



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

**“Síntesis y caracterización de estructuras
supramoleculares a partir de ácidos borónicos, dioles y
diaminas”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN FÍSICA APLICADA

PRESENTA:

HERNÁNDEZ LÓPEZ PABLO ANTONIO

DIRECTOR:

Dr. DOMINGO SALAZAR MENDOZA

CO-DIRECTOR

Dr. JAIME DANIEL CANSECO GONZÁLEZ

Huajuapán de León, Oaxaca, Octubre 2018

Con amor a mis padres Elisa y Pablo,
Y hermanos Josué y Elizabeth.

Agradecimientos

En este espacio agradeceré a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis. En primer lugar, quiero agradecer a la Universidad Tecnológica de la Mixteca, el lugar de mi formación desde hace 6 años. Asimismo, me es grato agradecer a los profesores-investigadores de la UTM por la formación profesional que me brindaron.

Agradezco a los profesores de la UTM que fungieron como mis sinodales, pues enriquecieron este trabajo, con sus comentarios, sugerencias y por el tiempo que dedicaron para hacerlo, Gracias; M.C. José Luciano Moyotl Coyomani, Dr. Laura Márquez de Santis y Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez.

De la misma manera, agradezco al laboratorio del Dr. Herbert Höpfl del centro de investigaciones en Química, CIQ-UAEM, quien nos apoyó con la resolución de estructuras cristalinas por medio de difracción rayos X de monocristal y RMN. También al Dr. Jaime Daniel Canseco González por la colaboración en la realización de esta tesis.

Estoy muy agradecido con el laboratorio de Química Supramolecular de la Universidad Tecnológica de la Mixteca, por permitirme usar sus instalaciones. A las personas que anteriormente han trabajado en el laboratorio ya que con su experiencia han contribuido en la realización de esta tesis, es decir, gracias M. en C. María de Jesús Martínez López e Ing. Q. Carina Ramírez Flores. A mi compañera de laboratorio María del Pilar Ruiz Villalobos porque con su trabajo, esfuerzo, constancia y dedicación contribuyó en gran manera en la realización de esta tesis. Especialmente agradezco a mi director de tesis, el Dr. Domingo Salazar Mendoza, por su dirección, paciencia, consejos, por el tiempo y trabajo invertido en mí, por hacer de este trabajo una disciplina. A todos y cada uno de ellos, muchas gracias.

Resumen

En este trabajo se presenta un modelo de síntesis de bloques de construcción a partir de ácidos formilfenilborónicos y pentaeritritol, para su posterior autoensamble con diferentes tipos de diaminas: alifáticas, aromáticas y cíclica, a través de una estrategia de síntesis secuencial. Mediante la síntesis orgánica se obtuvieron dos ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol de gran interés (**2d**) y (**2e**), así como una familia de estructuras supramoleculares; que contribuyeron al análisis de la síntesis de macrociclos (**7a**) y (**7b**), aun en etapa de caracterización.

Para el análisis y la caracterización de los compuestos obtenidos, se emplearon las técnicas de: espectroscopia infrarroja ATR-IR, espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón ^1H , boro ^{11}B y difracción de rayos X de monocristal.

Debido a la naturaleza química de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol obtenidos, se obtuvieron redes poliméricas 2D de enlaces de hidrogeno, mismas que permiten formar cavidades siendo candidatos para poder albergar moléculas, tales como; disolventes orgánicos, sistemas poliaromáticos. Abriendo las puertas a las aplicaciones potenciales como materiales que pueden absorber disolventes orgánicos.

Abstract

This paper presents a synthesis model of building blocks from formylphenylboronic acids and pentaerythritol, for subsequent self-assembly with different types of diamines: aliphatic, aromatic and cyclic, through a sequential synthesis strategy. By organic synthesis, two formylphenylboronic esters of pentaerythritol of great interest (**2d**) and (**2e**) were obtained, as well as a family of supramolecular structures; which contributed to the analysis of the synthesis of macrocycles (**7a**) and (**7b**), even in the characterization stage.

For the analysis and characterization of the obtained compounds, the following techniques were used: infrared ATR-IR spectroscopy, nuclear magnetic resonance NMR ^1H proton, and boron ^{11}B and single-crystal X-ray diffraction.

Due to the structural richness of the formylphenylboronic esters of pentaerythritol obtained, 2D polymer networks were obtained based on hydrogen bonds, which allow forming cavities being candidates to be able to harbor molecules, such as organic solvents or polyaromatic systems. Opening doors to potential applications such as: filters, building blocks and materials that can absorb organic solvents.

Contenido

Introducción.....	1
Capítulo 1: Antecedentes.....	2
1.1 Química supramolecular.....	2
1.2 Procesos de la química supramolecular.....	2
1.2.1 Reconocimiento molecular.....	2
1.2.2 Autoensamble.....	3
1.2.3 Auto-organización.....	4
1.3 Interacciones supramoleculares.....	5
1.4 Macrociclos.....	9
1.5 Evolución de la química supramolecular en macrociclos.....	10
1.6 Tipos de macrociclos.....	13
1.6.1. Macrociclo de los hidrocarburos.....	13
1.6.2. Macrociclos metal-orgánicos.....	15
1.7. Ácidos borónicos.....	17
1.7.1. Macrociclos de ácidos borónicos.....	18
1.8. Técnicas de caracterización.....	19
1.8.1. Espectroscopia.....	19
1.8.1.1. Espectroscopia de infrarrojo.....	20
1.8.1.2. Espectroscopia RMN.....	21
1.8.2. Espectrometría de masas.....	22
1.8.3. Difracción de rayos X.....	23
1.8.4. Cromatografía de capa fina.....	24
1.8.5. Análisis químico elemental.....	25
1.9. Métodos de síntesis para la obtención de macrociclos.....	26
1.9.1. Síntesis de Aldridge.....	26
1.9.2. Síntesis de Herbert y colaboradores.....	26
1.9.3. Síntesis de Severin.....	27
Capítulo 2.....	28
2.1. Planteamiento del problema.....	28

2.2. Justificación.....	28
2.3. Hipótesis.....	28
2.4. Objetivo general.....	29
2.5 Objetivos particulares.....	29
2.6 Metas.....	29
Capítulo 3: Sección Experimental.....	30
3.1. Metodología experimental.....	30
3.1.1. Síntesis de precursores.....	30
3.1.2. Síntesis de macrociclos.....	31
i. Síntesis de macrociclos a partir de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol como bloques de construcción.....	31
ii. Complejación del macrociclo con iones metálicos M^{2+}	32
iii. Síntesis de macrociclos a partir de complejos de coordinación.....	33
iv. Síntesis de macrociclos a partir de multicomponentes.....	34
3.2. Procedimiento experimental.....	36
3.2.1. Etapa I. Síntesis de los precursores.....	36
a. Síntesis del fenilésterborónico de pentaeritritol.....	36
b. Síntesis del éster formilfenilborónico de pentaeritritol.....	38
d. Síntesis de Iminas de benzaldehído.....	41
c. Síntesis de iminas de ésteres fenilborónicos de pentaeritritol con anilina.....	45
3.3 Etapa II. Síntesis de macrociclos.....	48
i. Síntesis de macrociclos a partir de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol como bloques de construcción.....	48
ii. Complejación del macrociclo con iones metálicos tales como Zn^{2+} y Cd^{2+}	50
iii. Síntesis de macrociclos a partir de complejos de coordinación.....	52
iv. Síntesis de macrociclos a partir de multicomponentes.....	54
Capítulo 4: análisis y discusión de resultados.....	55
4.1. Análisis por espectroscopia ATR-IR.....	55
4.1.1 Análisis y discusión de la etapa I. Síntesis de precursores.....	55
a. Formación del fenilésterborónico de pentaeritritol.....	56
a.1. Caracterización de ATR-IR del enlace éster borónico de pentaeritritol.....	57

b. Formación de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol.....	60
c. Formación de la imina en los bloques de construcción.....	64
d. Iminas de benzaldehído.....	65
4.1.2. Análisis de la etapa II. Síntesis de los macrociclos.....	75
i. Síntesis de macrociclos a partir de bloques de construcción.....	76
ii. Complejación del macrociclo con iones metálicos tales como Zn^{2+} y Cd^{2+}	79
iii. Síntesis de macrociclos a partir de complejos de coordinación.....	84
iv. Síntesis de macrociclos a partir de multicomponentes.....	86
4.2. Análisis por RMN 1H y ^{11}B	87
4.3. Análisis Cristalográfico.....	96
5. Conclusiones.....	105
6.- Perspectivas.....	111
7. Anexos.....	112
7.1 Disolventes.....	112
7.2 Reactivos.....	113
7.3 Equipos.....	114
7.4 Software.....	115
7.5 Espectros ATR-IR.....	116
7.5.1. Bloques de construcción.....	116
7.5.2. Iminas de benzaldehído.....	120
7.5.3. Enlace imina en bloques de construcción.....	125
7.5.4. Macrociclos.....	127
7.6 Datos Cristalográficos.....	129
7.6.1 Compuesto 2d	129
7.6.2 Compuesto 2e	130
7.6.3 Compuesto 5d	131
8. Referencias y Bibliografía.....	133

Lista de tablas y figuras

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	Pág.
Figura 1.1. Descripción del modelo llave-cerradura.	3
Figura 1.2. Descripción gráfica del proceso de autoensamble.	4
Figura 1.3. Ejemplo de auto-organización, la cristalización.	4
Figura 1.4. Interacciones supramoleculares.	5
Figura 1.5. Ejemplo de interacción electrostática.	6
Figura 1.6. Representación del enlace de hidrógeno	6
Figura 1.7. Interacción π -catión benceno y K^+ .	7
Figura 1.8. Molécula hemoglobina, ejemplo de enlace de coordinación.	8
Figura 1.9. Macrociclos inmersos en la evolución de estructuras supramoleculares a través del tiempo, (Yaghi, <i>et al.</i>).	9
Figura 1.10. Macrociclo Exbox, (Barnes, <i>et al.</i>).	13
Figura 1.11. Afinidad del macrociclo Exbox para atrapar PAH, (Barnes, <i>et al.</i>).	14
Figura 1.12. Acción del macrociclo Exbox en una muestra de petróleo crudo, (Barnes, <i>et al.</i>).	15
Figura 1.13. Macrociclo metal orgánico Ag^{+1} /dipirrina/ $(BF_4)^{-1}$, (Salazar-Mendoza, <i>et al.</i>).	16
Figura 1.14. Descripción de grupos funcionales de ácidos borónicos.	17
Figura 1.15. Macrociclo a partir de multicomponentes.	18
Figura 1.16. Espectro electromagnético en un intervalo continuo de longitudes de onda y frecuencia.	19
Figura 1.17. Vibraciones permitidas de los átomos.	20
Figura 1.18. Diagrama cualitativo del funcionamiento de un espectrómetro de masas.	22
Figura 1.19. Mecanismo por el cual las moléculas adquieren carga positiva	22
Figura 1.18. Síntesis para la obtención de macrociclo en un paso.	22
Figura 1.20. Placa de CCF típica	24
Figura 1.21. Síntesis para la obtención de macrociclo en un paso	26
Figura 1.22. Síntesis para la obtención de macrociclo tipo calixareno en un paso.	27
Figura 1.23. Síntesis para la obtención de macrociclos a partir de multicomponentes.	27
Tabla 3.1. Moléculas modelo en la identificación de grupos funcionales los enlaces que se forman.	30
Figura 3.1. Propuesta de síntesis empleando ésteres formilfenilborónicos de pentaeritrol como bloques de construcción para la formación de macrociclos	31

Figura 3.2. Propuesta de síntesis empleando ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol y sales metálicas, en un sistema huésped-anfitrión.	32
Figura 3.3. Propuesta de síntesis de dos pasos; a partir de complejos de coordinación para la formación de metalo-macrociclos.	34
Figura 3.4. Propuesta de síntesis de multicomponentes, formación de macrociclo en un solo paso.	35
Figura 3.5. Diagrama de reacción general de la formación del éster formilfenilborónico de pentaeritritol.	36
Figura 3.6. Estructuras químicas del ácido fenilborónico (1a), pentaeritritol (1f) y éster fenilborónico de pentaeritritol (2a).	37
Figura 3.7. Diagrama de reacción general de la formación del éster formilfenilborónico de pentaeritritol.	38
Figura 3.8. Estructuras químicas de ácidos formilfenilborónicos (1b-1e), ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol (2b-2e) y pentaeritritol (1f).	38
Figura 3.9. Diagrama de reacción general de la formación del enlace imina.	41
Figura 3.10. Estructuras químicas de diaminas (3a-3h), benzaldehído (3i) y estructuras con enlace imina (4a-4h).	42
Figura 3.11. Diagrama de reacción general de la formación imina de éster formilfenilborónico de pentaeritritol con anilina.	45
Figura 3.12. Estructuras químicas de iminas de ésteres fenilborónicos (5a-5d).	46
Figura 3.13. Diagrama de reacción general de la formación del macrociclo, a partir de bloques de construcción.	48
Figura 3.14. Estructuras químicas de macrociclos deseados (6a-6b).	48
Figura 3.15. Diagrama de reacción a partir de la coordinación del ion metálico al macrociclo para la obtención de Metalo-macrociclos.	50
Figura 3.16. Estructuras químicas de metalo-macrociclos deseados (7a, 7b).	50
Figura 3.17. Diagrama de reacción empleando complejos de coordinación para la obtención de metalo-macrociclos	52
Figura 3.18. Diagrama de reacción de multicomponentes para la formación del macrociclo	54
Figura 4.1. Representación esquemática de las etapas de síntesis empleadas en el diseño de los bloques de construcción.	55
Figura 4.2. Representación esquemática de la síntesis del fenilésterborónico de pentaeritritol.	56
Tabla 4.1. Picos característicos del reactivo pentaeritritol.	56
Figura 4.3. Región de frecuencias de vibración de los enlaces a) O-H y b) C-H [43].	56
Tabla 4.2. Picos característicos del de ácido fenilborónico	57
Figura 4.4. Región de frecuencias de vibración de los enlaces B-O y B-C	57

Tabla 4.3. Picos característicos del fenilésterborónico de pentaeritritol	58
Figura 4.5. Representación esquemática de las frecuencias asociadas a los modos de vibración en el enlace éster borónico de seis miembros C_3O_2B .	58
Figura 4.6. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del fenilésterborónico de pentaeritritol 2a y sus reactivos.	59
Figura 4.7. Representación esquemática de la síntesis de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol.	60
Tabla 4.4. Picos característicos de la familia de ácidos formilfenilborónicos.	61
Tabla 4.5. Picos característicos de la familia de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol.	62
Figura 4.8. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del éster formilfenilborónico de pentaeritritol 2e y sus reactivos.	63
Figura 4.9. Representación esquemática de las etapas de síntesis empleadas en el diseño del enlace imina de los bloques de construcción	64
Figura 4.10. Representación esquemática de la síntesis empleada en el diseño del enlace imina con distintos tipos de diaminas: alifáticas, aromáticas y cíclica.	65
Tabla 4.6. Picos característicos del tipo de diaminas alifáticas.	65
Figura 4.11. Región de frecuencias de vibración asociadas al grupo amina.	66
Tabla 4.7. Picos característicos del tipo de diaminas aromáticas.	66
Tabla 4.8. Picos característicos del tipo de diamina cíclica.	67
Tabla 4.9. Picos característicos del reactivo benzaldehído.	67
Figura 4.12. Región de frecuencias de vibración asociadas al benzaldehído.	68
Tabla 4.10. Caracterización del enlace imina a partir de diaminas alifáticas de benzaldehído.	68
Figura 4.13. Herramienta de análisis: espectros de ATR-IR; formación del enlace imina a partir de una diamina alifática de benzaldehído.	69
Tabla 4.11. Caracterización del enlace imina a partir de diaminas alifáticas de benzaldehído.	69
Figura 4.14. Herramienta de análisis: espectros de ATR-IR; formación del enlace imina a partir de una diamina aromática de benzaldehído.	70
Tabla 4.12. Caracterización del enlace imina a partir de diamina cíclica con benzaldehído.	71
Figura 4.15. Herramienta de análisis: espectros de ATR-IR; formación del enlace imina a partir de una diamina cíclica con benzaldehído.	71
Figura 4.16. Representación esquemática de la síntesis empleada en el diseño del enlace imina de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol.	72

Tabla 4.13. Picos característicos de la familia de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol con anilina.	73
Figura 4.17. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del éster formilfenilborónico de pentaeritritol con anilina 5b y sus reactivos: anilina 3d y el éster formilfenilborónico de pentaeritritol 2b .	74
Figura 4.18. Representación esquemática de la etapa de síntesis empleada en el diseño y síntesis del macrociclo a partir de los bloques de construcción.	75
Figura 4.19. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del macrociclo deseado y sus reactivos: bloque de construcción 2b y la trans-1,4-ciclohexanodiamina 3g .	77
Figura 4.20. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del macrociclo deseado y sus reactivos: bloque de construcción 2b y la 1,4 butanodiamina 3c .	78
Figura 4.21. Representación esquemática de la etapa de síntesis empleada en el diseño y síntesis del macrociclo como material que atrapa iones metálicos M^{2+} .	79
Figura 4.22. Representación esquemática del diseño y síntesis complejación de macrociclos la molécula cloruro de cadmio.	80
Figura 4.23. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del metalo-macrociclo deseado y sus reactivos: macrociclo deseado 6b y la molécula del cloruro de cadmio.	81
Figura 4.24. Representación esquemática del diseño y síntesis complejación de macrociclos la molécula acetato de Zinc.	82
Figura 4.25. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del metalo-macrociclo deseado y sus reactivos: macrociclo deseado 6b y la molécula de acetato de zinc.	83
Figura 4.26. Representación esquemática de las etapas de síntesis empleadas en el diseño y síntesis del metalo-macrociclo, a partir de complejos metálicos y bloques de construcción.	84
Figura 4.27. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del producto de reacción del bloque de construcción 2e y el complejo de Cu^{2+} con dietilentriamina.	85
Figura 4.28. Representación esquemática de la síntesis de multicomponentes, empleada en el diseño de la formación de macrociclos.	86
Figura 4.29. Espectro de 1H correspondiente al compuesto 2b en $CDCl_3$ a $T = 25$ ° C.	88
Figura 4.30. Espectro de ^{11}B correspondiente al compuesto 2b en $CDCl_3$ a $T = 25$ ° C	89
Figura 4.31. Espectro de 1H correspondiente al compuesto 2c en $CDCl_3$ a $T = 25$ ° C.	90
Figura 4.32. Espectro de ^{11}B correspondiente al compuesto 2c en $CDCl_3$ a $T = 25$ ° C.	91

