

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

**“DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BLOQUES DE  
CONSTRUCCIÓN PARA LA ELABORACIÓN DE MATERIALES  
SUPRAMOLECULARES”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO EN FÍSICA APLICADA**

PRESENTA:

**MARÍA DE JESÚS MARTÍNEZ LÓPEZ**

DIRECTOR:

**Dr. DOMINGO SALAZAR MENDOZA**

Huajuapán de León, Oaxaca, Marzo 2015.



*A mis padres María y Jesús,  
a mis hermanas Concepción y Rosario  
y a mis sobrinas Aide y Melissa. Los amo.*



## AGRADECIMIENTOS

En este espacio agradeceré a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis. En primera instancia agradezco a mi alma máter la Universidad Tecnológica de la Mixteca, el lugar de mi formación desde hace casi 6 años. Sin duda también me es grato agradecer a la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca que me fue otorgada, como parte del apoyo financiero al proyecto CB-2010-1 No. 154115.

Asimismo considero importante agradecer a los profesores-investigadores del Instituto de Física y Matemáticas de la UTM, que fungieron como sinodales, pues enriquecieron este trabajo con sus comentarios, sugerencias y por el tiempo que dedicaron para hacerlo, Gracias Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez, Dr. Salomón González Martínez y M.C. Maxwell Gustavo Jiménez Escamilla.

De la misma manera, agradezco al laboratorio del Dr. Herbert Höpfl del Centro de Investigaciones en Química, CIQ-UAEM, quien en primera instancia nos apoyó con las mediciones de RMN. Igualmente agradezco al laboratorio del Dr. Vojtech Jancik del Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable, CCIQS-UNAM-UAEMex; el Dr. Jancik además de apoyarnos con las mediciones de RMN, realizó las mediciones de Rayos X y me permitió realizar una estancia de investigación por dos semanas en su laboratorio.

Por último, pero no menos importante es agradecer a los laboratorios de la UTM: gracias Dra. Edith González por permitirme utilizar sus instalaciones en el Instituto de Agroindustrias; Gracias a mis compañeros del Laboratorio de Química Supramolecular-IM: el Dr. Aaron Torres Huerta (CCIQS-UNAM-UAEMex) por compartir sus conocimientos y guiarme desde mis primeros pasos en el desarrollo experimental y a Carina Ramírez Flores (ITO-UTM) por permitirme ser su compañera de síntesis y compartir ideas. Especialmente agradezco a mi Director de Tesis, el Dr. Domingo Salazar Mendoza, por las incontables charlas para discutir los resultados de los experimentos, las sugerencias tanto en lo experimental y en la redacción que fueron mi guía y constituyen la parte fundamental de este trabajo, además de todas las horas empleadas para formarme como una fisicoquímica.

No tengo palabras para agradecer a mi familia por el apoyo incondicional que siempre me han brindado. Gracias a mis papás María y Jesús por todo su amor, palabras de aliento y la confianza que depositaron en mí, el camino no ha sido fácil, no tengo con que pagar todas las preocupaciones y desvelos que sufren por mí, pero hoy veo realizado uno de mis más grandes sueños, este logro es de ustedes. A mis hermanas Concepción, Rosario y Karen les agradezco que sean mi guía y mi refugio, que siempre me motiven para dar lo mejor de mí. Ustedes son mi ejemplo de fortaleza me han enseñado a no rendirme ante las adversidades y me dieron el mejor regalo: convertirme no sólo en tía, sino en madrina. Lo que nos lleva irremediamente al motivo de mi sonrisa, las dos pequeñas niñas que iluminan mis días y me hacen inmensamente feliz: Aide y Melissa. Mis agradecimientos se extienden también a mis tíos, primos y especialmente a mis abuelos Rita y Genaro que siempre han estado al pendiente de mí. Me es indispensable agradecer a dos personas, que aunque ya no estén vivas, siento su presencia a través de sus enseñanzas: mi madrina Guadalupe y mi abuelo Aurelio.

Mención especial merecen los profesores Juan Ramón Tijerina González y Raúl Juárez Amaro, quienes me inculcaron la pasión y la dedicación por la física. Gracias por motivarme y confiar siempre en mí. Continuaré con los agradecimientos a mis compañeros de grupo, de desvelos y con quienes compartí esta gran aventura de convertirnos en físicos, son muchas las anécdotas que quedan por contar, siempre seremos el grupo más unido: Olaf, Moisés, Ingrid, Jonatan, Víctor; y especialmente a las dos personas que se convirtieron en mi mayor apoyo Magaly y Juan Carlos, de verdad que me siento muy afortunada por tenerlos en mi vida, gracias por todos los días que compartimos y por estar siempre a mi lado a pesar de todo, al final del día ustedes eran las personas que nunca me abandonaban y me hacían sentir segura y feliz, los aprecio demasiado aún tenemos muchas historias que vivir.

Sin duda, mi estancia en la UTM es inolvidable gracias a mis queridos amigos electrónicos: Julio, mi amigo desde el bachillerato, quien ha adoptado la difícil tarea de cuidarme, apoyarme siempre y además es el culpable de que conociera a las personas que poco a poco se convirtieron en mis grandes amigos; Jorge, Jairo, Alberto, Samuel, David, Edgardo, Emmanuel, Miguel y mi matemática y computóloga favoritas: Nallely y Lorena quienes con paciencia me han enseñado que la vida es un riesgo, gracias por las risas, las fotos, los consejos, las largas pláticas, los paseos, sobre todo gracias por las palabras de ánimo y por su apoyo, con el que he contado desde el día que los conocí. De

verdad que no tengo palabras para agradecer por su amistad, ¡son los mejores! Recuerden la amenaza de que seremos amigos por siempre.

No puedo dejar pasar el hecho de agradecer a los amigos que aunque físicamente se encuentran lejos de mí, siempre se toman el tiempo de alegrar mi día con sus mensajes y buenos deseos: Giovana, Elizabeth e Isaí porque nadie mejor que ustedes para ejemplificar que ser amigos no siempre es estar juntos, sino ser capaces de que nada cambie aunque estemos separados. Sus palabras fueron mi soporte cuando las circunstancias se tornaban complicadas, gracias por ser mi luz al final del camino.

Para finalizar, me gustaría agradecer de manera especial a Carina, por ser no solo mi compañera de laboratorio, sino mi amiga, por vivir cada día de la realización de esta tesis, por animarme cuando los resultados no eran los esperados y por alegrarse con mis logros; de la misma manera que mi director de tesis el Dr. Domingo Salazar quien siempre encontró las palabras correctas para motivarme y hacerme entender que los fracasos irremediablemente forman parte del éxito.

Mi agradecimiento a todas las personas que formaron parte de esta linda etapa de mi vida, no entendería mi estancia en la universidad sin ustedes, solo resta decir: Muchas gracias.





## INDICE

Introducción .....	1
Objetivos de la tesis.....	5
Capítulo 1: Antecedentes.....	7
1.1 Dipirrinas como bloques de construcción de arquitecturas supramoleculares.....	9
1.1.1 Complejos metálicos.....	10
1.2 Ácidos borónico .....	12
1.2.1 Ácidos borónicos como bloques de construcción de arquitecturas supramoleculares.....	15
1.3 Síntesis secuencial .....	18
1.4 Técnicas de caracterización.....	20
1.4.1 Espectroscopia de infrarrojo.....	20
1.4.2 Espectroscopia UV-vis .....	22
1.4.3 Resonancia magnética nuclear .....	24
1.4.4 Difracción de Rayos X.....	26
Referencias.....	28
Capítulo 2: Sección Experimental .....	31
2.1 Consideraciones técnicas del desarrollo experimental.....	31
2.1.1 Equipos.....	31
2.1.2 Reactivos.....	32
2.1.3 Metodología de la caracterización.....	32
2.2 Ruta B: Síntesis del ligante $L_1$ .....	36
2.3 Ruta B: Síntesis del ligante $L_2$ .....	39
2.4 Síntesis de complejos metálicos con $L_1$ y $L_2$ .....	42
2.5 Desprotección .....	45
2.6 Ruta B': Síntesis del ligante $L_3$ .....	46
2.7 Síntesis de complejos metálicos con $L_3$ .....	48
2.8 Estructura cristalina del ligante $L_1$ .....	49
Referencias.....	50

Capítulo 3: Discusión y análisis de resultados .....	53
3.1 Ruta A: Síntesis de ligantes bifuncionales tipo dipirrina-ácido borónico .....	53
3.2 Ruta B: síntesis del ligante L1 .....	55
3.3 Ruta B: síntesis del ligante L2 .....	65
3.4 Síntesis de complejos metálicos a partir de los ligantes L1 y L2.....	72
3.5 Ruta B': síntesis del ligante L3.....	74
3.6 Estructura cristalina del ligante L1 .....	78
Referencias .....	82
Conclusiones .....	85
Perspectivas .....	87
Capítulo 4: Anexos.....	89
4.1 Datos cristalográficos para <b>HL</b> <sub>1</sub> .....	89

## GLOSARIO

Acac	Acetilacetato
AcOEt	Acetato de etilo
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
ATR	Attenuated Total Reflection (reflexión total atenuada)
BH <sub>3</sub>	Borano
CCF	Cromatografía de capa fina
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitrilo
CHCl <sub>3</sub>	Cloroformo
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
Co Salen	N,N'-Bis(Salicyliden)etilendiamino cobalto (II) hidratado
DCM	Diclorometano
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-Diciano-1,4-Benzoquinona
Eq.	Equivalentes
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina
HCl	Ácido clorhídrico
Hfac	Hexafluoracetilacetato
HPLC	Cromatografía de líquidos a alta presión
IR	Infrarrojo
M	Molar
MeOH	Metanol
MgSO <sub>4</sub>	Sulfato de magnesio anhidro
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sodio anhidro
NaIO <sub>4</sub>	Peryodato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
pcloroanil	tetracloro-1,4-benzoquinona
Pf	Punto de fusión
RA	Reactivo analítico
RMN	Resonancia magnética nuclear
SiO <sub>2</sub>	Sílica gel
TFA	Ácido trifluoroacético
THF	Tetrahidrofurano
δ	Desplazamiento químico

# INTRODUCCIÓN

Históricamente, el desarrollo y progreso de las sociedades han sido íntimamente relacionados a la capacidad de sus miembros para producir y manipular materiales para cubrir sus necesidades. En este sentido un avance en la comprensión de un tipo de material es a menudo el precursor hacia una nueva tecnología [1]. Por ejemplo, no habría sido posible producir automóviles a gran escala sin la disponibilidad de acero de bajo costo, la manipulación del cuarzo en el empleo de los dispositivos electrónicos; diodos, osciladores, chips, memorias, ha permitido el desarrollo de la electrónica.

Es importante destacar la naturaleza interdisciplinaria de la ciencia de materiales, en la que se involucran los conocimientos de la física, química, biología, cristalografía, matemáticas, entre otras. En la figura 1, se ilustra el ciclo de los materiales, comenzando con los conocimientos proporcionados por la ciencia básica e ingeniería de los materiales que permiten el diseño y elaboración de los mismos, con base en las aplicaciones y propiedades que se desean darle al producto final. Es natural que después de que el material se haya utilizado para el fin con el que fue hecho, se generen residuos, algunos de los cuales se pueden reutilizar o reciclar mediante un proceso de síntesis y el ciclo se repite una vez más [2].



Figura 1. Ciclo de los materiales.

Una vertiente importante en esta área de conocimiento, es la obtención de nuevos materiales que conjunten las características de sus precursores. En particular el trabajo de tesis desarrollado, a través de las síntesis de ligantes bifuncionales, abre las puertas a las aplicaciones potenciales de las dipirrininas funcionalizadas con ácidos borónicos, (figura 2). Por una parte, los ácidos borónicos presentan un gran potencial en diversas aplicaciones, por ejemplo: se han empleado como sensores de azúcares (fructuosa y glucosa) [3,4] y dioles [5], así como en aplicaciones terapéuticas en la detección de tumores a través de boronolectin fluoróforo (la unión de un péptido con dos ácidos borónicos). Además se han utilizado en electroforesis para la separación de mezclas que contienen biomoléculas [5]. Otra aplicación importante, dada la problemática del cambio climático, es la reducción de dióxido de carbono a una trimetoxiboroxina a través de  $BH_3$  reportada por Mizuta y colaboradores [6].

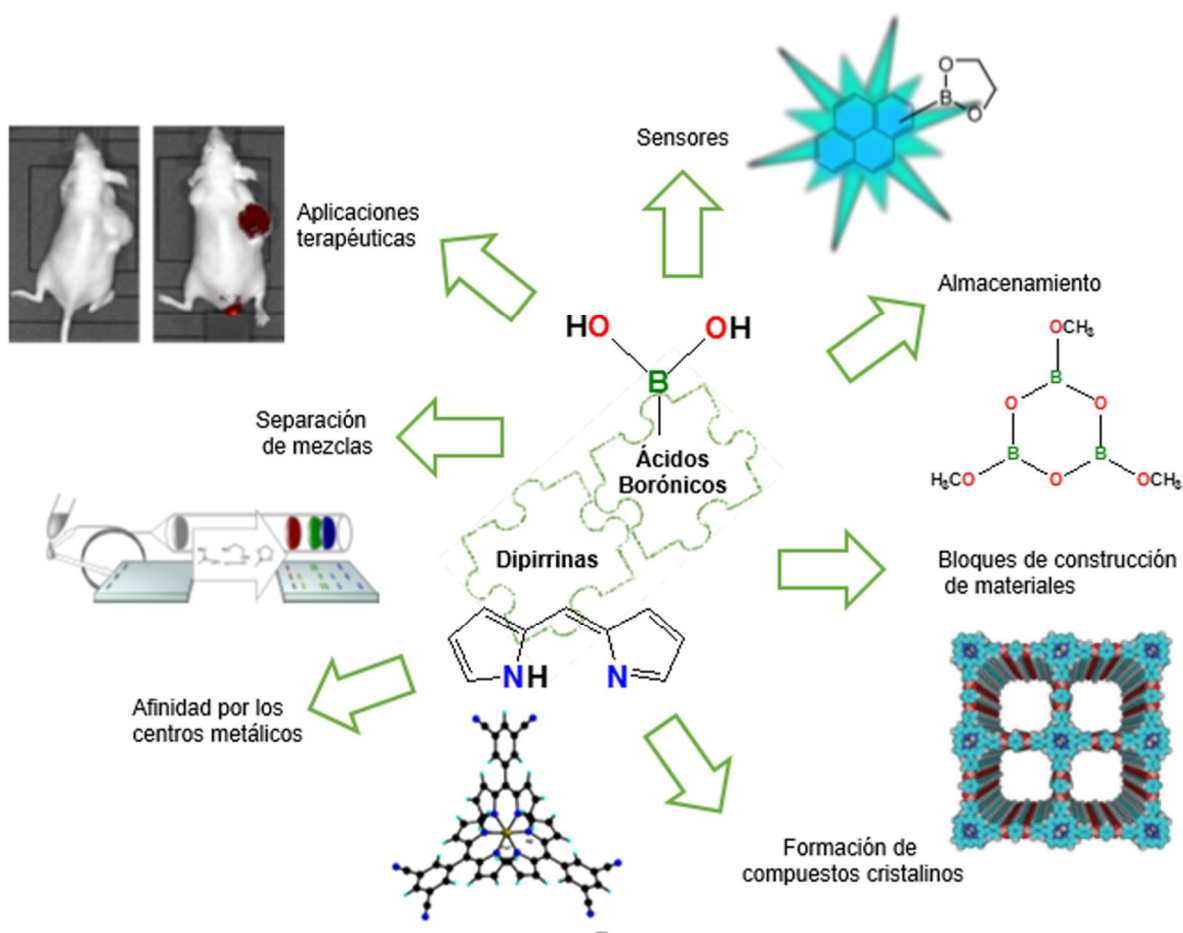


Figura 2. Potenciales aplicaciones de los ácidos borónicos y las dipirrininas.

En la figura 2, también se ilustran las aplicaciones de las dipirrinas, las cuales tienen una fuerte afinidad por los centros metálicos, forman complejos cristalinos [7], también son empleadas como sensores de cationes metálicos, OLEDs, marcadores biológicos tipo *-bodipys-* (complejos de borodipirrinas) y para la construcción de arquitecturas de coordinación poliméricas [8]. La trascendencia de la síntesis de ligantes de boro-dipirrinas radica en el hecho de que los ligantes obtenidos se pueden coordinar a metales, heredando sus propiedades (eléctricas, magnéticas, redox, etc.) a los compuestos obtenidos; brindando de esta manera una increíble variedad estructural y funcional a los complejos deseados.

Esta tesis se centra en el diseño y síntesis de ligantes bifuncionales dipirrina-ácidos borónicos y su empleo en la obtención de complejos metálicos. En el capítulo 1 se abordan los fundamentos teóricos sobre la formación de compuestos organometálicos a partir de ligantes bifuncionales, así como las propiedades de los polos de coordinación. En el capítulo 2 se detallan las rutas de síntesis A, B y B', así como el desarrollo experimental para la obtención de cada uno de los compuestos deseados. En el capítulo 3 se exponen y analizan los resultados experimentales obtenidos a través de los espectros de RMN, UV-Vis e IR. Finalmente en el capítulo 4 se incluyen las tablas de distancias de enlace del cristal **HL**<sub>1</sub>.

## REFERENCIAS

- [1] Callister William D. Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, séptima edición, pp. 2-5.
- [2] Ellis Arthur B., Geselbracht Margret J., Brian J. Johnson, George C. Linsensky y William R. Robinson. *Teaching General Chemistry. A materials Science Companion*. American Chemical Society, Washington, **1993**, pp. 1-2.
- [3] Takeuchi Masayuki, Tomoyuki Imada y Seiji Shinkai. *Chemical Society of Japan*, **1997**, 77, 1117-1123.
- [4] Takeuchi Masayuki, Hideomi Kijima, Itaru Hamachi y Seiji Shinkai, *Chemical Society of Japan*, **1997**, 70, 699-705.
- [5] Lacina Karel, Petr Skládal y Tony D. James, *Chemistry Central Journal*, 8:60, **2014**.
- [6] Fujiwara Koji, Shogo Yasuda, y Tsutomu Mizuta, **2014**, 33, 6692–6695.
- [7] PhD Thesis, D. Salazar-Mendoza, Universidad Louis Pasteur, **2007**.
- [8] Baudron Stéphane A., *Dalton Transactions*, **2013**, 42, 7498-7509.



## **OBJETIVOS DE LA TESIS**

### **Objetivo principal**

Diseño y síntesis de bloques de construcción metalo-orgánicos para su caracterización por medio de técnicas espectroscópicas: IR, UV-vis y Resonancia Magnética Nuclear y Difracción de Rayos X.

### **Objetivos particulares**

1. Elaborar ligantes bifuncionales por medio de la síntesis orgánica, para posteriormente combinarlos con metales de transición, obteniendo bloques de construcción para su caracterización por diversas técnicas espectroscópicas, espectrométricas y de difracción de rayos X y el estudio de sus propiedades físicoquímicas; ópticas, eléctricas y magnéticas.
2. Emplear la estrategia de síntesis secuencial, utilizando como ligantes bifuncionales tipo *dpm-ácido borónico* para formar los metalotectones que serán utilizados como bloques de construcción de diversas arquitecturas supramoleculares.





# CAPITULO 1: ANTECEDENTES

---

---

Una forma racional de sintetizar estructuras ordenadas en 1D, 2D o 3D es por medio de una estrategia que emplee procesos de autoensamble de las unidades de construcción. La elección apropiada de los bloques de construcción en conjunto con los enlaces adecuados, como; enlaces covalentes, de coordinación, de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , de van der Waals, pueden proporcionar una variedad de estructuras supramoleculares. Los polímeros de coordinación, formados por unidades de construcción orgánicas enlazadas mediante iones de metales de transición quienes funcionan como nodos de ensamble, ofrecen una inmensa variedad de diseños estructurales como consecuencia del número ilimitado de combinaciones y la diversidad geométrica de sus componentes (figura 1).

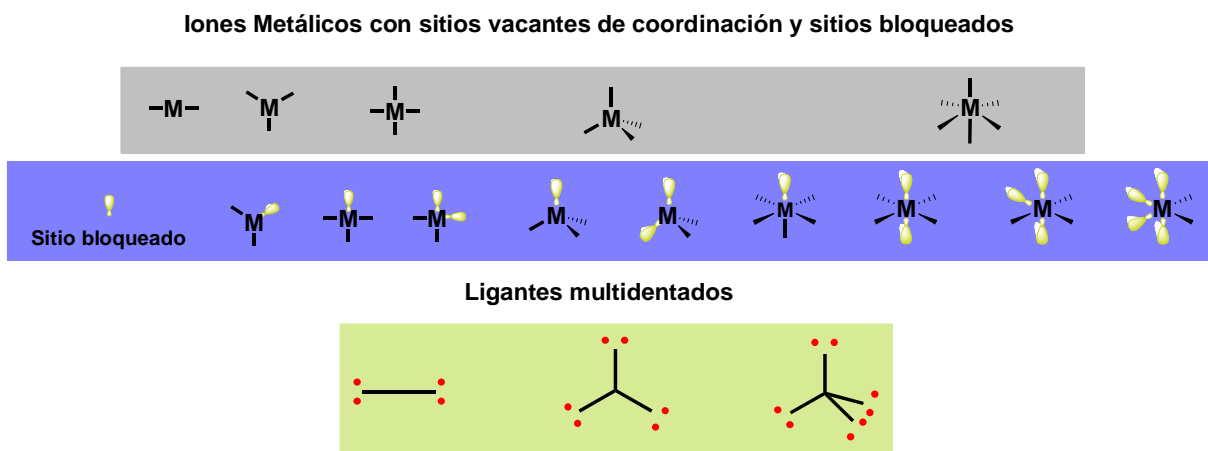


Figura 1. Representación esquemática de la diversidad geométrica de los nodos de ensamble metalo-orgánicos.

Los metales poseen propiedades que se pueden manifestar en la estructura supramolecular como; catálisis, luminiscencia, redox, magnéticas, sensores, reconocimiento molecular [1]. En las pasadas cuatro décadas se han desarrollado varias

estrategias de síntesis para obtener polímeros de coordinación, desde Hoskins y Robson [2] en la década de los noventas, enseguida los grupos de O. Yaghi [3] y G. Férey, entre otros. Sin embargo, con la estrategia solvo-térmica que emplean Yaghi y Férey sólo se obtienen materiales poliméricos homometálicos [4].

Las características geométricas de los nodos de ensamble influyen en el tipo de polímero de coordinación, obteniendo una gran diversidad (figura 2).

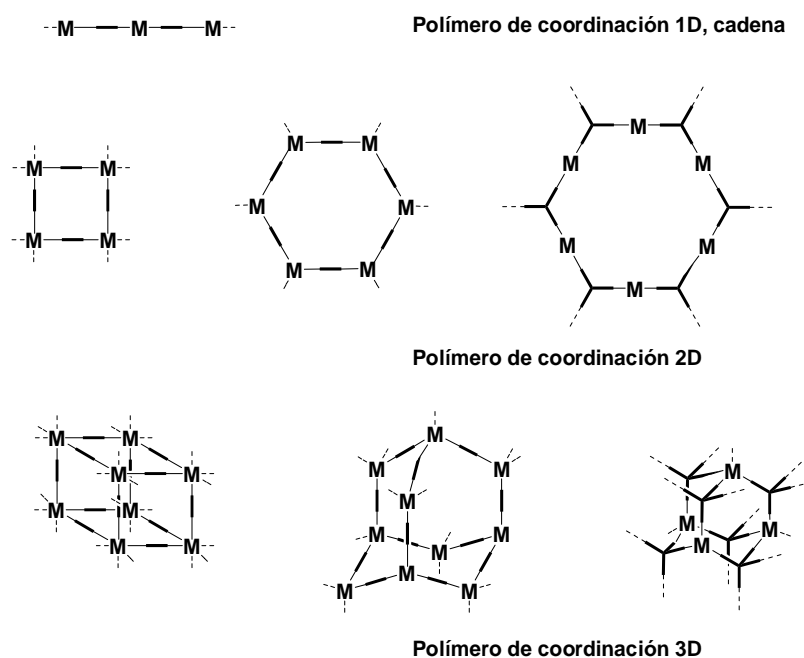


Figura 2. Representación esquemática de diversas estructuras de polímeros o redes de coordinación; monodimensional 1D, bidimensional 2D y tridimensional 3D homometálicos.

## 1.1 Dipirrinas como bloques de construcción de arquitecturas supramoleculares

Históricamente, la síntesis de dipirrinas se ha efectuado por la técnica del acoplamiento de McDonald [5] que consiste en una condensación de 2-formil pirrol y de un pirrol no sustituido en posición 2, y la adición del ácido bromhídrico. Una ruta de síntesis [6] muy empleada actualmente, se efectúa mediante la reacción entre un aldehído aromático, el pirrol en exceso (20-40 eq.) y un ácido, como el ácido trifluoroacético (TFA) en cantidades catalíticas. La dipirrina es obtenida mediante la oxidación del dipirrometano por un oxidante químico por ejemplo: la DDQ o el *p*-cloranil, como se muestra en la figura 3. El desarrollo del método de síntesis por oxidación de los dipirrometanos ha sido el avance más importante en la química de las dipirrinas.

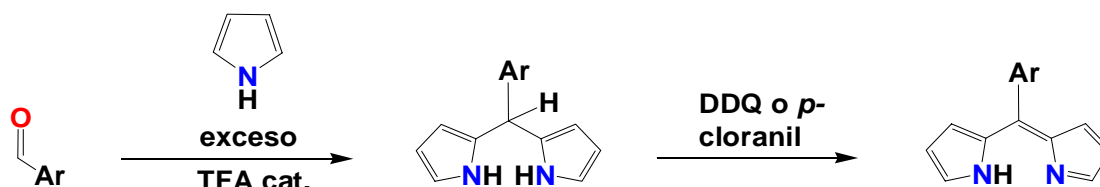


Figura 3. Síntesis de dipirrinas por oxidación de dipirrometanos sustituidos en la posición cinco.

Las dipirrinas están compuestas de un ciclo pirrolico y de un azafulveno unidos en la posición 2 de sus ciclos. En condiciones básicas la dipirrina forma su base conjugada, el dipirrinato, que es un quelato aniónico con fuerte afinidad por los centros metálicos (figura 4). Desde este punto de vista se considera a la dipirrina como un sitio de coordinación, el cual balancea la carga positiva de los cationes metálicos para formar complejos metálicos eléctricamente neutros [7]. Además las dipirrinas son cromóforos  $\pi$ -conjugados que presentan el fenómeno de absorción en la región del visible [8].

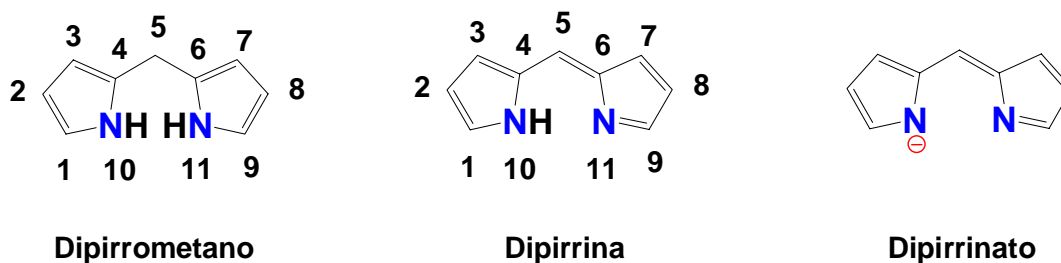
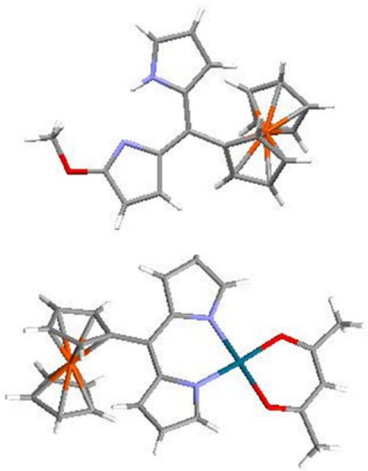


Figura 4. Estructura y numeración de acuerdo a la IUPAC del dipirrometano y la dipirrina.

### 1.1.1 Complejos metálicos

Las estructuras supramoleculares generadas por la interacción de ligantes multidentados y centros metálicos son de gran interés debido a la diversidad estructural que representa la presencia de un centro metálico en los complejos, así como propiedades físicas: magnéticas, luminiscentes, redox, etc [7].

A continuación se enlistan algunos de los complejos de dipirrina obtenidos por diversos grupos de investigación en años recientes.

Grupos de investigación (Año)	Complejos	Propiedades
Pandey y colaboradores (2012) [9]		<p>Los compuestos de Pd y Co obtenidos son estables a condiciones ambientales, sólidos cristalinos no higroscópicos, solubles en disolventes orgánicos comunes y poco solubles en dietil éter, éter de petróleo y hexano. Presentan propiedades de Redox.</p>

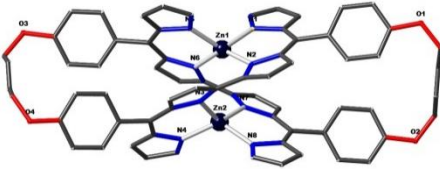
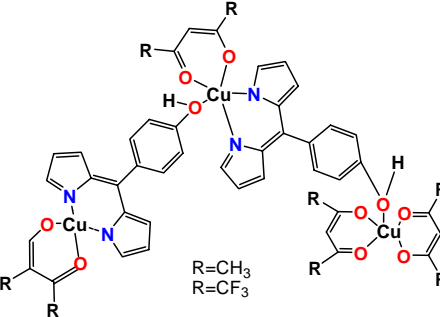
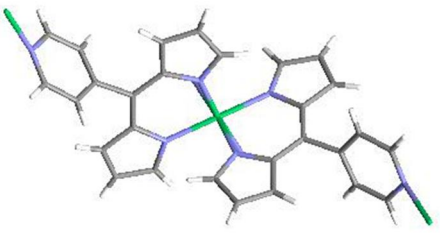
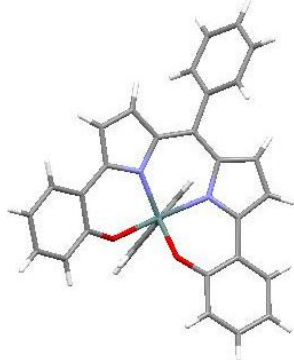
<p>Muranaka y colaboradores (2013) [8]</p>		<p>Estructuras helicoidales de Zn con coeficientes de absorción molar del orden de <math>10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}</math>. Presentan fluorescencia. La hélice tiene un comportamiento de extensión dependiente de la temperatura.</p>
<p>Pandey y colaboradores (2013) [10]</p>		<p>Nuevas estructuras de complejos cristalinos de Cu (<math>\text{acac}</math>)<sub>2</sub>, <math>\text{Cu}(\text{hfacac})_2</math> y dipirinas con propiedades magnéticas y electroquímicas.</p>
<p>Hosseini y colaboradores (2013) [11]</p>		<p>Polímeros de coordinación cristalinos de Ni con propiedades magnéticas.</p>
<p>Nabeshima y colaboradores, (2014) [12]</p>		<p>Complejos metálicos de dipirrina con Si, Ge y Sn. Presentan propiedades de luminiscencia en el infrarrojo cercano.</p>

Tabla 1. Complejos metálicos reportados por diversos grupos de investigación en años recientes.

## 1.2 Ácidos borónicos

Aunque la química de los compuestos organoborónicos se convirtió en un foco de atención en la segunda mitad del siglo XX, en gran parte debido al trabajo de H. C. Brown, la química del ácido bórico tuvo su auge a partir de 1970 y desde entonces el interés ha crecido de manera espectacular [13]. Actualmente dichos compuestos derivados de ácidos borónicos juegan un papel importante en la química moderna, debido a que tienen una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo; en la síntesis de nuevas moléculas orgánicas mediante las reacciones de acoplamiento tipo Suzuki; estas nuevas moléculas se han empleado en medicina como antibióticos, inhibidores de enzimas y para el tratamiento de tumores, en química analítica; como sensores de sacáridos, ligantes, agentes para el reconocimiento de aniones y en ciencia de los materiales como cromóforos ópticos no lineales [14].

Dentro del grupo de los compuestos organoborónicos, *los ácidos borónicos son una clase de compuestos interesante, debido a sus propiedades y reactividad, los ácidos borónicos se consideran un ácido orgánico blando de Lewis. Por otra parte, debido a su baja toxicidad, estos compuestos pueden ser considerados como compuestos "verdes"* [15].

