2	N3	123.6(2)	C12'	C7'	O3	110.2(2)
C3A	C7A	O1	108.35(19)	C8'	C7'	O3	128.2(2)
C7	C7A	O1	127.2(2)	C8'	C7'	C12'	121.7(2)
C7	C7A	C3A	124.5(2)	C7'	C12'	O4	110.6(2)
C7A	C3A	N3	106.4(2)	C11'	C12'	O4	128.1(2)
C4	C3A	N3	133.3(2)	C11'	C12'	C7'	121.3(2)
C4	C3A	C7A	120.3(2)	C10'	C11'	C12'	117.2(3)
C5	C4	C3A	116.3(2)	C9'	C10'	C11'	121.6(3)
C6	C5	C4	123.1(2)	C8'	C9'	C10'	121.1(3)

C7	C6	C5	120.1(2)	C9'	C8'	C7'	117.2(3)
C8	C6	C5	120.5(3)	O4	B1	O3	107.0(2)
C8	C6	C7	119.4(3)	O2	B1	O3	111.4(2)
C6	C7	C7A	115.8(2)	O2	B1	O4	113.1(2)
C2'	C1'	C2	115.7(2)	N3	B1	O3	109.9(2)
C6'	C1'	C2	123.2(2)	N3	B1	O4	109.1(2)
C6'	C1'	C2'	121.1(2)	N3	B1	O2	106.41(19)

Tabla 22: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y desplazamiento equivalente de los parámetros isotópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2b.

Átomo	x	y	z	U(eq)
Br1	2673.1(4)	317.3(3)	1536.8(2)	70.47(16)
O3	3644(2)	-671.4(14)	7479.9(14)	54.8(4)
O4	1900(2)	-1725.4(14)	6749.3(13)	53.1(4)
O1	5488.6(18)	-1785.1(12)	4591.9(12)	46.0(4)
O2	2347(2)	-248.1(13)	5926.2(15)	59.1(5)
N3	4270(2)	-1458.3(14)	5923.2(14)	43.2(4)
C2	4392(2)	-1292.5(16)	4981.3(17)	42.8(5)
C7A	6115(2)	-2321.4(16)	5380.4(17)	43.5(5)
C3A	5361(2)	-2125.6(16)	6211.9(17)	42.7(5)
C4	5766(3)	-2561.7(19)	7105.6(19)	50.4(5)
C5	6943(3)	-3188.9(19)	7101(2)	54.1(6)
C6	7718(3)	-3372.9(18)	6258(2)	51.7(5)
C7	7304(3)	-2925.1(17)	5363.1(19)	48.7(5)
C8	9025(3)	-4044(2)	6310(3)	67.1(8)
C1'	3468(2)	-643.2(17)	4416.0(18)	44.6(5)
C2'	2442(3)	-145.4(17)	4948.5(19)	47.6(5)
C3'	1495(3)	493.4(19)	4433(2)	55.7(6)
C4'	1572(3)	622(2)	3430(2)	56.7(6)
C5'	2599(3)	122.0(19)	2920(2)	50.9(5)
C6'	3557(3)	-504.8(17)	3394.4(18)	47.6(5)
C7'	3000(3)	-1179.7(17)	8197.7(18)	46.8(5)
C12'	1956(3)	-1795.2(18)	7763.6(18)	47.4(5)
C11'	1133(3)	-2370(2)	8331(2)	59.9(6)
C10'	1396(4)	-2306(2)	9365(2)	64.9(7)
C9'	2438(4)	-1706(2)	9793(2)	62.8(7)
C8'	3273(3)	-1123(2)	9214(2)	57.3(6)
B1	2998(3)	-1007(2)	6535(2)	48.6(6)

Tabla 23: Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2b.

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br1	77.1(2)	87.0(3)	45.6(2)	-11.09(15)	-8.11(14)	15.26(13)
O3	55.7(9)	62.0(10)	47.4(10)	-8.4(8)	8.0(7)	-6.8(8)
O4	48.7(9)	68.1(11)	42.7(9)	-6.0(8)	6.1(7)	-4.0(8)
O1	47.3(8)	52.4(9)	38.8(8)	3.1(7)	6.9(6)	-1.3(7)
O2	63.5(11)	66.4(12)	49.0(10)	17.1(9)	15.6(8)	5.8(8)
N3	43.7(9)	47.9(10)	38.4(9)	0.9(8)	5.4(7)	0.4(8)
C2	43.6(10)	45.7(11)	39.5(11)	-2.4(9)	5.8(8)	-0.6(9)
C7A	43.8(11)	45.8(11)	41.1(11)	-2.3(9)	3.7(9)	-0.7(9)
C3A	40.7(10)	46.2(11)	41.4(11)	-2.2(9)	4.1(8)	0.1(9)
C4	49.3(12)	59.0(13)	43.2(12)	1.0(10)	5.4(9)	4.8(10)
C5	52.8(13)	55.5(14)	53.6(14)	0.7(11)	0.3(11)	9.0(11)
C6	44.4(12)	47.2(12)	62.9(15)	-0.9(9)	-0.5(10)	-2.0(11)
C7	46.8(11)	50.1(12)	49.6(13)	-0.5(10)	6.9(10)	-7.5(10)
C8	54.8(15)	60.5(16)	85(2)	11.4(12)	0.1(14)	0.0(14)
C1'	42.9(11)	46.7(12)	44.1(12)	-4.1(9)	2.3(9)	1.2(9)
C2'	46.6(12)	50.2(12)	46.3(13)	-1.8(9)	5.6(9)	4.9(10)
C3'	48.9(13)	56.1(14)	62.9(16)	5.5(11)	8.6(11)	7.7(12)
C4'	48.5(13)	55.9(14)	64.4(16)	-2.7(11)	-4.6(11)	15.8(12)
C5'	48.8(12)	56.9(14)	46.5(13)	-10.2(10)	-1.0(10)	7.4(10)
C6'	49.8(12)	52.1(12)	40.9(12)	-5.7(10)	2.4(9)	0.8(9)
C7'	47.7(11)	52.4(12)	41.4(12)	7.4(10)	10.0(9)	-2.5(9)
C12'	44.9(11)	55.7(13)	42.3(12)	6.0(10)	8.1(9)	-0.4(10)
C11'	56.1(14)	63.5(16)	62.1(16)	0.6(12)	17.3(12)	4.4(13)
C10'	71.7(17)	67.5(17)	58.4(16)	13.9(14)	25.6(14)	17.5(13)
C9'	71.7(17)	74.0(18)	43.6(14)	21.4(14)	11.4(12)	4.9(12)
C8'	57.0(14)	69.3(16)	45.4(13)	11.0(12)	2.4(11)	-8.0(11)
B1	48.5(13)	56.5(15)	41.6(14)	1.9(11)	7.7(10)	-0.7(11)

Tabla 24: Coordenadas de hidrógeno ($\text{\AA}\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2\times 10^3$) para 2b.

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H4	5275(3)	-2440.2(19)	7676.9(19)	60.5(6)
H5	7231(3)	-3502.1(19)	7687(2)	64.9(7)
H7	7802(3)	-3029.1(17)	4790.9(19)	58.4(6)
H8a	8969(17)	-4441(13)	6877(12)	100.7(11)
H8b	8987(18)	-4414(13)	5717(9)	100.7(11)
H8c	9951(3)	-3701(2)	6370(20)	100.7(11)
H3'	808(3)	833.3(19)	4772(2)	66.9(7)
H4'	934(3)	1045(2)	3093(2)	68.0(7)
H6'	4251(3)	-830.6(17)	3046.2(18)	57.2(6)
H11'	432(3)	-2784(2)	8041(2)	71.9(8)
H10'	848(4)	-2681(2)	9769(2)	77.9(9)
H9'	2595(4)	-1686(2)	10482(2)	75.3(9)
H8'	3983(3)	-713(2)	9502(2)	68.7(7)

Tabla 25: Ángulos de torsión para 2b.

B1	O3	C7'	C12'	-1.8(3)	C5	C6	C7	H7	179.5(3)
B1	O3	C7'	C8'	178.9(3)	C8	C6	C7	C7A	-179.5(2)
C7'	O3	B1	O4	1.7(3)	C8	C6	C7	H7	0.5(5)
C7'	O3	B1	O2	125.7(2)	C5	C6	C8	H8a	20(1)
C7'	O3	B1	N3	-116.6(2)	C5	C6	C8	H8b	140(1)
B1	O4	C12'	C7'	-0.1(3)	C5	C6	C8	H8c	-99.7(8)
B1	O4	C12'	C11'	179.7(3)	C7	C6	C8	H8a	-161(1)
C12'	O4	B1	O3	-1.0(3)	C7	C6	C8	H8b	-41(1)
C12'	O4	B1	O2	-124.0(2)	C7	C6	C8	H8c	79.2(8)
C12'	O4	B1	N3	117.8(2)	C2	C1'	C2'	O2	1.6(3)
C7A	O1	C2	N3	0.3(2)	C2	C1'	C2'	C3'	-179.3(2)
C7A	O1	C2	C1'	179.5(2)	C6'	C1'	C2'	O2	-178.7(2)
C2	O1	C7A	C3A	0.0(2)	C6'	C1'	C2'	C3'	0.4(4)
C2	O1	C7A	C7	-178.2(2)	C2	C1'	C6'	C5'	178.8(2)
B1	O2	C2'	C1'	-14.9(4)	C2	C1'	C6'	H6'	-1.3(4)
B1	O2	C2'	C3'	166.0(2)	C2'	C1'	C6'	C5'	-0.9(4)
C2'	O2	B1	O3	139.3(2)	C2'	C1'	C6'	H6'	179.0(3)
C2'	O2	B1	O4	-100.2(3)	O2	C2'	C3'	H3'	-0.6(5)
C2'	O2	B1	N3	19.5(3)	O2	C2'	C3'	C4'	179.4(2)
C3A	N3	C2	O1	-0.5(2)	C1'	C2'	C3'	H3'	-179.7(3)