Figura 4.33. Espectro de ^1H correspondiente al compuesto 2d en CDCl_3 a $T = 25$ ° C.	92
Figura 4.34. Espectro de ^{11}B correspondiente al compuesto 2d en CDCl_3 a $T = 25$ ° C.	93
Figura 4.35. Espectro de ^1H correspondiente al compuesto 2e en CDCl_3 a $T = 25$ ° C.	94
Figura 4.36. Espectro de ^{11}B correspondiente al compuesto 2e en CDCl_3 a $T = 25$ ° C.	95
Tabla 4.14. Propiedades de los enlaces de hidrógeno; fuertes, moderados y débiles	96
Figura 4.37. Estructura cristalina del compuesto 2d , en la figura se muestran los elipsoides térmicos con un nivel de probabilidad del 50 %.	97
Tabla 4.15. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 2d .	97
Figura 4.38. Dímero de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto 2d en el plano XY .	98
Tabla 4.16. Enlaces intermoleculares de hidrogeno del compuesto 2a .	98
Figura 4.39. Estructura cristalina del compuesto 2d en el plano YZ .	99
Figura 4.40. Estructura cristalina del compuesto 2e , en la figura se muestran los elipsoides térmicos con un nivel de probabilidad del 50 %.	100
Tabla 4.17. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 2e .	100
Figura 4.41. Dímero de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto 2e en el plano XY .	101
Tabla 4.18. Enlaces intermoleculares de hidrogeno (Formación de Dímero) del compuesto 2e .	101
Figura 4.42. Red bidimensional de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto 2e en el plano YZ .	101
Tabla 4.19. Enlaces intermoleculares de hidrogeno (Red polimérica 2D) del compuesto 2e .	102
Figura 4.43. Estructura cristalina del compuesto 5d , en la figura se muestran los elipsoides térmicos con un nivel de probabilidad del 50 %.	102
Tabla 4.20. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 5d .	103
Figura 4.44. Trímero de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto 5d en el plano XY .	103
Tabla 4.21. Enlaces intermoleculares de hidrogeno (Formación del trímero) del compuesto 5d .	104
Figura 4.45. Trímero de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto 5d en el plano YZ .	104
Figura 5.1. Estructuras cristalinas de bloques de construcción 2b-2e .	105

Figura 5.2. Estructura cristalina del compuesto 2d en el plano YZ .	106
Figura 5.3. Red bidimensional de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto 2e en el plano YZ .	106
Figura 5.4. Estructura cristalina del compuesto 5d .	107
Figura 5.5. Estructura cristalina del compuesto 5d en el plano XY	108
Figura 5.6. Estructura cristalina del compuesto 5d en el plano YZ	108
Figura 5.7. Estructuras químicas de los compuestos 6a y 6b	109
Figura 5.8. Estructuras químicas de los compuestos 7a y 7b	110
Figura 5.9. Estructuras químicas de los compuestos 8a	110
Figura 5.10. Representación esquemática de la etapa de síntesis de cajas supramoleculares a partir de bloques de construcción	111

Glosario

2a	Fenilésterlborónico de pentaeritritol
2b	Éster 3-formilfenilborónico de pentaeritritol
2c	Éster 4-formilfenilborónico de pentaeritritol
2d	Éster 2,4-difluoro-3- formilfenilborónico de pentaeritritol
2e	Éster 3,5-difluoro-4- formilfenilborónico de pentaeritritol
4a	N, N'-dibencilidenetilendiamina
4b	(N ¹ E, N ³ E)-N ¹ ,N ³ -Dibencilidenpropano-1,3-diamina
4c	(N ¹ E, N ⁴ E)-N ¹ ,N ⁴ -Dibencilidenbutano-1,4-diamina
4d	N-bencilidenebencenamina
4e	N-bencilidene (4-(((E)-bencilideneamino) metil) fenil) metanoamina
4f	N-bencilidene-4-(3-(4-((Z)-bencilideneamino) fenoxil) fenoxil) bencenamina
4g	(1r, 4r, N ¹ Z, N ⁴ Z)-N ¹ , N ⁴ -dibencilideneciclohexano-1,4-diamina
4h	N ¹ -bencilidene-N ² -(2-((E)-bencilideneamina) etil) etano-1,2-diamina
5a	(Éster 3-fenilborónico de pentaeritritol) dibencilamina
5b	(Éster 4-fenilborónico de pentaeritritol) dibencilamina
5c	(Éster 2,4-difluoro-3-fenilborónico de pentaeritritol) dibencilamina
5d	(Éster 3,5-difluoro-4-fenilborónico de pentaeritritol) dibencilamina
6a	Macrociclo de éster 3-formil-fenilborónico de pentaeritritol
6b	Macrociclo de éster 3-formil-fenilborónico de pentaeritritol
7a	Métalo-macrociclos de Cd ²⁺
7b	Métalo-macrociclos de Zn ²⁺
Acac	Acetilacetato
Hfac	Hexafluoroacetilacetato
AcO ⁻¹	Acetato

AcOEt	Acetato de etilo
CH ₃ CN	Acetonitrilo
CHCl ₃	Cloroformo
DCM	Diclorometano
DMSO	Dimetil sulfóxido
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
Et ₃ N	trietilamina
THF	Tetrahidrofurano
HCl	Ácido clorhídrico
NaOH	Hidróxido de sodio
NaBH ₄	Borohidruro de sodio
Eq.	Equivalentes
p.f.	Punto de fusión
RA	Grado de reactivo analítico
HPLC	Grado High Purity Liquid Chromatography
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
R-X	Rayos X
AE	Análisis elemental
ATR	Attenuated Total Reflection (Reflexión total atenuada)
EM	Espectrometría de masas

Introducción

La presente investigación se refiere al tema de estructuras supramoleculares; macrociclos y polímeros sintetizados a partir de compuestos orgánicos tales como: ácidos borónicos, dioles y diaminas. 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 Suzuki, al que se le otorgó el premio nobel de química en el año 2010 por las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas con paladio. Los ácidos borónicos han jugado un rol importante en la síntesis de compuestos biorgánicos así como en la síntesis de fármacos, algunos han sido desarrollados como potenciales agentes terapéuticos en el cáncer, ejemplo: **Velcade**[®]. Otro ejemplo, el **AN2690**, es un antifúngica que actúa contra los dermatofitos, es decir, sirve para el tratamiento de la onicomycosis. Así como el **AN0128** es un nuevo agente antibacterial, también tiene actividades adicionales como el tratamiento del acné, ambos presentan una toxicidad bastante baja en comparación de otros compuestos orgánicos. Los ácidos borónicos se han empleado recientemente en la síntesis de nuevos materiales, por ejemplo; en la formación de macrociclos, cajas, jaulas y polímeros. Los macrociclos se han venido desarrollando gracias al avance que ha tenido la química supramolecular, por ejemplo, el éter corona, un macrociclo sintetizado en 1965 capaz de atrapar cationes en su estructura; otro ejemplo de macrociclo es la vitamina B_{12} que es esencial para el funcionamiento del sistema nervioso hasta grandes armazones orgánicos como el COF-505, reportado en el año 2016. Debido a que los ácidos borónicos tienen una toxicidad baja, se les considera que pertenecen a la rama de la química verde. En este trabajo se presenta una propuesta metodológica que aspira a poder agrupar familias de dioles, diaminas y ácidos borónicos para una mayor diversificación de macrociclos.

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

1.1. Química supramolecular

La química supramolecular puede verse como una extensión de la química clásica del enlace covalente que une átomos para formar moléculas, a una química del enlace no-covalente que une moléculas para formar estructuras supramoleculares, por ejemplo; sistemas discretos; macrociclos, cajas, jaulas y no discretos; polímeros de 1D, 2D o 3D.

El desarrollo de la química supramolecular está fuertemente ligado a los estudios de sistemas biológicos. La importancia de las interacciones no-covalentes como base de las estructuras y funcionamiento de biomoléculas; ADN, proteínas, enzimas, etc., estimuló los estudios sobre la naturaleza de estas interacciones y, por otro lado, intentó reproducir algunos procesos biológicos; por ejemplo, el transporte iónico a través de membranas celulares o catálisis enzimática, en sistemas químicos, llevaron al desarrollo de nuevos principios de diseño de catalizadores, fármacos, etcétera.

Jean-Marie Lehn premio nobel de química en 1987 la define de la siguiente manera: “La química supramolecular es la química de los enlaces intermoleculares, cubriendo las estructuras y funciones de las entidades formadas por asociación de dos o más especies químicas [1].”

1.2. Procesos de la química supramolecular

En la síntesis de la química supramolecular ocurren diferentes procesos, tales como:

- Reconocimiento molecular
- Autoensamble
- Auto-organización.

1.2.1. Reconocimiento molecular

El reconocimiento molecular es el fenómeno mediante el cual una especie química es reconocida e identificada selectivamente por un receptor adecuado, se presenta en las hormonas, neurotransmisores, sistemas enzima-sustrato, entre otros.

En 1894, Emil Fischer formuló la hipótesis de la llave y la cerradura, véase figura 1.1. Con base en resultados dedujo que la especificidad de una enzima (la cerradura) por un sustrato (la llave) surge de formas geométricas complementarias [2]. El fenómeno del reconocimiento molecular está definido por la energía e información involucradas en la asociación y elección de un sustrato con su receptor, es decir, va más allá de la simple asociación de entidades químicas, implica la existencia de interacciones con respecto a su información estructural y funcional, con requisitos espaciales entre ambas especies para cumplir un propósito determinado [3].

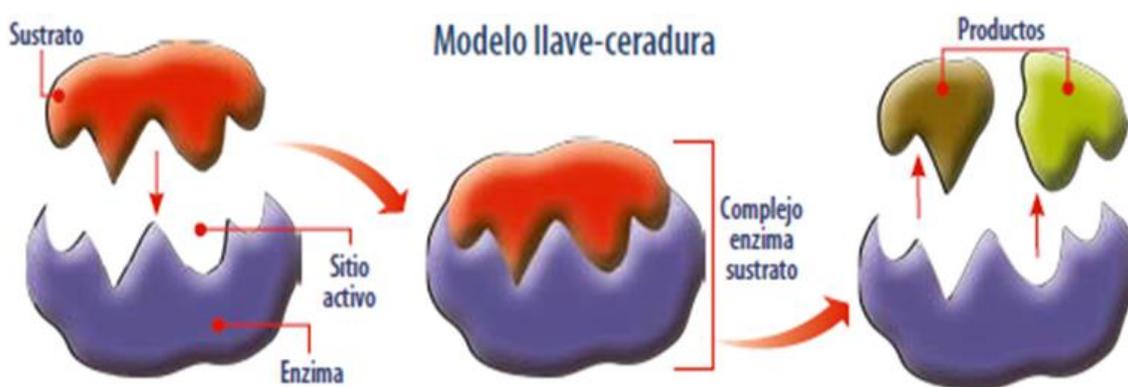


Figura 1.1. Descripción del modelo llave-cerradura [3].

1.2.2. Autoensamble

El autoensamble molecular es el proceso de asociación espontánea de moléculas para conformar estructuras de gran tamaño, llamadas supramoléculas. Es la organización autónoma de moléculas o estructuras sin intervención humana; los procesos de autoensamble se presentan en muchas escalas como es el caso de la reparación de tejidos orgánicos, la fabricación de nanosistemas orgánicos e incluso la aparición de nuevos organismos. El autoensamble refleja la información codificada en torno a la forma, las propiedades de superficie, la carga, la polarizabilidad, el dipolo magnético, la masa, etc., y la sintetiza en componentes individuales, este tipo de características determinan las interacciones entre ellos [4]. Las moléculas poseen diferentes lugares de unión, los cuales

al interactuar forman estructuras termodinámicamente y cinéticamente estables, tal como se logra apreciar en la figura 1.2.

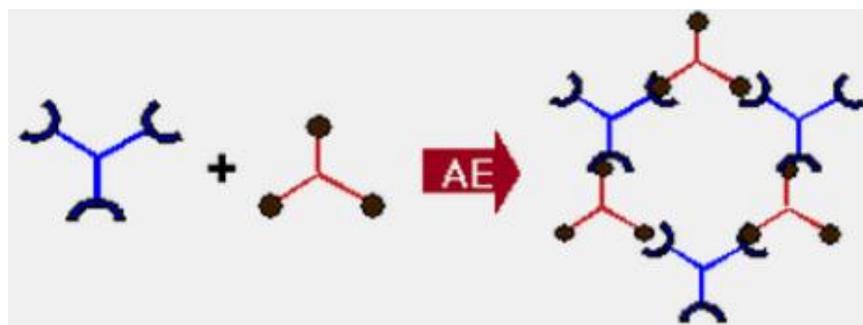


Figura 1.2. Descripción gráfica del proceso de autoensamble [4].

1.2.3. Auto-organización

La auto-organización se origina en componentes moleculares que tengan dos o más sitios de unión y al integrar estas interacciones conducen a un comportamiento colectivo, la auto-organización contribuye a la formación de la arquitectura supramolecular en un proceso de múltiples pasos que implican intercambio de información entre componentes para generar alguna estructura en particular [5]. La auto-organización se da en una gran variedad de fenómenos físicos, químicos y biológicos. Dentro de ejemplos comunes se encuentra la cristalización que se emplea con bastante frecuencia en química en el estudio de su estructura molecular y para purificar una sustancia sólida como se muestra en la figura 1.3.



Figura 1.3. Ejemplo de auto-organización, la cristalización (culturacientífica.com).

1.3. Interacciones supramoleculares

Dentro de la diversidad de enlaces químicos, los enlaces covalentes se forman a partir de átomos que comparten uno o más pares de electrones y las interacciones débiles entre iones, moléculas y partes de moléculas se le conoce como enlace no covalente. Las interacciones supramoleculares son más débiles que las covalentes, pero cuando se utilizan de una manera cooperativa son capaces de formar entidades muy estables. Este tipo de interacciones tienen la particularidad de ser reversibles y contar con un patrón de reconocimiento. La figura 1.4 da una representación ilustrativa de dichas interacciones.

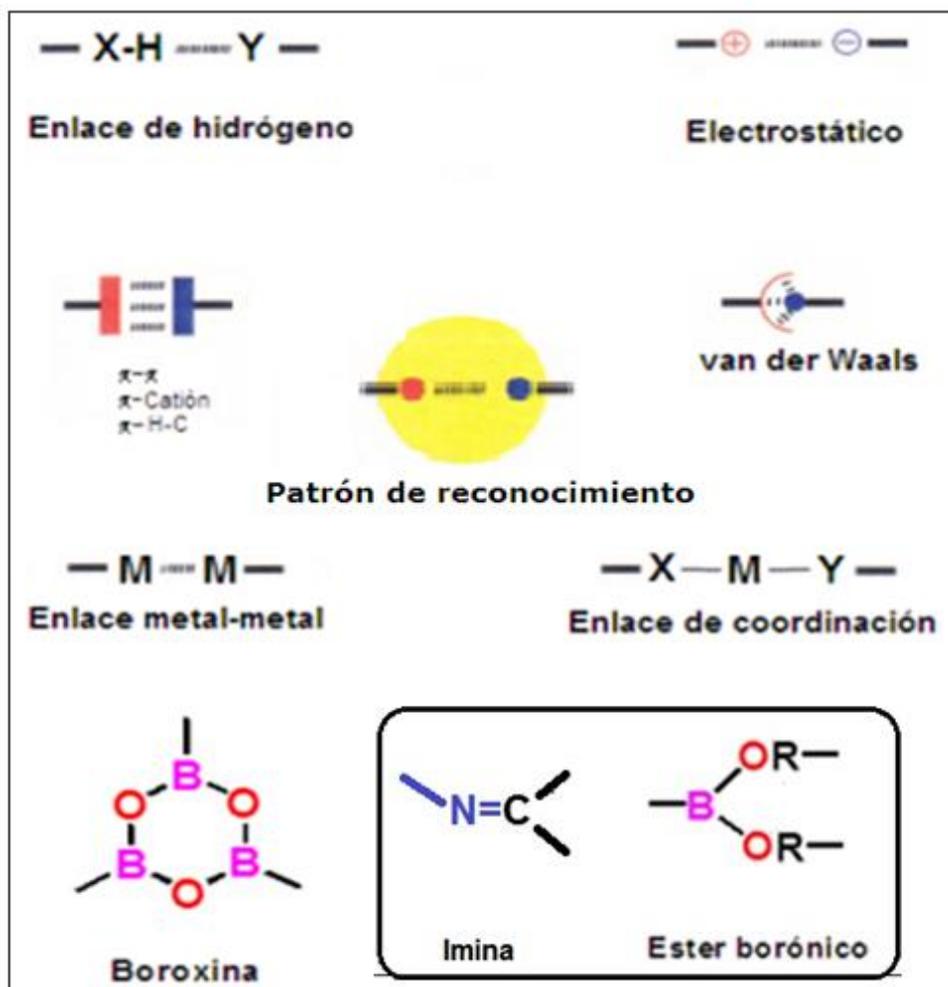


Figura 1.4. Interacciones supramoleculares.