Los ácidos borónicos están formados por átomos de boro que forman tres enlaces, rodeados por dos grupos hidroxilos (-OH) y un fragmento de grupo alquilo o arilo (-R). Estos compuestos son estables y sencillos de manejar. Los ácidos borónicos fueron aislados por primera vez en 1860 por Frankland a partir de ahí, hasta 1979 cuando Suzuki reportó la síntesis con haluros de carbono mediante el acoplamiento cruzado catalizado con paladio [16] (figura 5), los avances en la química y la biología de los ácidos borónicos habían sido pocos y limitados.

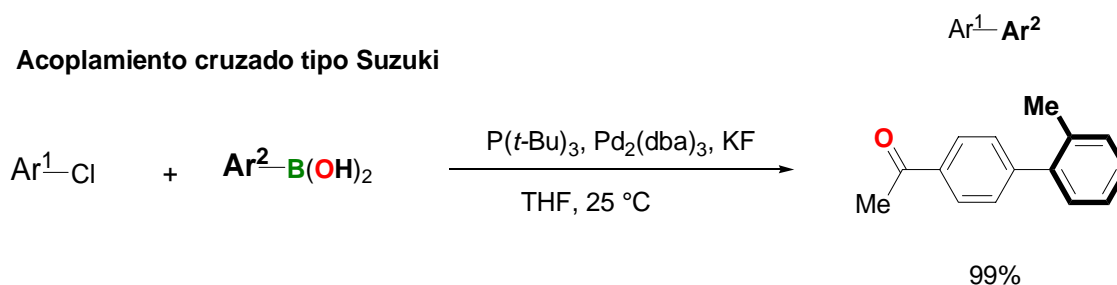


Figura 5. Síntesis tipo Suzuki mediante acoplamiento cruzado [8].

Sin embargo, a principios de la década de los 80's, dichos avances, experimentaron un fuerte cambio, debido a su empleo en la medicina con la comercialización de Velcade (figura 6) el primer medicamento de ácido borónico usado en la terapia de cáncer de médula ósea, desde entonces nuevas reacciones y aplicaciones se han desarrollado [17] por ejemplo; su empleo en el reconocimiento molecular, en química, biología, ciencias de los materiales y catálisis.

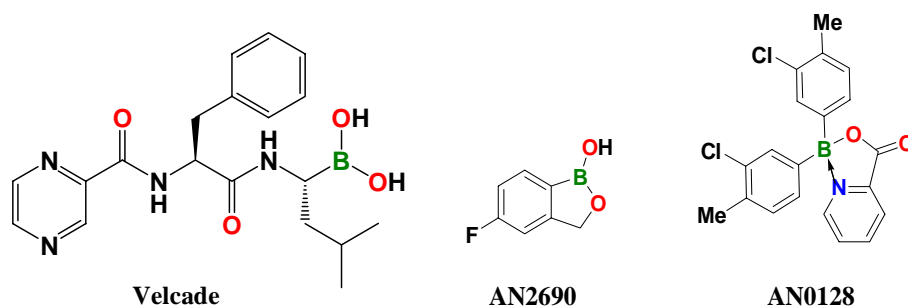


Figura 6. Representación de algunas estructuras de compuestos derivados de ácidos borónicos empleados en terapia de cáncer, antimicóticos y antimicrobianos respectivamente [9].

Otras aplicaciones de los ácidos borónicos en el área de la medicina y biología es en la elaboración de biomarcadores de carbohidratos, figura 7 (a), y sensores de glucosa en la saliva [18] figura 7 (b).

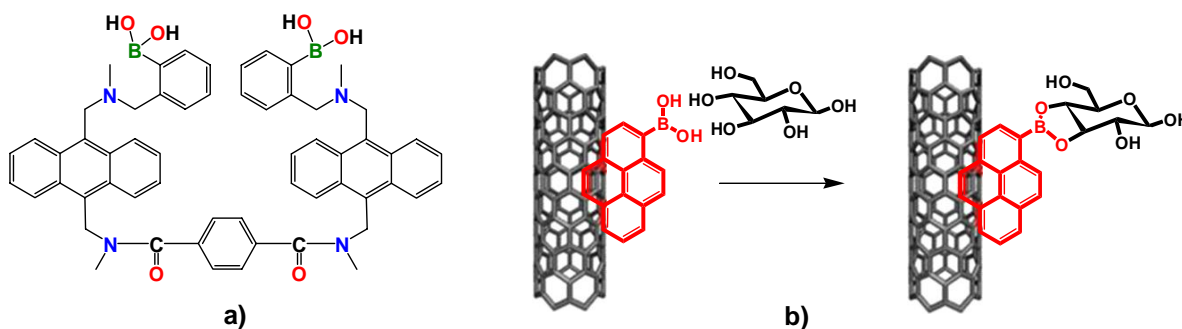


Figura 7. Representación estructural de la molécula a) utilizada como biomarcador de carbohidratos y b) como sensor de glucosa en saliva [10].



En cuanto a las aplicaciones en la ciencia de los materiales, la figura 8 muestra la representación estructural del **-COF-1**; material poroso polimérico utilizado para el almacenamiento de gas hidrógeno, fue elaborado a partir del ácido **p-bencendiborónico** [19].

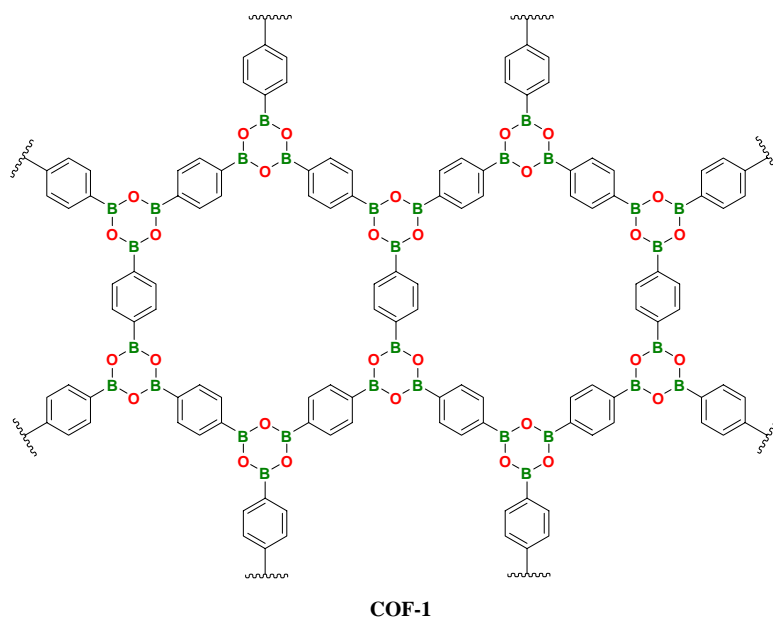


Figura 8. Representación de la estructura del **COF-1**, material poroso [11].

Una de las ventajas en síntesis de los ácidos borónicos es la condensación con los dioles [20] a través de la formación de enlaces tipo éster borónico ( $-B-OR-$ ) (figura 9 (a)) y la auto condensación formando boroxinas ( $B_3O_3$ ) (figura 9 (b)); las reacciones de condensación, son reversibles a pesar de que las energías de enlace son grandes. Como consecuencia se obtiene un producto más estable desde el punto de vista termodinámico y pueden presentar un mecanismo de autoreparación.

Los enlaces de coordinación  $N \rightarrow B$  se han utilizado para construir macrociclos, rotaxanos y polímeros [21]. Wul propone que una interacción entre un ácido borónico y una amina proximal reduce el pKa de los ácidos borónicos [22]. Esto permite que ocurra la unión en un pH neutro, y de esta manera hace útil este tipo de reacciones para algunos escenarios biológicos. La diversidad geométrica se manifiesta en la figura 9 (c) el átomo de B de compuestos de boro trisustituidos posee una geometría trigonal plana, con hibridación  $sp^2$ , con un orbital p vacío perpendicular al plano de la molécula. Esta

característica domina tanto la síntesis y la química del receptor de los compuestos de boro. Los nucleófilos como las aminas ( $:NR_n$ ) son capaces de interactuar o donar electrones en este sitio vacante, provocando un cambio en la hibridación a  $sp^3$  y en la geometría a tetraédrica [23].

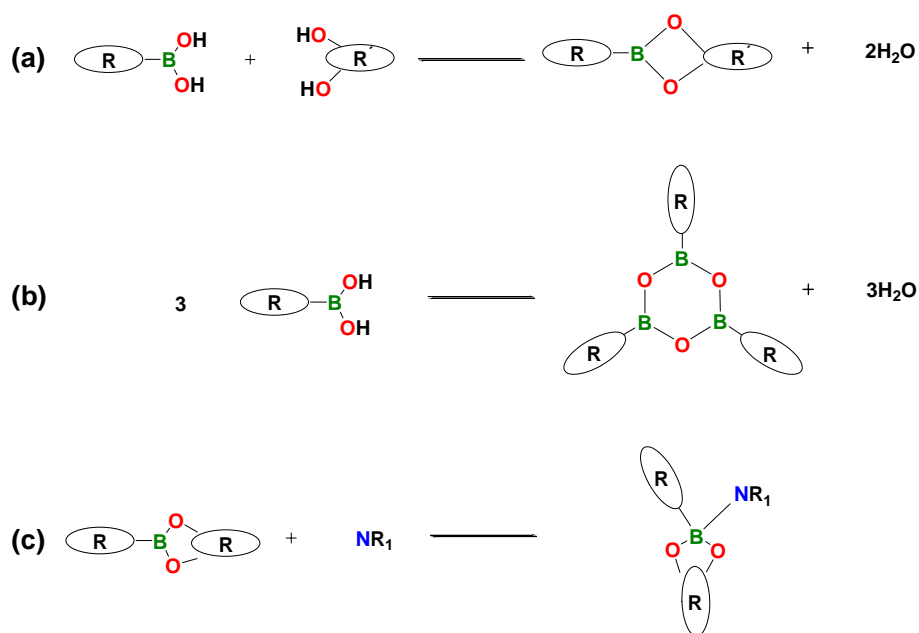


Figura 9. Reacciones reversibles de ácidos borónicos. (a) Condensación con dioles, formando ésteres borónicos; (b) auto condensación, formando boroxinas; (c) Interacción Nitrógeno→Boro [22].

### 1.2.1 Ácidos borónicos como bloques de construcción de estructuras supramoleculares

Dado que los ácidos borónicos son direccionales y su geometría es diversa, funcionan como bloques de construcción de arquitecturas moleculares complejas [24], que se explican a continuación (figura 10).

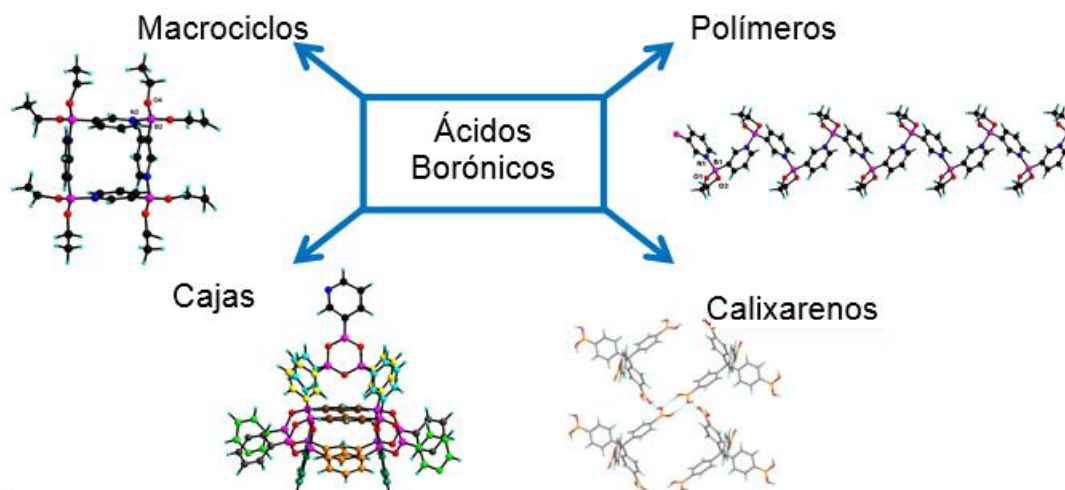


Figura 10. Diversidad estructural de los ácidos borónicos [25, 26, 27].

### **Macrociclos**

Según la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), un macrociclo es “una macromolécula cíclica o una porción cíclica macromolecular de una molécula”, han sido numerosos los grupos que han desarrollado estas estructuras, entre ellos se encuentran: Farfán, Höpfl y Barba [28] quienes han diseñado y sintetizado una serie de macrociclos de ácido borónico a través de reacciones de condensación entre ácidos borónicos y dioles asistida por interacciones de boro-nitrógeno (figura 11).

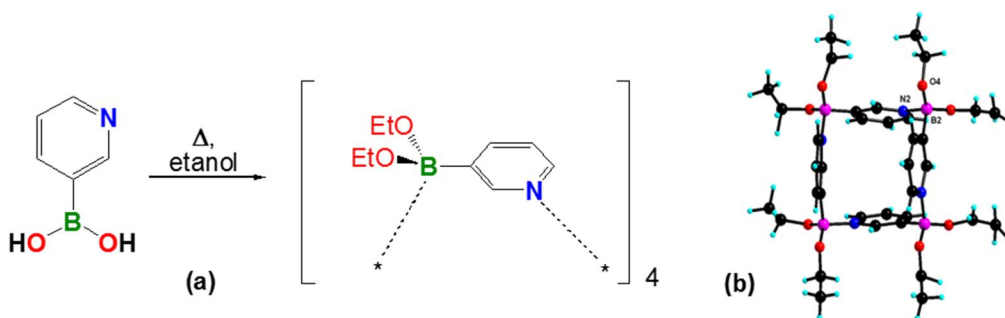


Figura 11. (a) Síntesis de un macrociclo formado por el ácido 3-piridilborónico y el etóxido, (b) Representación de la estructura cristalina [28].

El grupo de Severin ha preparado macrociclos pentámicos y tetraméricos de ácidos borónicos a través de la combinación esteres de boro e interacciones intramoleculares de B-N [29].

### Polímeros

La cadena principal de los polímeros supramoleculares está formada por la agregación de unidades llamadas monómeros a través de las interacciones de enlaces no covalentes reversibles (figura 12).

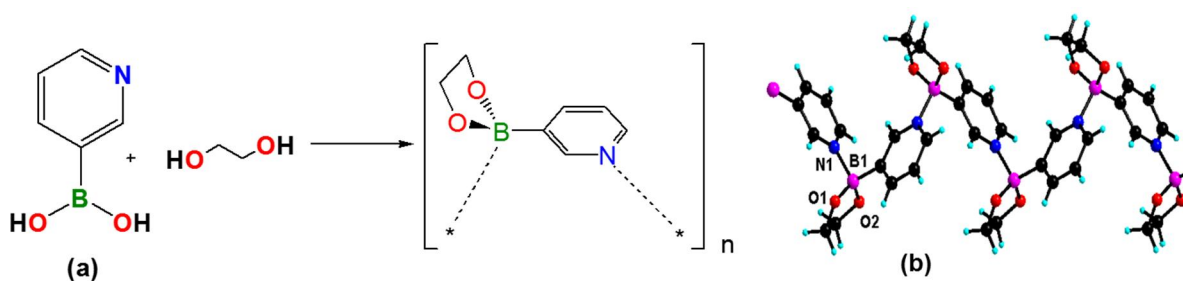


Figura 12. (a) Síntesis del ácido 3-piridilborónico y el 1,2-etanodiol para la obtención de una estructura polimérica, (b) Representación gráfica de la estructura cristalina [30].

La longitud de las cadenas depende de la fuerza de enlace asociada a las interacciones entre los grupos funcionales de los monómeros; por ejemplo un enlace B-N favorece la formación de la cadena principal, para obtener productos con peso molecular significativo, motivo por el cual es un recurso muy utilizado en la síntesis de polímeros supramoleculares [31]. Un ejemplo de estructuras poliméricas en una dimensión, relacionadas con los compuestos covalentes orgánicos (COF, por sus siglas en inglés), son las obtenidas en el grupo de investigación de Kay Severin a partir de cadenas piridílicas [32].

## Calixarenos

Un calixareno es un oligómero cíclico, su nombre deriva de la semejanza que tiene esta molécula con un cáliz o copa. El interés en el desarrollo de los calixarenos se debe a sus aplicaciones en la química del huésped-anfitrión y a su uso como bloques de construcción de materiales supramoleculares. Un ejemplo es la estructura obtenida por Barba y colaboradores [23] a través de la condensación del 3,5-di-tert-butil-salicil-aldehído y el ácido 3 amino-fenil borónico (figura 13). La forma de cono del macrociclo se debe a la presencia de enlaces fuertes de coordinación B-N. Una característica peculiar de esta molécula es su capacidad de hospedar pequeñas moléculas orgánicas como benceno, entre otras.

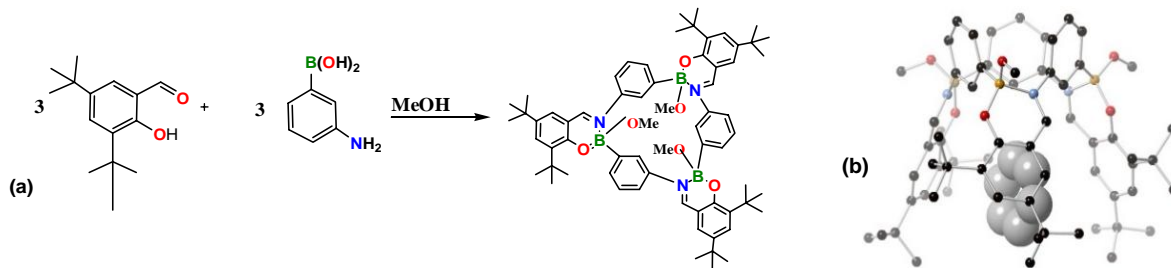


Figura 13. (a) Síntesis del calix[3]areno, (b) modelo de barras y esferas, con la inclusión de huésped en su interior [23].

En el presente trabajo, se utilizará la primera etapa de la estrategia de síntesis secuencial para generar los bloques de construcción, la cual se describe a continuación en ella se hace uso de la dipirrina como polo de coordinación primario y de los ácidos borónicos como polo de interacción secundario.

### 1.3 Síntesis secuencial

La estrategia de síntesis secuencial [33, 34, 35] es empleada para la síntesis de redes heterometálicas utilizando como unidad de ensamble primaria la dipirrina, y como

unidad secundaria otros sustituyentes por ejemplo, piridina o grupos fenil-imidazolios elaborados por el grupo de Hosseini [36].

En general la estrategia de síntesis consiste en dos etapas; la primera etapa está constituida por el proceso de autoensamble entre el ligante orgánico bifuncional y el catión metálico **M1** con el polo **P1** que es un sitio de coordinación. La segunda etapa consiste en asociar este metalotecton con el metal **M2** a través del polo de interacción **P2** cuyo tipo de interacción depende del tipo de sustituyente, para finalmente obtener una red supramolecular heterometálica (figura 14). La principal ventaja de esta síntesis es que el ligante posee dos sitios de coordinación jerarquizados por su denticidad, naturaleza química, carga y energía de asociación a los iones metálicos, permitiendo la construcción de arquitecturas basadas en el autoensamble de tectones orgánicos y centros o complejos metálicos [35].

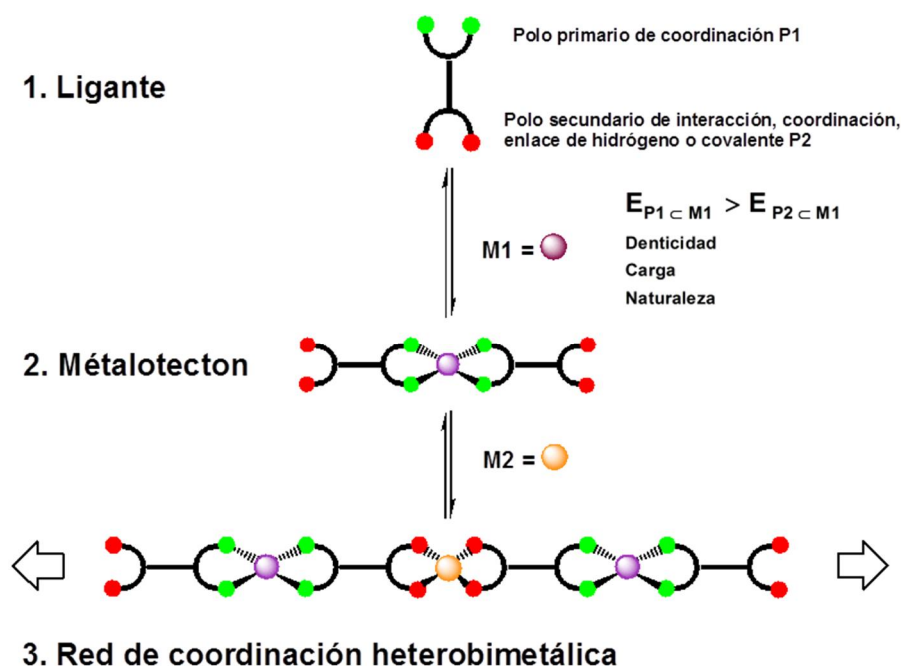


Figura 14. Estrategia de síntesis para la formación de complejos metálicos [35].

## 1.4 Técnicas de caracterización

La síntesis de materiales implica la necesidad de identificar los compuestos obtenidos. La mejor manera de identificar la estructura de un material es mediante un análisis en el estado sólido: la difracción de rayos X. Sin embargo, en algunos casos no se necesita la estructura completa de cada producto de reacción o intermedio, es posible que sólo se tenga que determinar si la reacción se llevó a cabo, si un grupo funcional particular está presente en la molécula, si un producto es puro, o si las condiciones de reacción han atacado a una parte de la molécula en lugar de otro. Y para ello se utilizan las técnicas espectroscópicas: infrarrojo (IR) ultravioleta (UV-vis) y resonancia magnética nuclear (RMN) [36], tabla 2.

Intervalo de Longitud de onda (m)	Intervalo de energía (J/Mol)	Escala de tiempo ( $s^{-1}$ )	Espectroscopía	Características
$2 - 9 \times 10^{-7}$	$1 - 6 \times 10^5$	$10^{-14}$	UV-visible	Cambio en la distribución electrónica.
$2 - 50 \times 10^{-6}$	$2 - 60 \times 10^3$	$10^{-13}$	Infrarrojo (IR)	Vibraciones de moléculas
$0.6 - 5$	$\times 10^{-7}$	$10^{-7}$	Resonancia magnética nuclear	Cambios en el spin de núcleos magnéticos

Tabla 2. Técnicas espectroscópicas comunes [36].

### 1.4.1 Espectroscopia de infrarrojo

Todas las moléculas tienen una cierta cantidad de energía y están en constante movimiento. Sus enlaces pueden estirarse y contraerse, los átomos se mueven hacia atrás, adelante, y otras vibraciones permitidas [37]. Como los enlaces químicos implican atracción electrostática entre los núcleos atómicos cargados positivamente y electrones

cargados negativamente, las vibraciones moleculares conducen a oscilaciones de la carga eléctrica, además cuando una molécula se irradia con radiación electromagnética la energía es absorbida solo si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de la vibración (figura 14).

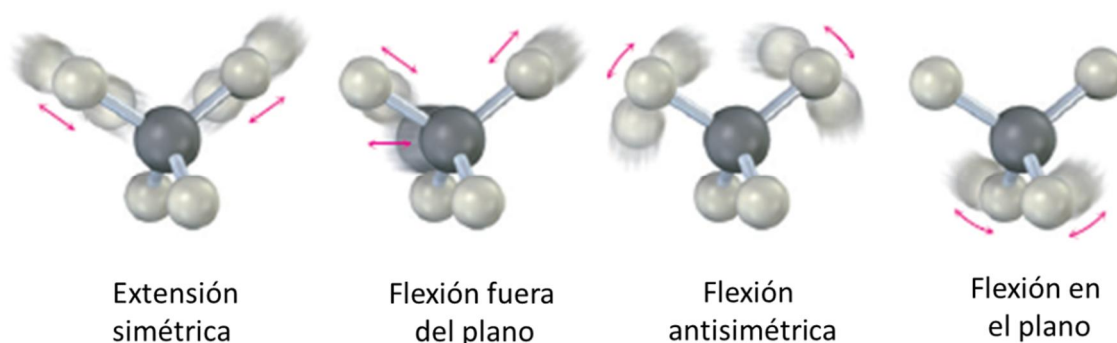


Figura 14. Algunas vibraciones permitidas [37].

El resultado de esta absorción de energía es un aumento en la amplitud de las vibraciones, es decir el enlace que conecta los dos átomos se estira y comprime un poco más. Cada frecuencia absorbida por una molécula corresponde a un movimiento molecular específico, y se puede determinar qué tipos de movimientos tiene una molécula midiendo su espectro de IR [38]. Por medio de la interpretación de esos movimientos, se puede averiguar qué tipo de enlaces (grupos funcionales) están presentes en la molécula. La región del espectro IR desde  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  se divide para su interpretación en cuatro partes:

- La región desde  $4000$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la absorción causada por los estiramientos de los enlaces N-H, C-H y O-H. Los enlaces N-H y O-H absorben en el rango de  $3300$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$ ; los enlaces C-H se estiran cerca de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  [37,39].
- La región desde  $2500$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  es donde sucede el estiramiento de los triples enlaces de  $C \equiv N$  y  $C \equiv C$  [37,39].
- La región desde  $2000$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  es donde los dobles enlaces (C=O, C=N y C=C) absorben. Los grupos carbonilo generalmente absorben en el rango de  $1680$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  [37,39].



- La región por debajo de los  $1500\text{ cm}^{-1}$  se conoce como la sección de la huella digital del espectro IR. Un número grande de absorciones suceden, correspondientes al enlace C-X, por lo que es característica de cada compuesto [37, 39].

### 1.4.2 Espectroscopia UV-vis

El espectro Ultravioleta-Visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula y no la caracterizan como entidad.

Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, uno de baja energía que es el orbital enlazante y otro de energía mayor, que es el orbital antienlazante. Los enlaces covalentes que se originan entre los orbitales de dos átomos que se enlazan químicamente pueden ser de dos tipos y se conocen como enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  [37].

Al efectuarse dicho enlace covalente se forman simultáneamente orbitales antienlazantes:  $\sigma^*$  en el caso de un orbital molecular enlazante  $\sigma$  y  $\pi^*$  en el caso de un orbital molecular enlazante  $\pi$ . Los electrones que no participan en la formación de enlaces covalentes en la molécula, se denominan electrones  $n$  o no enlazantes. El diagrama de energía para los orbitales moleculares enlazante, antienlazante y no enlazante así como las transiciones electrónicas posibles es el mostrado en la figura 15.

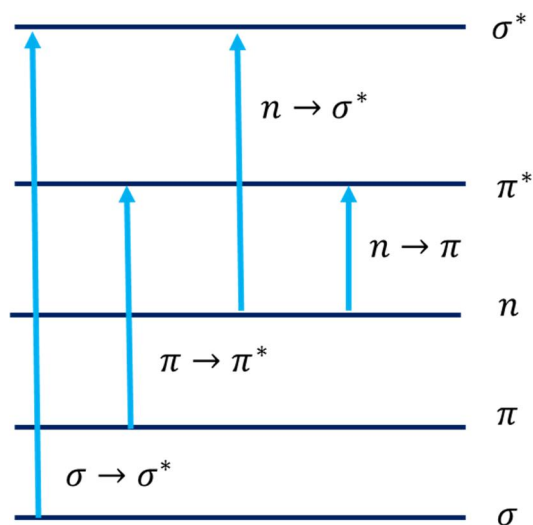


Figura 15. Diagrama de niveles energéticos para diferentes orbitales moleculares.

La absorción de energía radiante en el Ultravioleta o Visible por los electrones  $n$ ,  $\sigma$  ó  $\pi$  resulta en la excitación de éstos, los cuales pasan a ocupar alguno de los orbitales antienlazantes. La absorción de radiación Ultravioleta-Visible es capaz de efectuar dichas transiciones. La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción a compuestos orgánicos se basan en transiciones de electrones  $n$  o  $\pi$  al estado excitado  $\pi^*$ , ya que las energías que se requieren para estos procesos conducen a picos en una región espectral conveniente experimentalmente. Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional que suministre los orbitales  $\pi$ , a dichos centros absorbentes se les aplica el término crómoforo.

La región del espectro electromagnético que corresponde a las transiciones que involucran a electrones de la capa de valencia se extiende por longitudes de onda de 100 a 1000nm (regiones ultravioleta-visible e infrarroja cercana). No toda esta zona es de igual utilidad para la elucidación de estructuras orgánicas [37].

- La región por debajo de 200 nm, conocida como Ultravioleta lejano, presenta características que hacen complicada su utilización: en esta zona absorben las moléculas componentes del aire, los materiales usuales para la construcción de componentes ópticos el cuarzo y el vidrio, también los solventes absorben fuertemente en esta región y la sensibilidad de los detectores es generalmente baja [37].
- La región entre 200 y 400 nm, llamada Ultravioleta cercana, es de gran utilidad en la determinación estructural de insaturación conjugada, aromaticidad o de ciertos grupos insaturados con pares electrónicos libres [37].
- La región Visible, de 400 hasta cerca de 800nm, es la única del espectro electromagnético detectable por el ojo humano. Las transiciones que se presentan en esta zona corresponden a transiciones electrónicas de muy baja energía. Todos los compuestos coloreados absorben selectivamente en esta región. Los compuestos de metales de transición absorben significativamente en la región [37].
- Ciertas transiciones electrónicas pueden presentarse a longitudes de onda superiores a 800 nm pero estas no son comunes en los compuestos orgánicos [37].

La ley de Lambert-Beer introduce el concepto de absorbancia ( $A$ ) de una muestra como [40]:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Donde  $I_0$  representa la intensidad de la luz incidente e  $I$  la intensidad de la luz que atraviesa la celda. También podemos expresar la absorbancia en función de la longitud de la celda  $l$  y de la concentración del soluto  $c$  [40],

$$A = \epsilon lc$$

Donde,  $\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar.

### **1.4.3 Resonancia magnética nuclear**

Es una técnica de espectroscopia muy valiosa, ya que permite la identificación de la estructura del compuesto, mediante el mapeo de los enlaces C-H. Puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da, por ejemplo en los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la siguiente figura, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$ .

Existen más núcleos en el estado de espín  $\alpha$  que en el  $\beta$  y la diferencia es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la fuerza del campo magnético aplicado  $H_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético. Cuando los núcleos vuelven a su

estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN.

La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético  $H_0$  (T) [40].

$$\Delta E = h\nu = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

Donde  $\gamma$  es la constante giromagnética.

En la práctica es difícil medir el campo magnético al que un protón absorbe con suficiente exactitud para distinguir protones individuales, ya que las absorciones sólo varían en unas pocas milésimas. Un método más exacto para expresar desplazamientos químicos es determinar el valor respecto a un compuesto de referencia que se añade a la muestra. La diferencia en la intensidad del campo magnético necesario para la resonancia de los protones de la muestra y de los protones de referencia se puede medir, ahora sí, con mucha exactitud [36].

$$\delta(ppm) = \frac{\nu_m - \nu_r}{\nu_r} \times 10^6$$

Donde  $\nu_m$  es la frecuencia de la muestra y  $\nu_r$  es la de la referencia.

El compuesto de referencia más común en resonancia magnética nuclear es el tetrametilsilano (TMS,  $(CH_3)_4Si$ ). La escala más común de desplazamiento químico es la escala  $\delta$  en la que la absorción del tetrametilsilano (TMS) se define como 0.00  $\delta$ . La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala  $\delta$  aumenta hacia los campos menores. La mayoría de las señales de protones ( $^1H$ ) varían entre 0 y 12  $\delta$ , mientras que las señales del  $^{13}C$  varían del 0 a 250  $\delta$ .

#### 1.4.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, se utiliza para determinar la estructura y orientaciones cristalográficas de cristales individuales, así como tamaño de los mismos e identificaciones cualitativas y cuantitativas de los constituyentes químicos [41].

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda del orden de los espacios atómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ion que está dentro del camino del haz. Consideremos ahora las condiciones necesarias para la difracción de rayos X por un arreglo periódico de átomos: si se tienen dos planos de átomos, que poseen los mismos índices de Miller  $h, k$  y  $l$ , y están separados por la distancia interplanar  $d_{hkl}$ ; asumiendo que un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$ , paralelo, monocromático y coherente incide en estos dos planos con un ángulo  $\theta$ , ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados a un ángulo  $\theta$  de los planos, si la diferencia de camino óptico es igual a un número  $n$ , de longitudes de onda. Ésta es la condición de difracción, conocida también como ley de Bragg [42],

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Debido a que la determinación de la estructura cristalina se ha convertido en uno de los métodos estructurales más importantes en la ciencia de materiales, se describirán los pasos a seguir en un experimento típico de difracción de rayos X de monocristal [38] (figura 16).