Apéndice 2: Difracción de Rayos-X de monocristal

C3A	N3	C2	C1'	-179.7(2)	C1'	C2'	C3'	C4'	0.3(4)
B1	N3	C2	O1	-176.3(2)	C2'	C3'	C4'	H4'	179.6(3)
B1	N3	C2	C1'	4.4(3)	C2'	C3'	C4'	C5'	-0.4(4)
C2	N3	C3A	C7A	0.5(2)	H3'	C3'	C4'	H4'	-0.4(5)
C2	N3	C3A	C4	179.7(3)	H3'	C3'	C4'	C5'	179.6(3)
B1	N3	C3A	C7A	175.9(2)	C3'	C4'	C5'	Br1	180.0(2)
B1	N3	C3A	C4	-4.9(4)	C3'	C4'	C5'	C6'	-0.2(4)
C2	N3	B1	O3	-135.0(2)	H4'	C4'	C5'	Br1	-0.0(4)
C2	N3	B1	O4	108.0(2)	H4'	C4'	C5'	C6'	179.9(3)
C2	N3	B1	O2	-14.3(3)	Br1	C5'	C6'	C1'	-179.3(2)
C3A	N3	B1	O3	50.2(3)	Br1	C5'	C6'	H6'	0.7(4)
C3A	N3	B1	O4	-66.7(3)	C4'	C5'	C6'	C1'	0.8(4)
C3A	N3	B1	O2	171.0(2)	C4'	C5'	C6'	H6'	-179.1(3)
O1	C2	C1'	C2'	-176.1(2)	O3	C7'	C12'	O4	1.2(3)
O1	C2	C1'	C6'	4.2(3)	O3	C7'	C12'	C11'	-178.6(2)
N3	C2	C1'	C2'	3.0(3)	C8'	C7'	C12'	O4	-179.5(2)
N3	C2	C1'	C6'	-176.7(2)	C8'	C7'	C12'	C11'	0.8(4)
O1	C7A	C3A	N3	-0.3(2)	O3	C7'	C8'	C9'	178.5(3)
O1	C7A	C3A	C4	-179.6(2)	O3	C7'	C8'	H8'	-1.5(5)
C7	C7A	C3A	N3	178.0(2)	C12'	C7'	C8'	C9'	-0.8(4)
C7	C7A	C3A	C4	-1.3(4)	C12'	C7'	C8'	H8'	179.3(3)
O1	C7A	C7	C6	179.6(2)	O4	C12'	C11'	H11'	0.3(5)
O1	C7A	C7	H7	-0.4(5)	O4	C12'	C11'	C10'	-179.7(3)
C3A	C7A	C7	C6	1.6(4)	C7'	C12'	C11'	H11'	-180.0(3)
C3A	C7A	C7	H7	-178.4(3)	C7'	C12'	C11'	C10'	0.0(4)
N3	C3A	C4	H4	0.8(5)	C12'	C11'	C10'	H10'	179.3(4)
N3	C3A	C4	C5	-179.2(2)	C12'	C11'	C10'	C9'	-0.7(4)
C7A	C3A	C4	H4	179.9(3)	H11'	C11'	C10'	H10'	-0.8(6)
C7A	C3A	C4	C5	-0.1(4)	H11'	C11'	C10'	C9'	179.2(4)
C3A	C4	C5	H5	-178.9(3)	C11'	C10'	C9'	H9'	-179.2(4)
C3A	C4	C5	C6	1.2(4)	C11'	C10'	C9'	C8'	0.7(5)
H4	C4	C5	H5	1.1(5)	H10'	C10'	C9'	H9'	0.8(6)
H4	C4	C5	C6	-178.8(3)	H10'	C10'	C9'	C8'	-179.3(4)
C4	C5	C6	C7	-0.9(4)	C10'	C9'	C8'	C7'	0.0(4)
C4	C5	C6	C8	178.1(3)	C10'	C9'	C8'	H8'	179.9(4)
H5	C5	C6	C7	179.2(3)	H9'	C9'	C8'	C7'	179.9(4)
H5	C5	C6	C8	-1.9(5)	H9'	C9'	C8'	H8'	-0.1(6)
C5	C6	C7	C7A	-0.5(4)					

Tabla 27: Distancias de enlace para 2c.

O1	C2	1.3368(17)	C5	C8	1.500(3)
O1	C7A	1.389(2)	C6	C7	1.379(3)
O2	C2'	1.3387(18)	C7	C7A	1.375(2)
O2	B1	1.4494(18)	C1'	C6'	1.404(2)
O4	C7'	1.3600(16)	C1'	C2'	1.405(2)
O4	B1	1.4692(16)	C6'	C5'	1.376(3)
O3	C12'	1.3678(16)	C5'	C4'	1.391(3)
O3	B1	1.4521(18)	C4'	C3'	1.366(3)
N3	C2	1.3113(17)	C3'	C2'	1.396(2)
N3	C3A	1.3986(17)	C7'	C12'	1.3907(18)
N3	B1	1.5821(17)	C7'	C8'	1.3770(19)
C2	C1'	1.426(2)	C12'	C11'	1.364(2)
C3A	C4	1.379(2)	C11'	C10'	1.395(3)
C3A	C7A	1.3807(19)	C10'	C9'	1.368(3)
C4	C5	1.393(2)	C9'	C8'	1.393(2)
C5	C6	1.404(3)			

Tabla 28: Ángulos de enlace para 2c.

C2	O1	C7A	105.12(11)	C2'	C1'	C2	115.94(13)
C2'	O2	B1	125.28(12)	C5'	C6'	C1'	119.3(2)
C7'	O4	B1	105.99(10)	C6'	C5'	C4'	119.97(18)
C12'	O3	B1	106.34(10)	C3'	C4'	C5'	121.38(19)
C2	N3	C3A	107.40(11)	C4'	C3'	C2'	120.0(2)
C2	N3	B1	122.12(11)	O2	C2'	C1'	122.16(14)
C3A	N3	B1	129.87(11)	O2	C2'	C3'	118.96(16)
O1	C2	C1'	123.85(13)	C3'	C2'	C1'	118.86(15)
N3	C2	O1	112.95(13)	O4	C7'	C12'	110.62(11)
N3	C2	C1'	123.20(13)	O4	C7'	C8'	128.38(13)
C4	C3A	N3	132.63(12)	C8'	C7'	C12'	121.00(14)
C4	C3A	C7A	121.73(13)	O3	C12'	C7'	110.26(12)
C7A	C3A	N3	105.63(13)	C11'	C12'	O3	128.15(13)
C3A	C4	C5	117.17(14)	C11'	C12'	C7'	121.58(14)
C4	C5	C6	119.57(16)	C12'	C11'	C10'	117.65(16)
C4	C5	C8	119.69(17)	C9'	C10'	C11'	120.95(17)
C6	C5	C8	120.74(15)	C10'	C9'	C8'	121.52(15)

C7	C6	C5	123.36(14)	C7'	C8'	C9'	117.28(15)
C7A	C7	C6	115.40(15)	O2	B1	O4	112.98(11)
C3A	C7A	O1	108.90(12)	O2	B1	O3	112.09(11)
C7	C7A	O1	128.32(15)	O2	B1	N3	106.66(11)
C7	C7A	C3A	122.76(17)	O4	B1	N3	108.14(10)
C6'	C1'	C2	123.67(16)	O3	B1	O4	106.67(11)
C6'	C1'	C2'	120.39(16)	O3	B1	N3	110.25(10)

Tabla 29: Ángulos de torsión para 2c.