Interacción electrostática

Las interacciones electrostáticas pueden ser a su vez agrupadas en tres categorías: ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo. Están representadas por la ley de Coulomb y de un modo simplificado consisten en considerar cargas netas cuando un determinado grupo esté ionizado, o formarán dipolos o multipolos, como consecuencia de desplazamientos de la densidad electrónica hacia los átomos más electronegativos [6]. Tal como se observa en la figura 1.5.

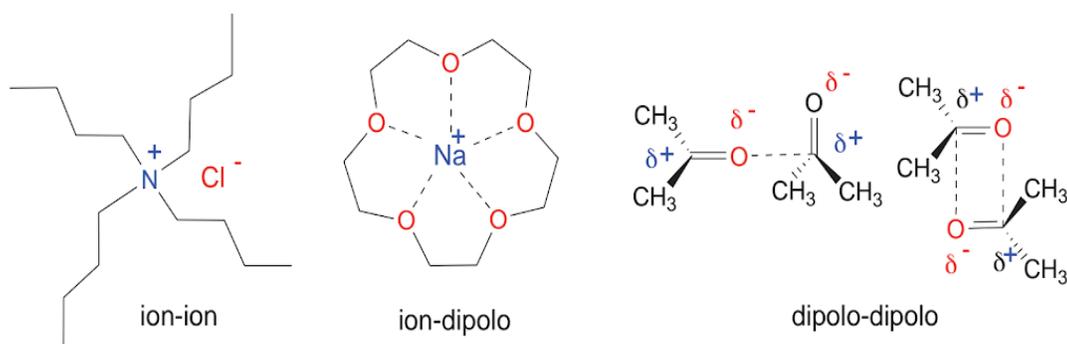


Figura 1.5. Ejemplo de interacción electrostática [6].

Enlace de hidrógeno.

Es una interacción supramolecular muy importante en el diseño de arquitecturas moleculares. Representa una clase especial de interacción dipolo-dipolo entre un grupo de donador (D) y un grupo aceptor de protón (A). En la figura 1.6 se muestra la interacción del átomo de hidrógeno con los átomos electronegativos.

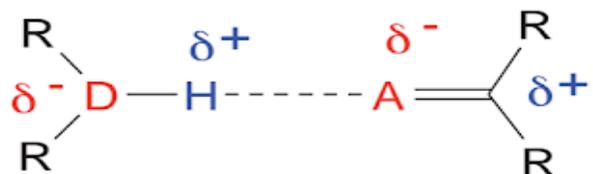


Figura 1.6. Representación del enlace de hidrógeno [6].

Su enorme importancia, en la asociación molecular, se debe a que es; muy común, fuerte y direccional; ninguna otra interacción tiene estos tres atributos y las entidades supramoleculares construidas con enlaces de hidrógeno tienen una estructura robusta y orientación específica [6]. Este tipo de enlace ocurre tanto en moléculas inorgánicas tales como el agua, y en las biomoléculas como el ADN.

Interacciones π - π

Existen dos tipos de interacciones π principales: π -catión y π - π . Las interacciones π -catión son interacciones moleculares no covalentes entre la cara de un sistema π rico en electrones como la molécula de benceno con un catión adyacente. Son muy conocidas en química organometálica y también juegan un papel muy importante en la estabilización de la estructura tridimensional de las proteínas y en el reconocimiento molecular [6]. El benceno no tiene un momento dipolar permanente, pero el sistema π , por encima y por debajo del anillo, implica una carga parcial negativa lo que le permite interactuar favorablemente con otros iones cargados positivamente, tal como se aprecia en la figura 1.7.

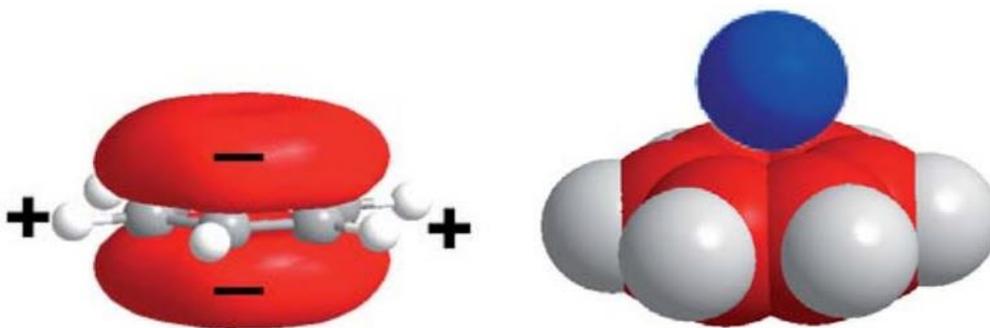


Figura 1.7. Interacción π -catión benceno y K^+ [6].

Las interacciones débiles π - π tienen lugar entre núcleos aromáticos. Las propiedades de los sustituyentes en el sistema π también determinan la fuerza de la atracción de esta interacción. Este tipo de interacciones están presentes en el grafito y en la estructura de la doble hélice del ADN [6].

Enlace de coordinación

En el enlace de coordinación se forman orbitales moleculares ocupados por dos electrones, en el cual uno de los átomos contribuye al enlace donando estos electrones y recibe el nombre de ligante, mientras el otro contribuye con un orbital vacío o aceptor generalmente son los iones metálicos. Existen una gran cantidad de compuestos de interés biológico, por ejemplo, los transportadores de oxígeno dentro de los que se encuentran: la hemoglobina, la mioglobina, entre otros. En la figura 1.8 se observa que el hierro (II) está unido al resto de la estructura a través de un enlace de coordinación [7].

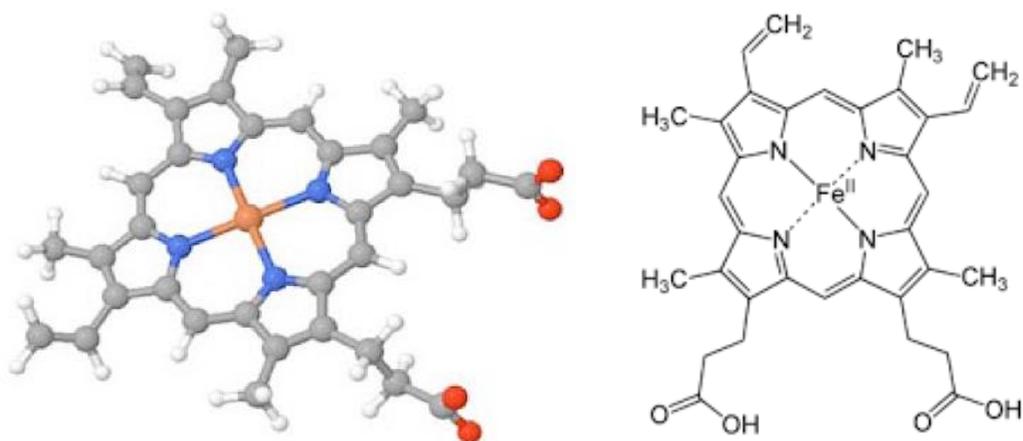


Figura 1.8. Molécula hemoglobina, ejemplo de enlace de coordinación [7].

1.4. Macrocielo

Un macrocielo, de acuerdo a la definición de la IUPAC; “es una macromolécula cíclica o una porción cíclica macromolecular de una molécula” [8]. Los macrociclos son estructuras de especial interés para el diseño artificial de sistemas policíclicos ya que pueden ser grandes y formar cavidades de una forma y tamaño determinados. Debido a su configuración proporciona una arquitectura en particular: cilíndricas, cuadradas, esféricas, cúbicas, etc., dotando a los macrociclos de características dinámicas como: medios para la disposición de grupos estructurales, diferentes tipos de unión y reacción. A continuación, se muestra una línea del tiempo acerca de la evolución de las estructuras supramoleculares, en donde se muestra la relevancia de síntesis que tienen los macrociclos en la química supramolecular.

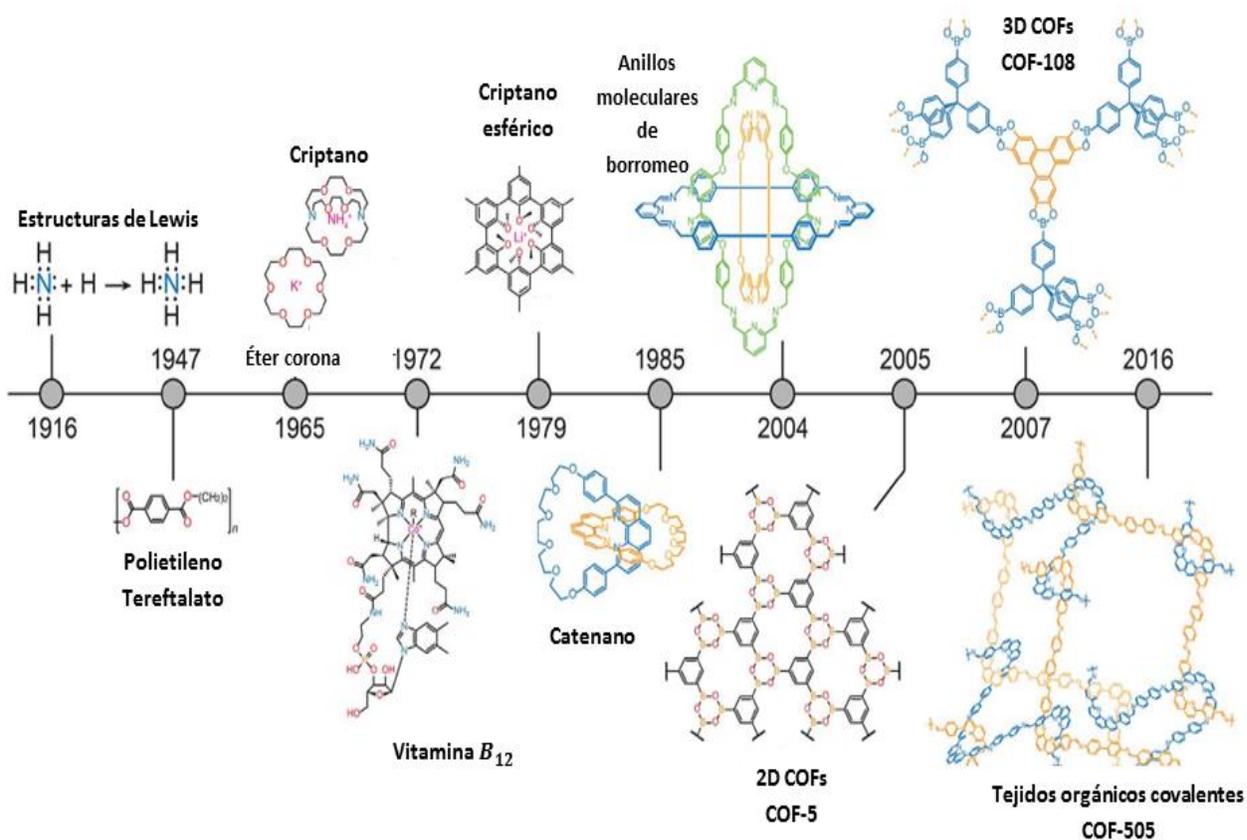


Figura 1.9. Macrocielos inmersos en la evolución de estructuras supramoleculares a través del tiempo, (Yaghi, *et al.*).

1.5. Evolución de la química supramolecular en macrociclos

Éter corona

Los éteres de corona se ligan fuertemente con ciertos cationes, formando complejos químicos, véase figura 1.9; Pedersen compartió el Premio Nobel de Química de 1987 por el descubrimiento de las rutas sintéticas y las propiedades vinculantes a los éteres corona, mediante poliéteres cíclicos derivados de dioles aromáticos vecinales. Estos compuestos son aislados en forma cristalina que dependen directamente del anión que contengan, en los éteres corona está presente la interacción ion-dipolo entre el catión y los átomos de oxígeno con carga parcial negativa del anillo de poliéter. Los átomos de oxígeno se encuentran bien situados para coordinar con un catión ubicado en el interior de un anillo, mientras que el exterior del anillo es hidrofóbico. Algunos de los poliéteres, al formar complejos, solubilizan compuestos inorgánicos, como el hidróxido de potasio y el permanganato, en hidrocarburos aromáticos [9].

Criptano

El Premio Nobel de Química de 1987 fue otorgado a Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn y a Charles J. Pedersen, por sus trabajos que permitieron descubrir y determinar los usos de criptanos y éteres corona, dando comienzo al campo de la química supramolecular [5]. El término criptano implica que el ligando retiene substratos en una cripta. Estas moléculas son los análogos tridimensionales de los éteres de corona, pero son más selectivos y atrapan a los iones con fuerzas mayores.

Vitamina B₁₂

Es un biomacrocielo esencial para el funcionamiento normal del cerebro, del sistema nervioso, primordial para la formación de la sangre y de varias proteínas. La deficiencia de B₁₂ es la causa de la anemia perniciosa que generalmente era mortal por lo que se venía trabajando en su solución desde 1920, pero no fue sino hasta 1972 que la síntesis artificial total de la B₁₂ fue reportada por Robert Woodward [10] y Albert Eschenmoser [11]. En su estructura, el cobalto posee seis valencias, cuatro de las cuales forman un enlace de coordinación con los átomos de nitrógeno de los anillos pirrólicos. La quinta valencia de

coordinación siempre se encuentra unida a un pseudonucleótido complejo y la sexta valencia se une a diversos radicales produce los diferentes derivados de la cobalamina [12].

Criptano esférico

Estas moléculas presentan una cavidad interna esférica en la que se pueden alojar cationes metálicos, con la condición de que el diámetro corresponda al de la cavidad. En la figura 1.9 se observa que posee en sus vértices anillos de benceno lo que brinda una arquitectura más sofisticada al macrociclo, a su vez se puede sintetizar a modo de cambiar a los oxígenos por grupos amina, de tal manera que puedan atrapar selectivamente aniones [3].

Catenano

Es una estructura molecular mecánicamente entrelazada que está compuesta de dos o más macrociclos entrelazados, los anillos entrelazados no se pueden separar sin romper los enlaces covalentes de los macrociclos. Un catenano es un sistema molecular orgánico entrelazado donde dos o más moléculas cíclicas se interpenetran unas a otras. Estos enlaces son posible debido a la flexibilidad de las bases supramoleculares, además de la incorporación de potenciales átomos donadores y grupos hidrofóbicos que tienen una afinidad a especies complementarias. La combinación resultante de flexibilidad y funcionalidad puede generar atracciones intermoleculares e intramoleculares, conduciendo a la formación de tales moléculas como los catenanos [13]. Una característica particularmente interesante de muchos catenanos es la capacidad de los anillos para girar uno respecto del otro. Este movimiento a menudo puede ser detectado y medido por espectroscopia de RMN, entre otros métodos. Cuando existen motivos de reconocimiento molecular en el catenano terminado, dicha molécula puede tener una o más posiciones preferidas termodinámicamente de un anillo respecto al otro. En el caso de que un sitio de reconocimiento sea un resto conmutable, tendremos como resultado un interruptor molecular mecánico. Cuando un catenano es sintetizado por coordinación de

varios macrociclos en torno a un ion metálico, a continuación, la extracción y re inserción de los iones metálicos pueden activar o desactivar el movimiento libre de los anillos.

Anillos moleculares de Borromeo

Son un ejemplo de arquitectura molecular mecánicamente entrelazada en la que tres macrociclos están entrelazados de tal manera que la ruptura de cualquier macrociclo permite a los otros disociarse. Se llama nudo borromeo o borromeato al estar constituido por tres aros enlazados de tal forma que, al separar uno, se liberan los otros dos. El compuesto llamado borromeato se compone de tres macrociclos interpenetrados y se forma a partir de la reacción entre 2,6-diformilpiridina y compuestos diamino formando un complejo con zinc [14].

Materiales Orgánicos Covalentes COF's

Los sistemas orgánicos covalentes (COF, por su abreviatura en inglés) son sólidos orgánicos bidimensionales y tridimensionales con estructuras extendidas en las que los bloques de construcción están unidos por fuertes enlaces covalentes [15]. Los COF's son materiales porosos y cristalinos y están hechos completamente de elementos ligeros, por ejemplo: (H, B, C, N y O) [16] que forman fuertes enlaces covalentes reversibles en materiales bien establecidos y útiles como el diamante y el grafito y nitruro de boro. La preparación de materiales COF a partir de bloques de construcción moleculares proporcionaría estructuras covalentes que podrían funcionalizarse en materiales ligeros para diversas aplicaciones [17]. Los COF tienen estructuras rígidas, estab ilidades térmicas excepcionales (hasta temperaturas de hasta 600 ° C) y bajas densidades. Presentan porosidad permanente con áreas de superficie específicas que superan las de zeolitas y silicatos porosos bien conocidos [17].

1.6. Tipos de Macrociclos

1.6.1 Macrociclos de los hidrocarburos

Ha pasado un período de 136 años desde que se sintetizó por primera vez el hidrocarburo aromático policíclico (PAH, por sus siglas en inglés) más pequeño posible, cuyo nombre es naftaleno [18]. Estos PAH consisten en anillos aromáticos fusionados que no contienen heteroátomos ni portan sustituyentes [19]. Los PAH pueden ser encontrados de manera natural en; petróleo, carbón y alquitrán. Se producen como subproductos en los procesos de combustión, ya sea combustible fósil o biomasa [20].