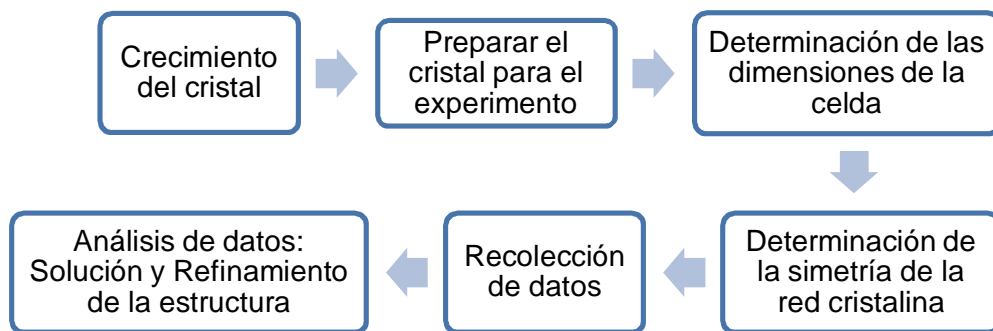


Figura 16. Experimento de difracción de rayos X de monocristal [38].

1. Los químicos dedican mucho tiempo y esfuerzos tratando de obtener cristales de buena calidad (con un tamaño típico entre 0.05 y 0.3 mm, con el fin de que sea iluminado uniformemente por el haz de rayos X). El procedimiento de crecimiento óptimo para un compuesto particular no se puede predecir y a menudo se necesita utilizar el método de ensayo y error; con mucha frecuencia, el crecimiento de cristales parece ser más un arte que una ciencia [38].
2. Como ya se mencionó inicialmente hay que sintetizar la muestra como un monocristal y después se monta en el difractómetro. Éste tiene cuatro grados de libertad, que permiten orientar el cristal a voluntad sobre la dirección del haz de rayos X. El cristal seleccionado se monta dentro de una pequeña gota de aceite en el goniómetro, mientras que una corriente de nitrógeno frío congela el aceite y con ello fija el cristal [38].
3. El siguiente paso es el muestreo de los máximos de difracción, al azar, para determinar la celda unitaria y la matriz de orientación del cristal en el difractómetro. Cabe destacar que la elección de la radiación para un experimento estándar es por lo general entre la radiación Mo-K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å) y Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54178$  Å). La radiación de cobre tiene la ventaja de ser más intensa y distancias más grandes entre los máximos de difracción, lo que se utiliza para la dispersión de compuestos con células unitarias grandes, tales como, moléculas orgánicas y proteínas. La ventaja de la radiación de Molibdeno es la absorción inferior y la mejor resolución que se puede conseguir, por lo que ésta es normalmente la elección para los compuestos inorgánicos y organometálicos [38].
4. Teniendo en cuenta la simetría del patrón de difracción, ahora se puede determinar qué reflexiones tienen que ser medidas, y cuales son equivalentes por simetría. También se tiene que elegir el ángulo máximo de difracción para la recolección de datos. Hay una serie de reflexiones debajo de la cual una estructura no se considera que es de buena calidad para permitir la discusión fiable de los parámetros de la geometría molecular, esto depende de la longitud de onda de la radiación empleada, y con frecuencia se expresa en términos de resolución. En el caso de la radiación de Mo-K $\alpha$ ,  $\theta_{max} = 25^\circ$  y en el caso de Cu-K $\alpha$   $\theta_{max} = 67^\circ$  [38].

5. Finalmente se resuelve la estructura por medio de software en el que se involucran potentes métodos matemáticos. Actualmente se pueden determinar estructuras 3D de macromoléculas e incluso pequeños virus [38].

## Referencias

- [1] (a) R. Makiura, R. Usui, Y. Sakai, A. Nomoto, A. Ogawa, O. Sakata, A. Fujiwara, *ChemPlusChem*, **2014**, 79, 1352-1360 (b) C. Sanchez, C. Boissiere, S. Cassaignon, C. Chaneac, O. Durupthy, M. Faustini, D. Grosso, C. Laberty-Robert, L. Nicole, D. Portehault, F. Ribot, L. Rozes, C. Sassoie, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 221–238 (c) K. Lacina, P. Skládál, T. D James, *Chemistry Central Journal*, **2014**, 8:60 (d) C. Janiak y Vieth J. K., *New J. Chem.*, **2010**, 34, 2366-2388 (e) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995** (f) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1460–1494. (g) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319–330. (h) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334–2375. (i) Ferey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F. *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 217– 225. (j) MasPOCH, D.; Ruiz-Molina, D.; Veciana, J. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 770–818
- [2] a) R. Batten, B. F. Hoskins y R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5385–5386; b) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail y R. Robson, *Nature*, **1994**, 369, 727–729; c) B. F. Hoskins y R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546–1554; d) B. F. Hoskins y R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5962–5964.
- [3] O. M. Yaghi, G. Li y H. Li, *Nature*, **1995**, 378, 703.
- [4] (a) L. Zeng, E. W. Miller, A. Pralle, E. Y. Isacoff y C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**, 10–11 (b) K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger y J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 968–969 (c) T. W. Hudnall y F. P. Gabbai, *Chem. Commun.*, **2008**, 4596–4597 (d) R. Ziessel, L. Bonardi y G. Ulrich, *Dalton Trans.*, **2006**, 2913–2918.
- [5] Arsenault G.P., Bullock E., MacDonald S.F., *Journal of American Chemical Society*, **82**, **1960**, 4384–4389.
- [6] (a) Rao P. D., Dhanalekshmi S., Littler B. J., Lindsey, J. S., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7323-7344. (b) Lee C.-H., Lindsey J. S., *Tetrahedron*, **1994**, 50, 11427-11440. (c) Littler B. J., Miller M. A., Hung C.-H., Wagner R. W., O'Shea D. F., Boyle P. D., Lindsey J. S., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1391-1396. (d) Clausen C., Gryko D. T., Yasserli A. A., Diers J. R., Bocian D. F., Kuhr W. G., Lindsey J. S., *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7371-7378. (e) Laha J. K., Dhanalekshmi S., Taniguchi M., Ambroise A., Lindsey J. S., *Org. Process Res. DeV.* **2003**, 7, 799. (f) Gryko D., Lindsey J. S., *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2249-2252. (g) Boyle R. W., Brückner C., Posakony J., James B. R., Dolphin D., *Org. Synth.*, **1999**, 76, 287-291.
- [7] Maeda Hiromitsu, Ryo Akuta, Yuya Bando, Kazuto Takaishi, Masanobu Uchiyama, Atsuya Murakana, Norimitsu Tohnai y Shu Seki. *Chemical European Journal*, **2013**, 19, 11676–11685.
- [8] Maeda Hiromitsu, Takuma Nishimura, Ryo Akuta, Kazuto Takaishi, Masanobu Uchiyama y Atsuya Muranaka, *Chemical Science*, **2013**, 4, 1204-1211.
- [9] Gupta Rakesh Kumar, Rampal Pandey, Sanjeev Sharma y Daya Shankar Pandey. *Dalton Transactions*, **2012**, 41, 8556-8566.
- [10] Gupta Rakesh Kumar, Rampal Pandey, Amit Kumar, K. V. Ramanujachary, Samuel E. Lofland y Daya Shankar Pandey. *Inorganica Chimica Acta*, **2013**, 409, 518-527.

- [11] Béziau Antoine, Stéphane A. Baudron, Guillaume Rogez y Mir Wais Hosseini. *CrystEngComm*, **2013**, 15, 5980-5985.
- [12] Yamamura Masaki, Marcel Albrecht, Markus Albrecht, Yoshinobu Nishimura, Tatsu Arai y Tatsuya Nabeshima. *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53, 1355-1360.
- [13] Liu Jie y John J. Lavigne. (2011) *Boronic Acids in Materials Chemistry*. Edited by Dennis G. Hall, en *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*. Vol. 1, (pp. 1-15). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [14] Rodríguez Cuamatzi Patricia, Rolando Luna García, Aaron Torres Huerta, Margarita I. Bernal Uruchurtu, Victor Barba y Herbert Höpl. *Crystal Growth and Design*, **2008**, 9, 1575–1583.
- [15] Zheng Hongchao y Dennis G. Hall. *Aldrichimica Acta*, **2014**, 41-50.
- [16] Liu Jie y John J. Lavigne. (2011) *Boronic Acids in Materials Chemistry*. Edited by Dennis G. Hall, en *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*. Vol. 1, (pp. 214-215). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [17] Liu Jie y John J. Lavigne. (2011) *Boronic Acids in Materials Chemistry*. Edited by Dennis G. Hall, en *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*. Vol. 2, (pp. 591-617). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [18] Lerner Mitchell B., Nicholas Kybert, Ryan Mendoza, Romain Villechenon, Manuel A. Bonilla Lopez y A.T. Charlie Johnson Scalable. *Applied Physics Letters*, 102, **2013**, 1910-1922.
- [19] Sang Soo Han, Hiroyasu Furukawa, Omar M. Yaghi y William A. Goddard III. *Journal of American Chemical Society*, 130, **2008**, 11580–11581.
- [20] Cruz Huerta Jorge, Domingo Salazar Mendoza, Javier Hernández Paredes, Irán F. Hernández Ahuactzi y Herbert Höpl. *Chemical Communications*, 48, **2012**, 4241-4243.
- [21] Burcak Icli, Erin Sheepwash, Thomas Riis-Johannessen, Kurt Schenk, Yaroslav Filinchuk, Rosario Scopelliti y Kay Severin. *Chemical Science*, 2, **2011**, 1719-1721.
- [22] Zhu Lei, Shagufta H. Shabbir, Mark Gray, Vincent M. Lynch, Steven Sorey y Eric V. Anslyn. *Journal of American Chemical Society*, 128, **2006**, 1222–1232.
- [23] Fujita Norifumi, Seiji Shinkai y Tony D. James. *Chemical Asian Communications*, **2008**, 3, 1076-1091.
- [24] Severin, Kay. *Dalton Transactions*, 27, **2009**, 5241-5412.
- [25] Nishiyabu Ryuhei, Yuji Kubo, Tony D. James y John S. Fossey. *Chemical Communications*, **2010**, 1124-1150.
- [26] Salazar-Mendoza Domingo, J. Guerrero-Alvarez y H. Höpl, *Chemical Communications*, **2008**, 6543–6545.
- [27] Salazar-Mendoza Domingo, Jorge Cruz-Huerta, Irán F. Hernández-Ahuactzi, Mario Sánchez-Vazquez y Herbert Höpl, *Crystal Growth and Design*, **2013**, 13, 2441–2454.
- [28] Barba Víctor, Herbert Höpl, Norberto Farfán, Rosa Santillán, Hiram I. Beltrán y Luis S. Zamudio Rivera. *Chemical Communications*, **2004**, 2834-2835.
- [29] Christinat Nicolas, Rosario Scopelliti, y Kay Severin, *Angewandte Chemie*, **2008**, 47, 1848–1852.
- [30] Sheepwash Erin, Nicolas Luisier, Martín R. Krause, Stefanie Noé, Stefan Kubik y Kay Severin, *Chemical Communications*, **2012**, 48, 7777-7789.
- [31] Sheepwash Erin, Vicent Krampfl, Rosario Scopelliti, Olha Sereda, Antonia Neels y Kay Severin. *Angewandte Chemie*, **2011**, 50, 3034-3037.
- [32] (a) V. Baron, B. Gillon, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, B. Delley, M. Bonnet y J.-X. Boucherle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3500. (b) Blake A.J., Champness N.R., Hubberstey P., Li W.S., Withers by M.A., Schröder M., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117-138; (c) Hosseini M.W., D. Braga, F. Grepioni, G. Orpen, *Serie C, Kluwer, Dordrecht, Pays-Bas*, **1999**, 538, p. 181; 34, 319-330. (d) Moulton B., Zaworotko M. J., *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629-1658.



- [33] (a) S. R. Halper y S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 486; (b) D. L. Murphy, M. R. Malachowski, C. F. Campana y S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, **2005**, 5506; (c) S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork y S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15255; (d) S. J. Garibay, J. R. Stork, Z. Wang, S. M. Cohen y S. G. Telfer, *Chem. Commun.*, **2007**, 4881.
- [34] S. A. Baudron, D. Salazar-Mendoza y M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 1245–1254.
- [35] Béziau Antoine, Stéphane A. Baudron, Audrey Fluck, y Mir Wais Hosseini. *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 14439-14448.
- [36] Brisdon Alan K. *Inorganic Spectroscopic Methods*. Oxford University Press, Estados Unidos, **1998**.
- [37] McMurry John, *Organic Chemistry*, Thomson Learning, séptima edición, pp. 408-468, **2008**.
- [38] Rankin David W. H., et al. *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*. Wiley textbook series, **2013**.
- [39] Silverstein Robert M., Francis X. Webster y David J. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Seventh edition. John Wiley & Sons. **2005**, pp. 72-108.
- [40] Drago Russell S. *Physical Methods in Chemistry*. W. B. Saunders Company, Estados Unidos, pp. 188-236, **1977**.
- [41] Callister William D. Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., séptima edición, pp. 66-73, **2007**.
- [42] Serway Raymond A., Clement J. Moses y Curt A. Moyer. *Física Moderna*, Cengage Learning, tercera edición, pp. 86-89, **2005**.

# CAPITULO 2:

## SECCIÓN EXPERIMENTAL

---

---

### **2.1 Consideraciones técnicas del desarrollo experimental**

En primera instancia se presentan las características técnicas de los disolventes y equipos empleados en la síntesis y análisis de ligantes bifuncionales. También se describe la metodología desarrollada para la caracterización de los ligantes.

#### **2.1.1 Equipos**

Los equipos con los que se trabajó en el laboratorio de Química Supramolecular de la Universidad Tecnológica de la Mixteca son:

- Espectrómetro FT -IR-ATR Brucker Alpha.
- Espectrofotómetro UV-vis Genesys 10S Thermo Scientific.
- Lámpara UV Spectroline modelo 177 ENF-280C, combinación de longitud de onda corta y longitud de onda larga.
- Rotavapor Buchi R-210.
- Bombas de vacío de 7.0 mbar y 500 mm Hg.
- Purificador de solventes MBraun SPS.

Los equipos con los que se realizaron los análisis en el Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable (CCIQS) UNAM-UAEMex son:

- Difractómetro para monocristal Bruker Apex-Duo con goniómetro de tres círculos D8, detector APEX II, tubo sellado de molibdeno y microfuelle Incoatec ImS de cobre.
- Equipo de Resonancia magnética nuclear Bruker de 300MHz modelo Avance con magnetos blindados de 7.04 T, con sonda de detección directa Broad Band.

El equipo con el que se realizó análisis de Resonancia en el Centro de Investigaciones en Química (CIQ) de la UAEM:

- Equipo de resonancia Varian Inova 400MHz (9.4T) con sonda de detección inversa con dos canales de radiofrecuencia.

### **2.1.2 Reactivos**

- Los disolventes secos que se emplearon, se purificaron con el Equipo MBraun SPS:  $\text{CHCl}_3$ , hexano, benceno, MeOH y DCM.
- El resto de los disolventes del tipo RA, se utilizó directamente del frasco: AcOEt, éter dietílico, pentano, tolueno, acetona, dioxano, etanol y  $\text{CH}_3\text{CN}$  HPLC.
- $\text{SiO}_2$  malla 0.063-0.2 mm.
- La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se somete a calentamiento a 120 °C durante 12 horas.
- Las placas de CCF están hechas de una matriz de  $\text{SiO}_2$  con un indicador fluorescente en 254 nm.

### **2.1.3. Metodología de la caracterización**

Se describirá el proceso para realizar la caracterización de los ligantes orgánicos, desde la preparación de muestras hasta la obtención de los espectros mostrados en la sección de discusión y análisis de resultados de cada una de las técnicas espectroscópicas utilizadas.

- **IR**

La espectroscopia IR ATR de sólidos no requiere ninguna preparación para las muestras y es una de las técnicas de muestreo más versátiles. El fenómeno ocurre cuando un haz de radiación entra desde un medio de mayor índice de refracción a un medio con un menor índice de refracción. El haz penetra una distancia muy pequeña más allá de la interfaz hacia el medio menos denso antes de que suceda la reflexión completa. Esta penetración se llama onda evanescente y se produce a una profundidad de unas pocas micras. Su intensidad se ve atenuada por la muestra en las regiones del espectro IR donde la muestra absorbe. La muestra se coloca en contacto íntimo con un cristal

denso y altamente refractivo, de diamante. El haz IR se dirige hacia un extremo biselado del cristal y se refleja internamente a lo largo del cristal los espectros se obtienen usando algoritmos de la transformada de Fourier, implementados en el software OPUS<sup>®</sup> versión 7.0.

- **UV-vis**

Para realizar los análisis de espectroscopia UV-Vis, se utilizan dos celdas una que contiene el disolvente utilizado como blanco (el cual debe disolver por completo a la muestra) y la muestra a medir en solución del disolvente blanco. A continuación se describen los pasos a seguir en la obtención de los espectros,

1. Las mediciones se llevan a cabo cuantitativamente. Esto implica la optimización de alícuotas de muestra (entre 3 y 5 mg).
2. Se debe ajustar el factor de dilución de la muestra de manera que su señal se encuentre en el intervalo de la curva de calibración (con un valor de absorbancia igual a 1).
3. La absorbancia de la muestra a la longitud de onda seleccionada permite la determinación de la absorptividad molar ( $\epsilon$ ) a través de la ley de Lambert Beer.
4. Finalmente el espectro se obtiene mediante el software Vision Lite<sup>®</sup> versión 4.0.

- **CCF**

La cromatografía en capa fina (CCF) es una técnica analítica rápida que permite: Determinar el grado de pureza de un compuesto, comparar muestras y realizar el seguimiento de una reacción: es posible estudiar cómo desaparecen los reactivos y cómo aparecen los productos finales o, lo que es lo mismo, saber cuándo la reacción ha acabado.

La muestra a analizar se deposita cerca de un extremo (línea base) de un fragmento de hoja de CCF de SiO<sub>2</sub> (fase estacionaria). Luego, la lámina se coloca en un contenedor que contiene uno o varios disolventes mezclados (eluyente o fase móvil). El disolvente debe tener de 2-3 mm de profundidad para que la muestra y la línea base no estén sumergidos. A medida que el eluyente asciende por capilaridad a través de la fase estacionaria, se produce un reparto diferencial de los productos presentes en la muestra. Cuando el frente del disolvente se encuentra en el intervalo de 0.5-1 cm de la parte

superior de la placa, se retira cuidadosamente con unas pinzas. Una vez que el disolvente se ha evaporado se visualiza la placa mediante el uso de una lámpara de UV (figura 1).

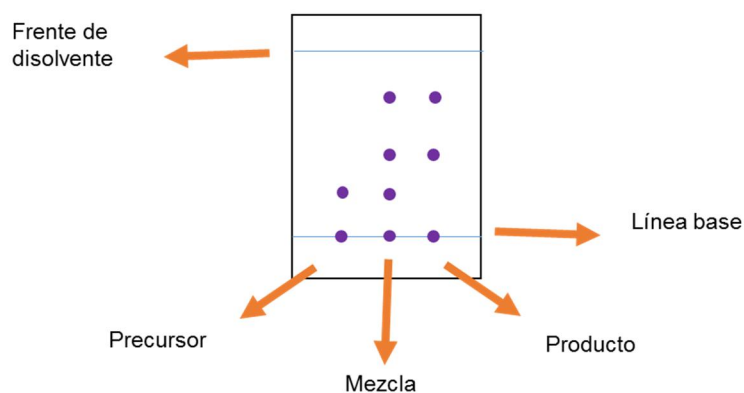


Figura 1. Placa de CCF típica.

- **RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$**

Las muestras a analizar deben ser preparadas en un tubo de RMN. La cantidad necesaria para realizar los espectros de  $^1\text{H}$  es de 10 mg y de 20 mg para  $^{13}\text{C}$ . Las muestras deben disolverse completamente en un volumen aproximado de 0.6 ml (equivalentes a 4 cm de altura de disolvente aproximadamente). En estas mediciones se utilizan disolventes deuterados, por lo que es necesario conocer las señales propias del disolvente elegido, y tenerlas en cuenta al momento de hacer los análisis de los espectros. En la tabla 1, se muestran los desplazamientos químicos de los disolventes deuterados empleados en este trabajo.

Disolventes	$\delta ^1\text{H}$	$\delta ^{13}\text{C}$
Acetona-d6	2.05	206.7, 29.9
$\text{CDI}_3$	7.26	77.2

Tabla 1. Desplazamientos químicos de los disolventes empleados [1].

El análisis de los espectros se realizó a través del software MestreNova<sup>®</sup> versión 8.1.2-11880.

- **Difracción de rayos X**

La producción de cristales de buena calidad, es decir de un tamaño adecuado es el primer y más importante paso en la determinación de cualquier estructura cristalina. La cristalización es el proceso de la organización de los átomos o moléculas que están en solución en un estado sólido ordenado. Este proceso se realiza en dos pasos, la nucleación y el crecimiento. Los métodos utilizados en la cristalización, se describen a continuación [2]:

- ✓ *Difusión vapor-líquido*: se lleva a cabo mediante la disolución de una pequeña cantidad de la muestra en un vial, a continuación se coloca este vial dentro de un vial más grande que contiene un pequeño volumen de un sistema disolvente en el que la muestra es insoluble. Luego se sella el vial exterior. El disolvente exterior se difunde en la solución del vial interior, haciendo crecer cristales en el compuesto.
- ✓ *Difusión líquido-líquido*: Se debe colocar un disolvente sobre la parte superior de otro disolvente. Las condiciones son que los dos disolventes deben ser miscibles entre sí, pero solo uno debe disolver al compuesto (es el que se coloca en la parte inferior). La tasa de crecimiento de los cristales depende de nivel de concentración y la solubilidad del compuesto en el sistema disolvente mixto resultante.
- ✓ *Evaporación*: La elección del disolvente es importante porque puede influir en gran medida en el mecanismo de crecimiento de los cristales, porque el disolvente puede ser incorporado en la red cristalina. La tasa de crecimiento de los cristales puede ser frenado ya sea mediante la reducción de la tasa de evaporación de la zona de disolvente o por enfriamiento de la solución. Se puede también utilizar un tapón de goma e insertar una aguja, entonces se habla de evaporación lenta.

Una vez obtenido el cristal y después de ser sometido al análisis de difracción de rayos X por el cristalógrafo, se procesan los datos en el software *Cystal Maker*<sup>®</sup> o *Mercury*<sup>®</sup> para el análisis de estructuras cristalográficas.

A continuación se describirá en detalle la síntesis para la obtención de los ligantes **L<sub>1</sub>** y **L<sub>2</sub>**, mediante la ruta **1** (figura 2),

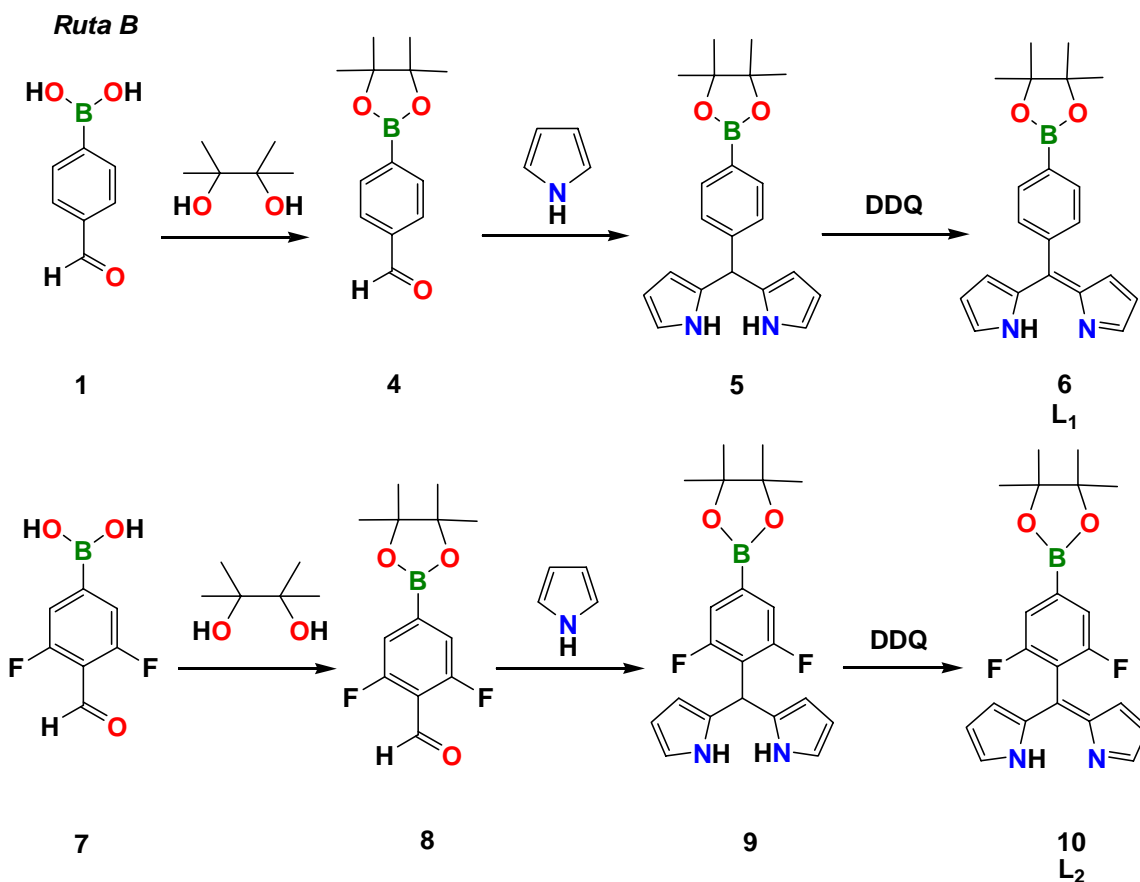


Figura 2. Ruta de síntesis de los ligantes L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub>.

## 2.2 Ruta B: Síntesis del ligante L<sub>1</sub>

### Síntesis del compuesto 4

#### 4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioxaborolano)benzaldehído

En la figura 3, se ilustra la reacción [3] entre el ácido 4-formil-fenilborónico (compuesto 1), sólido cristalino color amarillo, con  $pf = 237-242^{\circ}C$ ; y el pinacol, sólido cristalino incoloro y  $pf = 40 - 43^{\circ}C$ . Se emplea 1 g (6.6 mmol) del ácido 4-formil-fenilborónico (1 eq.) y 0.96 g (8 mmol) de pinacol (1.2 eq.) en presencia de 30 ml de éter dietílico. Se lleva a cabo en un matraz de bola de 250 ml con agitación constante durante 5 horas. Se monitoreó la reacción mediante cromatografía de capa fina (CCF) hasta la consumación total de los reactivos. Se realizó una extracción para retirar el pinacol en exceso: se agregan 30 ml de H<sub>2</sub>O para disolver el exceso de pinacol y 30 ml de éter; se realizan 3 lavados de la fase orgánica con el mismo disolvente, en un embudo de

separación. A continuación se seca la fase orgánica con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida por medio de un rotavapor. Se obtienen 1.3 g de producto, un sólido color naranja claro, con un rendimiento del 81%,  $\text{pf} = 60\text{-}61^\circ\text{C}$ .

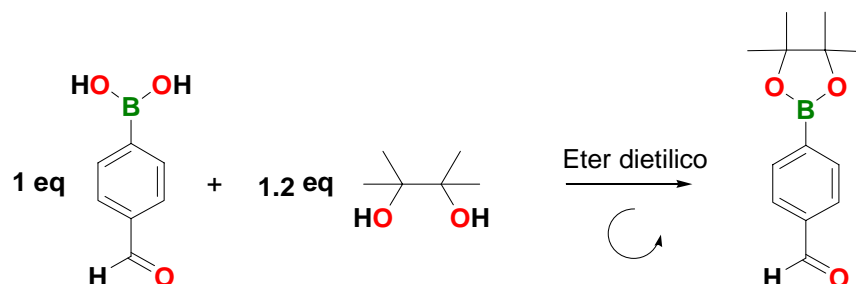


Figura 3. Formación del compuesto 4.

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  ppm): 1.33 (12 H), 7.82 (2 H), 7.94 (2 H), 10.01 (1 H)

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  ppm): 25.06, 84.51, 128.85, 135.40, 138.33, 192.76

**IR ATR**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2972 (CH), 1709 (C=O), 1358 y 650 (BO).

#### *Síntesis del compuesto 5*

#### **5-(4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioxaborolano)fenil)dipirrometano**

La síntesis del compuesto 5 consiste en la condensación del pirrol con el aldehído del compuesto 4 en condiciones catalíticas ácidas, para la obtención del dipirrometano, como se ilustra en la figura 4.

Se emplean 0.9 g (3.8 mmol) del compuesto 4, 10.7 ml de pirrol (40 eq.) y 0.03 ml de TFA en cantidades catalíticas (0.1 eq.) bajo una atmósfera inerte de nitrógeno, a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  y protegiendo al matraz de la luz (esto con el fin de disminuir la polimerización del pirrol y por lo tanto la formación de subproductos de la reacción). Con base al monitoreo de CCF, la reacción se deja en agitación durante 5 horas. Posteriormente se agregan 40 ml de NaOH 0.1 M para neutralizar las condiciones ácidas del medio. Se agregan 30 ml de AcOEt y 30 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , se realizan 3 lavados con 30 ml de AcOEt y por medio de un embudo de separación se obtiene la fase orgánica que contiene al compuesto deseado. Para eliminar las trazas de agua se utiliza carbonato de sodio anhidro. El AcOEt y el exceso de pirrol de la mezcla se evaporan a presión reducida



mediante una bomba de vacío a una temperatura de 45°C. Se obtiene un aceite color café oscuro.

El compuesto se purifica mediante una columna cromatográfica de sílica gel SiO<sub>2</sub>. Se empleó 100% de DCM, de acuerdo al comportamiento observado en la CCF. Finalmente se obtiene 0.798 g de un sólido color café, con rendimiento del 59.5%  $\text{pf} = 92\text{-}95^\circ\text{C}$ .

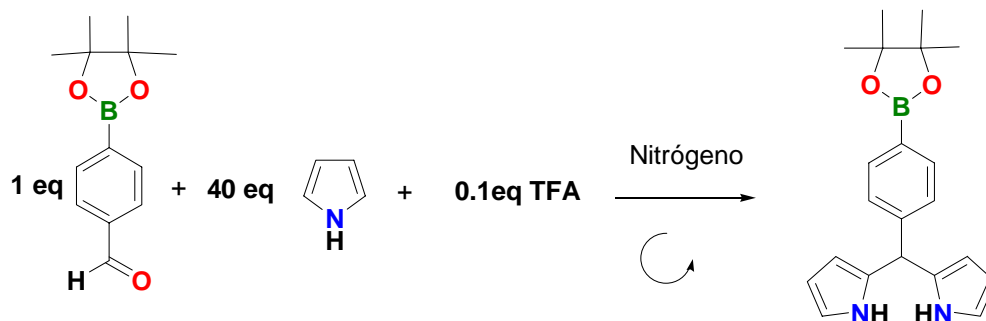


Figura 4. Formación del compuesto 5.

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  ppm): 1.35 (12 H), 5.48 (1 H), 5.92 (2 H), 6.16 (2 H), 6.68 (2 H), 7.23 (2 H), 7.77 (J= 12 Hz, 2 H), 7.92 (2 H)

**<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$  ppm): 25.06, 84.02, 107.49, 108.66, 117.43, 128.05, 132.39, 135.37, 145.43

**UV-VIS** (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{max}$ (nm),  $\epsilon$ (mol<sup>-1</sup>Lcm<sup>-1</sup>): 230 (86320)

**IR-ATR**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3363 (N-H), 2975 (C-H)

#### *Síntesis del compuesto 6 (L<sub>1</sub>)*

#### **5-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano)fenil)dipirrometeno**

La segunda etapa consiste en la oxidación del compuesto 5 mediante DDQ [4], permitiendo la obtención del compuesto 6 (L<sub>1</sub>), como se observa en la figura 5. En un matraz de bola de 250 ml se disuelven 3.25 g (9.35 mmol) del compuesto 5 (1 eq.) en 100 ml de CH<sub>3</sub>CN y en un matraz de 100 ml se disuelven 2.12 g de DDQ (1 eq.), con benceno. Esta reacción se realiza a T = 0°C, colocando los matraces en un baño de agua con hielo y bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. La DDQ se agrega gota a gota al matraz que

contiene el compuesto **5** y con base al análisis de CCF la reacción se deja en agitación durante 1 hora.