O1	C2	C1'	C6'	-2.7(2)	C7A	C3A	C4	C5	-0.01(19)
O1	C2	C1'	C2'	176.25(11)	C8	C5	C6	C7	-179.81(15)
O4	C7'	C12'	O3	-0.18(14)	C1'	C6'	C5'	C4'	-1.4(3)
O4	C7'	C12'	C11'	178.61(13)	C6'	C1'	C2'	O2	-179.83(13)
O4	C7'	C8'	C9'	-179.75(13)	C6'	C1'	C2'	C3'	1.5(2)
O3	C12'	C11'	C10'	179.94(15)	C6'	C5'	C4'	C3'	1.6(3)
N3	C2	C1'	C6'	176.79(13)	C5'	C4'	C3'	C2'	-0.2(3)
N3	C2	C1'	C2'	-4.26(19)	C4'	C3'	C2'	O2	179.97(14)
N3	C3A	C4	C5	-178.58(12)	C4'	C3'	C2'	C1'	-1.3(2)
N3	C3A	C7A	O1	-0.16(13)	C2'	O2	B1	O4	93.85(15)
N3	C3A	C7A	C7	178.34(12)	C2'	O2	B1	O3	-145.59(12)
C2	O1	C7A	C3A	-0.09(13)	C2'	O2	B1	N3	-24.83(17)
C2	O1	C7A	C7	-178.48(13)	C2'	C1'	C6'	C5'	-0.2(2)
C2	N3	C3A	C4	179.09(13)	C7'	O4	B1	O2	126.93(11)
C2	N3	C3A	C7A	0.35(13)	C7'	O4	B1	O3	3.33(13)
C2	N3	B1	O2	20.82(16)	C7'	O4	B1	N3	-115.26(11)
C2	N3	B1	O4	-100.97(13)	C7'	C12'	C11'	C10'	1.4(2)
C2	N3	B1	O3	142.75(12)	C12'	O3	B1	O2	-127.58(11)
C2	C1'	C6'	C5'	178.75(14)	C12'	O3	B1	O4	-3.43(13)
C2	C1'	C2'	O2	1.18(19)	C12'	O3	B1	N3	113.76(11)
C2	C1'	C2'	C3'	-177.48(12)	C12'	C7'	C8'	C9'	0.0(2)
C3A	N3	C2	O1	-0.44(14)	C12'	C11'	C10'	C9'	-0.4(3)
C3A	N3	C2	C1'	-179.98(11)	C11'	C10'	C9'	C8'	-0.7(3)
C3A	N3	B1	O2	-169.24(11)	C10'	C9'	C8'	C7'	0.9(3)
C3A	N3	B1	O4	68.97(15)	C8'	C7'	C12'	O3	180.00(11)
C3A	N3	B1	O3	-47.31(17)	C8'	C7'	C12'	C11'	-1.2(2)
C3A	C4	C5	C6	0.2(2)	B1	O2	C2'	C1'	15.9(2)
C3A	C4	C5	C8	-179.84(13)	B1	O2	C2'	C3'	-165.42(13)
C4	C3A	C7A	O1	-179.07(11)	B1	O4	C7'	C12'	-2.00(13)
C4	C3A	C7A	C7	-0.6(2)	B1	O4	C7'	C8'	177.80(13)

C4	C5	C6	C7	0.1(2)	B1	O3	C12'	C7'	2.30(14)
C5	C6	C7	C7A	-0.7(2)	B1	O3	C12'	C11'	-176.38(14)
C6	C7	C7A	O1	179.06(13)	B1	N3	C2	O1	171.48(10)
C6	C7	C7A	C3A	0.9(2)	B1	N3	C2	C1'	-8.06(18)
C7A	O1	C2	N3	0.33(14)	B1	N3	C3A	C4	8.0(2)
C7A	O1	C2	C1'	179.87(12)	B1	N3	C3A	C7A	-170.73(12)

Tabla 30: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y desplazamiento equivalente de los parámetros isotópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2b.

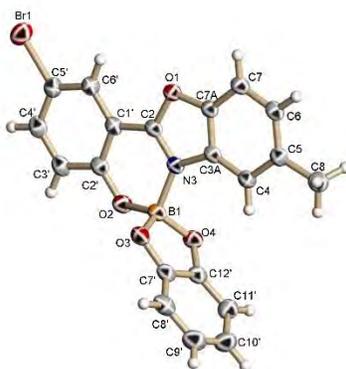
Átomo	x	y	z	U(eq)
O1	2743.7(11)	9258.9(13)	11800.4(10)	59.9(3)
O2	1002.0(13)	6880.9(13)	9983.5(10)	62.1(3)
O4	3245.1(10)	7368.6(10)	8455.8(9)	50.9(2)
O3	786.6(10)	9157.9(11)	8229.9(9)	52.0(2)
N3	2134.9(12)	8993.2(12)	10044.5(10)	47.5(3)
C2	2212.7(15)	8392.5(17)	11256.9(13)	52.1(3)
C3A	2641.0(14)	10389.4(15)	9726.6(13)	49.7(3)
C4	2818.4(16)	11481.2(16)	8600.6(15)	55.5(3)
C5	3396.4(16)	12743.2(17)	8624.0(18)	64.7(4)
C6	3772.6(18)	12850(2)	9767(2)	74.4(5)
C7	3604.2(18)	11755(2)	10892.0(19)	71.2(5)
C7A	3018.1(15)	10533.3(18)	10834.0(15)	57.2(4)
C8	3612(2)	13973(2)	7429(2)	85.6(6)
C1'	1784.7(16)	6957.4(18)	11917.3(13)	57.3(3)
C6'	1934.8(19)	6263(2)	13200.4(16)	74.7(5)
C5'	1461(2)	4892(3)	13760.0(19)	89.5(7)
C4'	809(2)	4226(2)	13062(2)	88.4(7)
C3'	659(2)	4884.2(19)	11811.8(18)	73.2(5)
C2'	1160.2(17)	6257.2(17)	11209.4(14)	58.0(3)
C7'	3132.9(15)	8098.7(14)	7217.2(12)	47.4(3)
C12'	1676.6(15)	9164.5(15)	7077.6(12)	49.0(3)
C11'	1296(2)	10067(2)	5922.5(15)	68.4(4)
C10'	2409(3)	9862(2)	4872.3(17)	82.0(5)
C9'	3835(2)	8798(2)	5003.1(16)	77.2(5)
C8'	4238.0(18)	7895.0(18)	6184.7(15)	62.2(4)
B1	1764.1(17)	8064.4(17)	9161.8(14)	47.4(3)

Tabla 31: Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2c.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	52.8(5)	73.9(6)	57.3(6)	-31.3(5)	-10.8(4)	-4.7(4)
O2	73.4(6)	63.2(6)	57.0(6)	-15.1(5)	-1.8(5)	-31.3(5)
O4	49.8(5)	48.4(5)	54.6(5)	-19.0(4)	-6.8(4)	-5.7(4)
O3	44.3(4)	61.0(5)	51.6(5)	-20.8(4)	-5.4(4)	-7.8(4)
N3	47.3(5)	47.6(5)	49.7(6)	-17.8(4)	-5.0(4)	-9.7(4)
C2	44.2(6)	61.4(8)	50.4(7)	-23.8(6)	-5.1(5)	-2.9(5)
C3A	42.4(6)	48.7(6)	62.4(8)	-26.0(6)	-4.4(5)	-7.1(5)
C4	51.9(7)	47.7(7)	70.2(9)	-23.7(6)	-4.7(6)	-10.1(5)
C5	48.3(7)	46.3(7)	100.7(12)	-31.0(7)	3.1(7)	-8.6(5)
C6	52.4(8)	64.5(9)	123.2(15)	-56.6(10)	-2.4(8)	-13.7(7)
C7	55.5(8)	78.5(10)	97.3(13)	-55.4(10)	-11.0(8)	-10.4(7)
C7A	43.7(6)	63.5(8)	71.9(9)	-38.2(7)	-7.4(6)	-3.9(5)
C8	74.8(11)	53.6(9)	125.5(17)	-25.5(10)	11.0(11)	-22.2(8)
C1'	47.8(7)	60.8(8)	51.5(7)	-11.7(6)	0.0(5)	-0.9(6)
C6'	59.0(8)	88.8(12)	55.4(9)	-11.1(8)	-1.8(7)	4.6(8)
C5'	70.0(10)	92.5(14)	64.4(10)	12.5(10)	7.1(8)	4.8(10)
C4'	73.0(11)	69.0(11)	87.3(13)	8.1(10)	15.5(10)	-4.0(9)
C3'	65.9(9)	57.7(9)	81.6(11)	-9.6(8)	12.3(8)	-13.4(7)
C2'	51.8(7)	54.8(7)	57.7(8)	-11.4(6)	4.3(6)	-7.2(6)
C7'	52.0(6)	42.7(6)	53.3(7)	-19.8(5)	-1.6(5)	-16.0(5)
C12'	52.8(7)	49.8(6)	50.0(7)	-19.7(5)	-5.6(5)	-14.6(5)
C11'	81.1(10)	65.4(9)	56.7(9)	-17.9(7)	-16.7(7)	-6.7(7)
C10'	116.2(16)	74.2(11)	50.8(9)	-13.8(8)	-6.0(9)	-20.0(10)
C9'	100.0(13)	72.7(10)	57.6(9)	-24.3(8)	20.1(8)	-30.7(9)
C8'	61.2(8)	56.8(8)	71.2(9)	-28.5(7)	10.2(7)	-18.0(6)
B1	48.5(7)	47.8(7)	49.7(7)	-17.7(6)	-4.6(6)	-12.9(6)

Tabla 32: Coordenadas de hidrógeno ($\text{\AA} \times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2c.

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H4	2563	11379	7857	67
H6	4155	13702	9764	89
H7	3869	11837	11639	85
H8A	2883	14968	7501	128
H8B	3430	13643	6727	128
H8C	4660	14094	7296	128
H6'	2351	6726	13668	90
H5'	1576	4410	14605	107
H4'	469	3313	13455	106
H3'	223	4418	11362	88
H11'	328	10794	5838	82
H10'	2179	10456	4072	98
H9'	4552	8676	4287	93
H8'	5213	7184	6273	75

Datos cristalográficos del compuesto 2d.