El macrociclo orgánico Exbox obtenido sintéticamente tiene una alta afinidad para atrapar PAH en un medio orgánico y acuoso [19], véase figura 1.10.

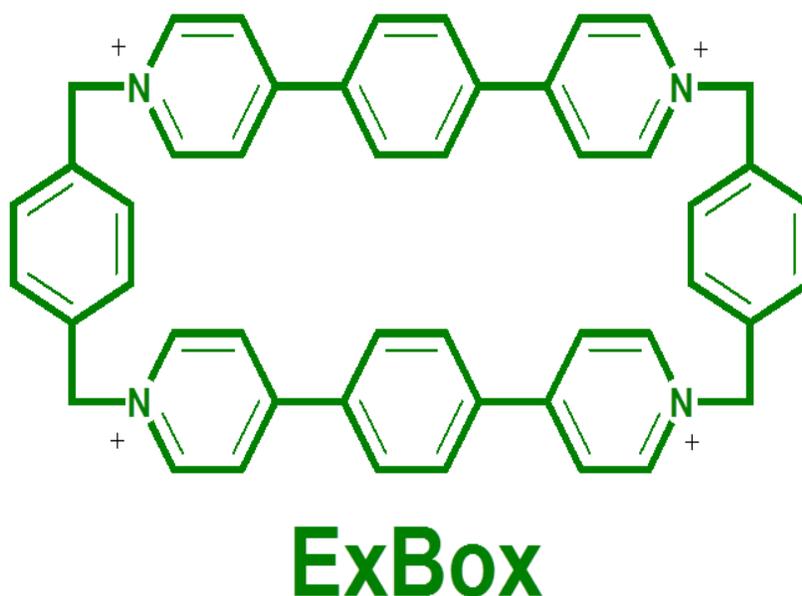


Figura 1.10. Macrociclo Exbox, (Barnes, *et al.*).

Este macrociclo demostró su habilidad para atrapar PAH de diferentes formas y tamaños [19], los hidrocarburos que capturan van desde el azuleno (1) hasta el coroneno (11), véase la figura 1.11. En donde se muestran las diferentes morfologías y colores al estado sólido del macrociclo Exbox cuando atrapa los diferentes PAH.

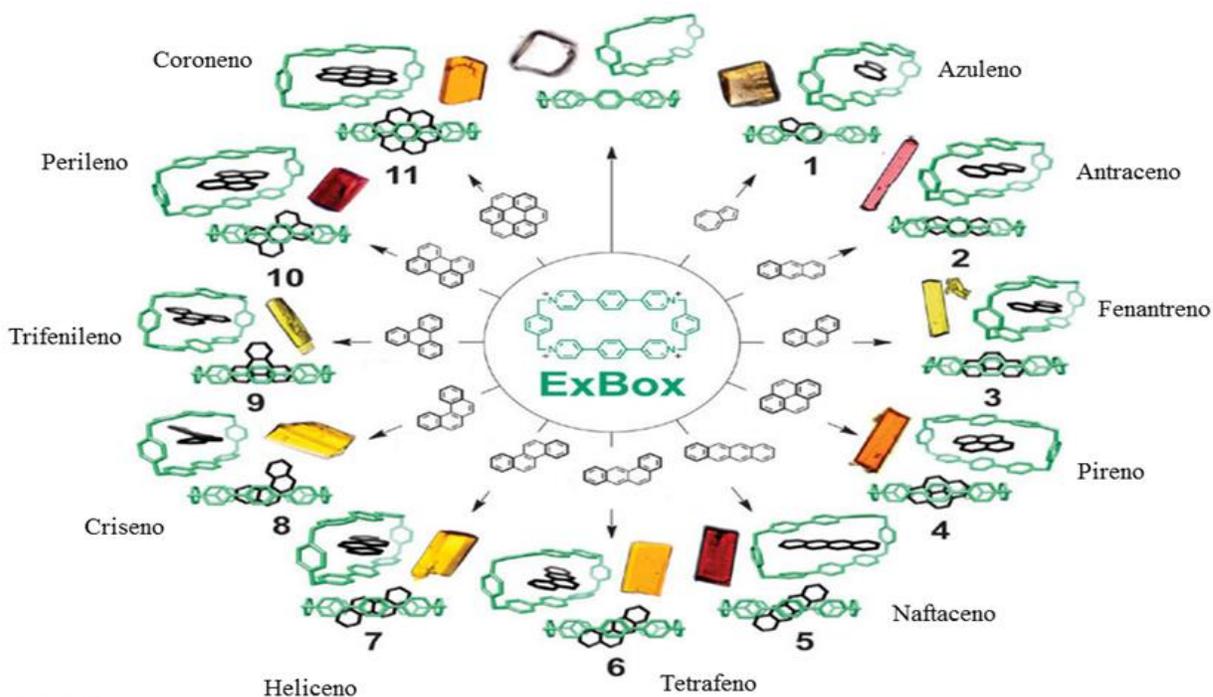


Figura 1.11. Afinidad del macrociclo Exbox para atrapar PAH, (Barnes, *et al.*).

En la figura 1.12 se observa la acción del macrociclo Exbox sobre una muestra de petróleo crudo. La parte (a), describe los diferentes pasos para poder aislar los PAH, donde se separa una solución de PAH contenida en el petróleo crudo mediante el macrociclo Exbox y un blanco que servirá de referencia en análisis posteriores. En los análisis de ^1H RMN (b), se contrastan los espectros de cada muestra para determinar la existencia de poliaromáticos. Los espectros reportados en la parte (c), pertenecen a la espectrometría de masas, en el cual se hace el cotejo entre la base de datos de poliaromáticos reportados en la literatura y los PAH aislados mediante el macrociclo Exbox [19], se concluye que el Exbox ha separado los compuestos poliaromáticos del petróleo crudo.

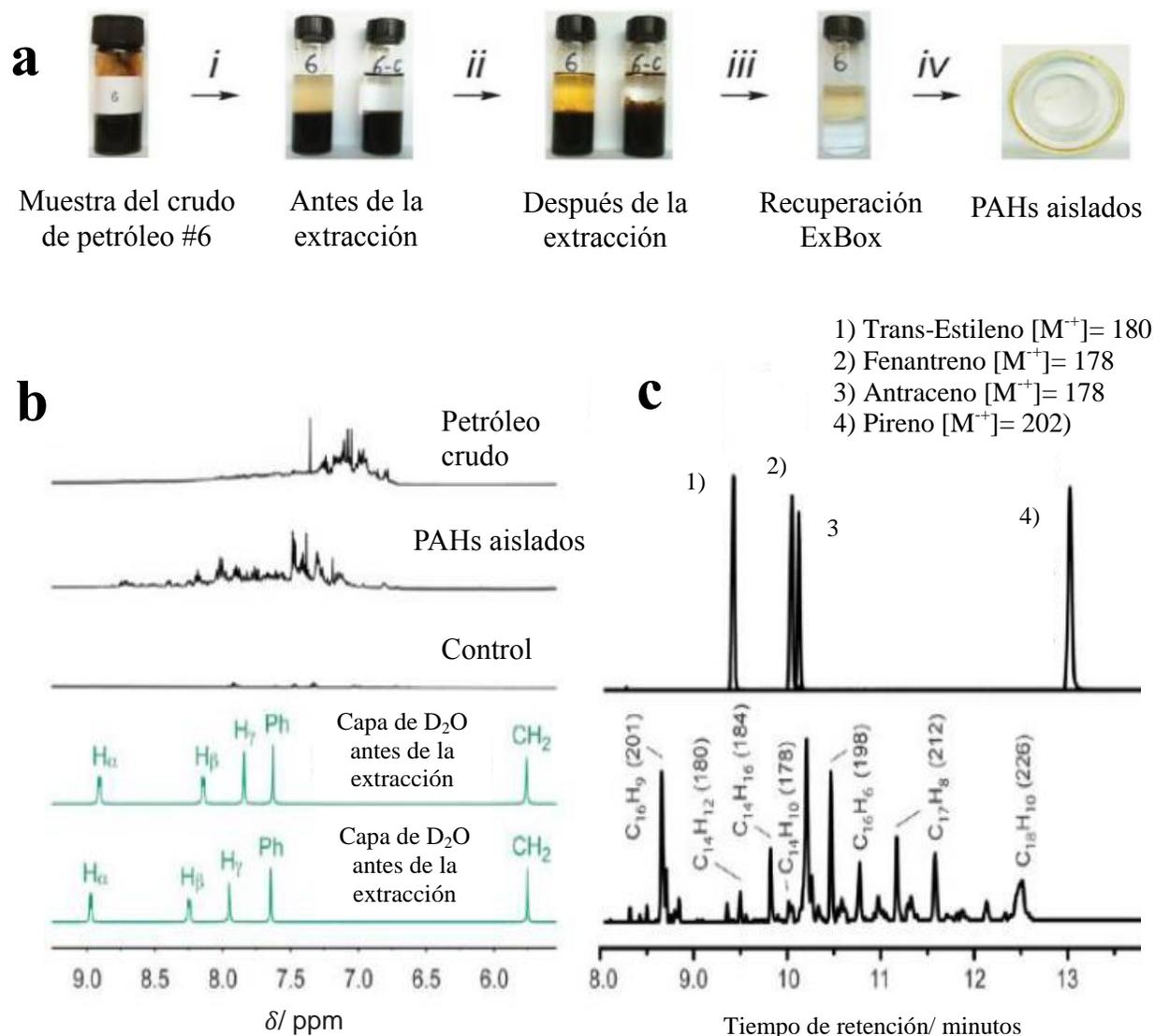


Figura 1.12. Acción del macrociclo Exbox en una muestra de petróleo crudo, (Barnes, *et al.*).

1.6.2. Macrociclos metal-orgánicos.

En los últimos 119 años ha habido un crecimiento en la química de coordinación, conduciendo avances en nuestra comprensión acerca de la síntesis, estructura y reactividad de nuevos complejos y materiales, desde simples complejos metal-ligante hasta la catálisis organometálica extendiéndose a polímeros inorgánicos [21].

En las recientes décadas han emergido dos grandes áreas en la química; la química de los polímeros de coordinación metal-orgánicos y la química de los complejos de coordinación supramolecular, esta última, abarca sistemas discretos en donde los centros metálicos son cuidadosamente seleccionados, los cuales se someten a autoensamble con ligantes que contienen múltiples sitios de coordinación orientados de manera particular para generar un complejo supramolecular finito, tal como se muestra en la figura 1.13 [22]. Estas estructuras supramoleculares son de gran interés debido a la diversidad estructural que presenta la presencia de un centro metálico en los complejos, así como propiedades físicas, tales como magnetismo, luminiscencia, entre otros [23]. Los polígonos supramoleculares y poliedros basados en ligantes metálicos de coordinación emergen en parte como resultado de los estudios realizados en 1960 por Pedersen y colaboradores [24], en los cuales se demostró que moléculas pequeñas complementarias podrían exhibir el reconocimiento intermolecular a través de interacciones no covalentes de coordinación.

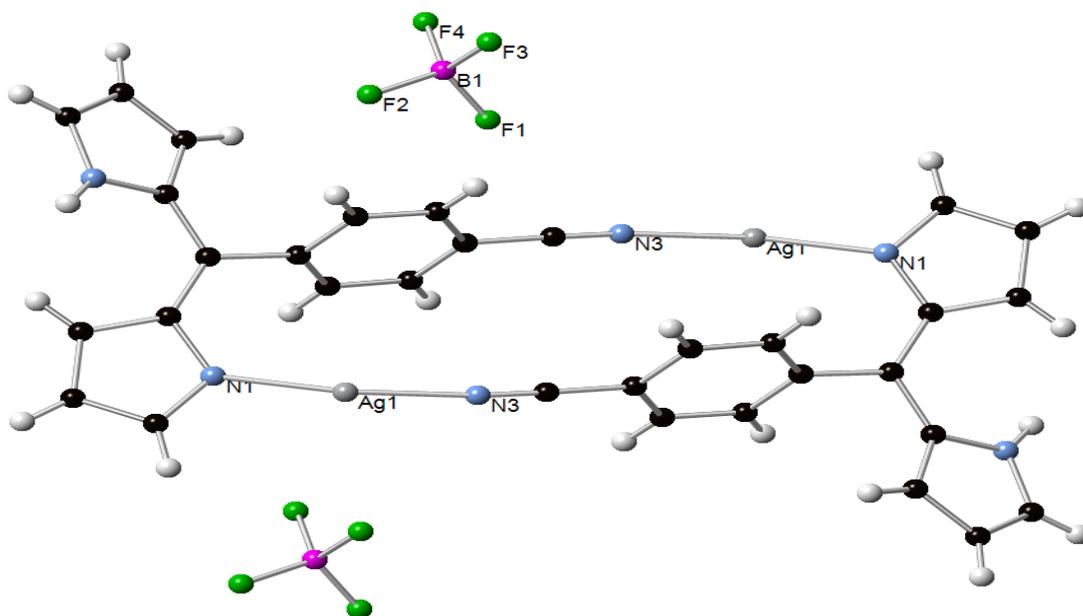


Figura 1.13. Macrocielo metal orgánico Ag^{+1} /dipirrina/ $(BF_4)^{-1}$, (Salazar-Mendoza, *et al*).

1.7. Ácidos Borónicos

Los ácidos borónicos no son encontrados en la naturaleza. Estos compuestos abióticos son derivados sintéticamente de fuentes primarias como el ácido bórico, el cual es hecho por la acidificación de bórax con dióxido de carbono [25], cuya representación está dada por la figura 1.14a.

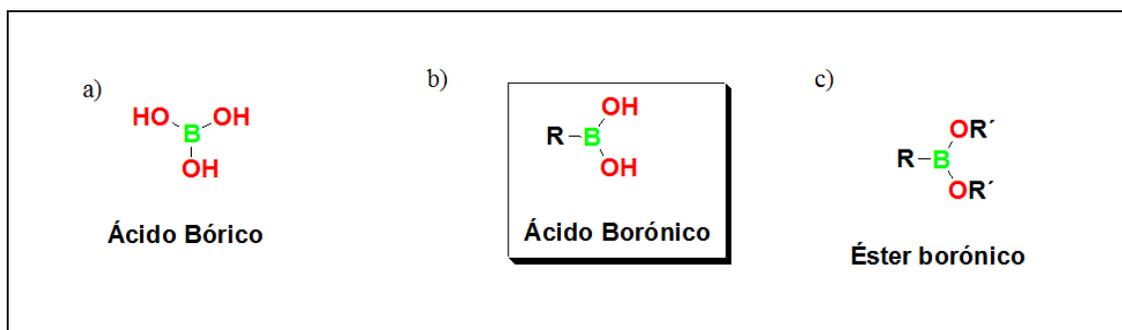


Figura 1.14. Descripción de grupos funcionales de ácidos borónicos.

Las propiedades de los ácidos borónicos como su estabilidad y fácil manejo los hacen una clase atractiva de intermediarios sintéticos. Además, por tener una baja toxicidad son considerados amigables con el ambiente [25]. La primera preparación y aislamiento de un ácido borónico fue reportado por Frankland en 1860 [26]. Los ácidos borónicos se condensan fácil y reversiblemente con dioles para formar ésteres borónicos. Esta reacción se ha explotado ampliamente en la química de carbohidratos, donde los ácidos borónicos se utilizan para sintetizar receptores y sensores o como grupos protectores [27].

1.7.1. Macrocielo de ácidos borónicos

La siguiente imagen representa un macrocielo formado por; 4 unidades de 1-3-formilfenilborónico (rojo), 2 unidades de pentaeritritol (verde) y 2 unidades de 1-4-diaminobenceno (azul), tal como se muestra en la figura 1.15 [28].

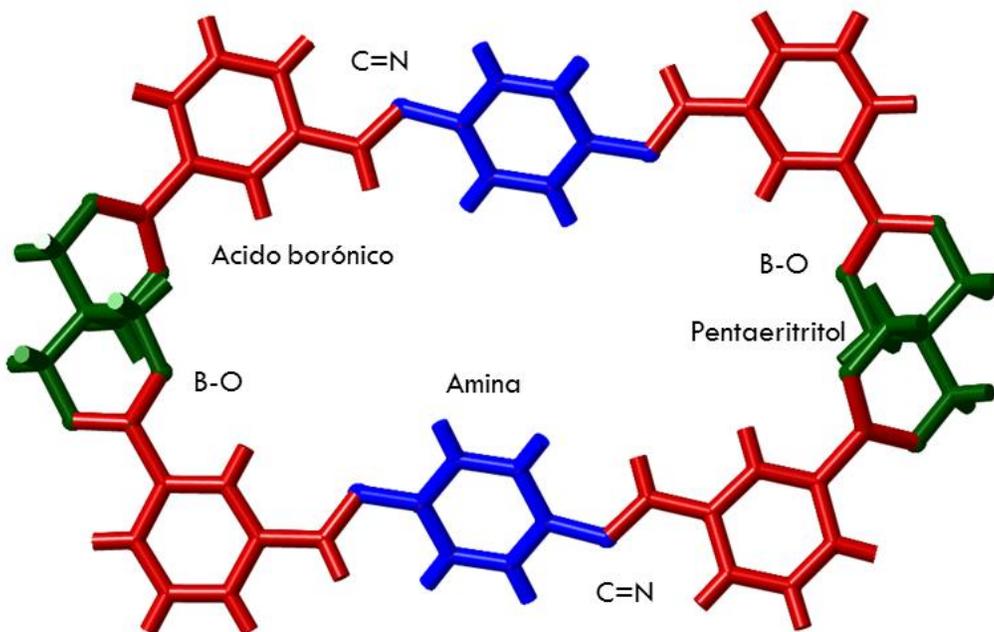


Figura 1.15. Macrocielo a partir de multicomponentes [28].