Se obtiene un compuesto color verde oscuro, se purifica mediante cromatografía en columna de sílica gel SiO<sub>2</sub> con éter dietílico. Se obtienen 1.05 g de un sólido color amarillo, con un rendimiento del 32.7% y pf =198-203°C.

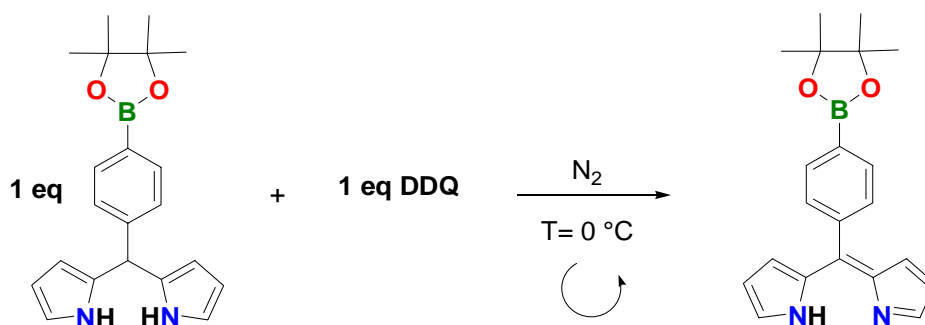


Figura 5. Formación del ligante L<sub>1</sub>.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ ppm): 1.38 (12 H), 6.38 (2 H), 6.57 (2), 7.49 (2 H), 7.64 (2 H), 7.87 (2 H)

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ ppm): 25.13, 84.24, 117.83, 129.00, 130.30, 134.10, 143.84

UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>(nm),ε(mol<sup>-1</sup>Lcm<sup>-1</sup>): 235 (25110), 273 (44000), 352 (8944), 444 (9887), 465 (10590)

IR-ATR ν (cm<sup>-1</sup>): 3227 (NH), 2981 (CH)

### 2.3 Ruta B: Síntesis del ligante L<sub>2</sub>

#### Síntesis del compuesto **8**

#### 4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioxaborolano)-2, 6-difluorobenzaldehído

Con respecto al ligante L<sub>2</sub>, en la figura 6 se ilustra la reacción entre el ácido 3,5 difluoro, 4-formil-fenilborónico, sólido cristalino color blanco, con pf = 255-260°C; y el pinacol, sólido cristalino incoloro y pf = 40 - 43°C, para formar el compuesto **8**.

Se empleó 0.2 g (1.06 mmol) del ácido 3,5 difluoro, 4-formil-fenilborónico (1 eq.) y 0.15 g (1.2 mmol) de pinacol (1.2 eq.) en presencia de 50 ml de éter dietílico, en un matraz de bola de 250 ml con agitación constante durante 3 horas. Se monitoreó la reacción mediante cromatografía de capa fina (CCF) hasta la consumación total de los reactivos. Se realizó una extracción para retirar el pinacol en exceso: se agregaron 30 ml de H<sub>2</sub>O para disolver el exceso de pinacol y 30 ml de éter; se realizan 3 lavados de la fase orgánica con el mismo disolvente, en un embudo de separación. A continuación se seca la fase orgánica con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida en un rotavapor. Se obtienen 0.32 g de producto, un sólido color rosa, con un rendimiento del 97.68 %, pf = 58-60°C.

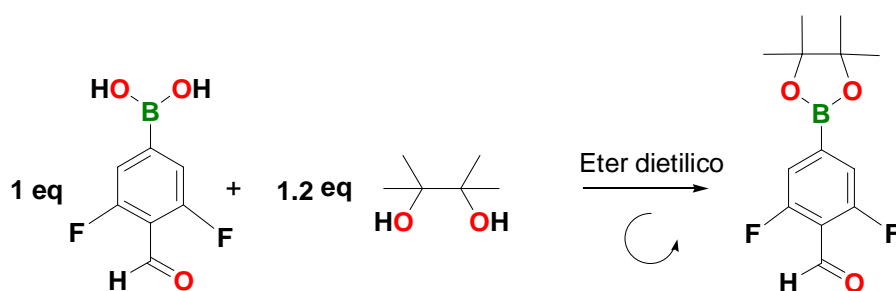


Figura 6. Formación del compuesto **8**.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm): 1.28 (12 H), 7.29 (2 H), 10.31 (1H)

IR-ATR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2981 (CH), 1698 (C=O), 1359 (BO)

#### *Síntesis del compuesto 9*

#### **5-(4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioxaborolano)-2,6-difluorofenil)dipirrometano**

Para la síntesis del compuesto **9**, de acuerdo al procedimiento experimental seguido por Lindsey y colaboradores [5], se emplean 1.09 g (4.06 mmol) del ester borónico (compuesto **8**), 11.23 ml de pirrol (40 eq.) y 0.031 ml de TFA (0.1 eq.) bajo una atmósfera inerte de nitrógeno, una temperatura de 0 °C y protegiendo el matraz de la luz (figura 7). Con base al monitoreo de CCF, la reacción se deja en agitación durante 12 horas. Posteriormente se agrega 50 ml de NaOH para neutralizar las condiciones ácidas del medio. Se agregan 100 ml de AcOEt y se realizan 3 lavados de la fase orgánica con brine (disolución sobresaturada de NaCl). Para eliminar las trazas de H<sub>2</sub>O se utiliza

carbonato de sodio anhidro. El AcOEt y el exceso de pirrol de la mezcla se evaporan a presión reducida mediante una bomba de alto vacío a una temperatura de 45°C, obteniéndose un aceite color verde oscuro.

El compuesto se purifica mediante una columna cromatográfica de silica gel SiO<sub>2</sub>. Se empleó como eluyente la mezcla 90% de DCM y 10% AcOEt, de acuerdo al comportamiento observado en la CCF. Se obtienen 0.86 g de un sólido color naranja, con un rendimiento del 55%.

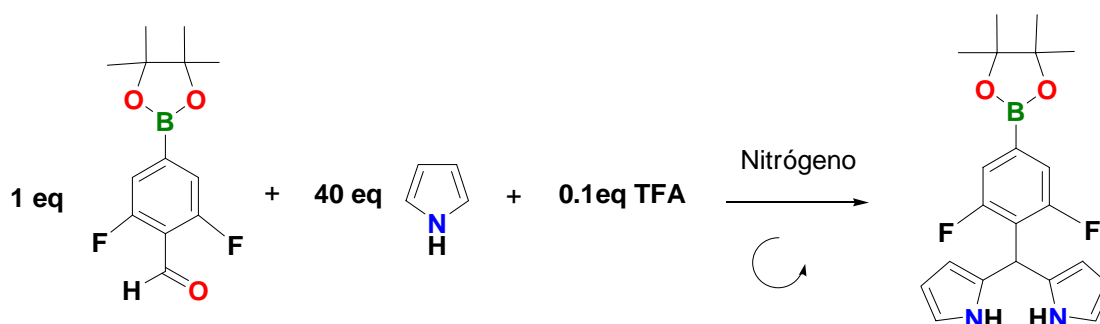


Figura 7. Formación del compuesto 9.

<sup>1</sup>H RMN (Acetona D<sub>6</sub>, 300 MHz, δ ppm): 1.19 (12 H), 2.68 (1 H), 5.75 (2 H), 5.85 (2 H), 6.52 (2 H), 7.51 (2 H), 9.57 (2 H)

UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>(nm), ε(mol<sup>-1</sup>Lcm<sup>-1</sup>): 241 (328.7)

IR-ATR ν (cm<sup>-1</sup>): 3376 (N-H), 2980 (C-H)

#### Síntesis del compuesto 10 (L<sub>2</sub>)

#### 5-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano)-2,6-difluorofenil)dipirrometeno

El siguiente paso consiste en la oxidación del compuesto 9 mediante DDQ, permitiendo la obtención del ligante L<sub>2</sub>, como se observa en la figura 8. En un matraz de bola de 250 ml se disuelven 0.36 g (0.9 mmol) de dipirrometano (1 eq.) en 50 ml de CH<sub>3</sub>CN. Por otra parte, en un matraz de 100 ml se disuelven 0.21 g de DDQ (1 eq.), utilizando benceno como disolvente. Esta reacción se realiza a T = 0°C, colocando a los matraces en un baño de agua con hielo y bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. Mediante un embudo de adición se agrega gota a gota la DDQ al matraz que contiene el dipirrometano

9, dado que el benceno solidifica a los 5.5 °C es necesario redissolver el sólido que se queda en el fondo del embudo de adición, a través de agregar 50 ml extra de benceno. Con base en el análisis de CCF la reacción se deja en agitación durante 30 minutos.

Después de evaporar el exceso de disolvente, se obtiene un compuesto color verde oscuro, que se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel SiO<sub>2</sub> con éter dietílico, en base a la CCF. Se obtienen 0.177 g de un sólido color amarillo, rendimiento del 49.3% y pf = 155-160°C.

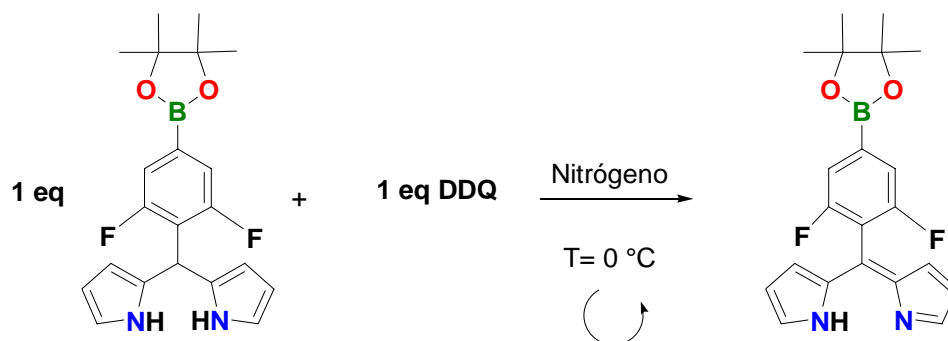


Figura 8. Síntesis del ligante L<sub>2</sub>.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm): 1.31 (12H), 1.78 (J= 3Hz, 2H), 1.43 (2H), 1.80 (J=7.2 Hz, 2H), 1.52 (2H)

UV-VIS, (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>(nm),ε(mol<sup>-1</sup>Lcm<sup>-1</sup>): 240 (7423), 298(6233), 439 (20980), 699 (1125), 517 (2236)

IR-ATR ν (cm<sup>-1</sup>): 3234 (N-H), 2924 (C-H)

## 2.4 Síntesis de complejos metálicos con los ligantes L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub>

Una vez sintetizados los ligantes (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>), se exploró la obtención de complejos metálicos. En el caso de complejos homolépticos se trabajó con sales metálicas M= Zn, Ni, Fe, Co, Cu, Pd. En el caso de complejos heterolépticos se utilizaron sales metálicas de Cu y Co (figura 9).

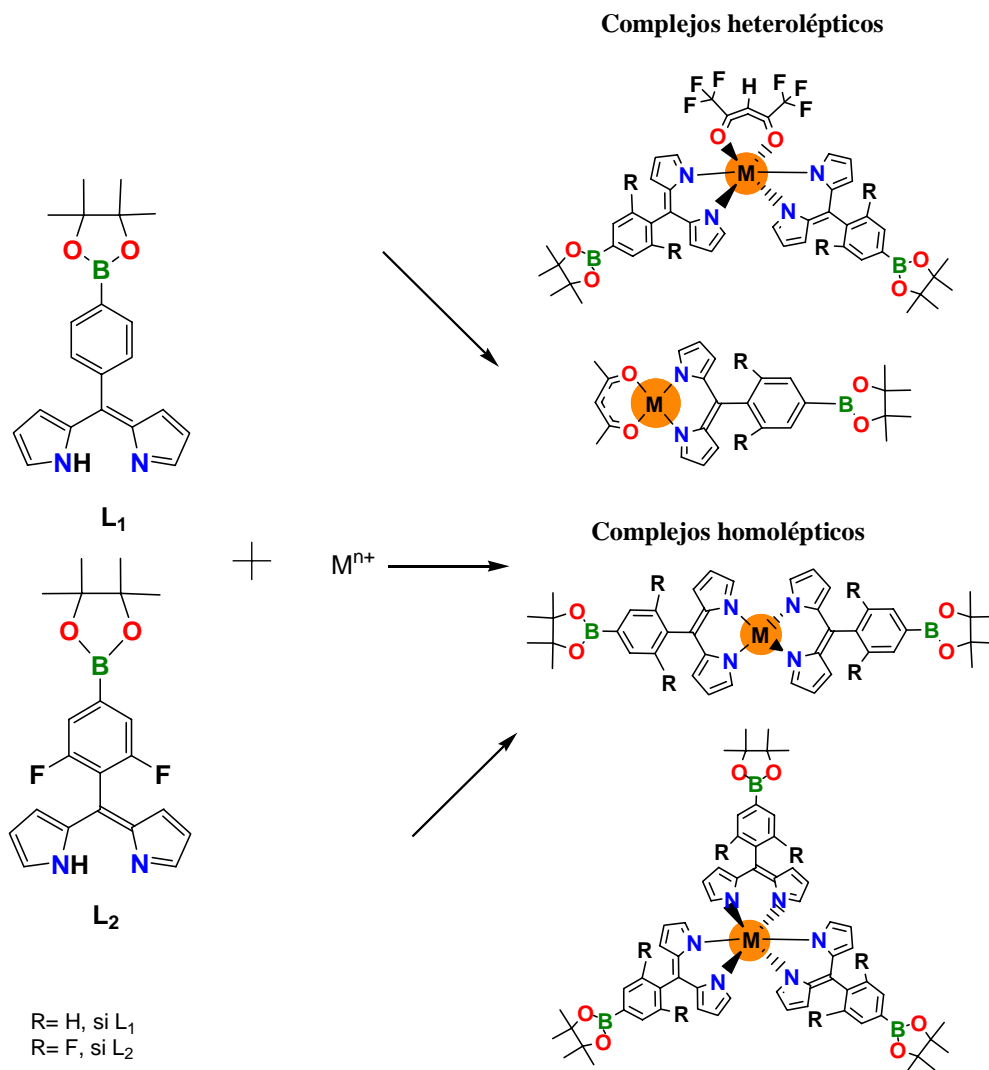


Figura 9. Síntesis de complejos metálicos con los ligantes L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub>.

El procedimiento de síntesis consiste en disolver el ligante (L<sub>n</sub>) en CH<sub>3</sub>CN grado HPLC, enseguida se agrega la trietilamina y la disolución de la sal metálica en cantidades estequiométricas, en agitación constante y bajo atmosfera de N<sub>2</sub>. La reacción de complejación se monitorea por CCF hasta la consumación total de los reactivos. Se evapora el disolvente a presión reducida y se purifica en columna cromatográfica de SiO<sub>2</sub>. El producto obtenido se analiza por espectroscopia **UV-vis**, RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C. Finalmente se procede a la obtención de productos cristalinos por diversos métodos.

A continuación se enlistan los ensayos realizados para la obtención de los complejos metálicos.

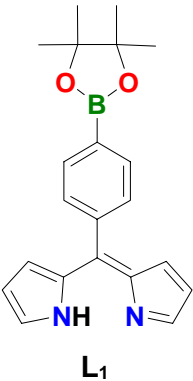

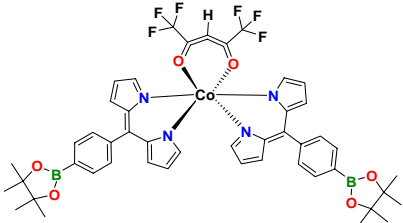
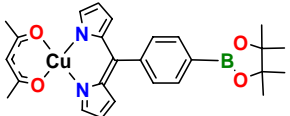
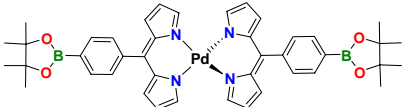
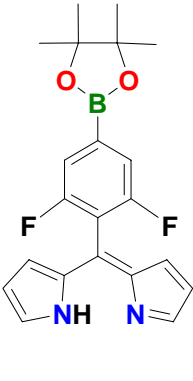
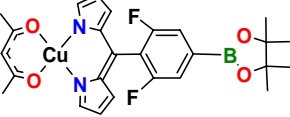
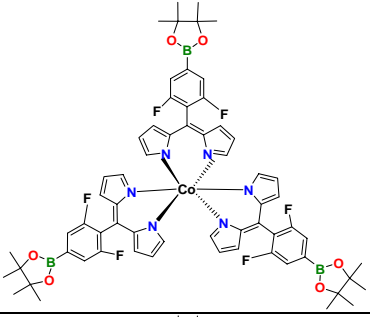
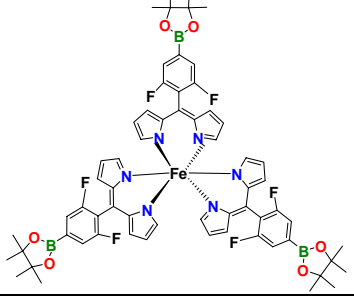
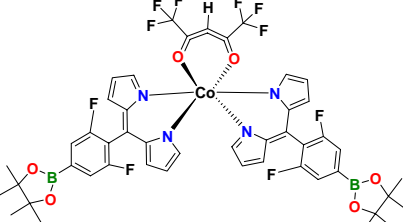
Ligante	Sal metálica/ Disolvente	Estructura
 <p><b>L<sub>1</sub></b></p>	$Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O/MeOH$	
	$Co(hfac)_2 \cdot H_2O/MeOH$	
	$Cu(AcO)_2 \cdot H_2O/MeOH$	
	$C_8H_{12}Cl_2Pd/DCM$	
 <p><b>L<sub>2</sub></b></p>	$Cu(AcO)_2 \cdot H_2O/MeOH$	
	$CoN_6Na_3O_{12}/H_2O + CH_3CN$	
	$Fe(AcO)_2/H_2O + MeOH$	
	$Co(hfac)_2 \cdot H_2O/MeOH$	

Tabla 2. Ensayos de complejos metálicos sintetizados con los ligandos **L<sub>1</sub>** y **L<sub>2</sub>**.

## 2.5 Desprotección

Con el objetivo de obtener el compuesto **3**, se realizaron ensayos desprotegiendo al ligante **L<sub>2</sub>** (figura 10), rompiendo los enlaces tipo éster borónico. Para ello, en un matraz de 100 ml, se disolvieron 0.125 g (0.32 mmol, 1 eq) del compuesto **10** en 40 ml de THF, se agregó 0.205 g (0.96 mmol, 3 eq) de NaIO<sub>4</sub> disueltos en 10 ml de HCl 0.1 M. En base al comportamiento de CCF, la reacción se dejó en agitación y bajo atmósfera de nitrógeno durante toda la noche. Al término se filtró y evaporó el disolvente. Se realizaron 3 lavados del compuesto obtenido con AcOEt, posteriormente se eliminaron las trazas de agua con MgSO<sub>4</sub>, obteniéndose un aceite color naranja.

Posteriormente se observó el comportamiento del compuesto a través de CCF y de una solución de curcumin en etanol y HCl 2 M, el cual funciona como revelador de ácidos borónicos [6].

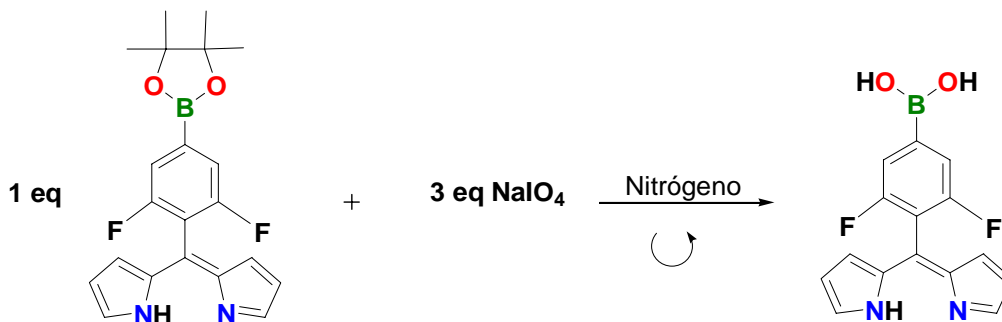


Figura 10. Desprotección del ligante **L<sub>2</sub>**.

Sin embargo, los resultados no fueron los esperados; por lo que se está trabajando con una ruta de síntesis menos agresiva, que no descomponga la molécula en vez de desprotegerla.



## 2.6 Ruta B': Síntesis del ligante L<sub>3</sub>

Como procedimiento alternativo en la elaboración de ligantes, se ideó la construcción de L<sub>3</sub> (figura 11); el cual posee características estructurales diferentes a la familia formada por L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub>, ya que la estructura del precursor no incluye el ácido borónico, por lo cual en vez de hacer como primer paso de síntesis la protección, se procede a la formación del dipirrometano (compuesto 12). Después, al igual que en la ruta 1, se sintetiza la dipirrina y finalmente los complejos metálicos.

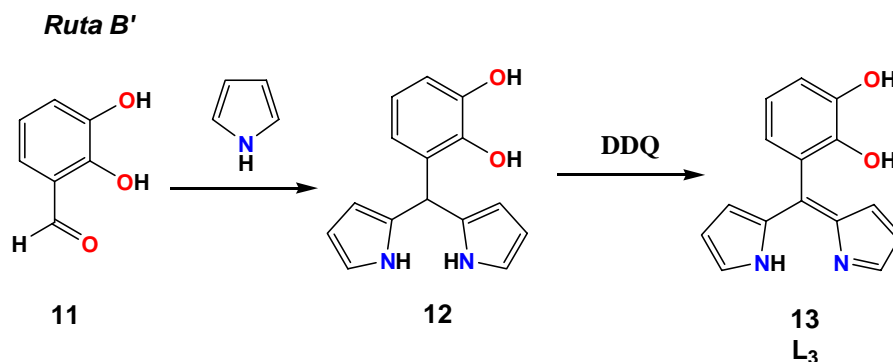


Figura 11. Ruta de síntesis para la elaboración de L<sub>3</sub>.

### Síntesis del compuesto 12

#### 5-(2,3-dihidroxiifenil)dipirrometano

A través de la síntesis de 1 g (7.2 mmol, 1 eq) del 2,3 **dihidroxibenzaldehído** (compuesto 11) sólido color beige, pf 104-108°C; con 20 ml de pirrol (0.2896 mol, 40 eq) en condiciones catalíticas ácidas, lo cual se logra al agregar 0.055 ml (0.72 mmol, 0.1 eq) de TFA. En base al comportamiento observado en la CCF, la reacción se deja en agitación, bajo atmósfera de nitrógeno, protegida de la luz y a 0°C durante 5 horas (figura 12). Para neutralizar el ácido y de esta manera detener la reacción, se agregaron 40 ml de NaOH, se realizaron lavados de la fase orgánica con AcOEt, se eliminaron las trazas de agua con Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y se evaporó hasta sequedad a 49°C.

La purificación del compuesto se realizó con una columna de sílica gel utilizando como eluyente la mezcla 98% DCM, 2% MeOH. Se obtuvieron 1.12 g de un sólido color morado, con un rendimiento del 61.2%.

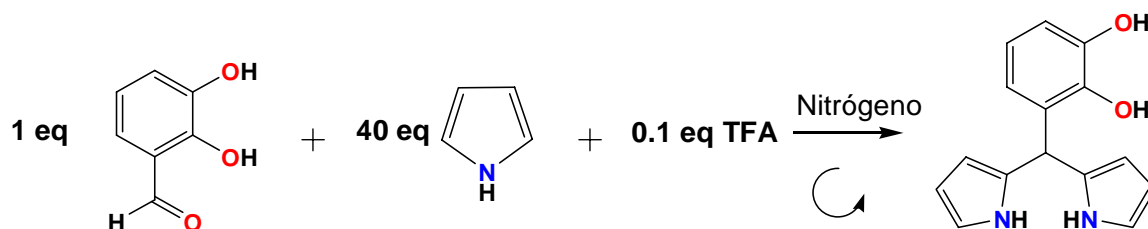


Figura 12. Formación del compuesto **12**.

**UV-VIS**, ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$ (nm): 211 (20600), 287(3358)

**IR-ATR**,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3212 (O-H), 3366 (N-H)

#### *Síntesis del compuesto 13 (L<sub>3</sub>)*

#### **5-(2, 3-dihidroxiifenil)dipirrometeno**

La siguiente etapa, consiste en la oxidación del compuesto **12** (figura 13). En un matraz de 250 ml se disolvieron 1.12 g (4.41 mmol, 1 eq) de dipirrometano en 50 ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$ . Mediante un embudo de adición se agregó gota a gota 1 g de DDQ (4.41 mmol, 1 eq) disueltos previamente en 50 ml de benceno a  $0^\circ\text{C}$ . En base al comportamiento de CCF, la reacción se deja en agitación, bajo atmósfera de nitrógeno y a  $0^\circ\text{C}$  durante 1 hora después de concluida la adición. Para terminar se evapora hasta sequedad, obteniéndose una película color marrón.

La purificación del compuesto obtenido se realiza mediante una cromatografía en columna en sílica gel  $\text{SiO}_2$  tomando como eluyente la mezcla de 90% éter dietílico y 10% MeOH. Se obtienen 0.17 g de un sólido color negro, con un rendimiento del 36.3%.

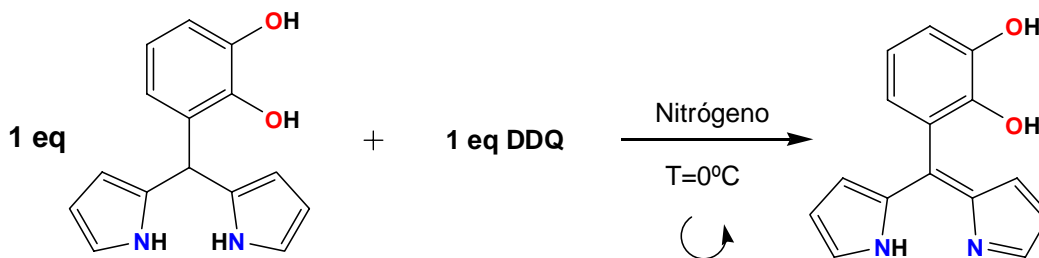


Figura 13. Oxidación del compuesto **12**, para la obtención de **L<sub>3</sub>**.

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm): 3.10 (2 H), 6.34 (2 H), 6.50 (1 H, J= 9 Hz), 6.59 (2 H, J= 6 Hz), 6.84 (2 H), 7.14 (1 H, J= 9 Hz)

**UV-VIS**, (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>(nm): 270 (15980), 353 (2963), 404 (3182), 467 (3791), 520 (3917)

**IR-ATR**, ν (cm<sup>-1</sup>): 3212 (O-H), 3366 (N-H)

## 2.7 Ruta de Síntesis de complejos metálicos con el ligante **L<sub>3</sub>**

Una vez obtenido el ligante **L<sub>3</sub>**, se trabajó de manera similar que con los ligantes **L<sub>1</sub>** y **L<sub>2</sub>** para sintetizar los complejos metálicos: el ligante (**L<sub>3</sub>**) se disuelve en CHCl<sub>3</sub> enseguida se agrega la trietilamina (para formar el dipirrinato) y 10 minutos después la disolución de la sal metálica en cantidades estequiométricas, en agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>). La reacción de complejación se monitorea por CCF hasta la consumación total de los reactivos. Se evapora el disolvente a presión reducida y se purifica en columna cromatográfica de SiO<sub>2</sub>. El producto obtenido se analiza por espectroscopia UV-vis. Finalmente se procede a la obtención de productos cristalinos por diversos métodos como difusión líquido-líquido, evaporación lenta, etc.

A continuación se muestra la tabla que contiene los ensayos de complejos metálicos realizados con el ligante **L<sub>3</sub>**.

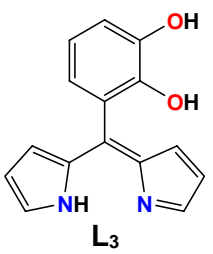
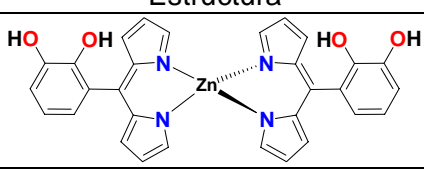
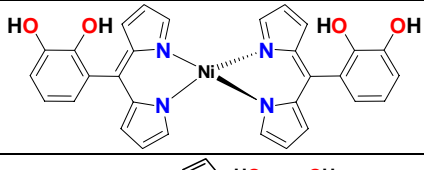
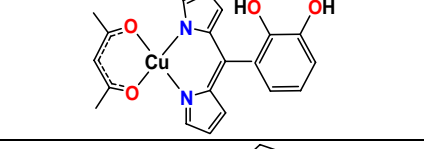
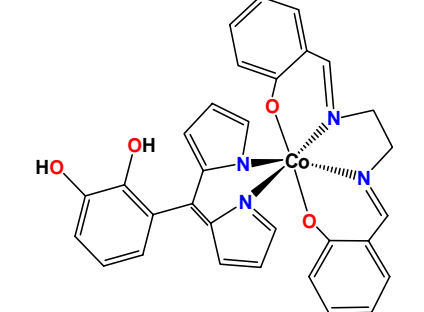
Ligante	Sal metálica/Disolvente	Estructura
 <p style="text-align: center;"><b>L<sub>3</sub></b></p>	$Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O/MeOH$	
	$Ni(AcO)_2 \cdot 4H_2O/MeOH$	
	$Cu(AcO)_2 \cdot H_2O/MeOH$	
	Co Salen/MeOH	

Tabla 3. Ensayos de complejos metálicos sintetizados con los ligantes L<sub>3</sub>.

## 2.8 Estructura cristalina del ligante L<sub>1</sub>

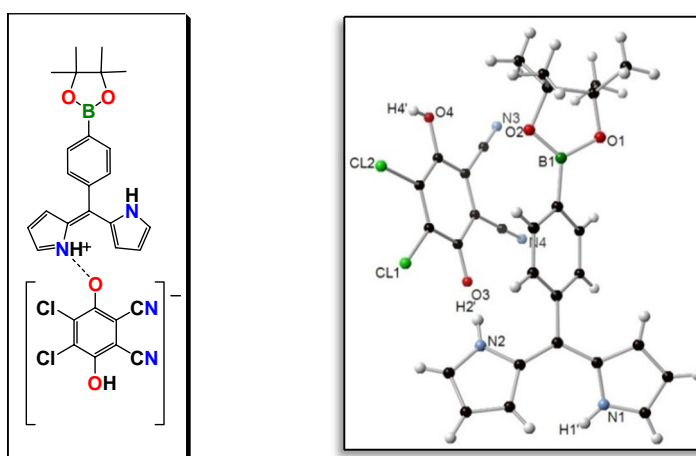


Figura 14. Estructura cristalina del ligante L<sub>1</sub>.

Fórmula	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> BCl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Fórmula fraccionada	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>8</sub> HCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,
Peso molecular	575.24
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
temp, K	296(2)
$\lambda$ , Å	1.54178
$a$ , Å	10.429(1)
$b$ , Å	12.541(1)
$c$ , Å	13.847(2)
$\alpha$ , °	100.065(7)
$\beta$ , °	91.238(7)
$\gamma$ , °	102.727(6)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1736.0(3)
$Z$	2
$\rho$ , g·cm <sup>-3</sup>	1.100
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.965
$F(000)$	596
Tamaño del cristal, mm <sup>3</sup>	0.117 x 0.063 x 0.041
Rango de $\theta$ en la medición, °	3.248 to 66.586
Rango de índices	-12 ≤ h ≤ 12
-14 ≤ k ≤ 14	
-16 ≤ l ≤ 16	
No. de reflexiones medidas	24605
No. de reflexiones independientes ( $R_{int}$ )	5990 (0.0941)
No. de datos / restricciones / Parámetros	5990 / 1135 / 509
GoF en $F^2$	1.001
$R_1$ , <sup>a</sup> $wR_2$ <sup>b</sup> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0596, 0.1543
$R_1$ , <sup>a</sup> $wR_2$ <sup>b</sup> (todos los datos)	0.1083, 0.1836
≠ más grande en los picos / orificio, e·Å <sup>-3</sup>	0.242 / -0.218

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)]^{1/2}}$$

Tabla 4. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para **L1**.