Tabla 33: Datos cristalográficos y refinamiento estructural de 2d

Código de identificación	2d
Formula empírica	$C_{20}H_{13}BBrNO_4$
Peso molecular	422.03
Temperatura/K	293
Sistema cristalino	<i>triclinico</i>
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	7.0944(2)
<i>b</i> /Å	9.1276(3)
<i>c</i> /Å	14.6338(4)
α /°	74.806(3)
β /°	78.705(3)
γ /°	70.991(3)
Volumen/Å ³	858.24(5)
<i>Z</i>	2
Densidad calculada (ρ_{calc} (g/cm ³))	1.633
Coefficiente de absorción (μ /mm ⁻¹)	3.504
F(000)	424.0
Tamaño del cristal/mm ³	0.17 × 0.15 × 0.15
Radiación	CuK α (λ = 1.54184)
Intervalo 2 Θ /°	6.3 a 155.08
Intervalo de índice	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexiones colectadas	28866
Reflexiones independientes	3624 [R_{int} = 0.0332, R_{sigma} = 0.0141]
Datos/restricciones/parámetros	3624/0/245
Bondad de ajuste en F^2	1.029
Índices finales de R [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0374, wR_2 = 0.1058
Índices finales de R [todos los datos]	R_1 = 0.0402, wR_2 = 0.1094
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica / e Å ⁻³	0.42/-0.33

Tabla 34: Distancias de enlace para 2d.

Br1	C5'	1.896(2)	C5	C6	1.406(3)
O1	C2	1.341(2)	C5	C8	1.510(3)
O1	C7A	1.389(2)	C6	C7	1.381(3)
O2	C2'	1.334(3)	C7	C7A	1.381(2)
O2	B1	1.460(2)	C1'	C2'	1.408(2)
O3	C7'	1.364(3)	C1'	C6'	1.401(3)
O3	B1	1.458(2)	C2'	C3'	1.397(3)
O4	C12'	1.365(2)	C3'	C4'	1.377(3)
O4	B1	1.454(3)	C4'	C5'	1.387(3)
N3	C2	1.307(2)	C5'	C6'	1.378(3)
N3	C3A	1.408(2)	C7'	C12'	1.388(3)
N3	B1	1.593(2)	C7'	C8'	1.380(3)
C2	C1'	1.432(2)	C12'	C11'	1.379(3)
C3A	C4	1.379(3)	C11'	C10'	1.388(4)
C3A	C7A	1.383(2)	C10'	C9'	1.368(5)
C4	C5	1.393(2)	C9'	C8'	1.393(4)

Table 35: Ángulos de enlace para 2d.

C2	O1	C7A	105.00(13)	O2	C2'	C1'	122.38(16)
C2'	O2	B1	125.73(14)	O2	C2'	C3'	119.15(16)
C7'	O3	B1	105.91(15)	C3'	C2'	C1'	118.46(18)
C12'	O4	B1	106.21(15)	C4'	C3'	C2'	120.11(18)
C2	N3	C3A	107.05(14)	C3'	C4'	C5'	120.31(18)
C2	N3	B1	122.45(14)	C4'	C5'	Br1	119.06(15)
C3A	N3	B1	130.13(15)	C6'	C5'	Br1	119.10(16)
O1	C2	C1'	123.17(16)	C6'	C5'	C4'	121.84(19)
N3	C2	O1	113.39(15)	C5'	C6'	C1'	117.59(17)
N3	C2	C1'	123.44(15)	O3	C7'	C12'	110.59(17)
C4	C3A	N3	132.81(16)	O3	C7'	C8'	128.3(2)
C4	C3A	C7A	121.52(15)	C8'	C7'	C12'	121.1(2)
C7A	C3A	N3	105.67(15)	O4	C12'	C7'	110.26(17)
C3A	C4	C5	117.12(17)	O4	C12'	C11'	128.1(2)
C4	C5	C6	120.05(18)	C11'	C12'	C7'	121.6(2)
C4	C5	C8	119.96(18)	C12'	C11'	C10'	117.0(3)
C6	C5	C8	119.98(17)	C9'	C10'	C11'	121.7(3)
C7	C6	C5	122.99(16)	C10'	C9'	C8'	121.4(2)

C7A	C7	C6	115.32(17)	C7'	C8'	C9'	117.2(3)
C3A	C7A	O1	108.88(14)	O2	B1	N3	106.58(15)
C7	C7A	O1	128.14(16)	O3	B1	O2	112.64(16)
C7	C7A	C3A	122.97(17)	O3	B1	N3	108.61(14)
C2'	C1'	C2	115.90(17)	O4	B1	O2	112.04(15)
C6'	C1'	C2	122.44(16)	O4	B1	O3	106.99(16)
C6'	C1'	C2'	121.65(16)	O4	B1	N3	109.93(15)

Table 36: Ángulos de torsión para 2d.

Br1	C5'	C6'	C1'	-178.59(13)	C7A	O1	C2	C1'	-179.76(16)
O1	C2	C1'	C2'	177.29(16)	C7A	C3A	C4	C5	0.2(3)
O1	C2	C1'	C6'	-1.4(3)	C8	C5	C6	C7	178.7(2)
O2	C2'	C3'	C4'	-178.01(18)	C1'	C2'	C3'	C4'	0.7(3)
O3	C7'	C12'	O4	-0.41(19)	C2'	O2	B1	O3	97.0(2)
O3	C7'	C12'	C11'	179.69(16)	C2'	O2	B1	O4	-142.33(17)
O3	C7'	C8'	C9'	179.05(19)	C2'	O2	B1	N3	-22.0(3)
O4	C12'	C11'	C10'	-178.85(18)	C2'	C1'	C6'	C5'	0.4(3)
N3	C2	C1'	C2'	-2.3(3)	C2'	C3'	C4'	C5'	0.8(3)
N3	C2	C1'	C6'	179.07(17)	C3'	C4'	C5'	Br1	177.97(15)
N3	C3A	C4	C5	179.94(18)	C3'	C4'	C5'	C6'	-1.8(3)
N3	C3A	C7A	O1	-0.78(19)	C4'	C5'	C6'	C1'	1.2(3)
N3	C3A	C7A	C7	178.77(17)	C6'	C1'	C2'	O2	177.35(17)
C2	O1	C7A	C3A	0.59(19)	C6'	C1'	C2'	C3'	-1.3(3)
C2	O1	C7A	C7	-178.93(18)	C7'	O3	B1	O2	125.47(16)
C2	N3	C3A	C4	-179.12(19)	C7'	O3	B1	O4	1.92(17)
C2	N3	C3A	C7A	0.68(19)	C7'	O3	B1	N3	-116.70(16)
C2	N3	B1	O2	17.6(2)	C7'	C12'	C11'	C10'	1.0(3)
C2	N3	B1	O3	-104.02(19)	C12'	O4	B1	O2	-126.09(15)
C2	N3	B1	O4	139.22(16)	C12'	O4	B1	O3	-2.17(17)
C2	C1'	C2'	O2	-1.3(3)	C12'	O4	B1	N3	115.60(15)
C2	C1'	C2'	C3'	179.99(16)	C12'	C7'	C8'	C9'	-1.2(3)
C2	C1'	C6'	C5'	178.97(17)	C12'	C11'	C10'	C9'	-0.6(3)
C3A	N3	C2	O1	-0.3(2)	C11'	C10'	C9'	C8'	-0.7(4)
C3A	N3	C2	C1'	179.27(16)	C10'	C9'	C8'	C7'	1.6(4)
C3A	N3	B1	O2	-170.40(17)	C8'	C7'	C12'	O4	179.80(16)
C3A	N3	B1	O3	68.0(2)	C8'	C7'	C12'	C11'	-0.1(3)
C3A	N3	B1	O4	-48.8(2)	B1	O2	C2'	C1'	15.8(3)
C3A	C4	C5	C6	1.0(3)	B1	O2	C2'	C3'	-165.47(18)
C3A	C4	C5	C8	-178.74(19)	B1	O3	C7'	C12'	-0.98(18)

C4	C3A	C7A	O1	179.05(15)	B1	O3	C7'	C8'	178.79(18)
C4	C3A	C7A	C7	-1.4(3)	B1	O4	C12'	C7'	1.62(18)
C4	C5	C6	C7	-1.0(3)	B1	O4	C12'	C11'	-178.49(18)
C5	C6	C7	C7A	-0.1(3)	B1	N3	C2	O1	173.29(15)
C6	C7	C7A	O1	-179.21(17)	B1	N3	C2	C1'	-7.1(3)
C6	C7	C7A	C3A	1.3(3)	B1	N3	C3A	C4	7.9(3)
C7A	O1	C2	N3	-0.15(19)	B1	N3	C3A	C7A	-172.28(16)

Table 37: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y desplazamiento equivalente de los parámetros isotópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2d.

Átomo	x	y	z	U(eq)
Br1	1939.2(5)	7825.8(3)	8661.25(17)	73.55(13)
O1	2064(2)	11748.5(14)	5046.6(9)	42.7(3)
O2	3034(2)	7326.9(15)	4567.8(11)	52.7(3)
O3	5527(2)	8179.1(15)	3336.1(11)	49.1(3)
O4	2309(2)	8608.7(15)	2955.5(10)	46.9(3)
N3	2711(2)	10164.8(15)	4037.9(11)	38.9(3)
C2	2443(2)	10264.8(19)	4931.6(13)	38.9(3)
C3A	2489(2)	11711.9(18)	3483.7(13)	38.7(3)
C4	2585(3)	12322(2)	2514.0(14)	43.3(4)
C5	2281(3)	13953(2)	2209.8(14)	45.4(4)
C6	1928(3)	14897(2)	2880.4(15)	47.1(4)
C7	1831(3)	14290(2)	3852.0(15)	45.7(4)
C7A	2103(3)	12675.6(19)	4127.8(13)	39.4(3)
C8	2322(4)	14707(3)	1158.8(17)	63.8(6)
C1'	2530(3)	8925.8(19)	5713.1(13)	40.5(3)
C2'	2857(3)	7462(2)	5468.7(14)	43.3(4)
C3'	2957(3)	6113(2)	6201.6(16)	49.9(4)
C4'	2716(3)	6234(2)	7138.2(16)	52.5(5)
C5'	2349(3)	7697(2)	7361.4(14)	48.0(4)
C6'	2266(3)	9058(2)	6665.1(14)	44.5(4)
C7'	5606(3)	8149.1(19)	2402.0(15)	46.7(4)
C12'	3697(3)	8410.1(19)	2174.1(14)	45.8(4)
C11'	3381(4)	8443(3)	1267.5(17)	60.6(5)
C10'	5064(5)	8177(3)	595.4(18)	73.8(7)
C9'	6951(5)	7910(3)	816(2)	76.0(8)
C8'	7268(4)	7909(3)	1726.6(19)	62.8(6)
B1	3410(3)	8509(2)	3720.1(16)	43.0(4)

Tabla 38: Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2d.