La formación de enlace de imina reversible, se ha empleado en paralelo a interacciones metal-ligante para formar estructuras complejas tales como helicatos, catenanos y anillos de Borromeo [29]. La formación reversible de ésteres borónicos también se ha empleado para construir estructuras complejas tales como macrociclos [30], helicatos [31], nanotubos [32], polímeros dinámicos [33] o estructuras orgánicas covalentes porosas [34].

Las reacciones de condensación de aldehído-amina y las interacciones metal-ligante se pueden combinar con un tercer tipo de interacción reversible: la formación de ésteres borónicos [28]. Este enfoque permite el ensamblaje de macrociclos a base de boro y jaulas de tamaño sin precedentes en reacciones de un solo paso a partir de simples bloques de construcción.

1.8. Técnicas de caracterización

La síntesis de materiales implica la necesidad de identificar los compuestos obtenidos, al poder determinar la estructura de un material por ejemplo al estado sólido, mediante la difracción de rayos X. Otra problemática surge al querer determinar si un grupo funcional está presente en la molécula, para ello se puede recurrir a la espectroscopia IR. Esto quiere decir que la técnica de caracterización a utilizar dependerá totalmente de la naturaleza del compuesto obtenido. Las técnicas de caracterización son complementarias ya que cada una de ellas proporciona algún tipo de información en particular, ya sea la cantidad de materia que posee el compuesto, la formación y ruptura de enlaces durante la síntesis, entre otros.

1.8.1. Espectroscopia

Tanto la espectroscopia infrarroja como de resonancia magnética nuclear difieren de la espectrometría de masas, ya que son no destructivas e involucran la interacción de las moléculas con energía electromagnética en lugar de una fuente de ionización. Existen diferentes tipos de radiación electromagnética que colectivamente constituyen el espectro electromagnético [35], el cual puede apreciarse en la figura 1.16.

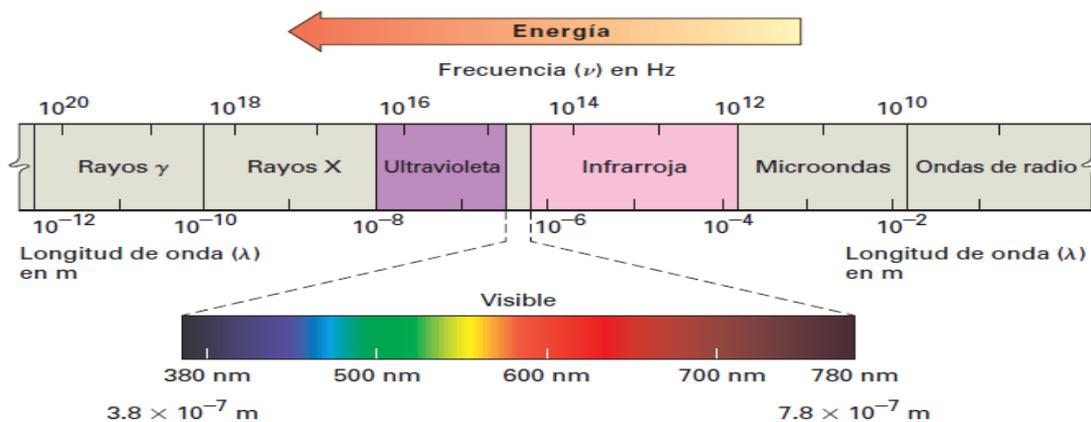


Figura 1.16. Espectro electromagnético en un intervalo continuo de longitudes de onda y frecuencia (researchgate.net).

1.8.1.1. Espectroscopia de infrarrojo

Los enlaces químicos implican atracción electrostática entre los núcleos atómicos cargados positivamente y los electrones cargados negativamente, el desplazamiento de átomos durante una vibración molecular conduce a distorsiones en la distribución de carga eléctrica de la molécula, que puede resolverse en términos de dipolo, cuadrupolo, etc. en varias direcciones [36].

Las vibraciones moleculares por lo tanto conducen a oscilaciones de carga eléctrica, con las frecuencias del sistema. Dichas vibraciones tienen frecuencias que generalmente están entre 10^{11} y 10^{13} Hz, que corresponden a $(30-3000)$ cm^{-1} , son por lo tanto responsables de la absorción de radiación en la región IR del espectro [36]. La energía que gana la molécula cuando absorbe radiación ocasiona que los enlaces se estiren y se contraigan; los átomos tienen rangos de movimiento y otras vibraciones permitidas [35]. Algunas vibraciones pueden visualizarse en la figura 1.17.

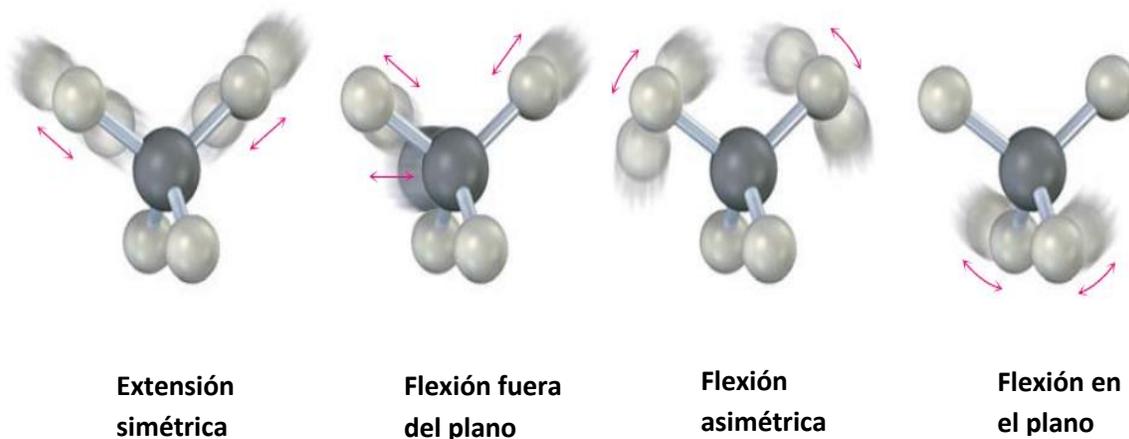


Figura 1.17. Vibraciones permitidas de los átomos [35].

El oscilador armónico cuántico es uno de los problemas básicos de la mecánica cuántica. Se puede aplicar de manera directa a la explicación de los espectros de vibración de las moléculas diatómicas. Pero tiene implicaciones que van más allá de tales sistemas simples. Es la base para la comprensión de modos complejos de vibración en moléculas más

grandes, el movimiento de átomos en una red sólida [37]. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo.

1.8.1.2. Espectroscopia de RMN

La resonancia magnética nuclear no reemplaza ninguna técnica, las complementa *mapeando* la estructura de una molécula. En ausencia de un campo magnético externo, los espines de los núcleos magnéticos se orientan al azar sin embargo; cuando se colocan en una muestra que contienen estos núcleos entre los polos de un imán poderoso, los núcleos adoptan orientaciones específicas, un núcleo de ^1H o ^{13}C girando puede orientarse de tal manera que su propio campo magnético se alinea paralelo o antiparalelo al campo externo; las dos orientaciones no tienen la misma energía y no son iguales; la orientación paralela es ligeramente menos energética que la antiparalela. Si se irradian los núcleos orientados con radiación electromagnética de la frecuencia apropiada, la absorción de energía ocurre y el estado de menor energía invierte su espín al estado de mayor energía; cuando ocurre esta inversión del espín se dice que los núcleos magnéticos están en resonancia [35]. Los núcleos de ^1H y de ^{13}C no son los únicos en cuanto a su capacidad para exhibir el fenómeno de RMN. Todos los núcleos con un número impar de protones y neutrones (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F , ^{31}P).

De lo descrito hasta este punto, se podría esperar que todos los núcleos de ^1H así como los de ^{13}C , en una molécula absorban energía en la misma frecuencia, la absorción no es la misma en todos los núcleos de H o de C, debido a que cada núcleo específico en una molécula está en un ambiente electrónico ligeramente diferente y los campos magnéticos efectivos por cada uno son ligeramente diferentes, pueden detectarse pequeñas diferencias en los campos magnéticos experimentados por los núcleos diferentes lo que se representa en una señal distinta en la RMN para cada H y C químicamente distinta en la molécula [36]. Como resultado, un espectro de RMN mapea efectivamente la estructura carbonohidrógeno de una molécula orgánica, por lo que es posible leer dicho mapa y obtener la información estructural [35].

1.8.2. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica que se emplea para determinar la masa molecular de un compuesto [35]. Además con frecuencia es posible obtener información acerca de las moléculas al medir las masas de los fragmentos producidos cuando se rompen las moléculas. Un espectrómetro de masas cuenta con tres partes básicas: Una fuente de ionización, que dota de carga a los átomos de un compuesto; un analizador de masas, el cual se encarga de separar los iones debido a la relación que existe entre la masa y carga de las moléculas, y finalmente el espectrómetro se compone por un detector, en el que se registran los iones separados. En la figura 1.18 se muestran los pasos a realizarse para la obtención del espectro de masas.

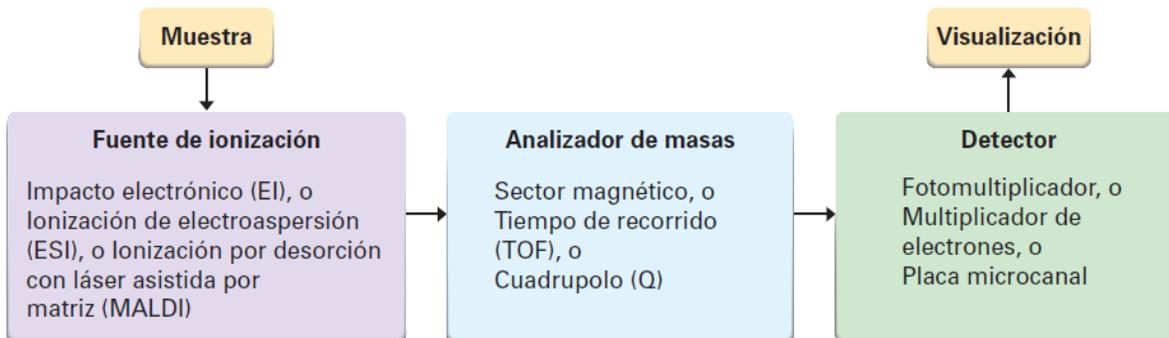


Figura 1.18. Diagrama cualitativo del funcionamiento de un espectrómetro de masas [35].

Cuando un electrón de alta energía golpea una molécula orgánica, desprende un electrón de valencia de una molécula, produciendo un radical catiónico; radical ya que la molécula queda con un número impar de electrones, tal como se muestra en la figura 1.19.

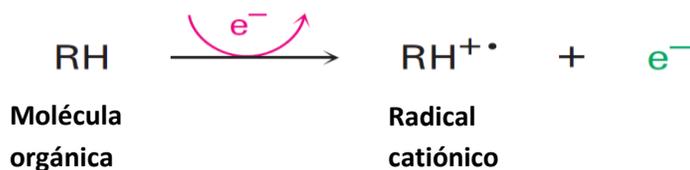


Figura 1.19. Mecanismo por el cual las moléculas adquieren carga positiva [35].

El bombardeo electrónico transfiere tanta energía que la mayor parte de los radicales catiónicos se fragmentan después de la formación. Salen desprendidos por la acción de un campo eléctrico y los fragmenta en pedazos más pequeños; estos poseen carga positiva o neutra. Los fragmentos son desviados por un potente campo magnético de tal manera que los fragmentos desviados sean registrados por el detector del espectrómetro. El detector registra en forma de picos las distintas relaciones carga/masa. El espectro de masas de un compuesto se representa típicamente como una gráfica de barras con masa (valores de m/z) en el eje x , y la intensidad o abundancia relativa de los iones de cierta relación m/z que llega a un detector en el eje y , al pico más alto que se le asigna una intensidad del 100 %, se le llama pico base, y el pico que corresponde al radical catiónico sin fragmentar se le llama pico principal o ion molecular (M^+) [35].

1.8.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, se utiliza para determinar la estructura y orientaciones cristalográficas de cristales individuales, así como identificaciones cualitativas y cuantitativas de los constituyentes químicos [38].

El fenómeno de difracción ocurre cuando un frente de ondas de radiación electromagnética golpea a un centro de dispersión (un núcleo o un átomo) en un ángulo de incidencia θ . Cuando dos de tales centros de dispersión se encuentran cerca el uno del otro, los frentes de onda que emergen de ellos conducirán a efectos de interferencia que dependen de la longitud de onda λ y la distancia entre los centros de dispersión d_{hkl} [36]. Dicha interferencia puede ser constructiva o destructiva dependiendo si los frentes de onda se encuentran en fase o no. Cualquiera que sea el resultado, la longitud de onda resultante permanece inalterada en todos los casos. La condición de difracción ocurre cuando en los frentes de onda la diferencia de camino óptico es igual a un número n , de longitudes de onda λ . Esta condición es conocida como la ley de Bragg [36],

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

1.8.4. CCF

La cromatografía de capa fina (CCF) es una técnica analítica, rápida, que permite determinar la pureza de un compuesto, permite monitorear reacciones químicas mediante la comparación de la migración de las manchas, pertenecientes a las muestras; ayuda a determinar cuando el reactivo limitante se ha terminado y por tanto la reacción ha finalizado, no progresa más la reacción o no hay reacción.

Esta técnica emplea una placa rectangular inmersa verticalmente. Esta placa consiste en una fase estacionaria polar (SiO_2) adherida a una superficie sólida [39]. La muestra a analizar se deposita con un capilar sobre una línea base en un extremo de la hoja de CCF, véase figura 3.1. Posteriormente, la lámina se coloca en un recipiente con disolvente siendo éste la fase móvil o eluyente. La lámina debe depositarse de tal manera que la línea base no quede por debajo del disolvente, ya que la muestra se puede disolver. A medida que el eluyente asciende por capilaridad a través de la fase estacionaria, se produce una migración de acuerdo a la polaridad de las muestras en función de su altura. La placa debe ser retirada antes de que el eluyente llegue al frente del disolvente. Una vez que se evapora el disolvente se visualiza la placa mediante el uso de una lámpara de UV.

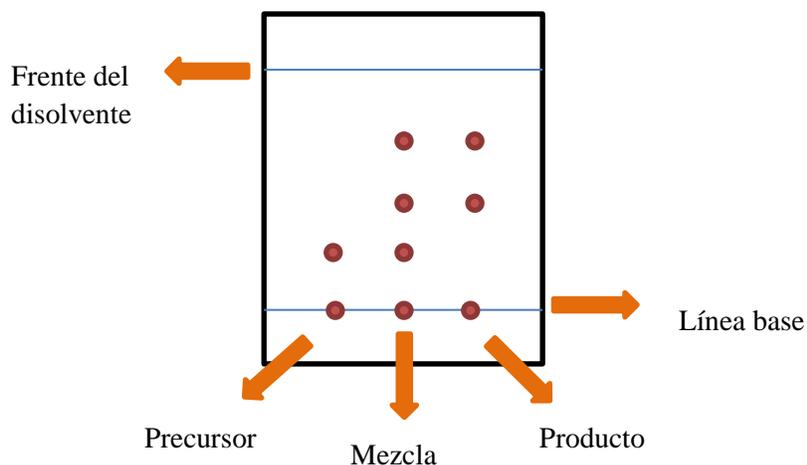


Figura 1.20. Placa de CCF típica.

1.8.5. Análisis químico elemental

La técnica del análisis químico elemental permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y heteroátomos tales como azufre o halógenos, presente en muestras orgánicas e inorgánicas.

El análisis elemental de C, H, N y S se basa en la volatilización de la muestra por combustión total en atmósfera de oxígeno puro, liberándose los elementos a medir en forma de CO₂, H₂O, NO_x y SO_x, respectivamente. Un proceso posterior de reducción transforma los NO_x y SO_x en N₂ y SO₂, respectivamente [40].

La muestra se oxida por completo y de manera instantánea transforma al compuesto en productos de combustión. Los gases de combustión resultantes son separados selectivamente en columnas específicas, donde ocurre la desorción de los gases mediante tratamiento térmico, posteriormente son introducidos de forma separada a un detector de conductividad térmica, registrando una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la muestra [40].

1.9. Métodos de síntesis para la obtención de Macrociclos

1.9.1. Síntesis de Aldridge y colaboradores

Aldridge describe la condensación del pentaeritritol con el ácido ferrocendiborónico, conduciendo a la formación del enlace éster borónico, dando así un macrociclo por síntesis de un solo paso [41]. El macrociclo a partir de ácidos borónicos puede observarse en la figura 1.21.