## Referencias

- [1] Rankin David W. H., et al. Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry. Wiley textbook series, **2013**.
- [2] Staples Richard J., Tomado de la conferencia impartida en el MIT, “*Obtener cristales, su cristalógrafo lo atesorará*”, **1998**.
- [3] Lianhe Yu y Jonathan S. Lindsey, Tetrahedron, **2001**, 57, 9285-9298.
- [4] Littler Benjamin J., Mark A. Miller, Chen-Hsiung, Richard W. Wagner, Donal F. O’Shea, Paul D. Boyle y Jonathan S. Lindsey, Journal of Organic Chemistry, **1999**, 64, 1391-1396.

[5] Shin Ji-Young, Brian O. Patrick y David Dolphin, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2009**, 7, 2032-2035.

[6] Lawrence Katherine, Stephen E. Flower, Gabriele Kociok Kohn, Christopher G. Frost y Tony D. James. *Analytical Methods*, **2012**, 4, 2215-2217.



# CAPITULO 3:

## DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

---

### ***3.1 Ruta A: Síntesis de ligantes bifuncionales tipo dipirrina-ácidos borónicos***

Para la obtención del ligante bifuncional **L<sub>1</sub>** se desarrolló la ruta de síntesis **A**, que consiste en la condensación del ácido 4-benzaldehído borónico (**1**) con un exceso de pirrol catalizada con TFA para obtener el compuesto **2** con un rendimiento menor al 5 %. La siguiente etapa de síntesis consiste en la oxidación de **2** con DDQ para obtener el compuesto **3** con un rendimiento menor al 5%, a pesar de varios esfuerzos para mejorar los rendimientos obtenidos (figura 1); estos fueron muy bajos (menores al 5%), se considera que se debe a tres factores; la reactividad del grupo ácido borónico, las condiciones de síntesis y al proceso de purificación de los compuestos **2** y **3**. Basados en estas consideraciones se decidió:

- a) Proteger al ácido borónico formando el éster borónico de pinacol, obteniendo un rendimiento del 81% del compuesto **4**. El pinacol es un diol alifático, dio mejores resultados comparado con el 1,2-etanodiol.
- b) Se modificaron las condiciones de reacción para obtener el compuesto **5** con un rendimiento de 60%; que consistieron en; la condensación se realizó a 0° C, se filtró el pirrol para purificarlo con alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) previamente seca, se protegió la reacción de la luz con papel aluminio, se efectuó la reacción en atmósfera de nitrógeno y se monitoreó la reacción cuidadosamente mediante cromatografía de capa fina (CCF).
- c) De igual manera para obtener el compuesto **6** con un rendimiento del 33%, se modificaron las condiciones de reacción; la oxidación se realizó a 0° C, se protegió de la luz con papel aluminio, se cambiaron los disolventes utilizando; acetonitrilo grado HPLC y benceno seco y se monitoreo la reacción cuidadosamente mediante CCF y espectroscopia de UV-vis.



d) Para los compuestos **5** y **6** las modificaciones que se realizaron al proceso de purificación consistieron en cambiar la mezcla de disolventes o eluyente obteniendo una mejor separación de las distintas fracciones, una columna de vidrio más adecuada de acuerdo al tipo de mezcla y la cantidad de mezcla a separar, finalmente evitar que el compuesto se degrade en una columna muy lenta.

Con los resultados de la ruta de síntesis **A** los rendimientos tan bajos impidieron la realización de la siguiente etapa de síntesis que consiste en la obtención de los complejos metálicos o bloques de construcción. Para resolver este problema (figura 1) se planteó una estrategia alternativa [1] tomando en cuenta las consideraciones ya descritas anteriormente.

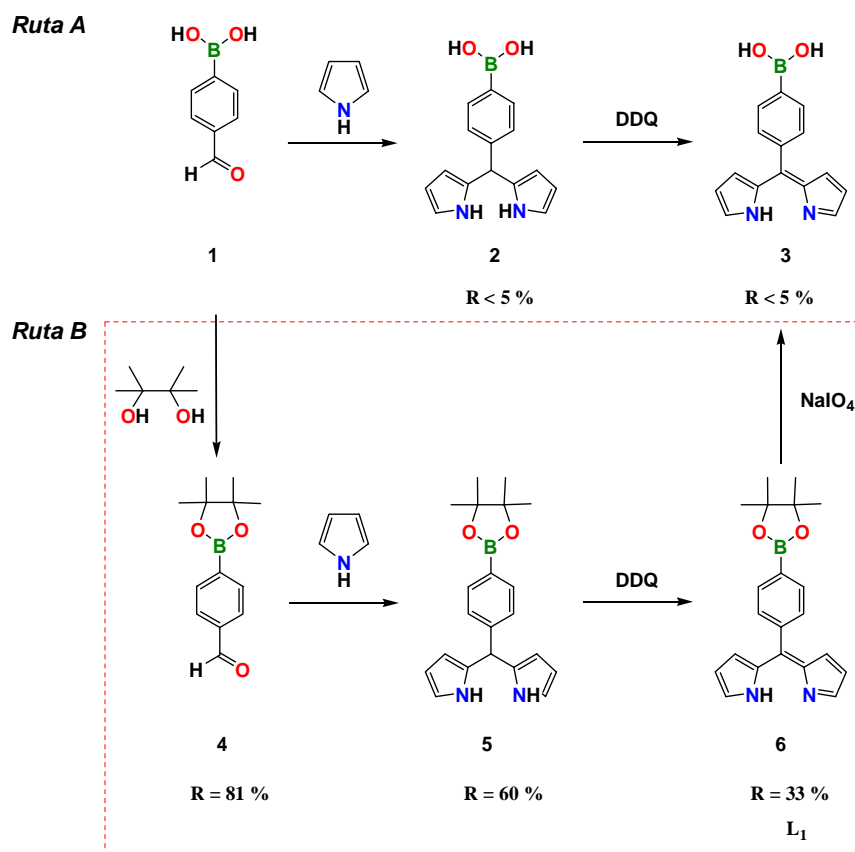


Figura 1. Rutas sintéticas del ligante **L<sub>1</sub>**. La ruta A fue la primera aproximación propuesta para la obtención del ligante **L<sub>1</sub>**, la ruta B proporciona mejores rendimientos.

### 3.2. Ruta B: Síntesis del ligante $L_1$

La síntesis del compuesto **4**, consiste en la protección del ácido borónico con pinacol formando un derivado de éster borónico con rendimiento de 81%. El compuesto **5** (dipirrometano) con rendimiento del 60% y el compuesto **6** ( $L_1$ ) con rendimiento del 33%, estas cantidades son suficientes para la etapa de complejación.

Una opción sintética [2] para obtener el compuesto **3** es mediante la desprotección del compuesto **6**, esto es romper el enlace tipo éster borónico por medio de peryodato de sodio ( $\text{NaIO}_4$ ) en condiciones ácidas (figura 1).

#### *Síntesis del compuesto 4*

Consiste en la formación del derivado de éster borónico de pinacol, basados en su estructura química se procedió a monitorear el avance de la reacción de condensación entre el diol y el ácido borónico mediante espectroscopia de infrarrojo (**IR**) ya que nos permite determinar el tipo de enlace formado entre 2 átomos diferentes, obteniendo una banda característica para cada tipo de enlace.

Primero se analizan los precursores: el pinacol (figura 2 (a)) muestra dos bandas características en  $3383$  y  $2980\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces **-OH** y **-CH** respectivamente. El ácido 4-formilfenil borónico, compuesto **1**, (figura 2 (b)), muestra una banda característica en los  $3397\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de vibración del enlace **-OH** unido al boro, así como en los  $1660\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo **C=O**. En el espectro de **IR** del compuesto **4** (figura 2 (c)) se observa la banda correspondiente al enlace **C=O** en los  $1709\text{ cm}^{-1}$  ligeramente desplazada de la materia prima. Como se esperaba la banda característica en los  $3397\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de los enlaces **-OH** ya no es observada porque se forma el éster borónico. Adicionalmente aparece una banda en  $1358\text{ cm}^{-1}$  característica del enlace **B-O**, así como una fina banda en los  $650\text{ cm}^{-1}$  también característica de este tipo de enlace, según lo reportado por Lavigne y colaboradores [3]. Por tanto se considera la formación del éster borónico Después de 5 horas de monitorear la reacción la formación de **4** ha finalizado (figura 2c) .

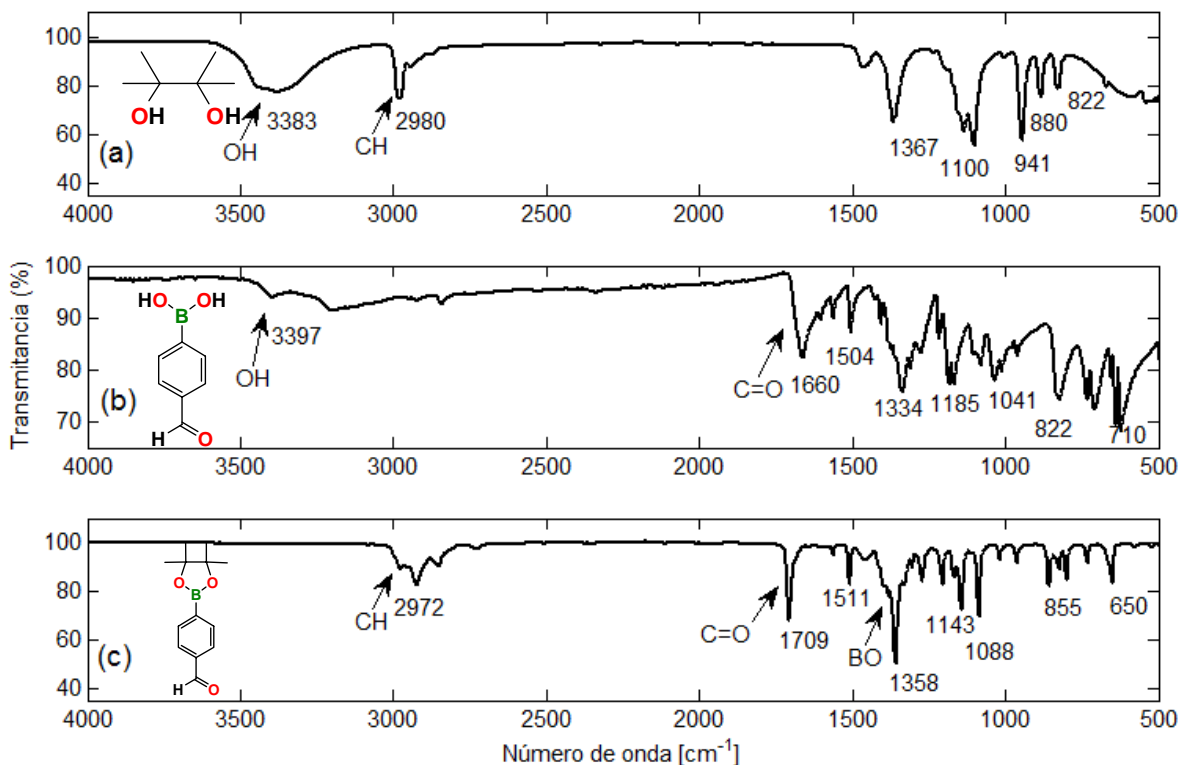


Figura 2. Espectroscopia IR de: pinacol (a), el ácido borónico (b) y el compuesto 4 (c).

#### Análisis de 4 mediante Resonancia Magnética Nuclear RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

La RMN nos permite armar el esqueleto de la molécula en función del tipo de hidrógenos y carbonos presentes ya que se exhiben señales diferenciadas y en el caso de <sup>1</sup>H se pueden cuantificar los protones de la molécula en un espectro. El espectro de <sup>1</sup>H del compuesto 4 (figura 3) se realizó en CDCl<sub>3</sub>. En el espectro se observan tres tipos de señales de protón: los protones de 4 metilos (**Ha**) con un desplazamiento químico:  $\delta = 1.33$  ppm, y una integración de 12; los protones del anillo aromático (**Hb**) se encuentran en  $\delta = 7.82, 7.84, 7.92$  y  $7.94$  ppm e integran a 1.15 y 1.45 respectivamente; y el protón del aldehído (**Hc**) con  $\delta = 10.02$  ppm e integra a 0.74. Confirman la formación del compuesto 4.

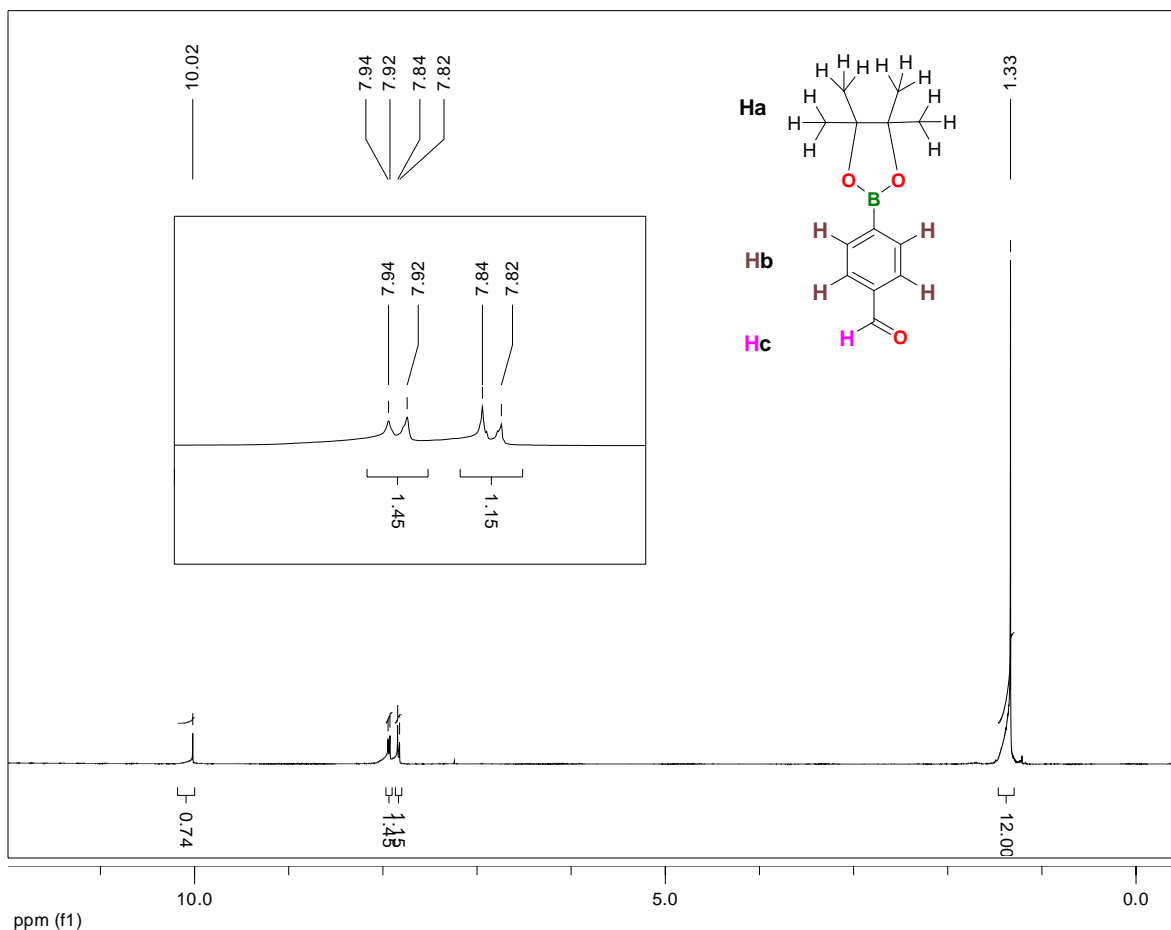


Figura 3. Espectro de  $^1\text{H}$  del compuesto **4**, con un acercamiento en los protones aromáticos.

El espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **4** (figura 4) se realizó en  $\text{CDCl}_3$ . En el espectro se observan cuatro tipos de señales de carbono: la de los carbonos de los 4 metilos (**C<sub>a</sub>**) con un desplazamiento químico  $\delta = 25.06$  ppm, los carbonos unidos a los átomos de oxígeno que forman en enlace éster borónico (**C<sub>b</sub>**) con  $\delta = 84.51$  ppm, los carbonos del anillo aromático (**C<sub>c</sub>**) en  $\delta = 128.85, 135.40, 138.33$  ppm y la señal del carbono correspondiente al carbonilo (**C<sub>d</sub>**), en  $\delta = 192.76$  ppm.

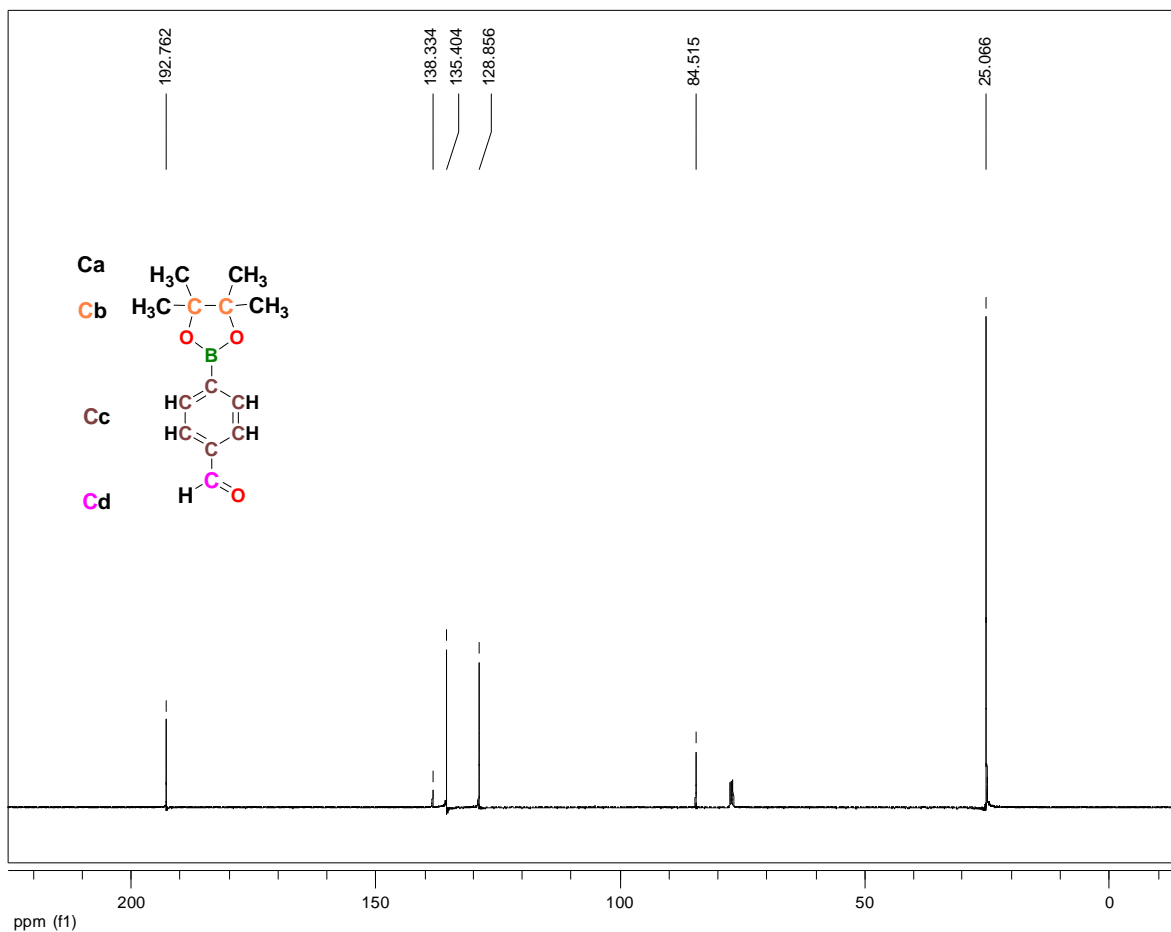


Figura 4. Espectro de <sup>13</sup>C del compuesto 4.

### Síntesis del compuesto 5

Con respecto a la formación del compuesto **5** en el espectro de IR (figura 5), se observa la desaparición de la banda del carbonilo **C=O** en 1709 cm<sup>-1</sup>, ya que ocurre la condensación de los anillos pirrolicos en el grupo aldehído del compuesto **4**. Se observan las bandas características de los enlaces **N-H** (3363 cm<sup>-1</sup>) y **C-H** (2975 cm<sup>-1</sup>) con lo que se corrobora la formación del compuesto **5**.

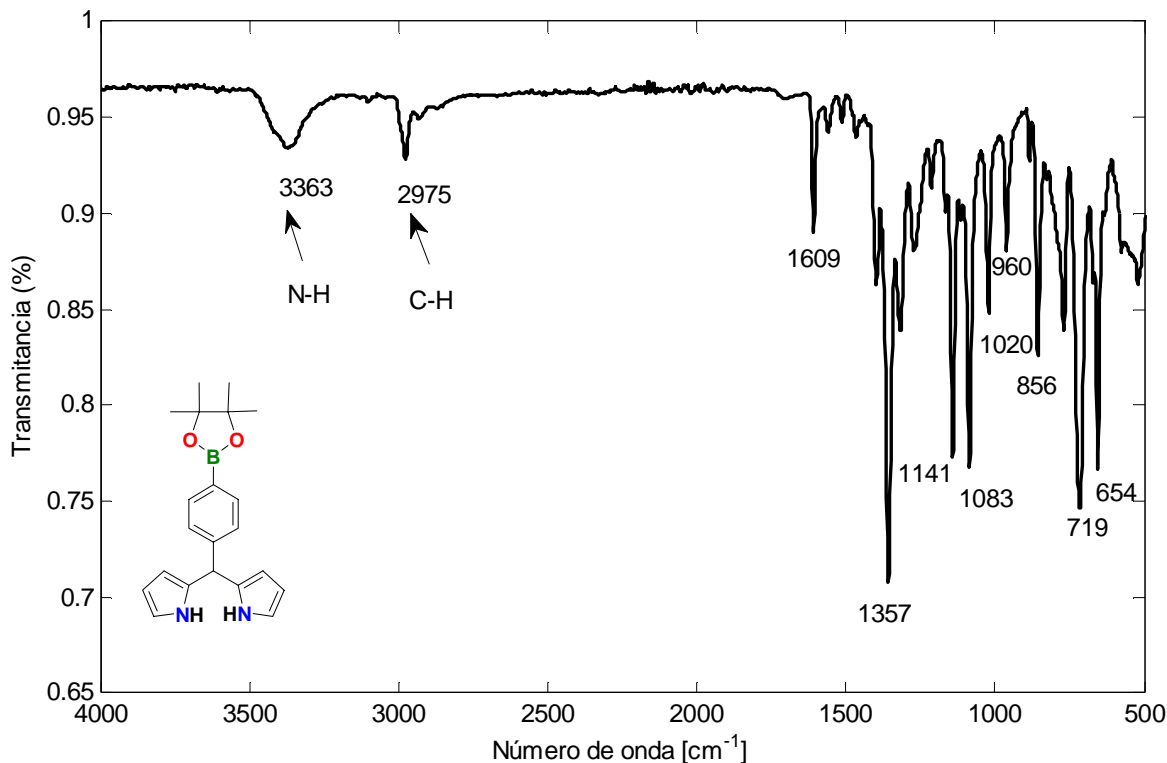


Figura 5. Espectro IR del compuesto **5**.

#### Análisis de **5** mediante espectroscopia de Ultra-violeta visible (**UV-vis**)

Los compuestos de dipirrometano presentan bandas características e intensas en la región del UV-vis, que nos permiten monitorear y analizar la formación de estas moléculas. La síntesis del compuesto **5** se analizó considerando que los espectros de absorción de los dipirrometanos presentan bandas de absorción muy similares en 230 y 241 nm que corresponden a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del sistema aromático [4].

El espectro UV-vis del compuesto **5**, (figura 6) se obtuvo en  $\text{CHCl}_3$ , los compuestos derivados de dipirrometano poseen coeficientes de absorción molar grandes en la región del UV-vis lo que permite monitorearlos durante la síntesis. En el espectro se observa que el coeficiente de absorción de **5** es de  $86\,320\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$  a una  $\lambda = 230\ \text{nm}$  (tabla 1).

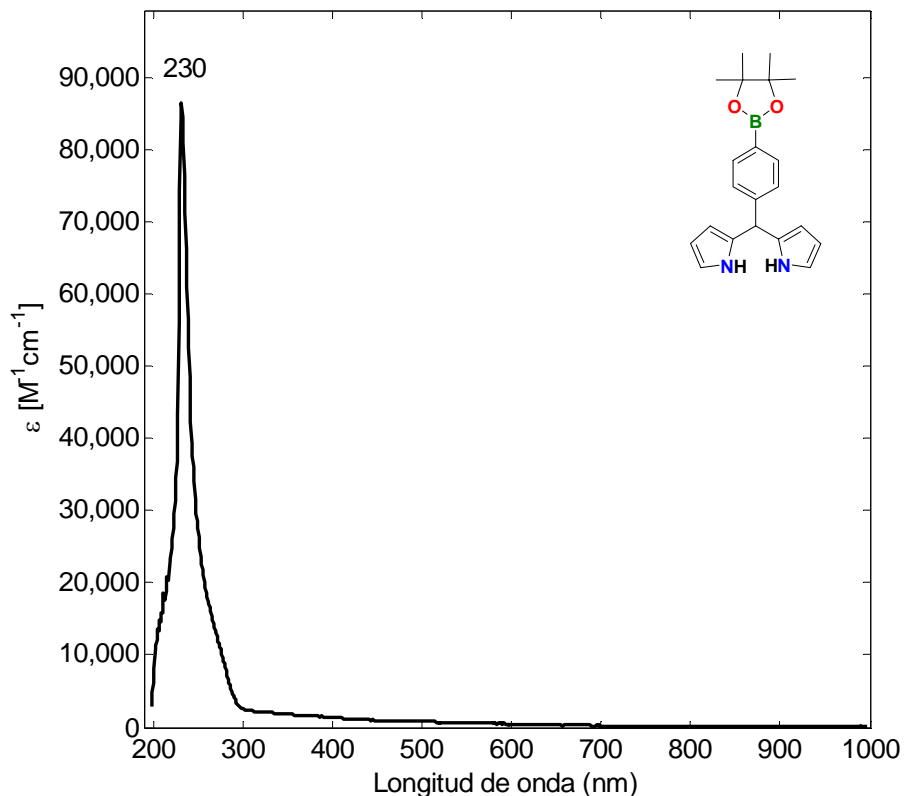


Figura 6. Espectroscopia UV-vis del compuesto **5**.

<b>COMPUESTO 5</b>	
$\lambda_{max}[nm]$	230
$\epsilon[M^{-1}cm^{-1}]$	86320

Tabla 1. Coeficiente de absorptividad del compuesto **5** a  $\lambda_{max}$  en  $CHCl_3$  grado HPLC.

*Análisis de **5** mediante Resonancia Magnética Nuclear RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ .*

El espectro de  $^1H$  del compuesto **5** (figura 7) se realizó en  $CDCl_3$ . En el espectro se observan cuatro tipos de señales de protón: los protones de metilos (**Ha**) con un  $\delta = 1.35$  ppm, los cuales integran a 12; los aromáticos (**Hb**)  $\delta =$  en 7.23, 7.77 ppm e integran a 1.53 y 2.09 respectivamente; el protón del **C5** o meso (**Hc**)  $\delta = 5.48$  ppm e integra a 0.96 y los protones de los anillos pirrolicos (**Hd**) tienen desplazamientos de 5.92, 6.16 y 6.68 ppm e

integran 1.78, 1.93 y 2.01 respectivamente; y los protones correspondientes al enlace **NH** aparecen en 7.92 ppm e integran a 1.63. La RMN nos permite confirmar la formación del dipirrometano **5**.

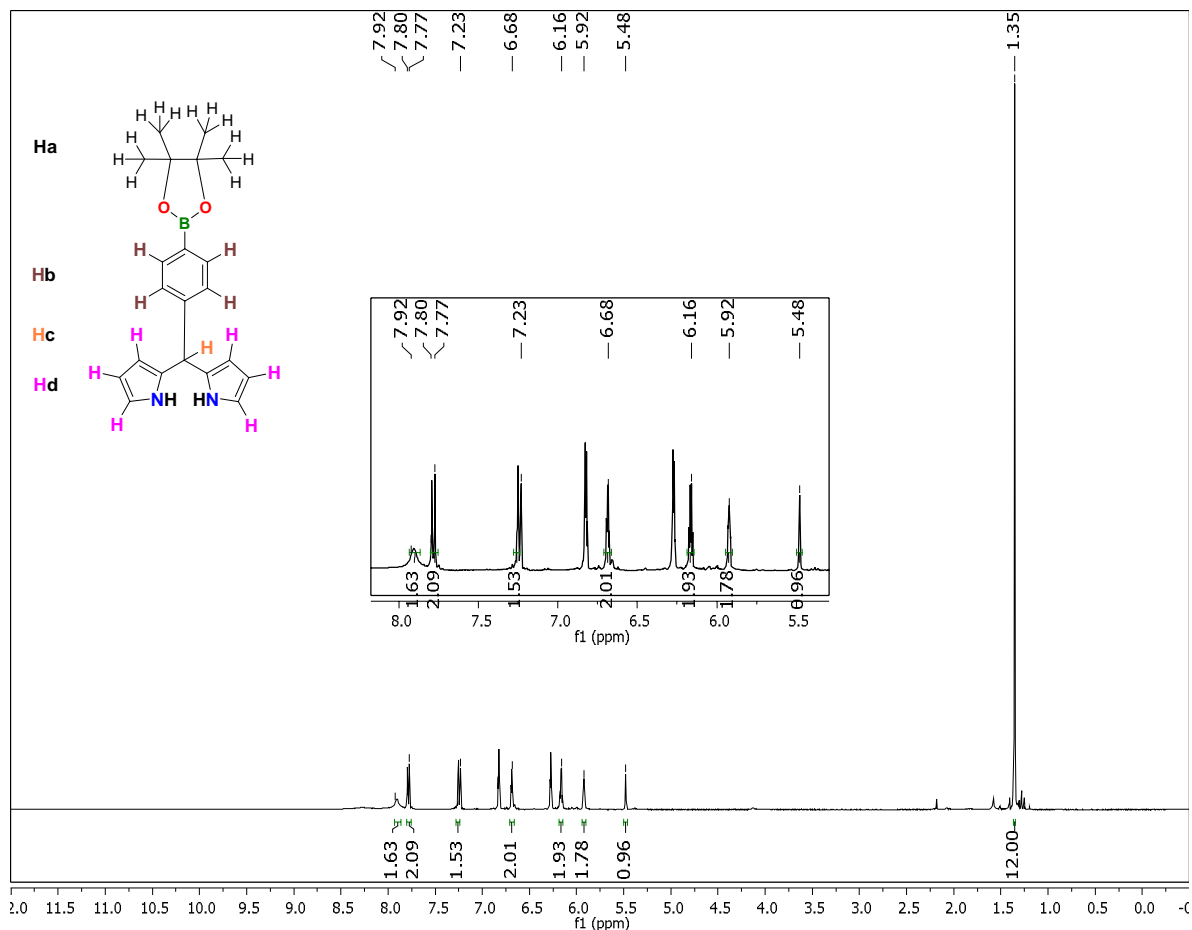


Figura 7. Espectro de  $^1\text{H}$  del compuesto **5**, con un acercamiento en el intervalo de 5.5 a 8 ppm.

El espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **5** (figura 8) se realizó en  $\text{CDCl}_3$ . En el espectro se observan cuatro tipos de señales de carbono: carbonos de metilos (**Ca**) con un  $\delta = 25.06$  ppm; el carbono correspondiente al enlace éster borónico (**Cb**) tiene un  $\delta = 84.02$ ; los aromáticos (**Cc**)  $\delta =$  en 117.43, 128.05, 132.39, 135.37 ppm; el **C5** o *meso* (**Cd**)  $\delta = 44.41$  ppm y los carbonos de los anillos pirrolicos (**Ce**) tienen desplazamientos de  $\delta = 107.49, 108.66, 145.43$  ppm; la RMN nos permite confirmar la formación del dipirrometano **5**.