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Br1	92.2(2)	79.1(2)	46.66(16)	-5.35(12)	-5.04(13)	-29.67(16)
O1	50.1(7)	33.6(5)	46.0(7)	-11.1(5)	-6.7(5)	-11.6(5)
O2	71.9(9)	33.6(6)	53.6(8)	-11.1(5)	-4.5(6)	-17.2(6)
O3	43.1(7)	43.4(6)	59.9(8)	-16.0(6)	-8.0(6)	-6.5(5)
O4	44.8(7)	44.8(6)	55.5(8)	-17.7(5)	-5.1(5)	-14.2(5)
N3	41.2(7)	29.5(6)	46.0(8)	-8.6(5)	-6.1(6)	-9.3(5)
C2	35.0(8)	32.9(7)	49.3(9)	-10.3(6)	-5.4(6)	-9.2(6)
C3A	35.1(8)	29.5(7)	51.5(9)	-9.4(6)	-5.5(6)	-8.7(6)
C4	45.6(9)	36.2(8)	47.6(9)	-11.0(7)	-4.5(7)	-10.2(7)
C5	45.7(9)	37.2(8)	50.4(10)	-6.0(7)	-5.4(7)	-11.2(7)
C6	50.6(10)	30.7(7)	60.3(11)	-6.5(7)	-7.2(8)	-14.6(7)
C7	49.8(10)	34.0(8)	56.6(10)	-14.4(7)	-6.7(8)	-12.9(7)
C7A	39.5(8)	34.2(7)	45.3(9)	-9.2(6)	-6.6(6)	-10.1(6)
C8	85.8(16)	44.7(10)	53.5(12)	-4.2(9)	-5.3(11)	-16.0(10)
C1'	35.7(8)	35.7(7)	49.0(9)	-7.0(7)	-4.9(6)	-10.7(6)
C2'	38.4(8)	35.9(8)	53.8(10)	-7.6(7)	-4.1(7)	-10.8(6)
C3'	47.8(10)	35.1(8)	62.8(12)	-4.6(8)	-5.3(8)	-12.2(7)
C4'	48.3(10)	42.7(9)	58.7(11)	3.5(8)	-6.2(8)	-14.2(8)
C5'	43.5(9)	52.0(10)	46.5(10)	-4.0(8)	-5.5(7)	-16.2(8)
C6'	41.8(9)	42.9(8)	49.5(9)	-8.8(7)	-5.7(7)	-13.8(7)
C7'	53.4(10)	28.8(7)	54.6(10)	-10.5(7)	-1.8(8)	-9.0(7)
C12'	56.0(10)	30.4(7)	51.9(10)	-11.1(7)	-3.6(8)	-13.7(7)
C11'	80.7(15)	48.6(10)	57.7(12)	-10.0(9)	-13.5(10)	-23.8(10)
C10'	108(2)	59.4(13)	49.3(12)	-12.7(10)	0.8(12)	-23.8(13)
C9'	93(2)	59.7(13)	60.0(14)	-13.9(11)	22.4(13)	-19.2(13)
C8'	56.0(12)	46.0(10)	75.1(15)	-12.6(9)	9.2(10)	-10.0(9)
B1	46.3(10)	31.9(8)	52.0(11)	-13.5(7)	-5.2(8)	-9.8(7)

Table 39: Coordenadas de hidrógeno ($\text{\AA} \times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2d.

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H4	2841	11673	2082	52
H6	1751	15980	2660	57
H7	1599	14925	4290	55
H8A	2434	13925	806	96
H8B	3452	15122	952	96
H8C	1105	15552	1050	96
H3'	3186	5132	6056	60
H4'	2801	5331	7624	63
H6'	2044	10030	6822	53
H11'	2099	8635	1113	73
H10'	4904	8181	-21	89
H9'	8044	7725	349	91
H8'	8547	7754	1873	75

Datos cristalográficos del compuesto 2e.

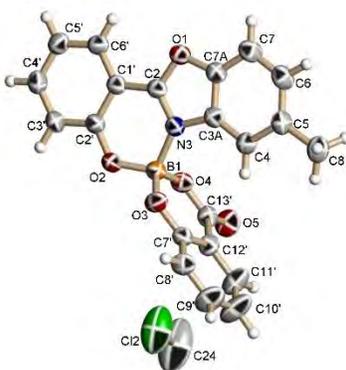


Tabla 40: Datos cristalográficos y refinamiento estructural de 2e.

Código de identificación	2e
Formula empírica	$C_{22}H_{14}BClNO_5$
Peso molecular	418.64
Temperatura/K	298
Sistema cristalino	<i>triclínico</i>
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	8.3912(3)
<i>b</i> /Å	9.3151(3)
<i>c</i> /Å	14.0340(4)
α /°	82.899(3)
β /°	87.842(3)
γ /°	66.235(3)
Volumen/Å ³	996.17(6)
Z	2
Densidad calculada (ρ_{calc} (g/cm ³))	1.3955
Coefficiente de absorción (μ /mm ⁻¹)	2.000
F(000)	432.1
Tamaño del cristal/mm ³	0.4×0.35×0.3
Radiación	Cu K α (λ = 1.54184)
Intervalo 2 Θ /°	6.34 a 154.96
Intervalo de índice	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflexiones colectadas	33421
Reflexiones independientes	4213 [<i>R</i> _{int} = 0.0281, <i>R</i> _{sigma} = 0.0129]
Datos/restricciones/parámetros	4213/0/272
Bondad de ajuste en F ²	1.065
Índices finales de R [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0656, <i>wR</i> ₂ = 0.2150
Índices finales de R [todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 0.0745, <i>wR</i> ₂ = 0.2328
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica / e Å ⁻³	0.48/-0.60

Tabla 41: Distancias de enlace para 2e.

C12	C24	1.720(6)	C5	C8	1.505(4)
O4	C13'	1.320(3)	C6	C7	1.381(4)
O4	B1	1.460(3)	C7	C7A	1.374(4)
O3	C7'	1.337(3)	C1'	C2'	1.406(3)
O3	B1	1.433(3)	C1'	C6'	1.397(3)
O2	C2'	1.337(3)	C2'	C3'	1.397(3)
O2	B1	1.447(3)	C3'	C4'	1.375(4)
O1	C2	1.336(3)	C4'	C5'	1.388(4)
O1	C7A	1.387(3)	C5'	C6'	1.377(4)
O5	C13'	1.212(3)	C13'	C12'	1.471(3)
N3	C2	1.315(3)	C12'	C7'	1.395(3)
N3	C3A	1.405(3)	C12'	C11'	1.383(4)
N3	B1	1.589(3)	C7'	C8'	1.391(3)
C2	C1'	1.429(3)	C8'	C9'	1.358(4)
C3A	C4	1.383(3)	C9'	C10'	1.386(6)
C3A	C7A	1.381(3)	C10'	C11'	1.371(6)
C4	C5	1.387(4)	C24	C24 ¹	1.014(18)
C5	C6	1.399(4)			

Tabla 42: Ángulos de enlace para 2e.

B1	O4	C13'	125.32(18)	C3'	C2'	O2	119.2(2)
B1	O3	C7'	121.45(18)	C3'	C2'	C1'	118.5(2)
B1	O2	C2'	125.63(18)	C4'	C3'	C2'	120.0(2)
C7A	O1	C2	105.19(16)	C5'	C4'	C3'	121.4(2)
C3A	N3	C2	106.87(18)	C6'	C5'	C4'	119.7(2)
B1	N3	C2	121.74(19)	C5'	C6'	C1'	119.6(2)
B1	N3	C3A	130.85(18)	O5	C13'	O4	119.9(2)
N3	C2	O1	113.19(19)	C12'	C13'	O4	116.34(19)
C1'	C2	O1	123.47(19)	C12'	C13'	O5	123.8(2)
C1'	C2	N3	123.33(19)	C7'	C12'	C13'	119.9(2)
C4	C3A	N3	132.8(2)	C11'	C12'	C13'	120.8(2)
C7A	C3A	N3	105.80(19)	C11'	C12'	C7'	119.2(2)
C7A	C3A	C4	121.3(2)	C12'	C7'	O3	121.7(2)
C5	C4	C3A	117.1(2)	C8'	C7'	O3	118.5(2)
C6	C5	C4	120.2(2)	C8'	C7'	C12'	119.8(2)
C8	C5	C4	119.5(3)	C9'	C8'	C7'	119.9(3)

C8	C5	C6	120.4(3)	C10'	C9'	C8'	120.7(3)
C7	C6	C5	123.0(2)	C11'	C10'	C9'	119.9(3)
C7A	C7	C6	115.5(3)	C10'	C11'	C12'	120.5(3)
C3A	C7A	O1	108.94(19)	O3	B1	O4	114.77(18)
C7	C7A	O1	128.2(2)	O2	B1	O4	109.7(2)
C7	C7A	C3A	122.9(2)	O2	B1	O3	109.22(19)
C2'	C1'	C2	116.16(19)	N3	B1	O4	106.53(17)
C6'	C1'	C2	123.1(2)	N3	B1	O3	109.03(19)
C6'	C1'	C2'	120.7(2)	N3	B1	O2	107.33(17)
C1'	C2'	O2	122.3(2)	C24 ¹	C24	C12	133.3(14)

Tabla 43: Ángulos de torsión para 2e.