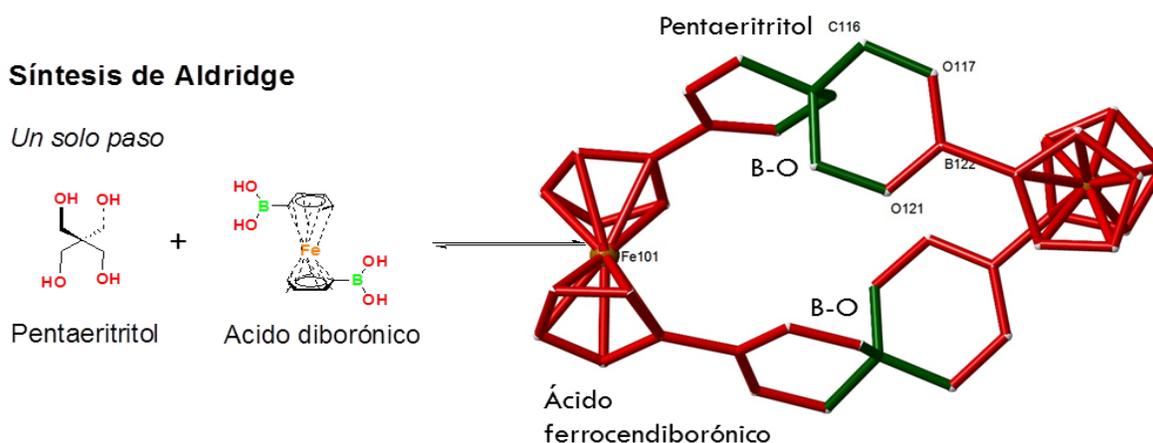


Figura 1.21. Síntesis para la obtención de macrociclo en un paso [41].

1.9.2. Síntesis de Höpfl y colaboradores

Höpfl y colaboradores describen la preparación en un solo paso de un macrociclo trimérico puenteado con nitrógeno y boro, que tiene una conformación similar a calixareno. Existen diversas aplicaciones de los calixarenos pues se emplean como bloques supramoleculares y son muy versátiles en la química huésped-anfitrión con moléculas orgánicas pequeñas como el benceno [42]. Un ejemplo puede ilustrarse en la figura 1.22.

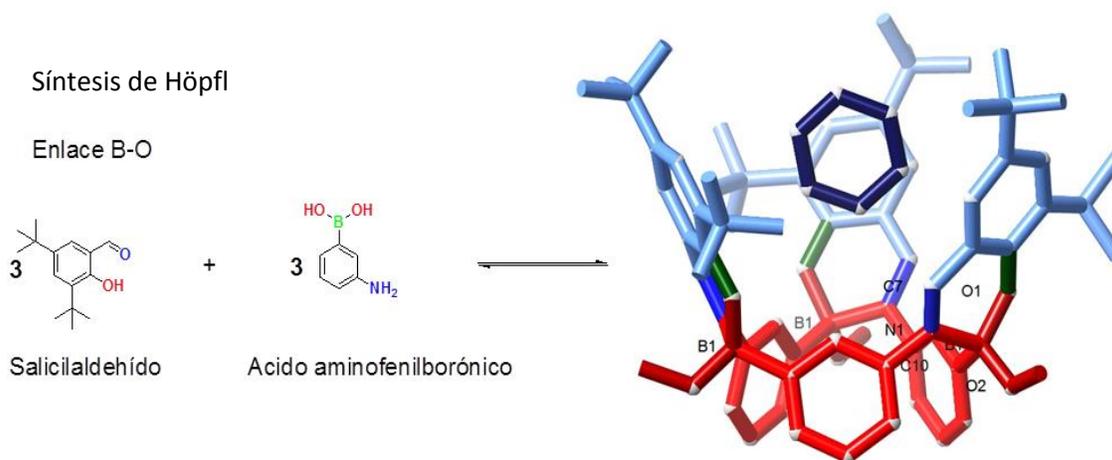


Figura 1.22. Síntesis para la obtención de macrociclo tipo calixareno en un paso [42].

1.9.3. Síntesis de Severin

Severin desarrolló un nuevo método de síntesis mediante multicomponentes, entre ácidos borónicos, dioles y diaminas, a través de un solo paso, para la obtención de macrociclos [28] figura 1.23.



Figura 1.23. Síntesis para la obtención de macrociclos a partir de multicomponentes [28].

CAPÍTULO 2

2.1. Planteamiento del problema

Debido a su importancia, se plantea el diseño y la síntesis de nuevos macrociclos mediante bloques de construcción de ésteres borónicos y diaminas. Y su caracterización por medio de técnicas espectroscópicas: ATR-IR y RMN. EM, AE y difracción de rayos X de monocristal.

2.2. Justificación

El tema de tesis es de importancia científica pues se plantea la síntesis de nuevos macrociclos no reportados en la literatura, mediante una novedosa estrategia sintética a partir de bloques de construcción de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol con diaminas. De esta manera puede aportarse a la investigación una nueva ruta de síntesis de macrociclos, para utilizarlos como materiales que absorben líquidos, ya sean disolventes orgánicos comunes o también para atrapar iones metálicos o hidrocarburos policíclicos aromáticos.

2.3. Hipótesis

Que al emplear las siguientes estrategias de síntesis se obtengan los macrociclos deseados:

- 1.-Estrategía de síntesis a partir de bloques de construcción de ésteres formilfenilborónicos con diaminas.
- 2.-Estrategia de complejación del macrociclo con iones metálicos M^{2+} .
- 3.-Estrategia de síntesis a partir de complejos de coordinación.
- 4.-Estrategia de síntesis a partir de multicomponentes.

2.4. Objetivo General

Diseñar y sintetizar macrociclos a partir de bloques de construcción del éster formilfenilborónico de pentaeritritol con diaminas.

2.5. Objetivos particulares

1.-Sintetizar y caracterizar los precursores: los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol, iminas de benzaldehído, iminas de ésteres fenilborónicos de pentaeritritol por las técnicas: RMN, ATR-IR y difracción de R-X de monocristal. Con la finalidad de conocer la química asociada a la formación del enlace éster borónico y el enlace imina, que son la fuerza motriz para la construcción de macrociclos.

2.-Emplear como bloques de construcción los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol con distintos tipos de diaminas; aromáticas, alifáticas o cíclicas para la obtención de macrociclos con diferentes tipos de afinidad química. Con el propósito de favorecer la interacción con los huéspedes, en función de las interacciones supramoleculares presentes en las moléculas constituyentes del macrociclo.

3.-Caracterizar los macrociclos obtenidos a partir de técnicas de: RMN, ATR-IR, y difracción de R-X de monocristal.

4.-Ensayar la afinidad del macrociclo con moléculas como cationes metálicos como Cd^{2+} o Zn^{2+} , o con disolventes orgánicos comunes.

2.6. Metas

Aprender a trabajar en un laboratorio de síntesis orgánica.

Crear un modelo conceptual y analítico para comprender y analizar los espectros ATR-IR obtenidos con el fin de monitorear la síntesis de los precursores y macrociclos para así determinar la formación de los enlaces; éster borónico e imina que deben estar presentes en la formación de los macrociclos.

Aprender las diversas técnicas espectroscópicas, IR, RMN ^1H , ^{13}C y ^{11}B , así como difracción de rayos X de monocristal.

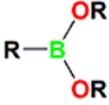
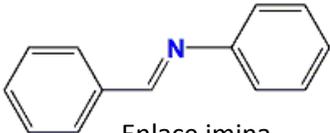
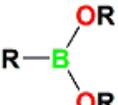
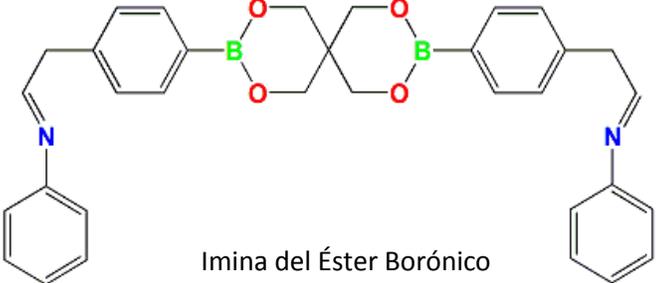
CAPÍTULO 3: SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1. Metodología experimental

3.1.1. Síntesis de precursores

A partir de moléculas pequeñas bien seleccionadas, de acuerdo a su estructura y naturaleza química se construye una base analítica para identificar los grupos funcionales en bloques de construcción y macrociclos. Véase tabla 3.1. Es importante considerar que es probable la formación de un sistema abierto infinito, es decir, un polímero; las variables que determinan la formación de sistema u otro están en investigación actualmente, tanto en la literatura como en este trabajo.

Tabla 3.1. Moléculas modelo en la identificación de grupos funcionales los enlaces que se forman.

Reactivos	Formación de enlaces	Estructura
Ácido borónico + diol.		 Éster Borónico
Benzaldehído + anilina.	$C=N$	 Enlace imina
Éster borónico + anilina.	 $C=N$	 Imina del Éster Borónico

3.1.2 Síntesis de macrociclos

Se emplearon tres diferentes estrategias de síntesis para obtener los macrociclos.

i. Síntesis de macrociclos a partir de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol como bloques de construcción

Es una síntesis de solo un paso, en el cual se emplean ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol previamente sintetizados, en la figura 3.1 se muestra un ejemplo particular de la síntesis general. En donde las variables a considerar son:

Los reactivos por emplear son: los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol con diferentes tipos de diaminas: alifáticas y cíclica, en una relación estequiométrica 1:1. Los disolventes a emplear son DCM para la diamina cíclica, ya que las alifáticas son líquidas y CHCl_3 para los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol. La reacción se efectúa en agitación constante. La reacción se monitorea por medio ATR-IR, mediante el cual se establece el tiempo de reacción, determinado por la formación del enlace imina. La reacción se efectúa a temperatura ambiente.

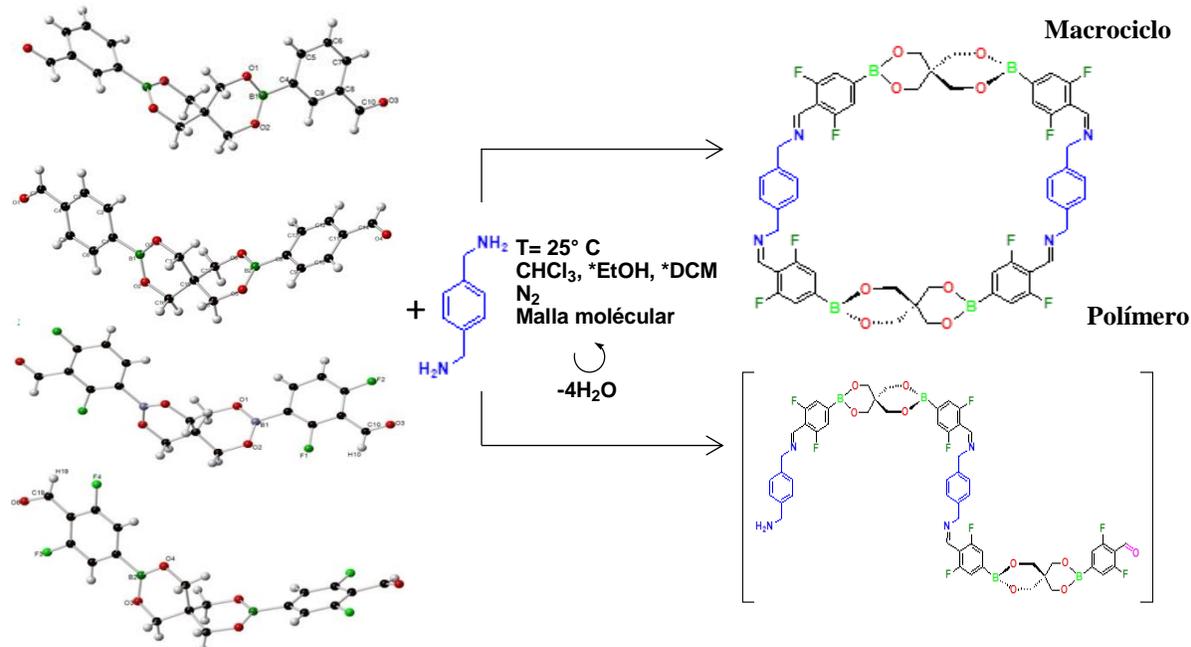


Figura 3.1. Propuesta de síntesis empleando ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol como bloques de construcción para la formación de macrociclos

ii. Complejación del macrociclo con iones metálicos M^{2+}

Esta ruta de síntesis consiste en la interacción de un huésped, el ion metálico con el macrociclo como anfitrión. La interacción puede presentarse de acuerdo a la naturaleza y afinidad química del macrociclo, de tal manera que pueda albergarlo dentro de sí. Pudiendo dotar el sistema huésped-anfitrión una estabilidad estérica y química.

Esta ruta de síntesis se plantea de un solo paso a partir del macrociclo, la relación estequiométrica que se propone para el sistema huésped-anfitrión es macrociclo 1:1 sal metálica. La figura 3.2 muestra un ejemplo particular de la síntesis general. Los disolventes que se emplean generalmente son: cloroformo, DCM, y algunos alcoholes como MeOH o EtOH puesto que nos permiten disolver los reactivos y con ello aumentar la superficie de contacto para favorecer la reacción.

El tiempo de reacción está determinado por la formación de picos asociados a la complejación del metal con los átomos de nitrógeno, esto mediante un análisis de espectroscopia ATR-IR. Como análisis complementario se prepara una placa de CCF, para verificar la terminación del reactivo limitante y con ello el fin de la reacción. La reacción se efectúa a temperatura ambiente.

Complejación de macrociclos con iones metálicos

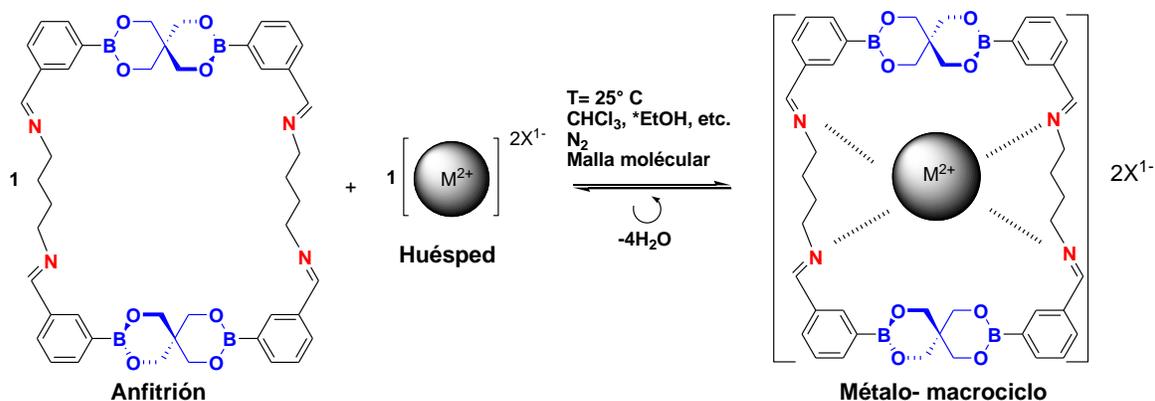


Figura 3.2. Propuesta de síntesis empleando ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol y sales metálicas, en un sistema huésped-anfitrión.

iii. Ruta de síntesis a partir de complejos de coordinación

Existe una química de coordinación desarrollada desde hace más de 100 años, en donde se ha demostrado la afinidad química de los cationes metálicos (que actúan como un ácido de Lewis) por los átomos que poseen pares de electrones libres (que actúan como un base de Lewis), es decir, ocurre la formación de un enlace de coordinación.

Esta estrategia de síntesis para la obtención de metalo-macrociclos, aún no se encuentra reportada en la literatura por el momento. La síntesis consiste es de dos pasos, en la figura 3.3 se muestra un ejemplo particular de la síntesis general. En donde las variables a considerar se describen a continuación; En el primer paso, los reactivos a emplear son sales metálicas de Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} y Co^{2+} con diaminas alifáticas como: 1,4 butanodiamina y la trietilendiamina en una relación estequiométrica 1:2. Los disolventes a emplear son MeOH o EtOH, dependiendo de la solubilidad de las sales. La reacción se efectúa en agitación constante y temperatura ambiente. La reacción se monitorea por medio ATR-IR, mediante el cual se establece el tiempo de reacción, determinado por la disminución de los picos de N-H en la región de los $[3250-3400] \text{ cm}^{-1}$.

En el segundo paso, los reactivos a emplear son: el complejo de coordinación formado en el paso 1, con ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol, en una relación estequiométrica 1:2. Los disolventes a emplear son MeOH o EtOH para el complejo de coordinación y $CHCl_3$, para el éster formilfenilborónico de pentaeritritol. La reacción se efectúa en agitación constante y temperatura ambiente. La reacción se monitorea por ATR-IR, mediante el cual se establece el tiempo de reacción, determinado por la formación del enlace imina.