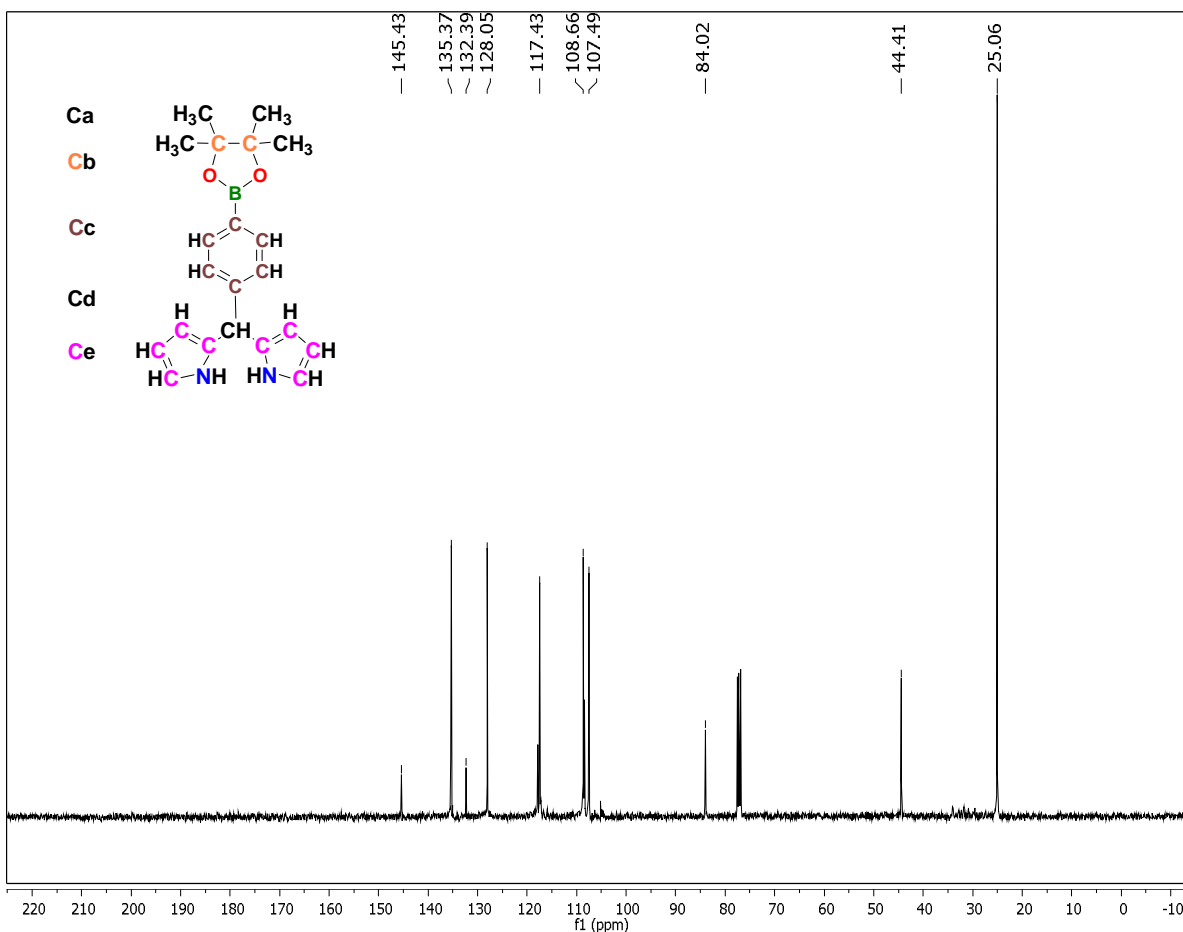


Figura 8. Espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto 5.

### Síntesis del compuesto 6 ( $\text{L}_1$ )

La obtención de **6** se puede monitorear mediante la espectroscopia de UV-vis, ya que los compuestos de dipirinas presentan bandas de absorción características muy intensas y estos compuestos combinados con boro forman marcadores fluorescentes denominados borodipirinas –*bodipys* [5]-. El análisis UV-vis se realizó en  $\text{CHCl}_3$  (figura 9), se identificaron las bandas de absorción entre los 200 y 465 nm y los coeficientes de absorción determinados se encuentran en el rango de 9887 a  $44000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

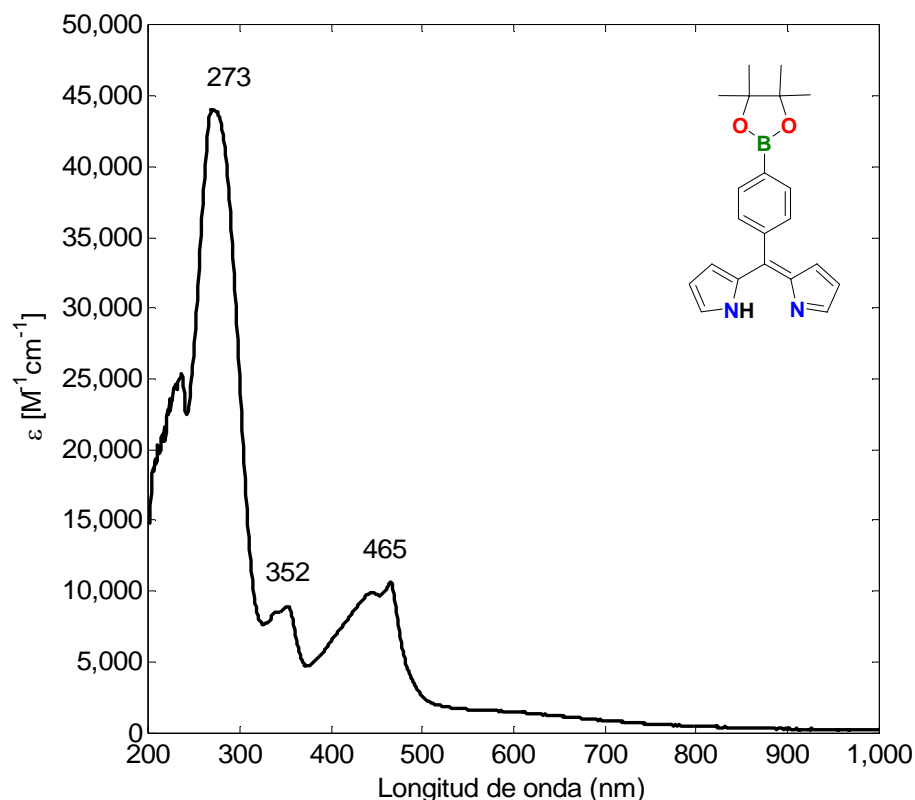


Figura 9. Espectroscopia UV-vis del ligante  $L_1$ .

LIGANTE $L_1$					
$\lambda_{max}[nm]$	235	273	352	444	465
$\epsilon[M^{-1}cm^{-1}]$	25110	44000	8944	9887	10590

Tabla 2. Coeficiente de absortividad del ligante  $L_1$  a  $\lambda_{max}$  en  $CHCl_3$  grado HPLC.

El espectro de  $^1H$  del ligante  $L_1$  (figura 10) se realizó en  $CDCl_3$ , como lo indica el desplazamiento del pico residual en 7.2 ppm. Es importante destacar la desaparición de la señal con  $\delta = 5.48$  ppm del protón del **C5** o meso resultado de la oxidación. Para la identificación de los picos, utilizando la simetría de la molécula se observan tres tipos de protones: los correspondientes a los metilos (**Ha**) en  $\delta = 1.38$  ppm, e integran a 12; protones aromáticos (**Hb** y **Hc**) con un desplazamiento químico  $\delta = 7.87$  y 7.64 ppm e integran a 2.11 y 2.04 respectivamente; los protones correspondientes a los anillos de la dipirrina (**Hd**) tienen desplazamientos de 6.38, 6.57 y 7.49 ppm e integran a 2.02, 1.87 y 2.04 respectivamente.

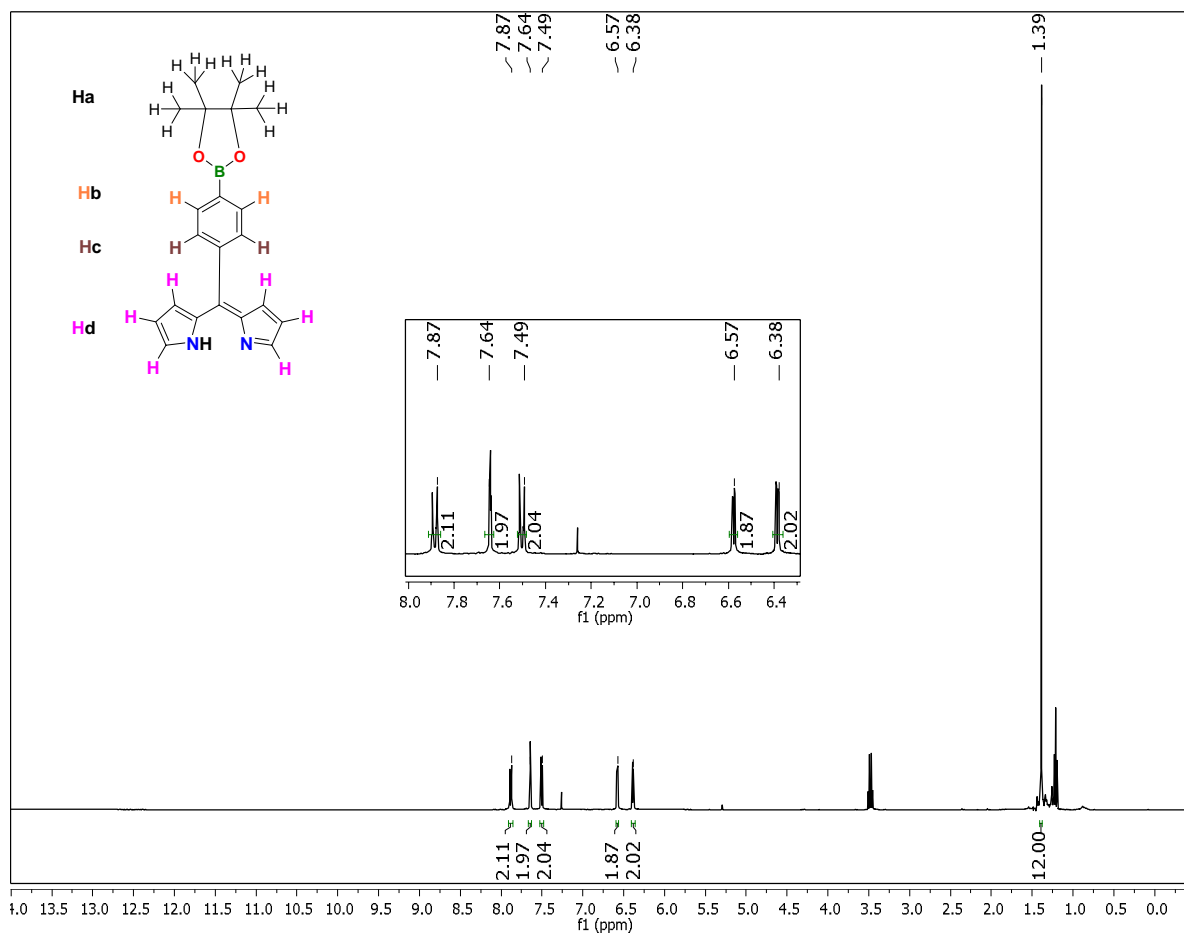


Figura 10. Espectro de <sup>1</sup>H del ligante L<sub>1</sub>.

El espectro de <sup>13</sup>C del compuesto **6** (figura 11) se realizó en CDCl<sub>3</sub>. La señal correspondiente al **C5** con  $\delta = 44.41$  ppm desaparece resultado de la oxidación. En el espectro se observan tres tipos de señales de carbono: carbonos de metilos (**Ca**) con un  $\delta = 25.13$  ppm; el carbono correspondiente al enlace éster borónico (**Cb**) tiene un  $\delta = 84.24$ ; los aromáticos (**Cc**)  $\delta =$  en 117.83, 129.00, 130.30 ppm; los carbonos de los anillos pirrolicos (**Cd**) tienen desplazamientos de  $\delta = 134.10, 140.28, 142.05, 143.84$  ppm; la RMN nos permite confirmar la formación del ligante L<sub>1</sub>.

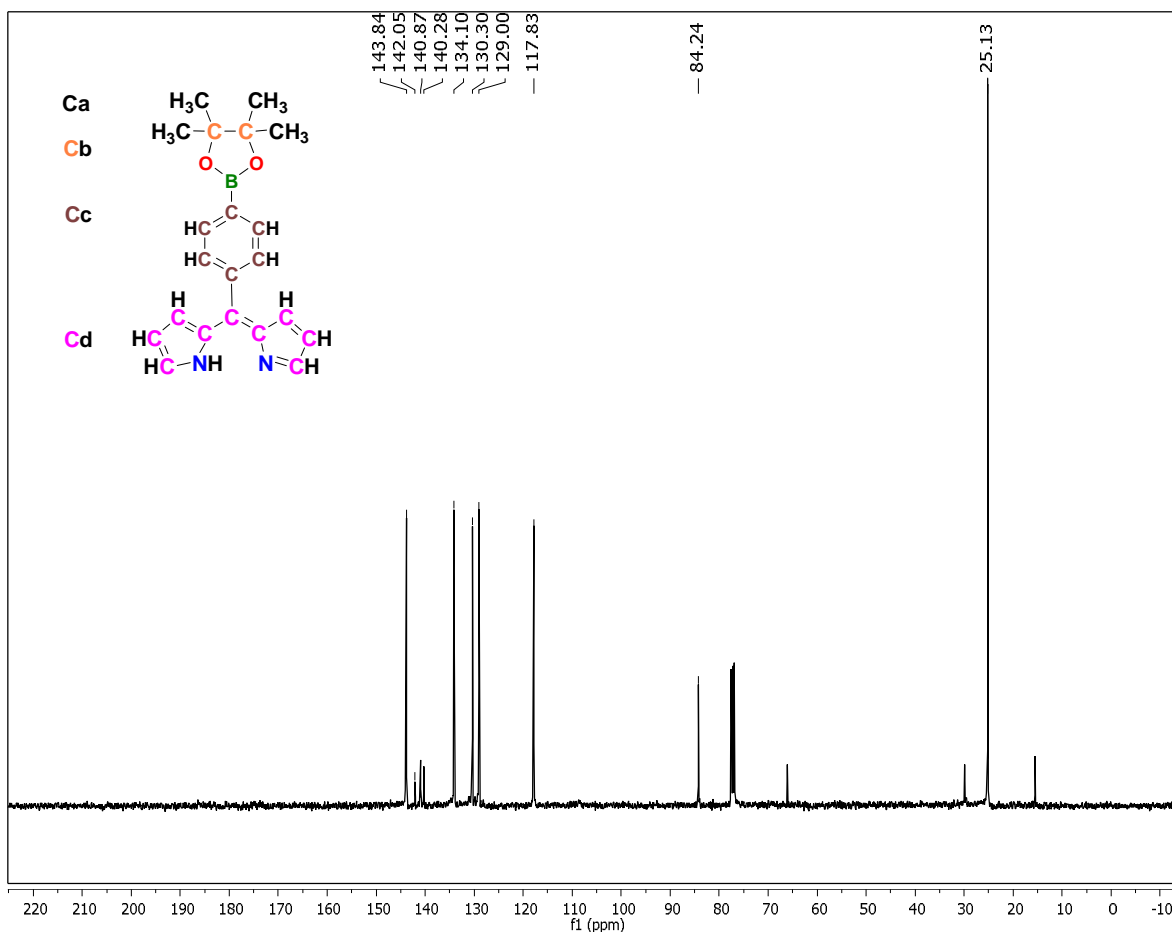


Figura 11. Espectro de <sup>13</sup>C del ligante L<sub>1</sub>.

### 3.3. Ruta B: Síntesis del ligante L<sub>2</sub>

#### Síntesis del compuesto 8

En la síntesis del ligante L<sub>2</sub> se empleó la misma ruta que la del L<sub>1</sub>, la ruta B, y la misma metodología de análisis. Se empleó un derivado fluorado del ácido fenilborónico con el objetivo de darle rigidez al anillo aromático y observar su rendimiento químico. La obtención del compuesto 8 consiste en la protección del ácido borónico formando un éster de pinacol. Se comprobó el resultado de esta etapa, mediante la espectroscopia IR, en primera instancia se analizan los precursores; el pinacol, (figura 12 (a)), y el ácido 3,5-difluoro-4-formil-fenilborónico, compuesto 7, (figura 12 (b)), muestran una banda característica en los 3383 y 3311 cm<sup>-1</sup> respectivamente, correspondiente a la banda de

vibración del enlace **-OH**. El compuesto **7** presenta también una banda característica en los  $1695\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo **C=O**. La formación del compuesto se corrobora al observar en la figura 12 (c) que la banda característica del grupo funcional **-OH** ha desaparecido. Nuevamente aparecen las bandas características al enlace **B-O** [6] en  $1359$ ,  $1333\text{ cm}^{-1}$ . Los carbonos correspondientes al anillo aromático aparecen tanto en el espectro del ácido borónico, como en el del compuesto **7**, son picos de mediana intensidad en  $1633$  y  $1636\text{ cm}^{-1}$  respectivamente [7].

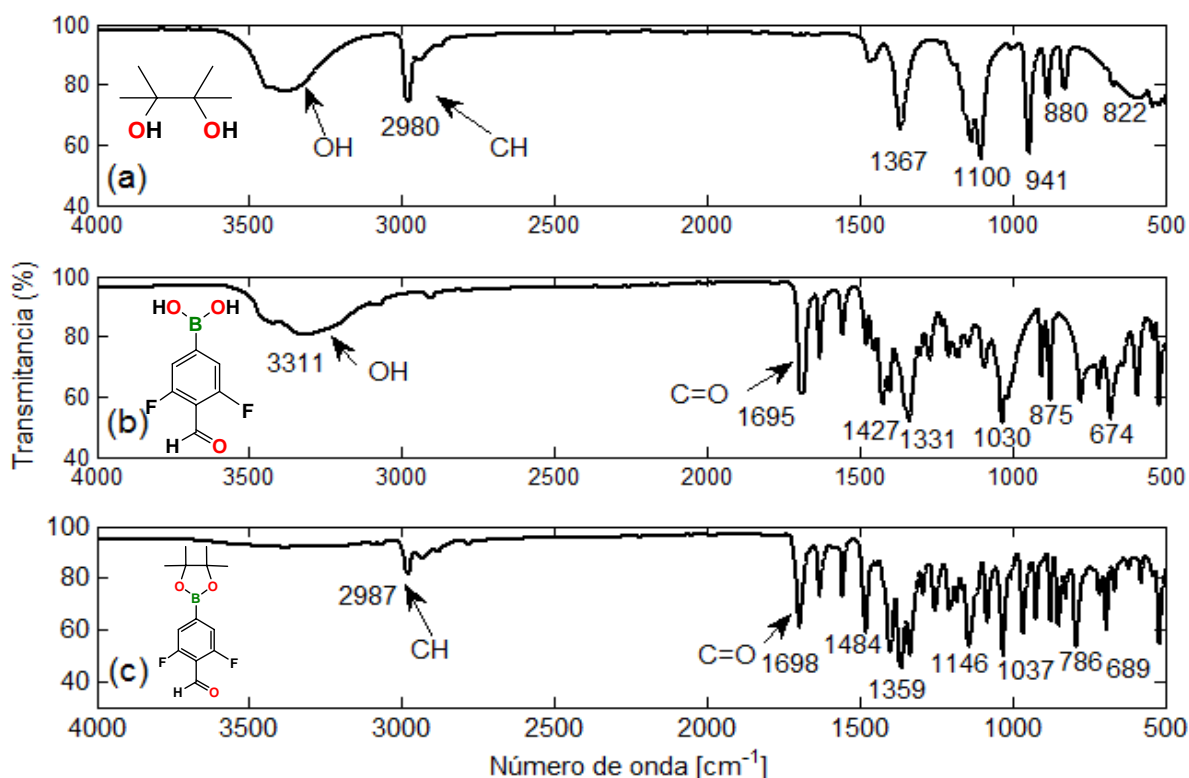


Figura 12. Espectroscopia IR de: pinacol (a), el ácido borónico (b) y el compuesto **8** (c).

### Análisis de **8** mediante Resonancia Magnética Nuclear RMN de $^1\text{H}$

El espectro de  $^1\text{H}$  del compuesto **8** (figura 13) se realizó en  $\text{CDCl}_3$ , como lo indica el desplazamiento del pico residual en  $7.19\text{ ppm}$ . Para la identificación de los picos, utilizando la simetría de la molécula se observan tres tipos de protones: metilos (**Ha**) en  $\delta = 1.28\text{ ppm}$ , los cuales integran a 12; 2 protones de aromáticos (**Hb**) aparecen en  $\delta = 7.30$ ,  $7.33\text{ ppm}$  e integran a 0.93 y 1.09 respectivamente y el protón del aldehído (**Hc**) en  $\delta = 10.31\text{ ppm}$  e integra a 0.99.

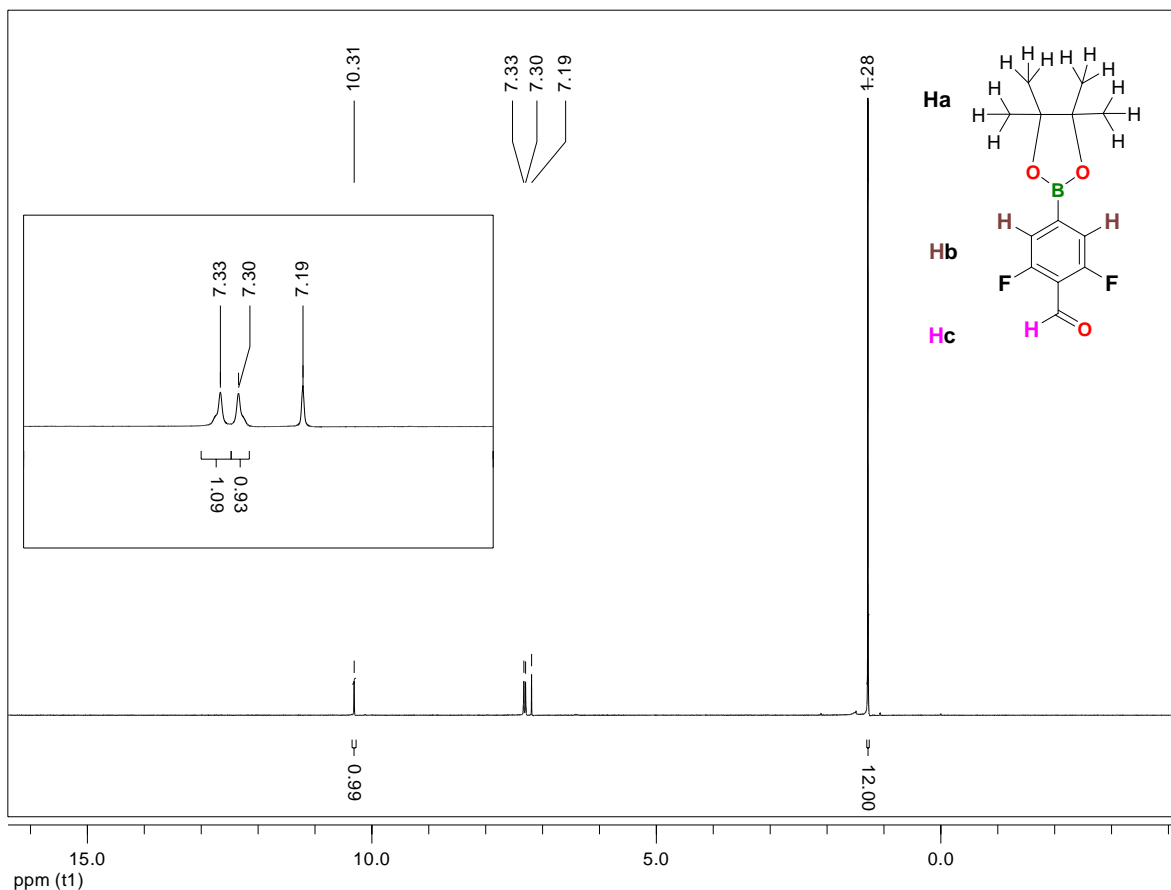


Figura 13. Espectro de  $^1\text{H}$  del compuesto **8**.

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  correspondiente para este ligante se encuentran en proceso.

### Síntesis del compuesto **9**

Con respecto a la formación del compuesto **9** en el espectro de **IR** (figura 14), desaparece la banda del carbonilo ( $1698\text{ cm}^{-1}$ ), ya que ocurre la condensación de los anillos pirrolicos en el aldehído de **8**. Aparecen las bandas características de los enlaces **N-H** ( $3376\text{ cm}^{-1}$ ) y se observa también las bandas del enlace **C-H** ( $2980\text{ cm}^{-1}$ ) con lo que se corrobora la formación del compuesto **9**.

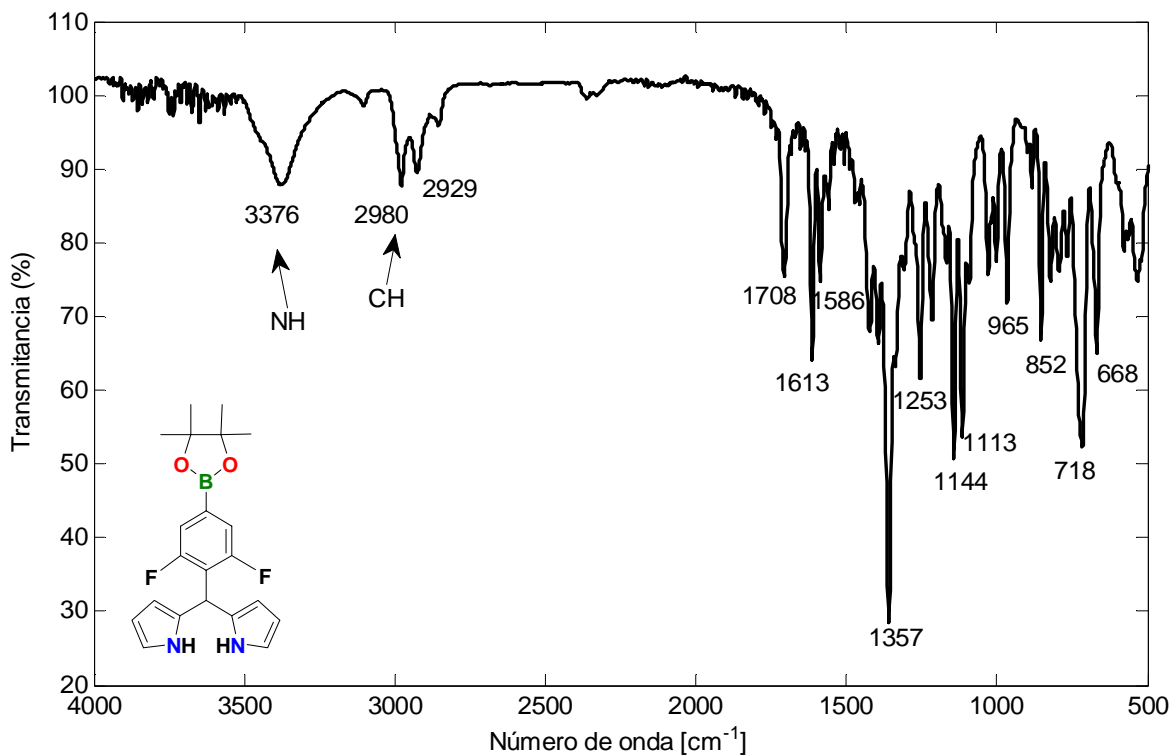


Figura 14. Espectroscopia IR del compuesto 9.

#### Análisis de 9 mediante espectroscopia de Ultra-violeta visible (UV-vis)

En la espectroscopia **UV-vis** del compuesto 9 realizada en  $\text{CHCl}_3$ , se observa la banda característica en los 241 nm (figura 15), similar a la banda obtenida en el caso del dipirrometano 5 (230 nm) del ácido 4 formil-fenilborónico.

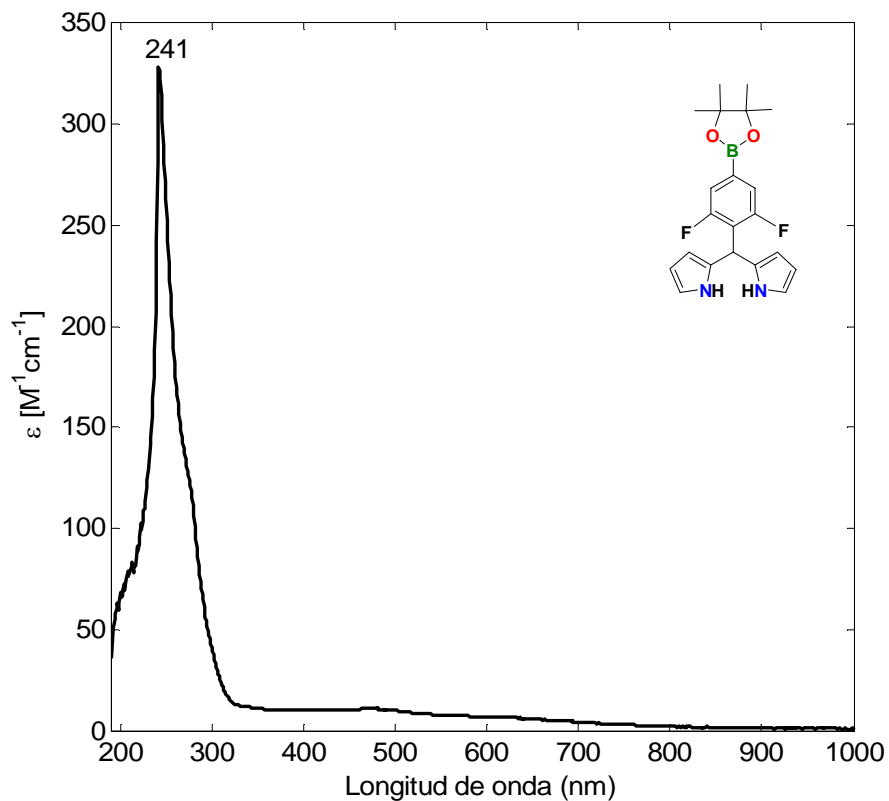


Figura 15. Espectroscopia UV-vis del compuesto **9**.

COMPUESTO <b>9</b>	
$\lambda_{max}[nm]$	241
$\epsilon[M^{-1}cm^{-1}]$	328.7

Tabla 3. Coeficiente de absorptividad del compuesto **9** a  $\lambda_{max}$  en  $CHCl_3$  grado HPLC.

#### Análisis de **9** mediante Resonancia Magnética Nuclear RMN de $^1H$

El espectro de  $^1H$  del compuesto **9** (figura 16) se realizó en acetona  $D_6$ . Para la identificación de los picos, utilizando la simetría de la molécula se observan tres tipos de protones: metilos (**Ha**) en  $\delta = 1.19$  ppm, los cuales integran a 12; aromáticos (**Hb**) en  $\delta = 6.84$  y  $7.47$  ppm e integran a 1.05 y 0.96 respectivamente; el protón de la posición *meso* (**Hc**) que se encuentra en la unión de los anillos pirrolico y aromático tiene un desplazamiento  $\delta = 5.75$  ppm e integra para 1.34; los protones correspondientes a los anillos pirrolicos (**Hd**) tienen desplazamientos de  $\delta = 5.85$ ,  $6.56$  y  $7.88$  ppm e integran a



1.65, 1.74 y 0.11 respectivamente, finalmente los protones correspondientes al grupo **NH** aparecen en  $\delta = 9.62$  ppm e integran para 1.49.