C12	C24	C24	C12	180(1)	C5	C6	C7	H7	179.8(4)
B1	O4	C13'	O5	179.7(2)	C5	C6	C7	C7A	-0.2(4)
B1	O4	C13'	C12'	1.1(3)	H6	C6	C7	H7	-0.1(6)
C13'	O4	B1	O3	-6.4(3)	H6	C6	C7	C7A	179.9(3)
C13'	O4	B1	O2	-129.8(2)	C6	C7	C7A	O1	-178.5(3)
C13'	O4	B1	N3	114.3(2)	C6	C7	C7A	C3A	1.0(4)
B1	O3	C7'	C12'	-4.2(3)	H7	C7	C7A	O1	1.5(5)
B1	O3	C7'	C8'	175.4(2)	H7	C7	C7A	C3A	-179.0(4)
C7'	O3	B1	O4	7.9(3)	C2	C1'	C2'	O2	-0.0(3)
C7'	O3	B1	O2	131.5(2)	C2	C1'	C2'	C3'	178.7(2)
C7'	O3	B1	N3	-111.5(2)	C6'	C1'	C2'	O2	-179.8(2)
B1	O2	C2'	C1'	-14.4(4)	C6'	C1'	C2'	C3'	-1.1(4)
B1	O2	C2'	C3'	166.9(2)	C2	C1'	C6'	C5'	-179.5(2)
C2'	O2	B1	O4	-93.6(3)	C2	C1'	C6'	H6'	0.4(4)
C2'	O2	B1	O3	139.8(2)	C2'	C1'	C6'	C5'	0.3(4)
C2'	O2	B1	N3	21.8(3)	C2'	C1'	C6'	H6'	-179.8(3)
C7A	O1	C2	N3	0.1(2)	O2	C2'	C3'	H3'	-0.1(4)
C7A	O1	C2	C1'	179.4(2)	O2	C2'	C3'	C4'	179.9(2)
C2	O1	C7A	C3A	0.3(3)	C1'	C2'	C3'	H3'	-178.9(3)
C2	O1	C7A	C7	179.8(3)	C1'	C2'	C3'	C4'	1.1(4)
C3A	N3	C2	O1	-0.4(3)	C2'	C3'	C4'	H4'	179.7(3)
C3A	N3	C2	C1'	-179.7(2)	C2'	C3'	C4'	C5'	-0.3(4)
B1	N3	C2	O1	-172.8(2)	H3'	C3'	C4'	H4'	-0.2(5)
B1	N3	C2	C1'	7.9(3)	H3'	C3'	C4'	C5'	179.7(3)
C2	N3	C3A	C4	-178.4(3)	C3'	C4'	C5'	H5'	179.5(3)
C2	N3	C3A	C7A	0.5(3)	C3'	C4'	C5'	C6'	-0.5(4)
B1	N3	C3A	C4	-6.9(4)	H4'	C4'	C5'	H5'	-0.6(5)
B1	N3	C3A	C7A	172.0(2)	H4'	C4'	C5'	C6'	179.4(3)

Apéndice 2: Difracción de Rayos-X de monocristal

C2	N3	B1	O4	99.0(2)	C4'	C5'	C6'	C1'	0.5(4)
C2	N3	B1	O3	-136.6(2)	C4'	C5'	C6'	H6'	-179.4(3)
C2	N3	B1	O2	-18.4(3)	H5'	C5'	C6'	C1'	-179.5(3)
C3A	N3	B1	O4	-71.4(3)	H5'	C5'	C6'	H6'	0.6(5)
C3A	N3	B1	O3	53.0(3)	O4	C13'	C12'	C7'	3.1(3)
C3A	N3	B1	O2	171.2(2)	O4	C13'	C12'	C11'	-178.7(3)
O1	C2	C1'	C2'	-176.8(2)	O5	C13'	C12'	C7'	-175.4(3)
O1	C2	C1'	C6'	3.0(3)	O5	C13'	C12'	C11'	2.7(4)
N3	C2	C1'	C2'	2.4(3)	C13'	C12'	C7'	O3	-1.6(4)
N3	C2	C1'	C6'	-177.7(2)	C13'	C12'	C7'	C8'	178.7(2)
N3	C3A	C4	H4	-1.2(5)	C11'	C12'	C7'	O3	-179.8(3)
N3	C3A	C4	C5	178.9(3)	C11'	C12'	C7'	C8'	0.5(4)
C7A	C3A	C4	H4	-180.0(3)	C13'	C12'	C11'	C10'	-178.3(4)
C7A	C3A	C4	C5	0.1(4)	C13'	C12'	C11'	H11'	1.7(6)
N3	C3A	C7A	O1	-0.5(3)	C7'	C12'	C11'	C10'	-0.1(6)
N3	C3A	C7A	C7	180.0(2)	C7'	C12'	C11'	H11'	179.9(5)
C4	C3A	C7A	O1	178.6(2)	O3	C7'	C8'	H8'	0.5(4)
C4	C3A	C7A	C7	-1.0(4)	O3	C7'	C8'	C9'	-179.5(3)
C3A	C4	C5	C6	0.6(4)	C12'	C7'	C8'	H8'	-179.9(3)
C3A	C4	C5	C8	-179.9(2)	C12'	C7'	C8'	C9'	0.1(4)
H4	C4	C5	C6	-179.3(3)	C7'	C8'	C9'	H9'	178.8(5)
H4	C4	C5	C8	0.2(5)	C7'	C8'	C9'	C10'	-1.2(6)
C4	C5	C6	H6	179.3(3)	H8'	C8'	C9'	H9'	-1.1(7)
C4	C5	C6	C7	-0.6(4)	H8'	C8'	C9'	C10'	178.9(4)
C8	C5	C6	H6	-0.2(5)	C8'	C9'	C10'	H10'	-178.4(6)
C8	C5	C6	C7	179.9(3)	C8'	C9'	C10'	C11'	1.6(7)
C4	C5	C8	H8a	-108(1)	H9'	C9'	C10'	H10'	2(1)
C4	C5	C8	H8b	12(1)	H9'	C9'	C10'	C11'	-178.4(6)
C4	C5	C8	H8c	132.0(9)	C9'	C10'	C11'	C12'	-0.9(7)
C6	C5	C8	H8a	72(1)	C9'	C10'	C11'	H11'	179.1(5)
C6	C5	C8	H8b	-168(1)	H10'	C10'	C11'	C12'	179.1(6)
C6	C5	C8	H8c	-48.5(9)	H10'	C10'	C11'	H11'	-1(1)

Table 44: Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y desplazamiento equivalente de los parámetros isotópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2e.

Átom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
C12	3298(3)	9087(4)	-4293.6(15)	217.1(12)
O4	1930.8(19)	12431.9(19)	-1977.6(12)	61.5(4)
O3	-979(2)	12720(2)	-1465.5(12)	67.3(5)
O2	960(3)	12961.4(19)	-395.4(13)	73.8(5)
O1	3268(2)	8138.0(17)	9.5(11)	58.8(4)
O5	2467(3)	13109(3)	-3467.7(16)	90.0(6)
N3	1581(2)	10346(2)	-865.0(13)	54.3(4)
C2	2597(3)	9716(2)	-101.1(15)	51.8(5)
C3A	1565(3)	9089(3)	-1318.6(16)	55.9(5)
C4	769(3)	9030(3)	-2149.2(17)	62.3(5)
C5	1070(3)	7545(3)	-2394.0(19)	67.3(6)
C6	2125(4)	6189(3)	-1806(2)	75.7(7)
C7	2921(4)	6241(3)	-976(2)	74.0(7)
C7A	2616(3)	7728(3)	-759.1(17)	58.2(5)
C1'	2931(3)	10630(2)	549.9(15)	52.6(5)
C2'	2050(3)	12278(3)	354.8(16)	57.6(5)
C3'	2302(3)	13227(3)	979.3(18)	66.2(6)
C4'	3416(3)	12545(3)	1755.6(19)	68.0(6)
C5'	4302(3)	10918(3)	1940.4(18)	66.9(6)
C6'	4058(3)	9957(3)	1342.4(16)	59.0(5)
C13'	1436(3)	12946(3)	-2882.1(17)	59.2(5)
C12'	-398(3)	13326(3)	-3109.3(16)	60.4(5)
C7'	-1526(3)	13209(2)	-2377.2(16)	54.4(5)
C8'	-3268(3)	13599(3)	-2592(2)	73.1(7)
C9'	-3861(5)	14089(6)	-3513(3)	109.5(13)
C10'	-2756(6)	14233(8)	-4242(3)	136.7(19)
C11'	-1036(5)	13843(6)	-4040(2)	103.0(12)
C8	241(4)	7407(4)	-3292(2)	85.5(8)
B1	820(3)	12191(3)	-1203.8(18)	57.0(6)
C24	4611(19)	9720(20)	-5048(8)	273(6)

Tabla 45: Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2e.