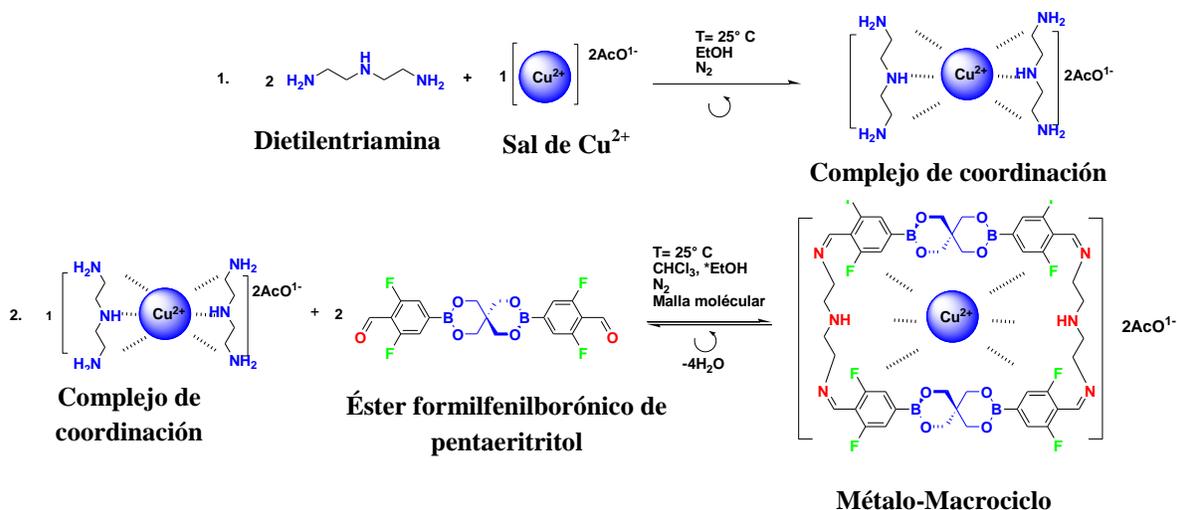


Figura 3.3. Propuesta de síntesis de dos pasos; a partir de complejos de coordinación para la formación de métalo-macrosciclos.

iv. Ruta de síntesis a partir de multicomponentes

Es una ruta de síntesis de solo un paso, reportada en la literatura por el grupo de investigación de Severin y colaboradores; en la figura 3.4 se muestra un ejemplo particular de la síntesis general. En donde las variables a considerar se describen a continuación:

Se varía de manera sistemática la terna de reactivos a emplear; la síntesis se varía con distintos ácidos formilfenilborónicos dejando como constantes al pentaeritritol y un tipo específico de diamina; aromática, alifática y cíclica; en una relación estequiométrica 2:1:1. Los disolventes a emplear son Tolueno y THF en una proporción 2:1, la reacción se efectúa en reflujo, puesto que nos permite una mayor solubilidad de los reactivos.

El tiempo de reacción está determinado por la formación de los enlaces éster borónico e imina, el cual es un indicativo de la finalización de la reacción, esto se corrobora mediante la espectroscopia ATR-IR. La temperatura de la reacción está en función del punto de ebullición del disolvente en mayor proporción, es decir; tolueno a 110 ° C en una trampa Dean-Stark.

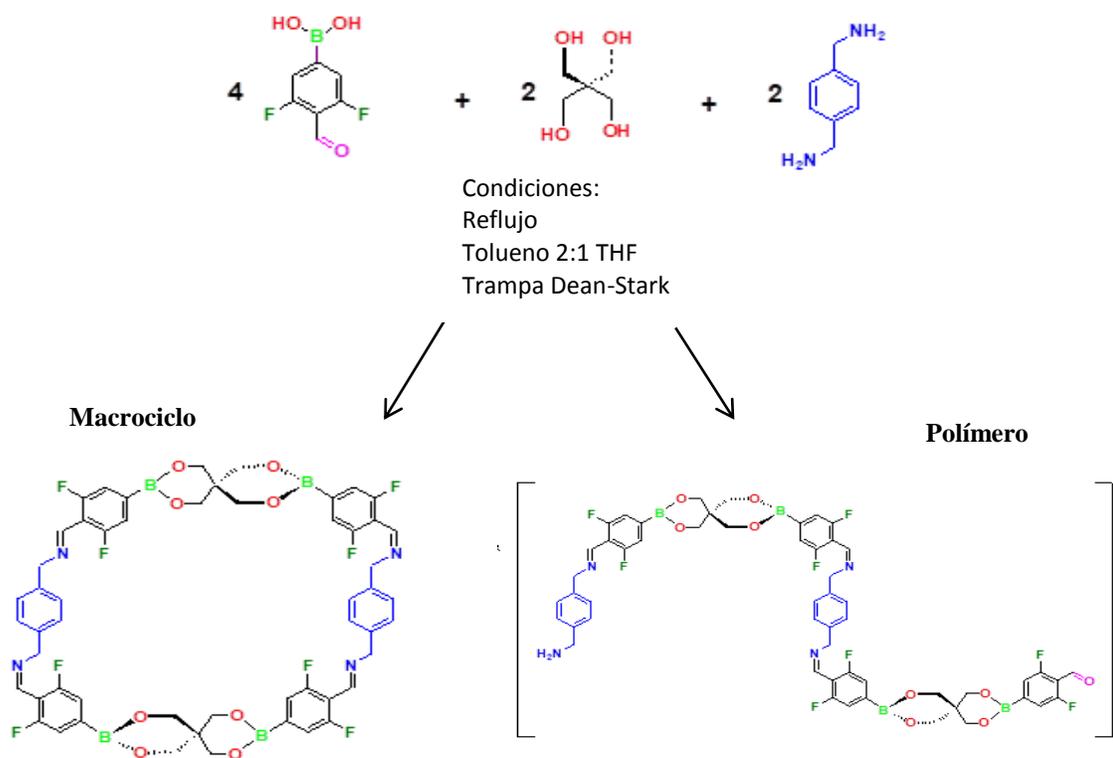


Figura 3.4. Propuesta de síntesis de multicomponentes, formación de macrociclo en un solo paso.

3.2. Procedimiento experimental

Los ácidos formilfenilborónicos realizan reacciones de condensación con alcoholes formando ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol. Dichos ésteres se emplearán como bloques de construcción de macrociclos y polímeros al combinarse con diaminas aromáticas, alifáticas y cíclica. Para utilizar las estructuras supramoleculares obtenidas en la complejación de metales como el Zn^{2+} , Cd^{2+} , y en la asociación con moléculas poliaromáticos, de acuerdo con la naturaleza química del macrociclo o polímero obtenido. Los precursores y macrociclos obtenidos se caracterizarán durante todo el proceso de síntesis mediante espectroscopia infrarroja ATR-IR, equipo con el que cuenta el laboratorio de química supramolecular.

3.3.1. Etapa I. Síntesis de los precursores

a. Síntesis del fenilésterborónico de pentaeritritol

Se da la esterificación del ácido fenilborónico con pentaeritritol para la formación del fenilésterborónico de pentaeritritol, tal como se muestra en la figura 3.5.

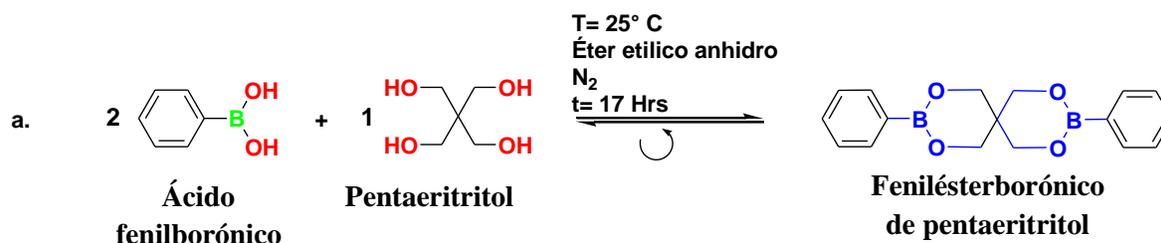


Figura 3.5. Diagrama de reacción de la formación del fenilésterborónico de pentaeritritol.

Se realiza el diseño y síntesis del fenilésterborónico de pentaeritritol a partir del ácido fenilborónico y el pentaeritritol, para ver las estructuras químicas, véase figura 3.6.

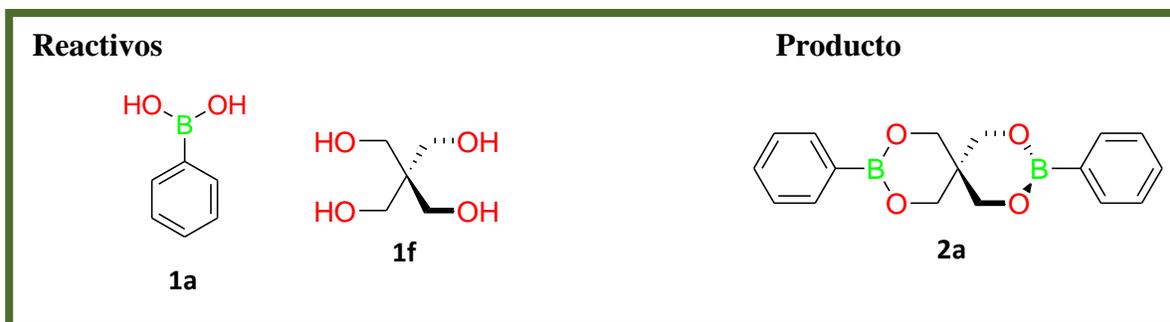


Figura 3.6. Estructuras químicas del ácido fenilborónico (**1a**), pentaeritritol (**1f**) y éster fenilborónico de pentaeritritol (**2a**).

Procedimiento de síntesis del fenilésterborónico de pentaeritritol

La síntesis, del ácido fenilborónico **1a**-, con pentaeritritol **1f**, la relación estequiométrica a emplear es ácido borónico 2:1 pentaeritritol; en 100 mL de éter etílico anhidro, en un matraz bola de 250 mL en atmosfera de N₂, se deja reaccionar en agitación constante, siendo monitoreada por medio de espectroscopia ATR-IR y CCF. Al término de la reacción la solución formada es evaporada a presión reducida en un rotavapor a 30 °C.

El resultado de síntesis del fenilésterborónico de pentaeritritol **2a**, se muestra a continuación.

Compuesto 2a: Se tiene la formación del fenilésterborónico de pentaeritritol a partir de 0.05 g (0.41 mmol) del ácido fenilborónico **1a**, sólido cristalino color blanco con p.f = 216-219 °C y de 0.0279 g (0.205 mmol) de pentaeritritol **1f**, sólido cristalino blanco con p.f. = 260 °C. La reacción dura 17 horas. Obteniéndose un sólido amorfo color blanco, con un **rendimiento del 95%**, 0.0599 g. Los datos experimentales obtenidos, se muestran en la siguiente tabla y concuerdan con los resultados reportados en la literatura [43].

RMN ¹H (CDCl ₃ , 200 MHz, (δ=3.98) ppm): (s, 8 H), 7.36 (m, 6 H), 7.75 (8H), 4.0 (8H).
RMN ¹¹B (CDCl ₃ , 160.47 MHz, δ ppm): 27.08
ATR-IR ν (cm ⁻¹): 3079 (CH), [1350, 1318,1263, 1199, 1645 (B-C) (B-O)]
Masas (g mol ⁻¹): En proceso

b. Síntesis del éster formilfenilborónico de pentaeritritol

Se da la esterificación del ácido formilfenilborónico con pentaeritritol para la formación del éster formilfenilborónico de pentaeritritol, tal como se muestra en la figura 3.7.

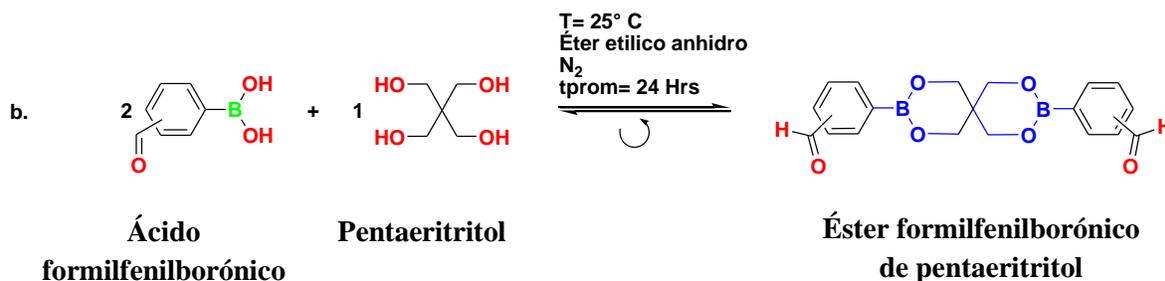


Figura 3.7. Diagrama de reacción general de la formación del éster formilfenilborónico de pentaeritritol.

Se realiza un diseño sistemático para la síntesis de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol a partir de una familia de ácidos formilfenilborónicos, véase figura 3.8.

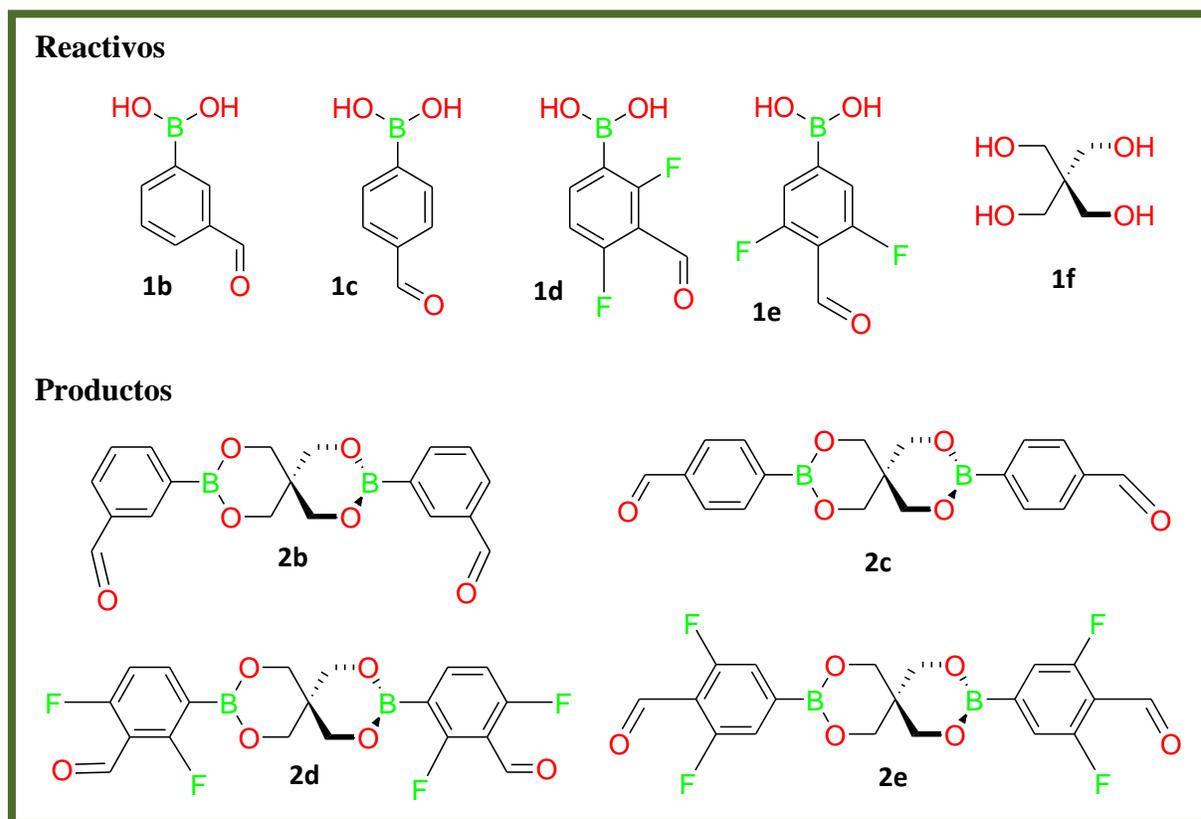


Figura 3.8. Estructuras químicas de ácidos formilfenilborónicos (1b-1e), ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol (2b-2e) y pentaeritritol (1f).

Procedimiento general de síntesis de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol

En cada síntesis, de ácidos borónicos **1b-1e**, con pentaeritritol **1f**, la relación estequiométrica a emplear es ácido borónico 2:1 pentaeritritol; en 100 mL de éter etílico anhidro, en un matraz bola de 250 mL en atmósfera de N₂, se deja reaccionar en agitación constante, siendo monitoreada por medio de espectroscopia ATR-IR y CCF. Al término de la reacción la solución formada es evaporada a presión reducida en un rotavapor a 30 °C.

Los resultados de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol obtenidos: **2b-2e**, se muestran a continuación.

Compuesto 2b: La formación del éster 3-formilfenilborónico de pentaeritritol es a partir de 1 g (6.67 mmol) del ácido 3-formilfenilborónico **1b**, sólido cristalino color blanco con p.f. = 109-113 °C y 0.454 g (3.335 mmol) de pentaeritritol. La reacción duró 34 horas. Obteniéndose un sólido cristalino color blanco, con un **rendimiento del 98%**, 1.189 g. Los datos experimentales obtenidos se muestran en la siguiente tabla y concuerdan con los resultados reportados en la literatura [44].

RMN ¹H (CDCl ₃ , 500 MHz, δ ppm): 10.06 (2H), 8.31, 8.06, 7.99 y 7.55 (8H), 4.1 (8H).
RMN ¹¹B (CDCl ₃ , 160.47 MHz, δ ppm): 27.08
ATR-IR ν (cm ⁻¹): 3061 (C-H), 1689 (C=O), [1352, 1319, 1263, 1205, 654 (B-C) (B-O)]
Masas (g mol ⁻¹): En proceso

Compuesto 2c: Se tiene la formación del éster 4-formil-fenilborónico de pentaeritritol a partir de 100 mg (0.67 mmol) del ácido 4-formilfenilborónico **1c**, sólido cristalino color amarillo con p.f. = 260-266 °C y 45.41 mg (0.335 mmol) de pentaeritritol. La reacción duró 17 horas. Se obtiene un sólido cristalino color amarillo paja, con un **rendimiento del 96%**, 116.56 mg. Los datos experimentales obtenidos se muestran en la siguiente tabla y concuerdan con los resultados reportados en la literatura [44].