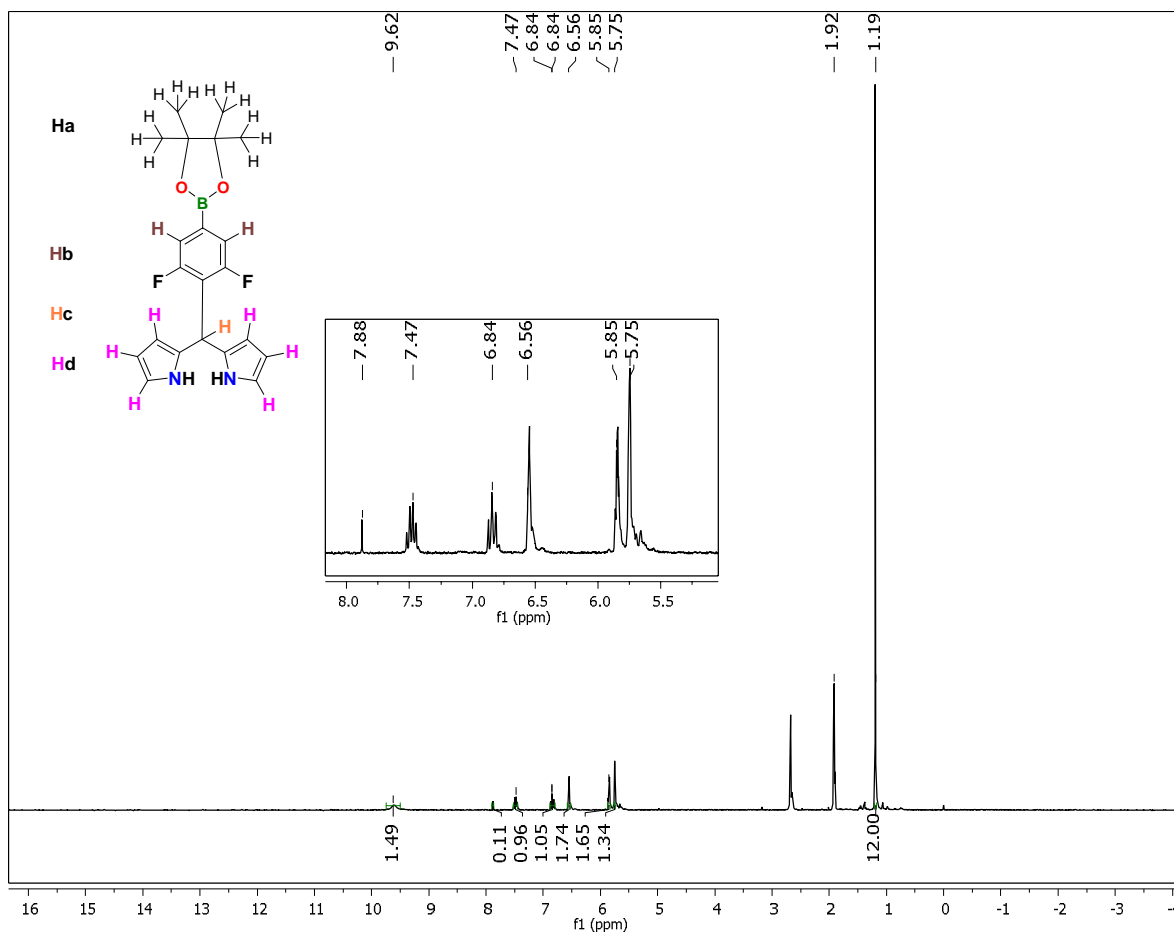


Figura 16. Espectro de  $^1\text{H}$  del compuesto **9**.

### Síntesis del compuesto **10** (**L<sub>2</sub>**)

En la espectroscopia UV-vis realizada en  $\text{CHCl}_3$  (figura 17), se identificaron las bandas de absorción (tabla 4) del ligante **L<sub>2</sub>**. Los coeficientes de absortividad son grandes del rango de  $10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

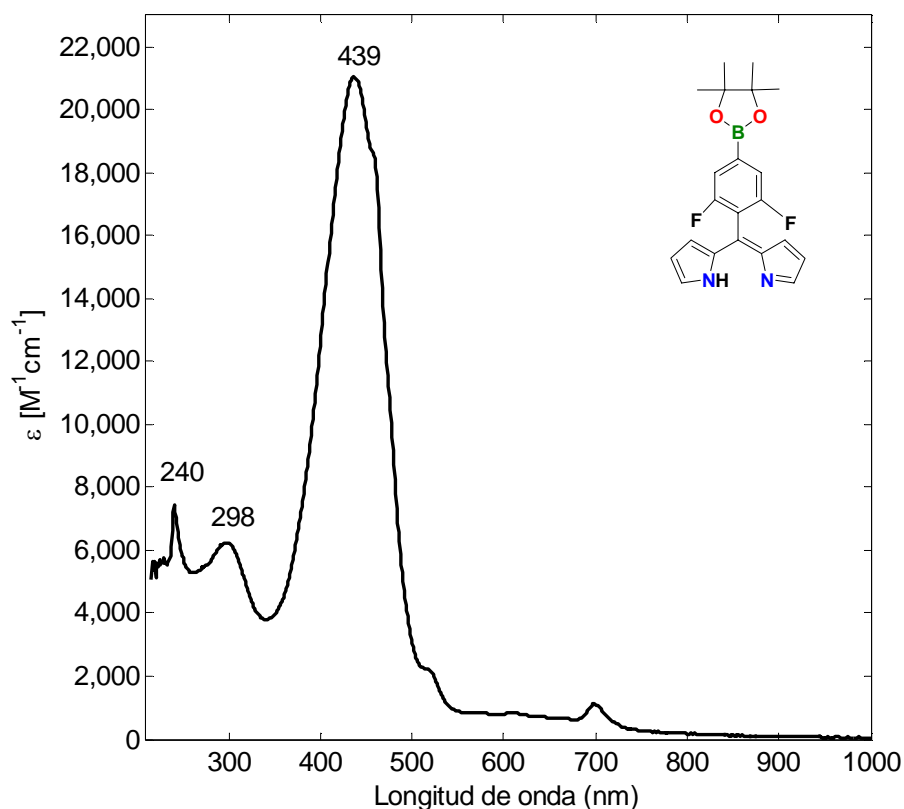


Figura 17. Espectroscopia UV-vis de **L<sub>2</sub>**.

LIGANTE <b>L<sub>2</sub></b>					
$\lambda_{max}[nm]$	240	298	439	517	699
$\epsilon[M^{-1}cm^{-1}]$	7423	6233	20980	2236	1125

Tabla 4. Coeficientes de absortividad del ligante **L<sub>2</sub>** a  $\lambda_{max}$  en  $CHCl_3$  grado HPLC.

### Análisis de **10** mediante Resonancia Magnética Nuclear RMN de <sup>1</sup>H

El espectro de <sup>1</sup>H del ligante **L<sub>2</sub>** (figura 18) se realizó en  $CDCl_3$ . Para la identificación de los picos utilizando la simetría de la molécula, se observan tres tipos de protones: metilos (**Ha**) en  $\delta = 1.31$  ppm, los cuales integran a 12; aromáticos (**Hb**) aparecen en  $\delta = 7.8$  ppm e integran a 1.52; y los protones correspondientes a la dipirrina (**Hc**) tienen desplazamientos  $\delta = 7.41$ , 6.45 y 6.44 ppm e integran a 1.80, 1.43 y 1.78 respectivamente.

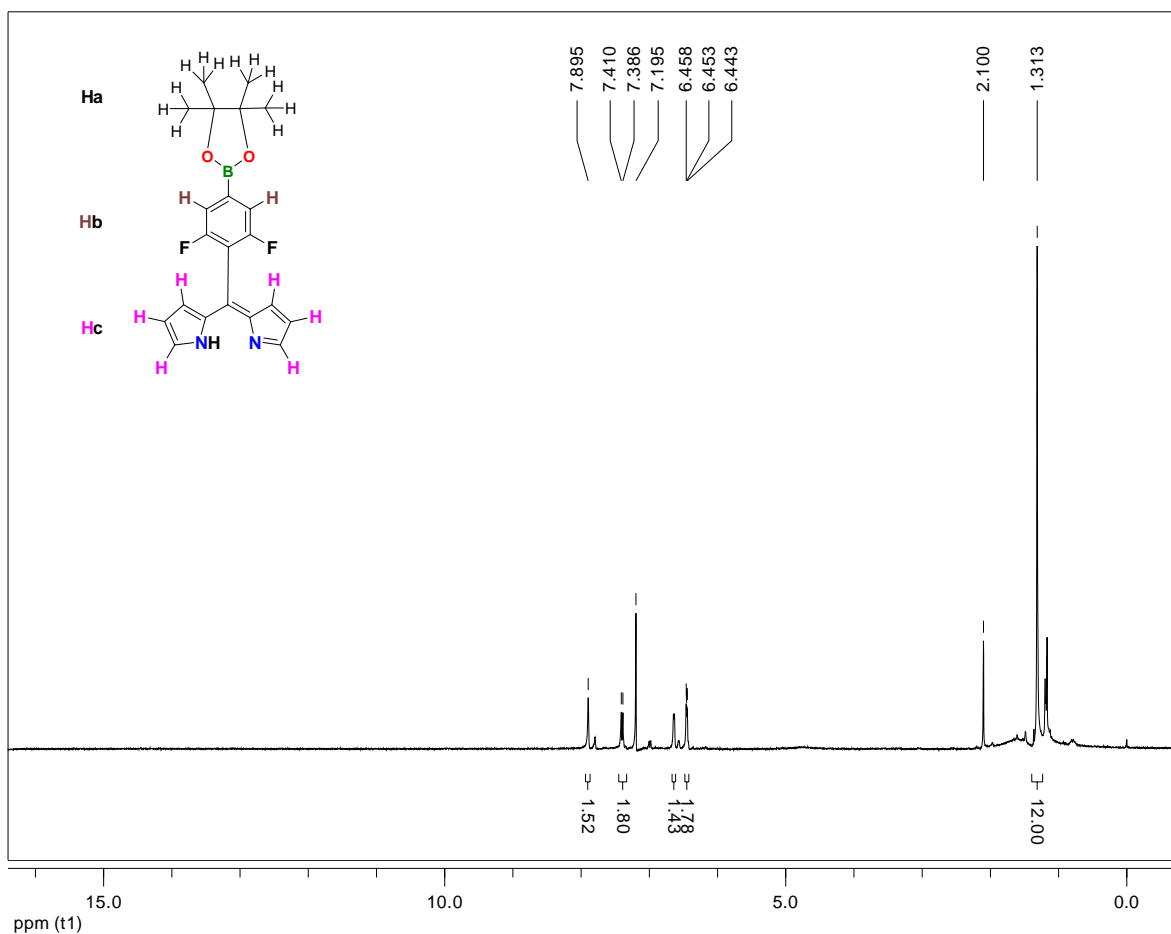


Figura 18. Espectro de <sup>1</sup>H del ligante L<sub>2</sub>.

### 3.4. Síntesis de complejos metálicos a partir de los ligantes L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub>

La optimización de la estrategia de síntesis para obtener los complejos metálicos se basó en modificar las condiciones de reacción, tales como disolventes, tiempo, cantidades de los reactivos y de los disolventes. Esto permitió ensayar la síntesis de complejos metálicos, que consiste en disolver 2 eq. del ligante L<sub>1</sub> en acetonitrilo adicionando 1 eq. de Et<sub>3</sub>N y la solución de 1 eq. de Pd (II) en DCM se deja en agitación y se monitorea cuidadosamente por CCF durante 12 h. Se purificó el compuesto por cromatografía de columna en gel de SiO<sub>2</sub>. Se caracterizó por UV-vis, ya que los complejos metálicos de dipirinas presentan espectros característicos. Se encuentra en proceso de cristalización.

En la figura 19, se muestra la espectroscopia UV-vis, realizada en  $\text{CHCl}_3$ , del complejo **1** formado por paladio y el ligante  $\text{L}_1$ . Destacan tres picos intensos en  $\lambda=240$ , 365 y 501 nm. Se obtuvieron cristales color amarillo, por difusión líquido-líquido y se encuentran en proceso para análisis por difracción de rayos-X.

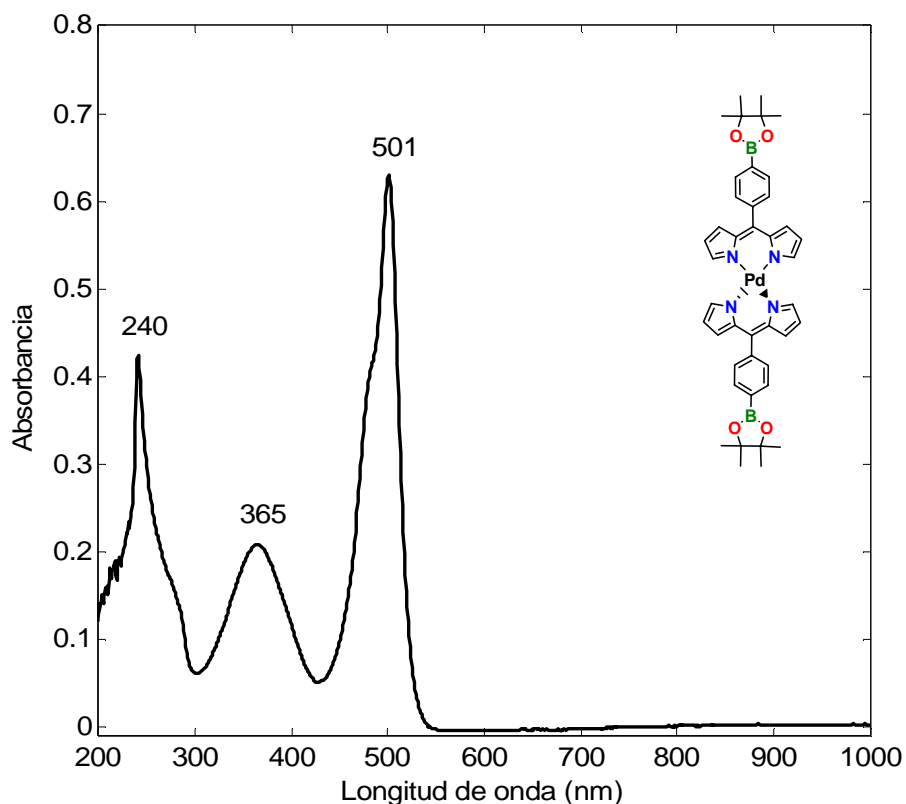


Figura 19. Complejo metálico **1** formado con  $\text{L}_1$ .

Se empleó la misma metodología de síntesis para el complejo **2** con el ligante  $\text{L}_2$ , se obtuvo un complejo de cobre que tiene el perfil de los complejos del mismo metal obtenidos en el grupo de investigación de Pandey y colaboradores [8]. En la figura 20, se muestra la espectroscopia **Uv-vis** realizada en  $\text{CHCl}_3$  con tres picos intensos en  $\lambda=263$ , 365 y 475 nm.

Se realizaron ensayos con otros iones metálicos como; Zn (II), Ni(II), Co(III) y Fe(III) pero los resultados no fueron los esperados, debido a que es necesario encontrar las condiciones idóneas de reacción para obtener estos complejos, lo que corresponde a la siguiente etapa del proyecto.

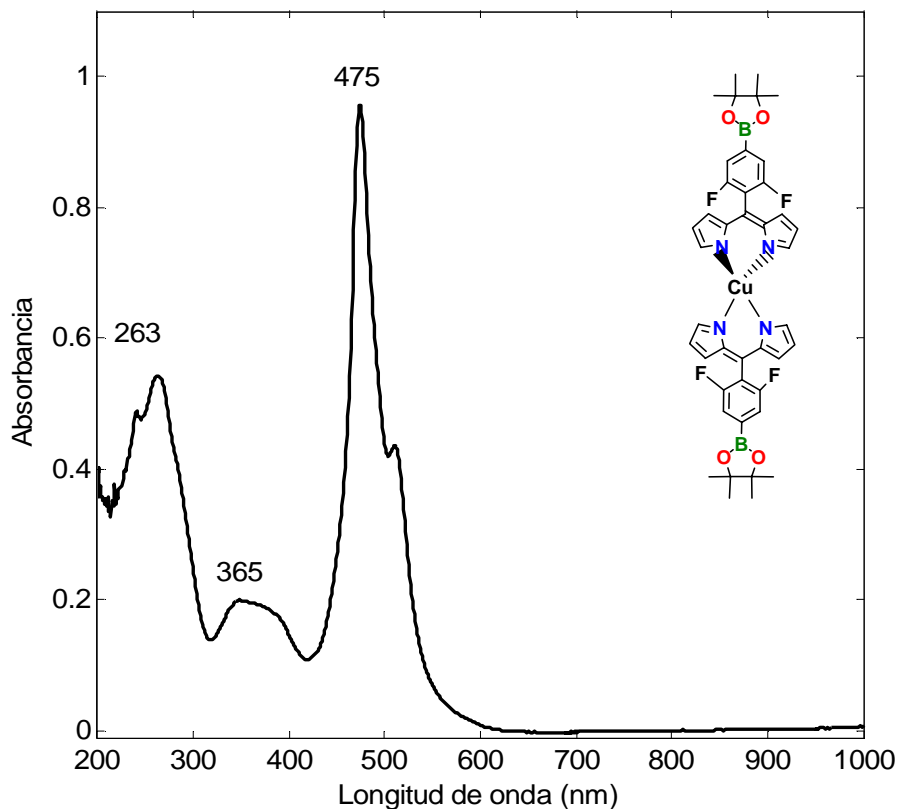


Figura 20. Complejo metálico **2** formado con el ligante **L<sub>2</sub>**.

### 3.5. Ruta B': Síntesis del ligante **L<sub>3</sub>**

#### *Síntesis del compuesto 12*

La utilización del dihidroxibenzaldehído compuesto **11**, es una alternativa a nuestra ruta de síntesis **1**, porque a partir de una molécula que contiene una unidad diol, se sintetiza el ligante **L<sub>3</sub>** para formar el éster borónico al final del proceso de síntesis; exactamente el sentido inverso de la ruta **1**.

Con respecto a la formación del ligante **L<sub>3</sub>**, en primera instancia se formó el compuesto **10**. En la figura 21 se muestra la comparación de los espectros IR de (a) del 2,3 dihidroxi-benzaldehído y (b) el compuesto **12**. En la primera gráfica se observan las bandas características de los enlaces **OH** ( $3212\text{ cm}^{-1}$ ) y **C=O** ( $1647\text{ cm}^{-1}$ ); en la segunda gráfica desaparece la banda de los  $1647\text{ cm}^{-1}$ , con lo que se corrobora la formación del

compuesto, pues el aldehído del 2,3 dihidroxi-benzaldehído desaparece para formar enlaces con los anillos pirrólicos dando lugar al compuesto **12**.

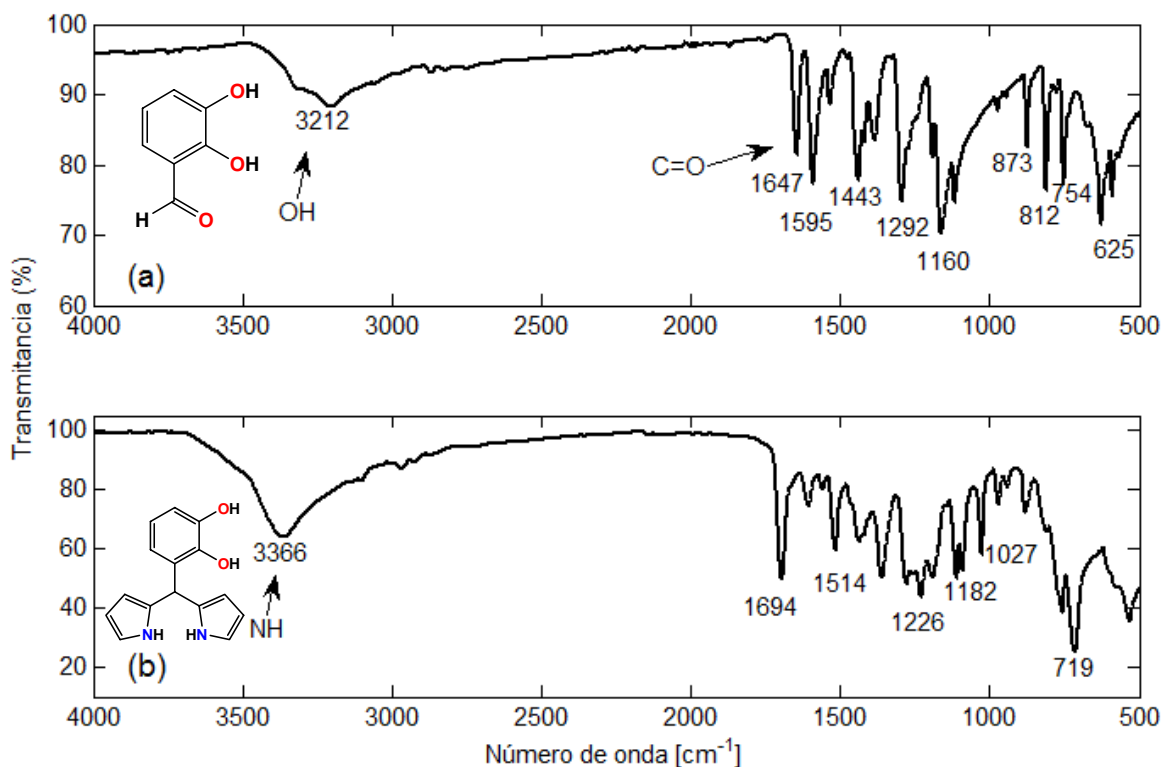


Figura 21. (a) Espectros IR del 2,3 dihidroxi-benzaldehído y (b) compuesto **12**.

#### Análisis de **12** mediante espectroscopia de Ultra-violeta visible (**UV-vis**)

En la figura 22 se muestra el espectro UV-vis cuantitativo del compuesto **12**, obtenido en DCM, se observan 2 bandas de absorción en 211 y 287 nm, los coeficientes de absorción se especifican en la tabla 5.

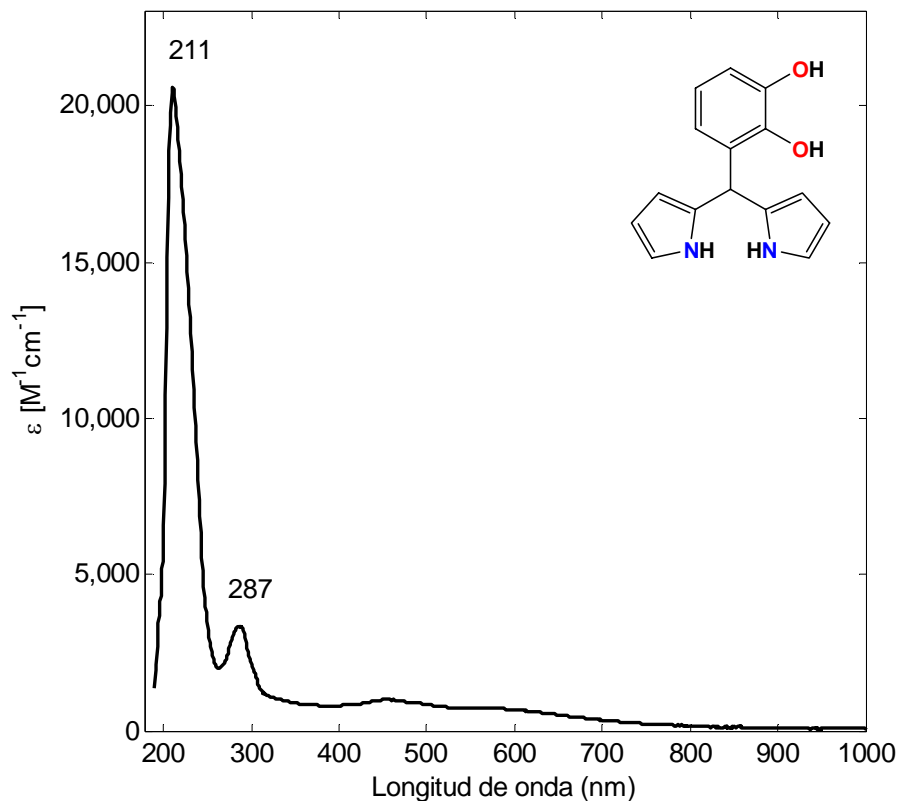


Figura 22. Espectro UV-vis del compuesto **12**.

<b>COMPUESTO 12</b>		
$\lambda_{max}[nm]$	211	287
$\epsilon[M^{-1}cm^{-1}]$	20600	3358

Tabla 5. Coeficientes de absorptividad del compuesto **12** a  $\lambda_{max}$  en DCM grado HPLC.

### *Síntesis del compuesto 13*

El compuesto **13** se obtuvo mediante la oxidación con DDQ. Se analizó el compuesto mediante UV-vis (figura 23) en DCM, los valores de los coeficientes de absorptividad se muestran en la tabla 5. Presenta las bandas características de un derivado de dipirrina.

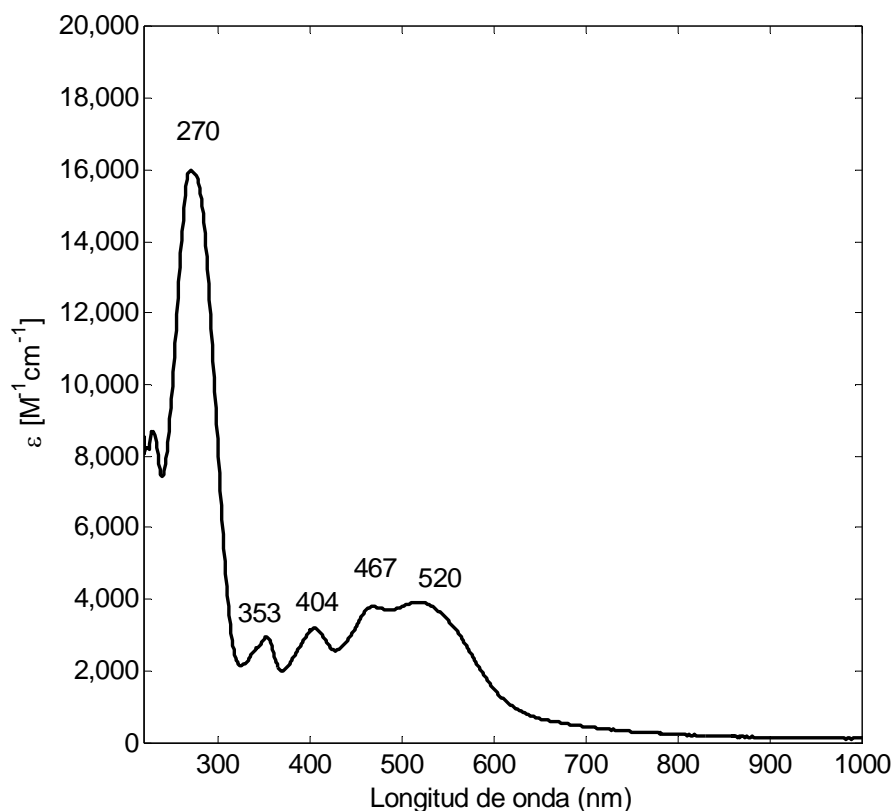


Figura 23. Espectro UV-vis del Ligante  $L_3$ .

LIGANTE $L_3$					
$\lambda_{max}[nm]$	270	353	404	467	520
$\epsilon[M^{-1}cm^{-1}]$	15980	2963	3182	3791	3917

Tabla 6. Coeficientes de absortividad del ligante  $L_3$  a  $\lambda_{max}$  en DCM grado HPLC.

### Análisis de **13** mediante Resonancia Magnética Nuclear RMN de $^1H$

En la figura 24 se presenta el espectro de  $^1H$  del ligante  $L_3$ , obtenido en acetona  $D_6$ . La identificación de los picos, se hace utilizando la simetría de la molécula, se observan tres tipos de protones: los protones del anillo aromático (**Ha**) en  $\delta = 6.50, 6.84, 7.14$  ppm e integran a 1.27, 1.16, 1.3 respectivamente; los protones de los enlaces **OH** (**Hb**) en  $\delta = 3.10$  el cual tiene forma ancha; los protones de los anillos pirrolicos en  $\delta = 6.34,$



6.59, 7.36 ppm e integran a 2.19, 1.95, 2 ppm, con lo que se corrobora la formación del compuesto **11**.

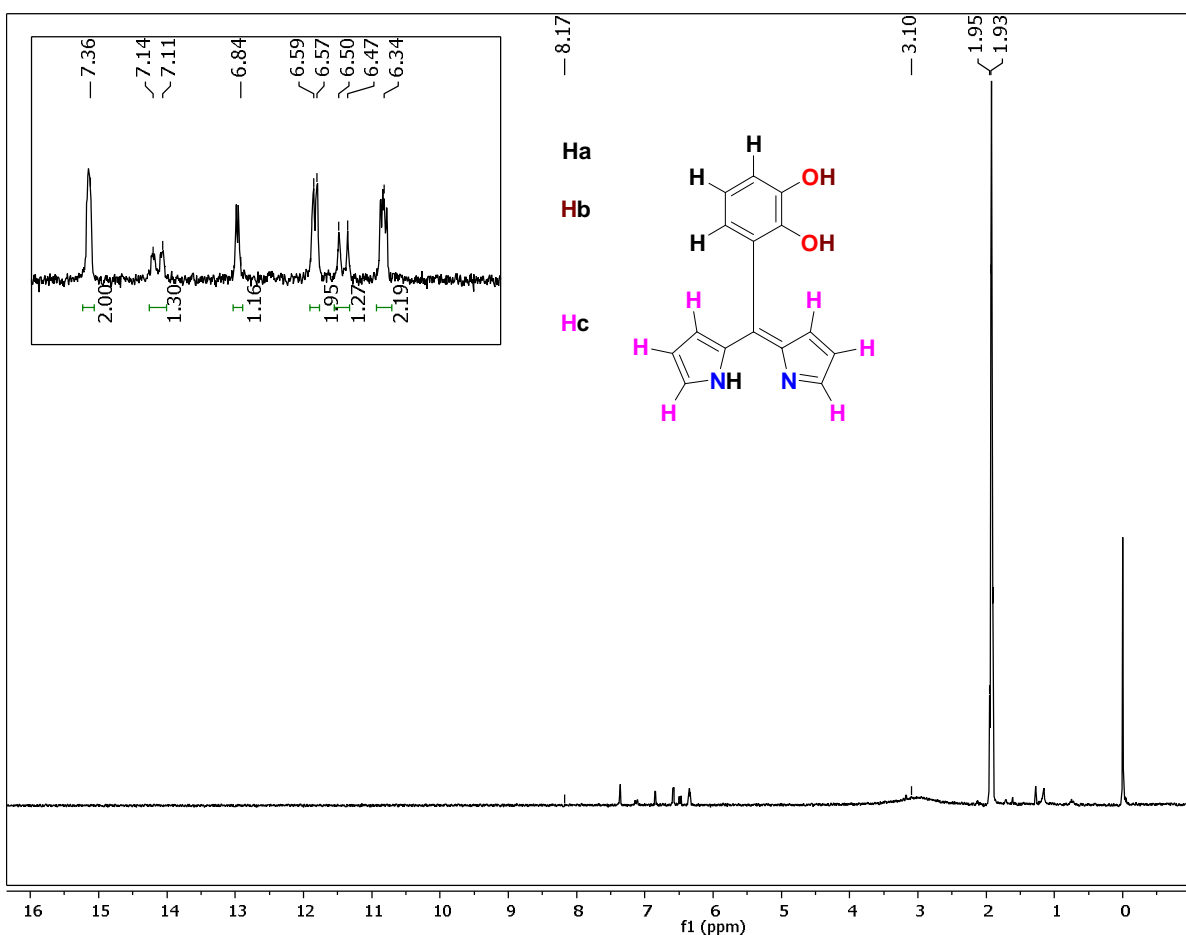


Figura 24. Espectro de <sup>1</sup>H del ligante **L**<sub>3</sub>, con un acercamiento en el intervalo de 6 a 8.5 ppm.

### 3.6. Estructura cristalina del ligante **L**<sub>1</sub>

El ligante **L**<sub>1</sub> fue cristalizado por evaporación en dietiléter. La estructura cristalina se determinó por difracción de rayos de monocristal **L**<sub>1</sub>, el cual cristaliza en el grupo espacial triclinico  $P\bar{1}$ , con una molécula de **L**<sub>1</sub> protonada y una molécula del ion dicloro-diciano-hidroquinolinato HDDQ. Debido a su naturaleza química y estructural las dipirinas o dipirrometenos presentan un carácter anfotérico, es decir; la misma molécula se puede comportar como ácido y como base en función del pH. Este equilibrio ácido-base presenta

tres diferentes estados de la misma molécula: neutro **1**, catiónico **2** y aniónico **3** (Figura 25).

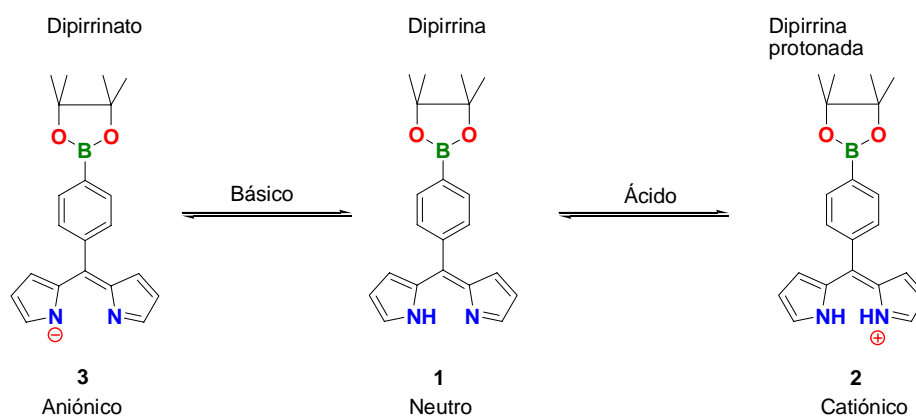


Figura 25. Representación esquemática de los tres estados del ligante dipirrina  $L_1$  en función del pH.