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C12	267(2)	327(3)	175.4(16)	-232(2)	96.6(16)	-91.3(18)
O4	51.2(8)	58.6(9)	71.6(10)	-20.5(7)	-1.1(7)	-1.0(7)
O3	50.3(8)	79.7(11)	57.8(9)	-14.6(7)	4.3(6)	1.5(7)
O2	83.0(11)	50.0(9)	69.8(10)	-4.8(8)	-15.6(8)	-11.5(7)
O1	62.5(9)	49.4(8)	62.8(9)	-22.5(7)	1.0(7)	-0.2(6)
O5	82.2(13)	116.2(17)	84.4(13)	-56.0(12)	23.0(10)	-8.6(12)
N3	54.6(9)	51.5(9)	53.9(9)	-18.2(7)	3.1(7)	-7.1(7)
C2	48.5(9)	48.8(10)	53.8(10)	-16.6(8)	6.5(8)	-2.9(8)
C3A	54.4(11)	54.8(11)	60.4(11)	-24.2(9)	9.3(9)	-8.6(9)
C4	61.9(12)	65.9(13)	62.0(12)	-28.0(10)	3.7(9)	-10.5(10)
C5	66.3(13)	73.8(15)	71.9(14)	-36.6(12)	10.7(11)	-18.6(11)
C6	80.2(16)	61.4(14)	96.3(19)	-37.0(13)	5.5(14)	-19.1(13)
C7	78.9(16)	54.4(13)	91.5(18)	-30.5(12)	-0.6(13)	-4.8(12)
C7A	58.1(11)	55.8(11)	63.5(12)	-26.8(9)	5.5(9)	-4.9(9)
C1'	50.5(10)	51.5(11)	52.3(10)	-17.7(8)	6.2(8)	-5.0(8)
C2'	54.5(11)	53.6(11)	55.9(11)	-12.2(9)	3.8(8)	-8.3(9)
C3'	68.3(13)	55.5(12)	68.3(13)	-15.3(10)	5.1(11)	-18.4(10)
C4'	67.6(13)	75.0(15)	64.2(13)	-28.4(12)	7.4(10)	-21.0(11)
C5'	62.3(12)	78.2(15)	57.7(12)	-25.5(11)	-1.7(9)	-7.8(11)
C6'	55.2(11)	58.6(12)	56.8(11)	-17.9(9)	1.2(9)	-0.8(9)
C13'	63.7(12)	55.1(11)	63.7(12)	-28.9(10)	8.6(9)	-9.9(9)
C12'	66.8(13)	64.3(13)	56.1(11)	-32.5(10)	-0.4(9)	-7.0(9)
C7'	53.1(10)	47.6(10)	60.0(11)	-17.5(8)	-3.0(8)	-5.1(8)
C8'	57.0(13)	77.5(16)	83.0(16)	-26.7(12)	-4.3(11)	-3.0(13)
C9'	78.5(19)	157(4)	95(2)	-52(2)	-31.4(17)	6(2)
C10'	114(3)	226(6)	74(2)	-78(3)	-33(2)	12(3)
C11'	102(2)	160(4)	58.0(15)	-68(2)	-6.9(15)	3.8(18)
C8	94(2)	97(2)	83.1(18)	-51.6(18)	3.2(15)	-28.7(16)
B1	54.1(12)	52.3(12)	56.1(12)	-12.8(10)	-1.1(9)	-4.7(10)
C24	346(15)	444(18)	193(7)	-318(13)	133(8)	-113(9)

Table 46: Coordenadas de hidrógeno ($\text{\AA}\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2\times 10^3$) para 2e.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H4	61(3)	9945(3)	-2527.1(17)	74.8(7)
H6	2297(4)	5207(3)	-1982(2)	90.9(8)
H7	3617(4)	5332(3)	-589(2)	88.8(8)
H3'	1717(3)	14320(3)	870.0(18)	79.5(7)
H4'	3578(3)	13188(3)	2165.5(19)	81.6(7)
H5'	5057(3)	10480(3)	2466.0(18)	80.3(7)
H6'	4639(3)	8865(3)	1465.2(16)	70.9(6)
H8'	-4024(3)	13524(3)	-2106(2)	87.7(8)
H9'	-5021(5)	14330(6)	-3655(3)	131.4(15)
H10'	-3181(6)	14594(8)	-4868(3)	164(2)
H11'	-292(5)	13926(6)	-4532(2)	123.6(14)
H8a	-670(20)	7060(30)	-3121(2)	128.3(13)
H8b	-230(30)	8419(8)	-3673(10)	128.3(13)
H8c	1102(9)	6660(20)	-3654(10)	128.3(13)

8.3. Apéndice 3: Caracterización por UV-Vis y Fluorescencia

Figura 72: UV-Vis de los compuestos 2a-e en acetonitrilo.

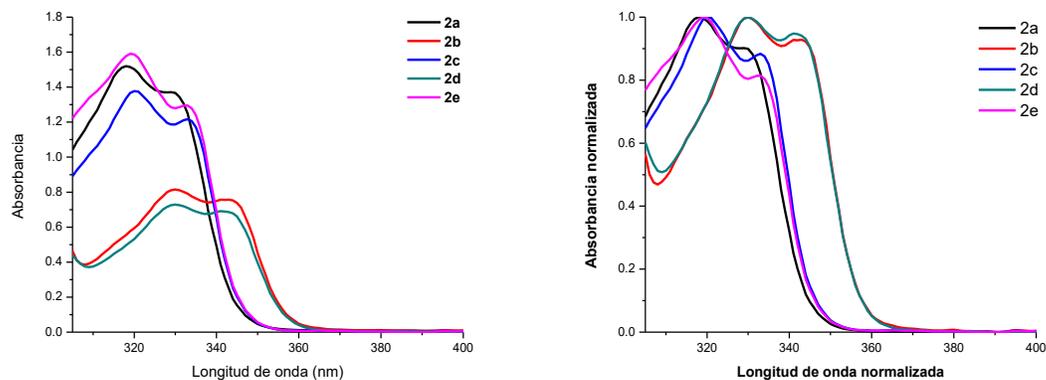


Figura 73: Fluorescencia de los compuestos 2a-e en acetonitrilo.

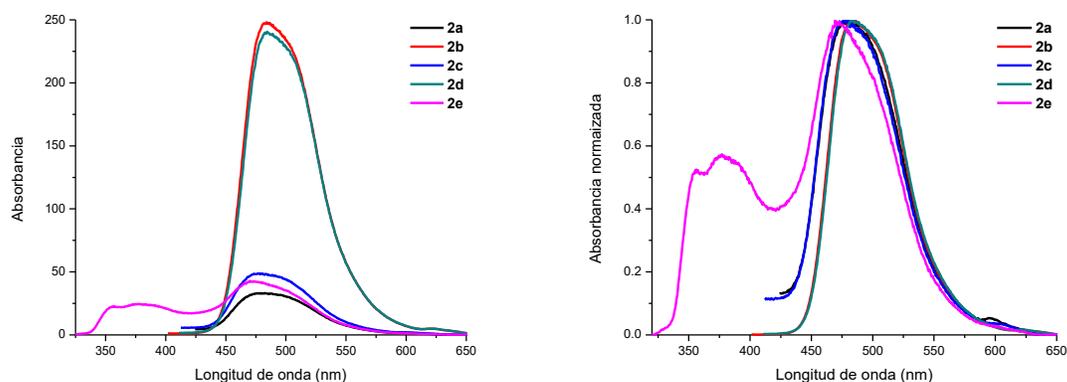


Figura 74: UV-Vis de los compuestos 2a-e en Cloroformo.

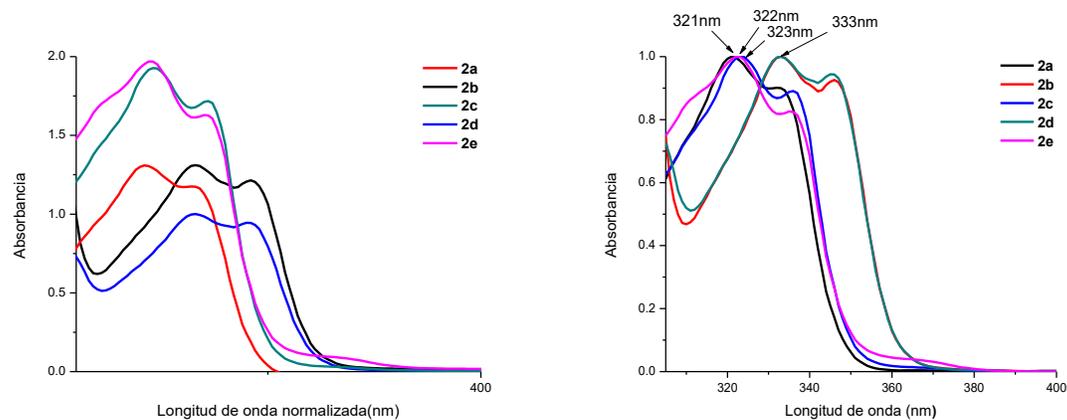


Figura 75: Fluorescencia de los compuestos 2a–e en Cloroformo.