Adicionalmente cuando consideramos la posición de los átomos de nitrógeno de los anillos pirrólicos, de las moléculas tipo dipirrina pueden existir tres diferentes configuraciones [9]. La configuración **Sin**, es la más común encontrada en los complejos metálicos. La configuración **Anti**, es la menos común y la configuración **Asimétrica** presente en nuestro trabajo y la literatura [9] (figura 26). De acuerdo a su naturaleza estructural la unidad dipirrina se puede comportar como un donador de enlace de hidrógeno en la forma catiónica, mientras que en estado neutro puede presentar un carácter ambivalente como donador/aceptor de enlaces de hidrógeno y como grupo coordinante [9b], y en estado aniónico resultado de la desprotonación de la unidad dipirrina actúa como un quelato que se une a los centros metálicos y este estado es el más usado para formar complejos metálicos.

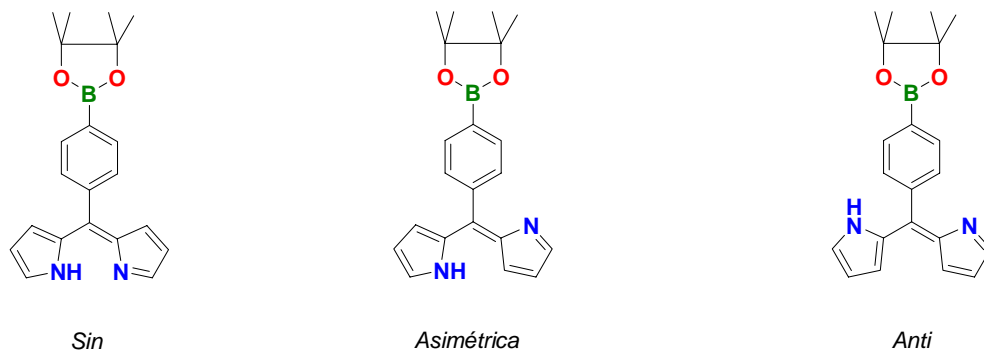


Figura 26. Representación esquemática de las tres diferentes configuraciones que presenta la unidad dipírrina.

En este trabajo se obtuvo el ligante  $L_1$  protonado: ( $HL_1$ ) en la configuración *asimétrica*, unido una molécula del ion dicloro-diciano-hidroquinolinato **HDDQ** por medio de un puente de hidrógeno (figura 27).

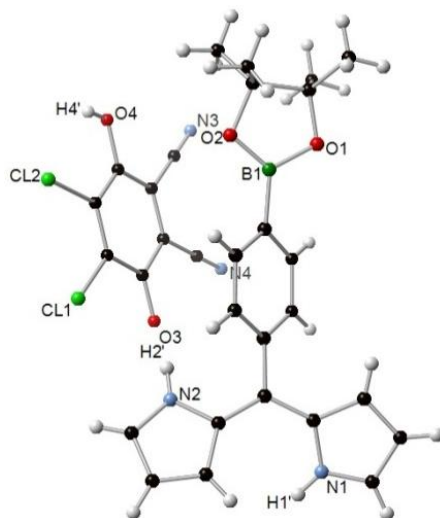


Figura 27. Estructura cristalina del ligante  $HL_1$  y la **HDDQ**

Por definición el enlace de hidrógeno es una interacción Donador (**D**)  $\cdots$  Aceptor (**A**) en la que se involucran átomos de hidrógeno. De acuerdo a los valores de longitud de enlace  $A\cdots H-D$ ,  $D\cdots A$  y ángulos de enlace, se clasifican en tres tipos (tabla 7):

Interacción D-H...A	Fuerte: Principalmente covalente	Moderada: principalmente electrostático	Débil: electrostático
Longitud de enlace	D-H $\approx$ H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
H...A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulos de enlace (°)	175-180	130-180	90-150
Energías de enlace (kcal mol <sup>-1</sup> )	14-40	4-15	<4

Tabla 7. Propiedades de los puentes de hidrógeno: fuertes, moderados y débiles [10].

La estructura cristalográfica de **HL**<sub>1</sub>, presenta los valores mostrados en la tabla 8, que de acuerdo a la tabla 7 corresponden a un enlace de puente de hidrógeno débil, formados por los átomos **N1-H1'...O3** y **N2-H2'...O3** dando origen a una estructura dimérica formada por dos moléculas de **HL**<sub>1</sub> y dos moléculas **HDDQ** (figura 28).

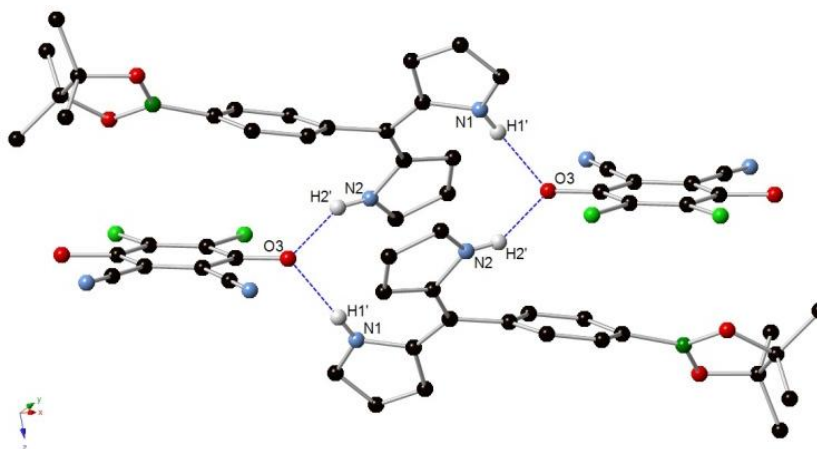


Figura 28. Estructura cristalina del dímero formada por dos unidades de **HL**<sub>1</sub> y dos de **HDDQ** en función de los enlaces de hidrógeno, algunos átomos de hidrógeno fueron eliminados para mayor claridad.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(4)-H(4')...Cl(2)	0.82	2.49	2.983(3)	119.9
N(1)-H(1')...O(3)#1	0.86	1.91	2.717(4)	155.5
N(2)-H(2')...Cl(1)#2	0.86	2.97	3.535(3)	125.2
N(2)-H(2')...O(3)#2	0.86	1.93	2.708(4)	150.4

#1 x-1,y-1,z #2 -x,-y+1,-z+1

Tabla 8. Puentes de hidrógeno para HL<sub>1</sub>.

La forma en como se organiza la estructura cristalina del dímero **2(HL1...HDDQ)** por medio de los enlaces de hidrógeno sobre el plano **xz** se muestra en la figura 29.

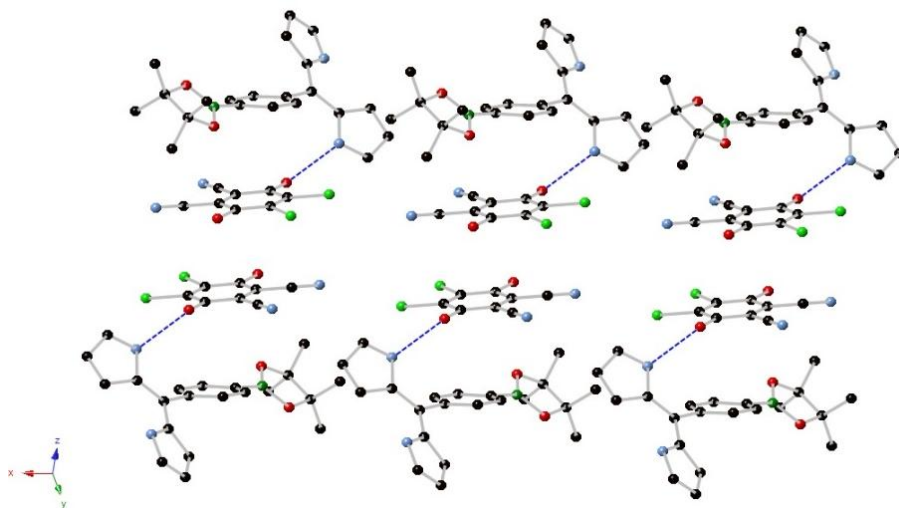


Figura 29. Estructura cristalina de L<sub>1</sub> formada por enlaces de hidrógeno sobre el plano **xz**. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para lograr una mayor claridad.

## Referencias

- [1] (a) L. Yu, J.S. Lindsey, Tetrahedron, 57, **2001**, 9285-9298 (b) Yu L., Muthukumar K., Sazanovich I. V., Kirmaier C., Hindin E., Diers J. R., Boyle P. D., Bocian D. F., Holten D., Lindsey J. S., Inorg. Chem., **2003**, 21, 6629-6647
- [2] J. Zhai, T. Pan, J. Zhu, Y. Xu, J. Chen, Y. Xie, Y. Qin, Anal. Chem., **2012**, 84, 10214-10220.
- [3] Tilford R. William, Sam J. Mugavero III, Perry J. Pellechia y John J. Lavigne, Advanced Materials, 20, **2008**.

- [4] (a) Brückner C., Karunaratne V., Rettig S. J. y Dolphin D. *Can. J. Chem.*, **1996**, 74, 2182-2193 (b) Brückner C., Zhang Y., Rettig S. J., y Dolphin D., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 263, 279-286.
- [5] (a) Treibs A., Kreuzer F. H., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, 718, 208. (b) Galletta M., Puntoriero F., Campagna S., Chiorboli C., Quesada M., Goeb S., Ziesel R., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 4348-4358.
- [6] Kamal Aziz Ketuly y A. Hamid A. Hadi, *Molecules* **2010**, 15, 2347-2356.
- [7] Silverstein Robert M., Francis X. Webster y David J. Kiemle. *Spectrometric identification of organic compounds*. Seventh edition. John Wiley & Sons. **2005** (pp 82).
- [8] G. R. Kumar, R. Pandey, A. Kumar, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland y D. S. Pandey, *Inorganica Chimica Acta*, 409, pp. 518-527, **2013**.
- [9] (a) S. Ji-Young, B. O. Patrick y D. Dolphin, *CrysEngComm*, 10, pp. 960-962, **2008** (b) D Salazar-Mendoza, S A. Baudron y M. W. Hosseini, *Inorg. Chem*, 47, 3, **2008**, 766-768
- [10] Jeffrey George A., *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford University Press, Estados Unidos, **1997**, pp 11-12.



## Conclusiones

- En el presente trabajo se desarrollaron dos rutas de síntesis, como consecuencia de los rendimientos menores al 5% de la ruta **A**, se planteó la ruta **B**; la secuencia de síntesis consiste en: *éster borónico*→*dipirrometano*→*dipirrina* y en el sentido inverso *diol-benzaldehído*→*dipirrometano*→*dipirrina*→*éster borónico* (ruta **B'**) de esta manera se muestra la versatilidad de la propuesta sintética.
- Las rutas permitieron obtener los ligantes **L<sub>1</sub>**, **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>** con rendimientos comparables a los obtenidos en la literatura para moléculas semejantes (33%, 50% y 36% respectivamente). Estos datos son trascendentes dada la necesidad de avanzar en el proyecto con la síntesis de complejos metálicos, pues se contó con la cantidad de producto necesaria para las caracterizaciones a través de las técnicas espectroscópicas de IR, UV-vis, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y Rayos X.
- Con los ligantes obtenidos se logró ensayar la síntesis de los metalotectones controlando diferentes parámetros como disolventes, tiempo de reacción y el metal que se empleó. A pesar de sólo haber obtenido dos complejos en solución, los resultados son alentadores, pues se cuenta con la materia prima disponible para mejorar tanto la síntesis como la pureza de la etapa de complejación.
- Es importante mencionar, que aunado a la síntesis de los ligantes, se trabajó en la cristalización de los mismos, que dada la complejidad para obtener un producto cristalino, representa otra etapa de síntesis. Se logró obtener la estructura cristalográfica del ligante **L<sub>1</sub>** por el método de evaporación; lo cual puso en evidencia la interacción de la molécula del ion DDQ protonada con el ligante protonado, en una configuración asimétrica, pero ya reportada, sobre la orientación de los átomos de nitrógeno de anillos pirrolicos de la unidad dipirrina.
- Al superarse la barrera de la síntesis de los ligantes orgánicos; esto es, al mejorar los rendimientos y optimizar la purificación, se prepararon los precursores de nuevos materiales con potenciales aplicaciones no solo en química supramolecular, sino también en física debido a sus potenciales propiedades; redox, susceptibilidad magnética a temperatura variable, luminiscencia en función del metal del complejo obtenido.





## Perspectivas

Los resultados obtenidos hasta el momento, con este trabajo de tesis sientan una base sólida para la construcción de estructuras supramoleculares a partir de la utilización del ligante bifuncional Boro-dipirrina. Por lo que el siguiente paso en el proyecto de investigación es optimizar la síntesis de complejos metálicos con los ligantes  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  y metales de transición, así como su posterior caracterización por técnicas espectroscópicas, difracción de rayos X, propiedades ópticas, magnéticas, redox, etc.

Dado que los métodos que se han probado hasta ahora en la desprotección, no han proporcionado los resultados deseados, es necesario continuar trabajando en esta etapa, para encontrar las condiciones idóneas de reacción. La importancia de la desprotección del polo primario de coordinación de los ligantes  $L_1$  y  $L_2$  radica en que se pueden generar compuestos supramoleculares más complejos con una gran diversidad estructural, por ejemplo la formación de boroxinas. Las cuales aún pueden ser más diversas si se incluye la complejación de las dipirrina con los centros metálicos (figura 1 (a)).

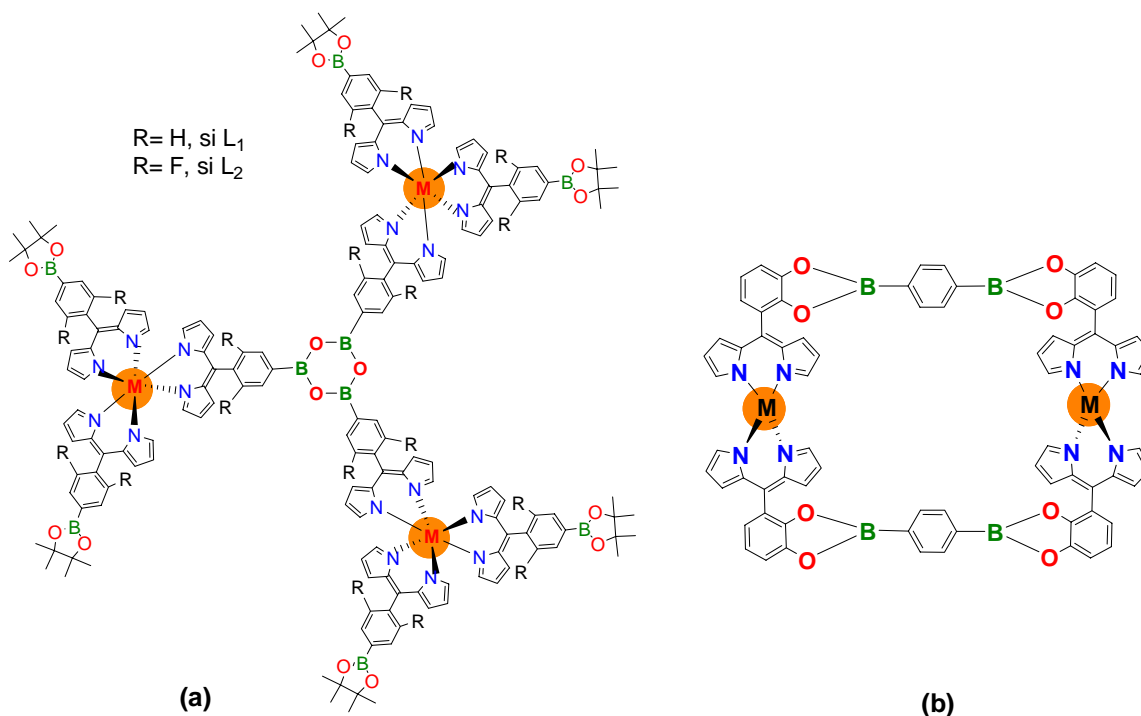


Figura 1. Perspectivas de los ligantes boro-dipirrina.

Aunado a este procedimiento, se puede explorar la actividad de los ácidos borónicos como sensores en escenarios biológicos, con la novedad de la incorporación de los centros metálicos a las propiedades de los sensores anteriormente descritos en la literatura, brindando también potenciales aplicaciones terapéuticas y de diagnóstico en ciencias de la salud. Otro punto a destacar es la pluralidad de opciones en síntesis que ofrece el ligante  $L_3$ , ya que se puede mejorar los rendimientos, la pureza y se puede explorar la formación de macrociclos con boro (figura 1 (b)).

En resumen, los avances que se realizaron con este trabajo de tesis son satisfactorios y prometedores, pero aún queda mucho por hacer en la síntesis de complejos de los ligantes bifuncionales de boro-dipirridinas.

# CAPITULO 4:

## ANEXOS

---

---

### 4.1 Datos cristalográficos para HL<sub>1</sub>

A continuación se muestran los datos de distancias de enlace [Å] y ángulos [°]

Cl(1)-C(23)	1.714(3)	C(16A)-C(19A)	1.508(13)
Cl(2)-C(24)	1.717(3)	C(16A)-C(18A)	1.530(13)
C(13)-C(14)	1.389(5)	C(16A)-C(17A)	1.552(14)
C(13)-C(12)	1.390(5)	C(17A)-C(20A)	1.509(12)
C(13)-B(1)	1.564(5)	C(17A)-C(21A)	1.548(13)
B(1)-O(1A)	1.324(9)	C(18A)-H(18D)	0.9600
B(1)-O(1B)	1.328(11)	C(18A)-H(18E)	0.9600
B(1)-O(2)	1.338(7)	C(18A)-H(18F)	0.9600
B(1)-O(2B)	1.379(11)	C(19A)-H(19D)	0.9600
B(1)-O(2A)	1.400(9)	C(19A)-H(19E)	0.9600
B(1)-O(1)	1.407(8)	C(19A)-H(19F)	0.9600
O(1)-C(16)	1.428(9)	C(20A)-H(20D)	0.9600
O(2)-C(17)	1.459(9)	C(20A)-H(20E)	0.9600
C(16)-C(19)	1.513(11)	C(20A)-H(20F)	0.9600
C(16)-C(18)	1.522(11)	C(21A)-H(21D)	0.9600
C(16)-C(17)	1.561(12)	C(21A)-H(21E)	0.9600
C(17)-C(21)	1.505(11)	O(2B)-C(17B)	1.450(13)
C(17)-C(20)	1.506(11)	C(16B)-C(18B)	1.508(14)
C(18)-H(18A)	0.9600	C(16B)-C(19B)	1.526(13)
C(18)-H(18B)	0.9600	C(16B)-C(17B)	1.551(15)
C(18)-H(18C)	0.9600	C(17B)-C(20B)	1.487(13)
C(19)-H(19A)	0.9600	C(17B)-C(21B)	1.560(14)
C(19)-H(19B)	0.9600	C(18B)-H(18G)	0.9600
C(19)-H(19C)	0.9600	C(18B)-H(18H)	0.9600
C(20)-H(20A)	0.9600	C(18B)-H(18I)	0.9600
C(20)-H(20B)	0.9600	C(19B)-H(19G)	0.9600
C(20)-H(20C)	0.9600	C(19B)-H(19H)	0.9600
C(21)-H(21A)	0.9600	C(19B)-H(19I)	0.9600
C(21)-H(21B)	0.9600	C(20B)-H(20G)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600	C(20B)-H(20H)	0.9600
O(1A)-C(16A)	1.472(11)	C(20B)-H(20I)	0.9600
O(2A)-C(17A)	1.440(11)	C(21B)-H(21G)	0.9600

C(21B)-H(21H)	0.9600	O(1B)-B(1)-C(13)	123.3(6)
C(21B)-H(21I)	0.9600	O(2)-B(1)-C(13)	126.2(5)
O(3)-C(22)	1.285(4)	O(2B)-B(1)-C(13)	120.9(6)
O(4)-C(25)	1.359(4)	O(2A)-B(1)-C(13)	120.4(5)
O(4)-H(4')	0.8200	O(1)-B(1)-C(13)	122.0(4)
N(1)-C(1)	1.319(5)	B(1)-O(1)-C(16)	110.0(6)
N(1)-C(4)	1.394(4)	B(1)-O(2)-C(17)	108.2(6)
N(1)-H(1')	0.8600	O(1)-C(16)-C(19)	111.8(9)
N(2)-C(9)	1.329(4)	O(1)-C(16)-C(18)	105.8(8)
N(2)-C(6)	1.389(4)	C(19)-C(16)-C(18)	111.7(10)
N(2)-H(2')	0.8600	O(1)-C(16)-C(17)	101.9(7)
N(3)-C(28)	1.118(5)	C(19)-C(16)-C(17)	111.3(9)
N(4)-C(29)	1.123(5)	C(18)-C(16)-C(17)	113.8(10)
C(1)-C(2)	1.390(6)	O(2)-C(17)-C(21)	101.5(8)
C(1)-H(1)	0.9300	O(2)-C(17)-C(20)	106.8(8)
C(2)-C(3)	1.386(5)	C(21)-C(17)-C(20)	109.6(10)
C(2)-H(2)	0.9300	O(2)-C(17)-C(16)	105.1(7)
C(3)-C(4)	1.410(5)	C(21)-C(17)-C(16)	116.9(10)
C(3)-H(3)	0.9300	C(20)-C(17)-C(16)	115.4(9)
C(4)-C(5)	1.404(5)	C(16)-C(18)-H(18A)	109.5
C(5)-C(6)	1.391(5)	C(16)-C(18)-H(18B)	109.5
C(5)-C(10)	1.488(4)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(6)-C(7)	1.417(4)	C(16)-C(18)-H(18C)	109.5
C(7)-C(8)	1.365(5)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(7)-H(7)	0.9300	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(8)-C(9)	1.403(5)	C(16)-C(19)-H(19A)	109.5
C(8)-H(8)	0.9300	C(16)-C(19)-H(19B)	109.5
C(9)-H(9)	0.9300	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(10)-C(15)	1.388(5)	C(16)-C(19)-H(19C)	109.5
C(10)-C(11)	1.388(5)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(11)-C(12)	1.381(5)	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(11)-H(11)	0.9300	C(17)-C(20)-H(20A)	109.5
C(12)-H(12)	0.9300	C(17)-C(20)-H(20B)	109.5
C(14)-C(15)	1.382(4)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(14)-H(14)	0.9300	C(17)-C(20)-H(20C)	109.5
C(15)-H(15)	0.9300	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(22)-C(27)	1.418(4)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(22)-C(23)	1.420(5)	C(17)-C(21)-H(21A)	109.5
C(23)-C(24)	1.395(5)	C(17)-C(21)-H(21B)	109.5
C(24)-C(25)	1.393(5)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(25)-C(26)	1.376(5)	C(17)-C(21)-H(21C)	109.5
C(26)-C(27)	1.402(4)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(26)-C(28)	1.443(5)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(27)-C(29)	1.424(5)	B(1)-O(1A)-C(16A)	105.8(8)
C(14)-C(13)-C(12)	117.5(3)	B(1)-O(2A)-C(17A)	107.4(8)
C(14)-C(13)-B(1)	121.2(3)	O(1A)-C(16A)-C(19A)	103.3(11)
C(12)-C(13)-B(1)	121.2(3)	O(1A)-C(16A)-C(18A)	107.7(11)
O(1B)-B(1)-O(2B)	115.8(8)	C(19A)-C(16A)-C(18A)	107.3(12)
O(1A)-B(1)-O(2A)	116.3(6)	O(1A)-C(16A)-C(17A)	106.6(9)
O(2)-B(1)-O(1)	111.8(5)	C(19A)-C(16A)-C(17A)	117.8(12)
O(1A)-B(1)-C(13)	123.2(5)	C(18A)-C(16A)-C(17A)	113.3(12)

O(2A)-C(17A)-C(20A)	106.3(10)	C(16B)-C(19B)-H(19H)	109.5
O(2A)-C(17A)-C(21A)	108.5(11)	H(19G)-C(19B)-H(19H)	109.5
C(20A)-C(17A)-C(21A)	103.2(11)	C(16B)-C(19B)-H(19I)	109.5
O(2A)-C(17A)-C(16A)	103.5(8)	H(19G)-C(19B)-H(19I)	109.5
C(20A)-C(17A)-C(16A)	120.0(12)	H(19H)-C(19B)-H(19I)	109.5
C(21A)-C(17A)-C(16A)	114.7(12)	C(17B)-C(20B)-H(20G)	109.5
C(16A)-C(18A)-H(18D)	109.5	C(17B)-C(20B)-H(20H)	109.5
C(16A)-C(18A)-H(18E)	109.5	H(20G)-C(20B)-H(20H)	109.5
H(18D)-C(18A)-H(18E)	109.5	C(17B)-C(20B)-H(20I)	109.5
C(16A)-C(18A)-H(18F)	109.5	H(20G)-C(20B)-H(20I)	109.5
H(18D)-C(18A)-H(18F)	109.5	H(20H)-C(20B)-H(20I)	109.5
H(18E)-C(18A)-H(18F)	109.5	C(17B)-C(21B)-H(21G)	109.5
C(16A)-C(19A)-H(19D)	109.5	C(17B)-C(21B)-H(21H)	109.5
C(16A)-C(19A)-H(19E)	109.5	H(21G)-C(21B)-H(21H)	109.5
H(19D)-C(19A)-H(19E)	109.5	C(17B)-C(21B)-H(21I)	109.5
C(16A)-C(19A)-H(19F)	109.5	H(21G)-C(21B)-H(21I)	109.5
H(19D)-C(19A)-H(19F)	109.5	H(21H)-C(21B)-H(21I)	109.5
H(19E)-C(19A)-H(19F)	109.5	C(25)-O(4)-H(4')	109.5
C(17A)-C(20A)-H(20D)	109.5	C(1)-N(1)-C(4)	109.8(3)
C(17A)-C(20A)-H(20E)	109.5	C(1)-N(1)-H(1')	125.1
H(20D)-C(20A)-H(20E)	109.5	C(4)-N(1)-H(1')	125.1
C(17A)-C(20A)-H(20F)	109.5	C(9)-N(2)-C(6)	110.0(3)
H(20D)-C(20A)-H(20F)	109.5	C(9)-N(2)-H(2')	125.0
H(20E)-C(20A)-H(20F)	109.5	C(6)-N(2)-H(2')	125.0
C(17A)-C(21A)-H(21D)	109.5	N(1)-C(1)-C(2)	109.9(3)
C(17A)-C(21A)-H(21E)	109.5	N(1)-C(1)-H(1)	125.0
H(21D)-C(21A)-H(21E)	109.5	C(2)-C(1)-H(1)	125.0
C(17A)-C(21A)-H(21F)	109.5	C(3)-C(2)-C(1)	106.3(4)
H(21D)-C(21A)-H(21F)	109.5	C(3)-C(2)-H(2)	126.8
H(21E)-C(21A)-H(21F)	109.5	C(1)-C(2)-H(2)	126.8
B(1)-O(1B)-C(16B)	107.7(10)	C(2)-C(3)-C(4)	108.3(3)
B(1)-O(2B)-C(17B)	105.2(9)	C(2)-C(3)-H(3)	125.8
O(1B)-C(16B)-C(18B)	104.7(13)	C(4)-C(3)-H(3)	125.8
O(1B)-C(16B)-C(19B)	113.6(14)	N(1)-C(4)-C(5)	125.2(3)
C(18B)-C(16B)-C(19B)	104.5(15)	N(1)-C(4)-C(3)	105.5(3)
O(1B)-C(16B)-C(17B)	103.6(10)	C(5)-C(4)-C(3)	129.2(3)
C(18B)-C(16B)-C(17B)	118.2(15)	C(6)-C(5)-C(4)	124.0(3)
C(19B)-C(16B)-C(17B)	112.4(14)	C(6)-C(5)-C(10)	118.9(3)
O(2B)-C(17B)-C(20B)	112.6(13)	C(4)-C(5)-C(10)	117.1(3)
O(2B)-C(17B)-C(16B)	104.6(10)	N(2)-C(6)-C(5)	122.6(3)
C(20B)-C(17B)-C(16B)	117.8(14)	N(2)-C(6)-C(7)	105.5(3)
O(2B)-C(17B)-C(21B)	101.9(13)	C(5)-C(6)-C(7)	131.9(3)
C(20B)-C(17B)-C(21B)	107.3(16)	C(8)-C(7)-C(6)	108.6(3)
C(16B)-C(17B)-C(21B)	111.5(14)	C(8)-C(7)-H(7)	125.7
C(16B)-C(18B)-H(18G)	109.5	C(6)-C(7)-H(7)	125.7
C(16B)-C(18B)-H(18H)	109.5	C(7)-C(8)-C(9)	107.0(3)
H(18G)-C(18B)-H(18H)	109.5	C(7)-C(8)-H(8)	126.5
C(16B)-C(18B)-H(18I)	109.5	C(9)-C(8)-H(8)	126.5
H(18G)-C(18B)-H(18I)	109.5	N(2)-C(9)-C(8)	108.9(3)
H(18H)-C(18B)-H(18I)	109.5	N(2)-C(9)-H(9)	125.5
C(16B)-C(19B)-H(19G)	109.5	C(8)-C(9)-H(9)	125.5

C(15)-C(10)-C(11)	118.6(3)
C(15)-C(10)-C(5)	121.5(3)
C(11)-C(10)-C(5)	119.8(3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.5(3)
C(12)-C(11)-H(11)	119.8
C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(11)-C(12)-C(13)	121.4(3)
C(11)-C(12)-H(12)	119.3
C(13)-C(12)-H(12)	119.3
C(15)-C(14)-C(13)	121.6(3)
C(15)-C(14)-H(14)	119.2
C(13)-C(14)-H(14)	119.2
C(14)-C(15)-C(10)	120.3(3)
C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(10)-C(15)-H(15)	119.8
O(3)-C(22)-C(27)	122.7(3)
O(3)-C(22)-C(23)	122.1(3)
C(27)-C(22)-C(23)	115.2(3)
C(24)-C(23)-C(22)	122.3(3)
C(24)-C(23)-Cl(1)	120.5(3)
C(22)-C(23)-Cl(1)	117.3(2)
C(25)-C(24)-C(23)	121.1(3)
C(25)-C(24)-Cl(2)	118.2(3)
C(23)-C(24)-Cl(2)	120.5(3)
O(4)-C(25)-C(26)	118.5(3)
O(4)-C(25)-C(24)	123.6(3)
C(26)-C(25)-C(24)	117.8(3)
C(25)-C(26)-C(27)	122.1(3)
C(25)-C(26)-C(28)	118.2(3)
C(27)-C(26)-C(28)	119.7(3)
C(26)-C(27)-C(22)	121.5(3)
C(26)-C(27)-C(29)	120.9(3)
C(22)-C(27)-C(29)	117.6(3)
N(3)-C(28)-C(26)	179.3(5)
N(4)-C(29)-C(27)	179.0(4)

0.0941). El refinamiento final converge a  $R_1 = 0.0596$  for  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.1836$  para todos los datos. La diferencia de la síntesis final de Fourier dio una densidad electrónica residual de  $-0.218/0.242$  e-Å<sup>-3</sup>. Los datos de la estructura fueron medidos en un difractómetro de tres círculos Bruker-APEX. Las mediciones de intensidad fueron tomadas por un rápido enfriamiento del cristal (0.117 x 0.063 x 0.041 mm<sup>3</sup>) en el rango  $3.248^\circ \leq \theta \leq 66.586^\circ$ . La estructura fue resuelta por métodos directos (SHELXS-97)[1] y el refinamiento de todos los datos vs una matriz de mínimos cuadrados de  $F^2$ [1].

[1] A short history of SHELX. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–12.

Las transformaciones de simetría se utilizan para generar átomos equivalentes:

C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>BCl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (575.24), Triclínico, grupo espacial  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.429(1)$ ,  $b = 12.541(1)$ ,  $c = 13.847(2)$  Å,  $\alpha = 100.065(7)$ ,  $\beta = 91.238(7)$ ,  $\gamma = 102.727(6)^\circ$ ,  $V = 1736.0(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.100$  g·cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 596$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å,  $T = 296(2)$  K,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1.965$  mm<sup>-1</sup>. De las 24605 reflexiones medidas, 5990 fueron independientes ( $R_{\text{int}} =$