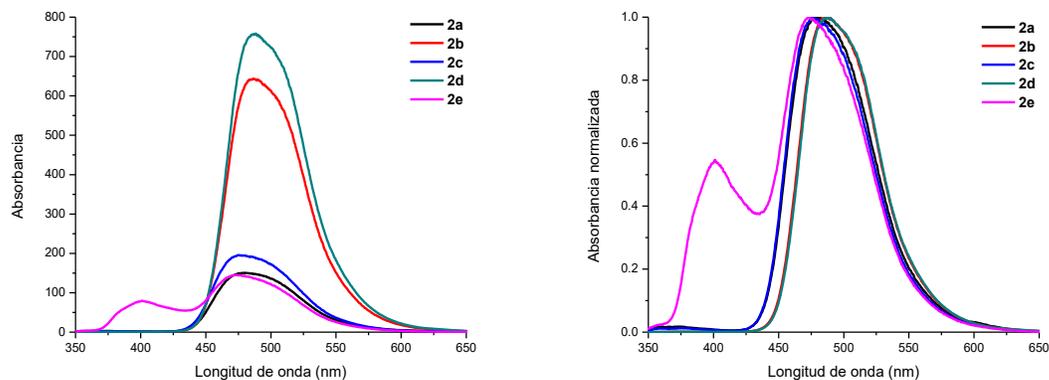


Figura 76: UV–Vis de los compuestos 2a–e en Tolueno.

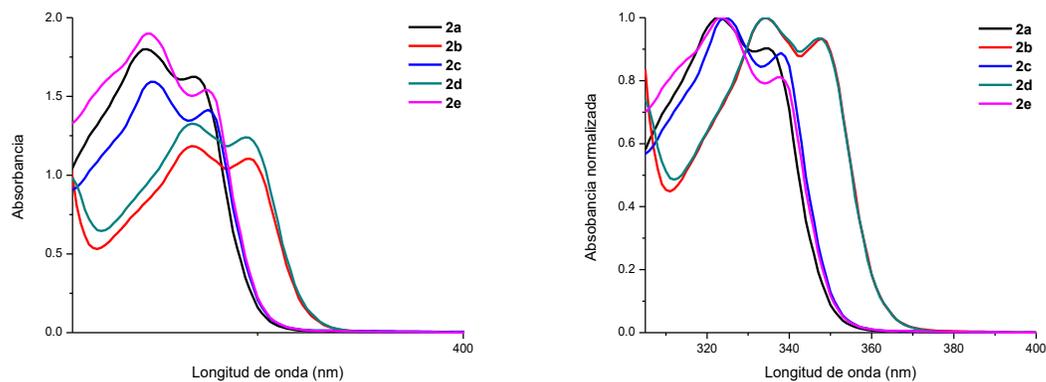


Figura 77: Fluorescencia de los compuestos 2a–e en Tolueno.

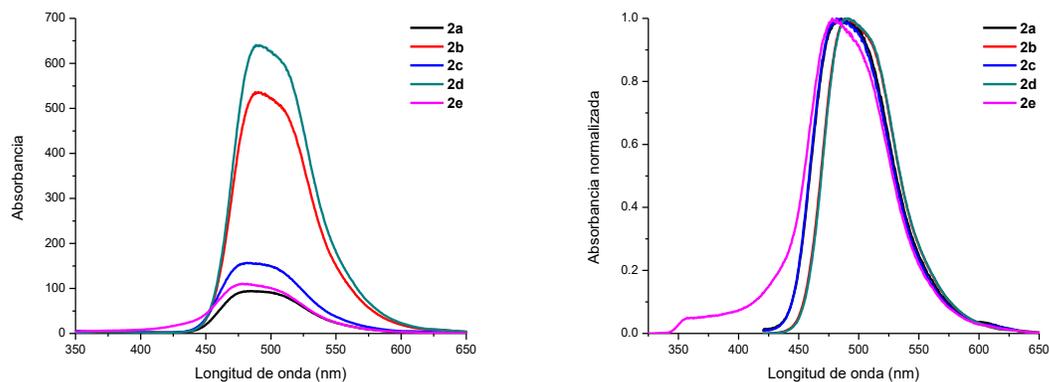


Figura 78: UV-Vis de los compuestos 2a-e en THF.

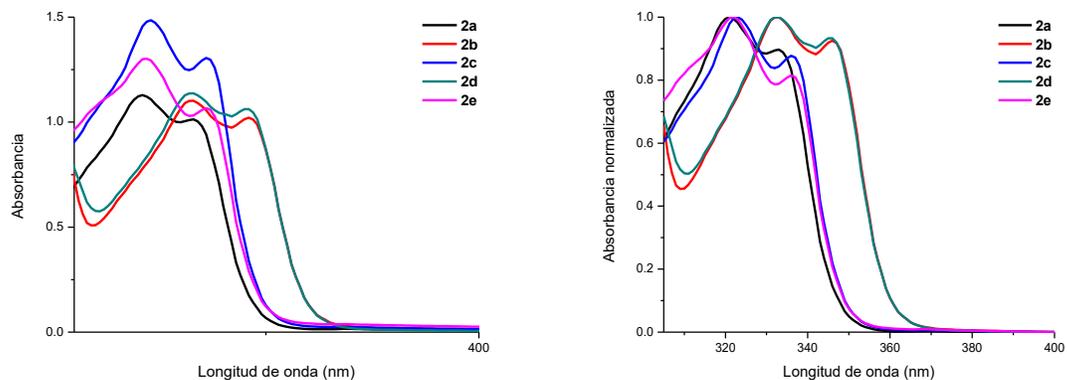


Figura 79: Fluorescencia de los compuestos 2a-e en THF.

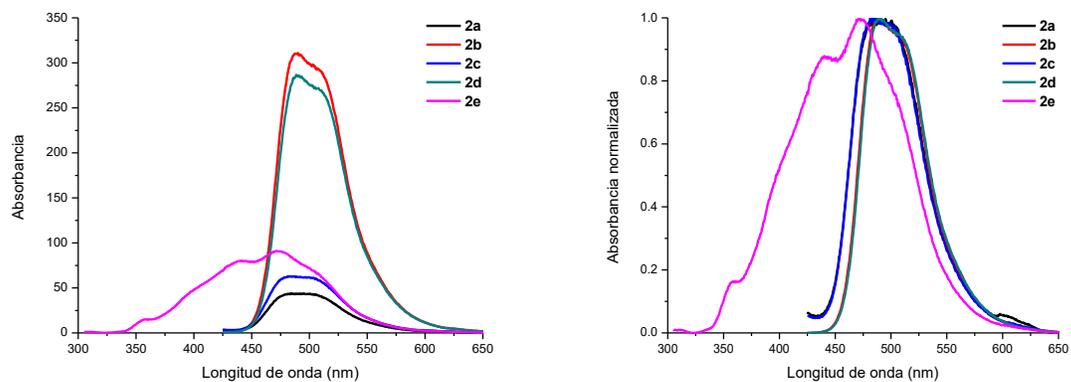
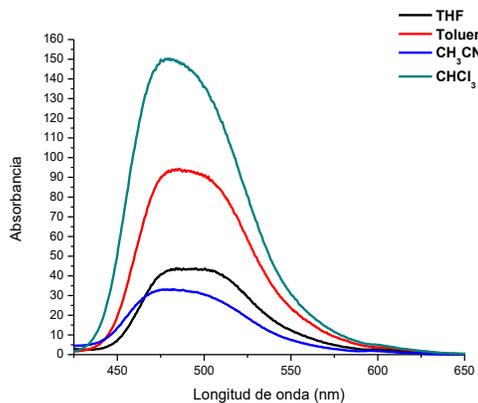
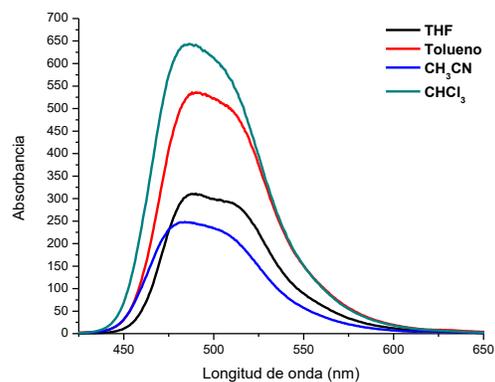


Figura 80: Comparación de cada especie en los diferentes disolventes

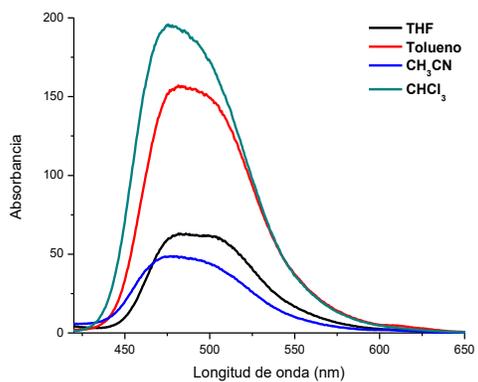
2a



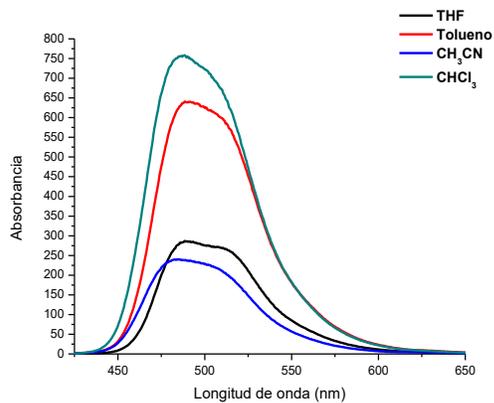
2b



2c



2d



2e