RMN ¹H (CDCl ₃ , 400 MHz, δ ppm): 10.02 (2H), 7.93, 7.91, 7.84, 7.82 (8H), 4.07 (8H).
RMN ¹¹B (CDCl ₃ , 160.47 MHz, δ ppm): 27.00
ATR-IR ν (cm ⁻¹): 3079 (C-H), 1702 (C=O), [1349, 1309, 1266, 1207, 655 (B-C) (B-O)]
Masas (g mol ⁻¹): En proceso

Compuesto 2d: La formación del éster 2,4-difluoro-3-formilfenilborónico de pentaeritritol es a partir de 1 g (5.37 mmol) del ácido 2,4-difluoro-3-formilfenilborónico **1d**, sólido cristalino color blanco con p.f = 206-210 °C y 0.366 g (2.685 mmol) de pentaeritritol. La reacción duró 11 horas. Obteniéndose un sólido cristalino color blanco, con un **rendimiento del 96%**, 1.125 g. Los datos experimentales obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

RMN ¹H (CDCl ₃ , 500 MHz, δ ppm): 10.36 (2H), 7.96, 7.94, 7.93, 7.91, 6.98, 6.97, 6.95 (8H), 4.11 (8H).
RMN ¹¹B (CDCl ₃ , 160.47 MHz, δ ppm): 27.08
ATR-IR ν (cm ⁻¹): 3095 (C-H), 1699 (C=O), [1351, 1316, 1257, 1195, 660 (B-C) (B-O)]
Masas (g mol ⁻¹): En proceso

Compuesto 2e: Se tiene la formación del éster 3,5-difluoro-4-formilfenilborónico de pentaeritritol a partir de 1 g (5.37 mmol) del ácido 3,5-difluoro-4-formilfenilborónico **1e**, sólido cristalino color blanco con p.f = 255-260 °C y 0.366 g (2.685 mmol) de pentaeritritol. La duración de la reacción es de 36 horas. Se obtiene un sólido cristalino color blanco, con un **rendimiento del 95%**, 1.1171 g. Los datos experimentales obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

RMN ¹H (CDCl ₃ , 500 MHz, δ ppm): 10.37 (2H), 7.37, 7.35 (8H), 4.08 (8H).
RMN ¹¹B (CDCl ₃ , 160.47 MHz, δ ppm): 27.12
ATR-IR ν (cm ⁻¹): 3063 (C-H), 1703 (C=O), [1357, 1333, 1254, 1204, 686 (B-C) (B-O)]
Masas (g mol ⁻¹): En proceso

d. Síntesis de Iminas de benzaldehído.

Se da el autoensamble de diaminas con benzaldehído para la formación del enlace reversible imina, tal como se muestra en la figura 3.9. Donde R son los grupos funcionales de la molécula diamina.

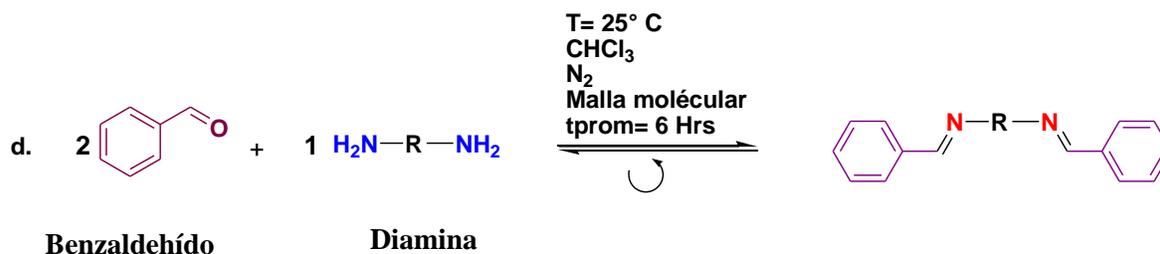


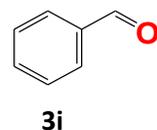
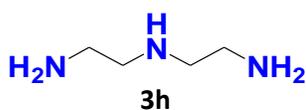
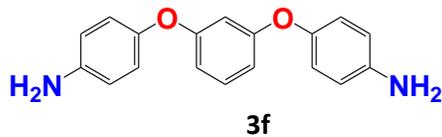
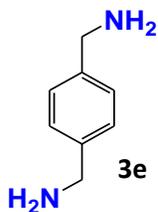
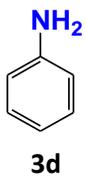
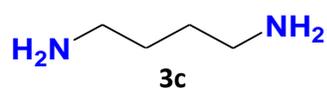
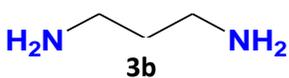
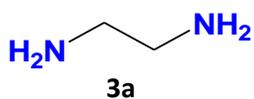
Figura 3.9.Diagrama de reacción general de la formación del enlace imina.

Se realiza un diseño sistemático para la síntesis del enlace imina a partir de una variedad de diaminas alifáticas, aromáticas y cíclica. Véase figura 3.10.

Procedimiento general de síntesis de iminas con benzaldehído

En cada síntesis, de moléculas con grupos amina: **3a-3h** y benzaldehído **3i**, la relación estequiométrica a emplear es diamina 2:1 benzaldehído, a excepción de la molécula anilina, siendo una relación anilina 1:1 benzaldehído; en 20 mL de CHCl_3 , en un matraz bola de 100 mL con atmosfera de N_2 , se deja reaccionar en agitación constante con malla molecular, siendo monitoreada por medio de espectroscopia ATR-IR y CCF. Al término de la reacción la solución formada es evaporada a presión reducida en un rotavapor a 30°C .

Reactivos



Productos

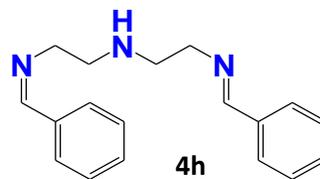
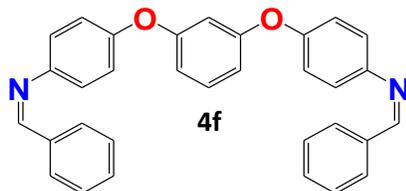
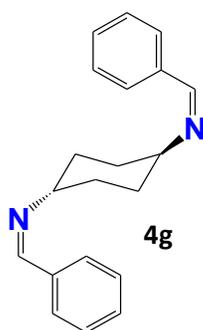
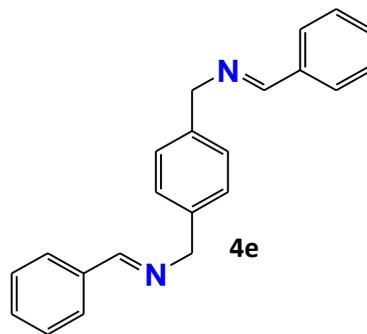
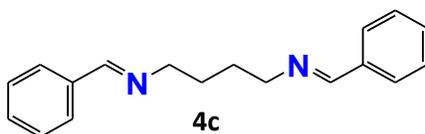
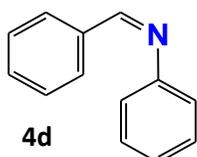
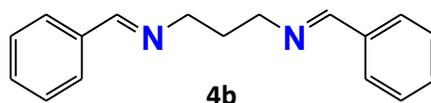
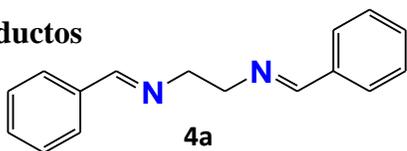


Figura 3.10. Estructuras químicas de diaminas (3a-3h), benzaldehído (3i) y estructuras con enlace imina (4a-4h).

Los resultados de las estructuras supramoleculares con enlace imina presente en su estructura compuestos: **4a-4h**, se seccionan en función de los grupos funcionales que posee la amina y se enumeran en la siguiente lista.

Compuesto 4a: Se tiene la formación de N, N'-dibencilidentilendiamina a partir de 0.017 g (0.28 mmol) de etilendiamina **3a**, líquido incoloro con p.f = 8.5°C y 0.06 g (0.56 mmol) de benzaldehído **3i**, líquido incoloro con p.f. = -26 °C. La duración de la reacción son 9 horas. Se obtiene un aceite color amarillo con un **rendimiento del 75%**, 0.05 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm⁻¹): (3082, 2873) (C-H), 1642 (C=N)

Compuesto 4b: Se tiene la formación de (N¹E, N³E)-N¹,N³-dibencilidenpropano-1,3-diamina a partir de 0.02 g (0.28 mmol) de 1,3-Diaminopropano (**3b**), líquido incoloro con p.f = -12°C y 0.06 g (0.56 mmol) de benzaldehído. La duración de la reacción son 9 horas. Se obtiene un aceite color amarillo con un **rendimiento del 78%**, 0.0545 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm⁻¹): (3060, 2923) (C-H), 1643 (C=N)

Compuesto 4c: Se tiene la formación de (N¹E, N⁴E)-N¹,N⁴-Dibencilidenbutano-1,4-diamina a partir de 0.025 g (0.28 mmol) de 1,4-butanodiamina **3c**, líquido incoloro con p.f = 25-28 °C y 0.06 g (0.56 mmol) de benzaldehído. La duración de la reacción son 8 horas. Se obtiene un aceite color amarillo con un **rendimiento del 93%**, 0.07 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm⁻¹): (3082, 2921) (C-H), 1644 (C=N)

Compuesto 4d: La formación del N-bencilidenbencenamina es a partir de 0.0527 g (0.56 mmol) de anilina **3d**, líquido transparente con p.f = -7 °C y 0.06 g (0.56 mmol) de benzaldehído. La reacción duró 21 horas. Obteniéndose un aceite de color amarillo, con un **rendimiento del 97%**, 0.1 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): (3028, 2921) (C-H), 1625 (C=N)

Compuesto 4e: La formación N-benciliden (4-(((E)-bencilidenamino) metil) fenil) metanoamina es a partir de 0.038 g (0.28 mmol) 1,4-Bis (aminometil) benceno **3e**, sólido cristalino color blanco con p.f = 60-63°C y 0.06 g (0.56 mmol) de benzaldehído. La reacción duró 7 horas. Obteniéndose un aceite de color café claro, con un **rendimiento del 68%**, 0.06 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): (3060, 2922) (C-H), 1641 (C=N)

Compuesto 4f: La N-bencilidene-4-(3-(4-((Z)-bencilidenamino) fenoxil) fenoxil) bencenamina es a partir de 0.066g (0.28 mmol) de 4,4'-(1,3-Dioxifenileno) dianilina **3f**, sólido cristalino color blanco con p.f = 115-118°C y 0.06 g (0.56 mmol) de benzaldehído. La reacción duró 7 horas. Obteniéndose un sólido blanco, con un **rendimiento del 71%**, 0.093 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): (3061, 2922) (C-H), 1626 (C=N)

Compuesto 4g: La (1r, 4r, N¹Z, N⁴Z)-N¹, N⁴-dibencilidenciclohexano-1,4-diamina es a partir de 0.0323 g (0.28 mmol) de Trans-1,4-Diaminociclohexano **3g**, sólido cristalino color café con p. f. = 62-70 °C y 0.06 g (0.56 mmol) de benzaldehído. La reacción duró 8 horas. Obteniéndose un sólido blanco, con un **rendimiento del 98%**, 0.0804 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): (3080, 2925) (C-H), 1641 (C=N)

Compuesto 4h: La N^1 -bencilidene- N^2 -(2-((E)-bencilidenamina) etil) etano-1,2-diamina es a partir de 0.02917 g (0.28 mmol) de dietilentriamina **3h**, líquido transparente con p.f = $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.06 g (0.56 mmol) de benzaldehído. La reacción duró 8 horas. Obteniéndose un aceite color amarillo, con un **rendimiento del 78.5%**, 0.062 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): (3059, 2931) (C-H), 1644 (C=N)

c. Síntesis de iminas de ésteres fenilborónicos de pentaeritritol con anilina

Se da el autoensamble ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol con anilina para la formación del enlace reversible imina, tal como se muestra en la figura 3.11.

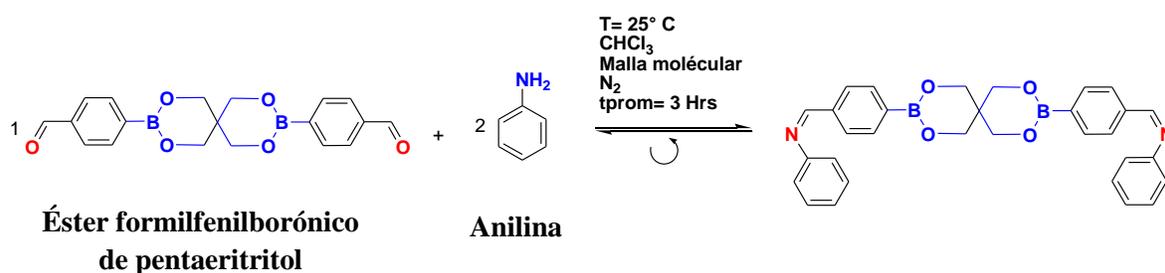


Figura 3.11. Diagrama de reacción general de la formación imina de éster formilfenilborónico de pentaeritritol con anilina.

Se realiza un diseño sistemático para la formación del enlace imina de ésteres fenilborónicos de pentaeritritol con anilina, a partir de una familia de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol **2b-2e** y anilina **3d**, véase figura 3.12.

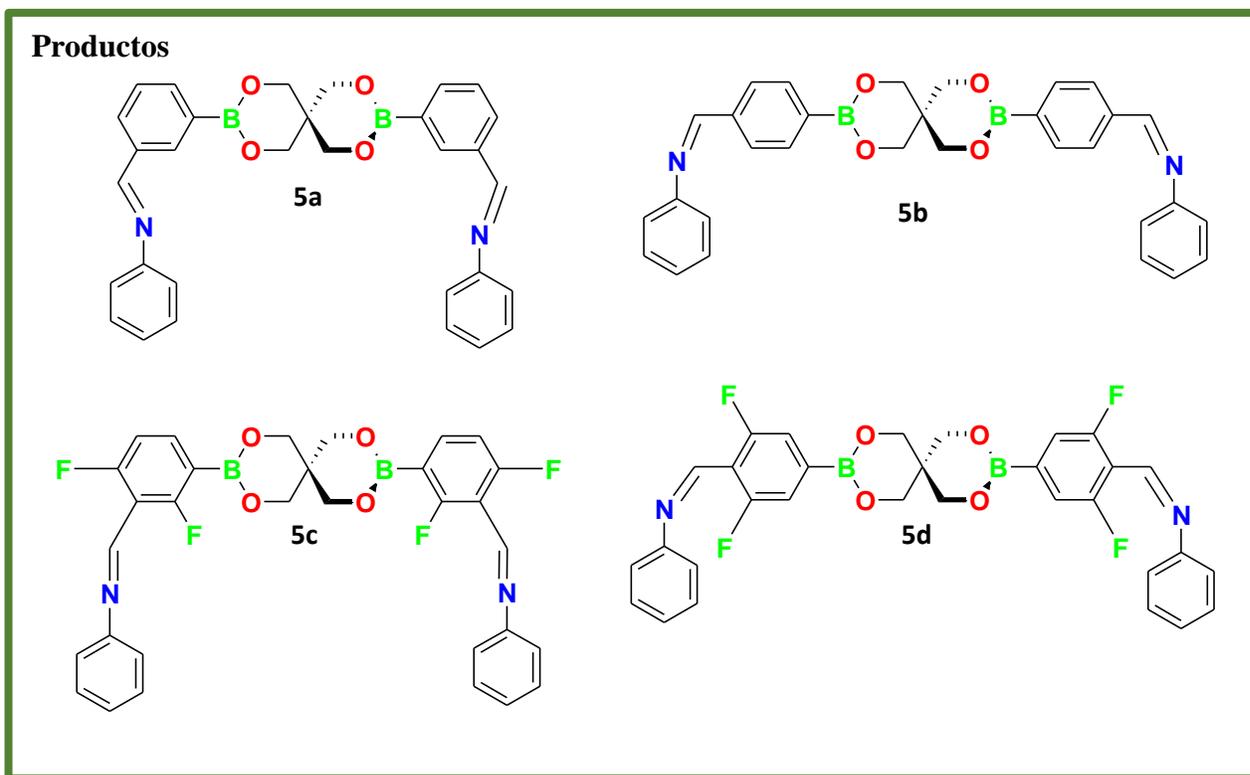


Figura 3.12. Estructuras químicas de iminas de ésteres fenilborónicos (**5a-5d**).

Procedimiento general de síntesis de iminas de ésteres fenilborónicos de pentaeritritol

En cada síntesis, de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol: **2b-2e**, y anilina **3d**, la relación estequiométrica a emplear es éster borónico 1:2 anilina; en 40 mL de CHCl_3 , en un matraz bola de 100 mL con atmosfera de N_2 , se deja reaccionar en agitación constante, siendo monitoreada por medio de espectroscopia ATR-IR y CCF. Al término de la reacción la solución formada es evaporada a presión reducida en un rotavapor a 30 °C.

Compuesto 5a: Se tiene la formación del (éster 3-fenilborónico de pentaeritritol) dibencilamina a partir de 33 mg (0.09 mmol) del éster borónico 3-formilfenilborónico de pentaeritritol **2b**, sólido cristalino blanco y 17 μL (0.18 mmol) de anilina **3d**, líquido incoloro. La duración de la reacción son 4.5 horas. Se obtiene un sólido amorfo amarillo con un **rendimiento del 92%**, 0.0423 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): 3058, 2923 (C-H), 1626 (C=N), [1346, 1312, 1261, 1202, 646 (B-C) (B-O)]

Compuesto 5b: Se tiene la formación del (éster 4-fenilborónico de pentaeritritol) dibencilamina a partir de 33 mg (0.09 mmol) del éster borónico 4-formilfenilborónico de pentaeritritol **2c**, sólido cristalino amarillo y 17 μL (0.18 mmol) de anilina **3d**. La duración de la reacción son 4.5 horas. Se obtiene un sólido amorfo amarillo con un **rendimiento del 94%**, 0.0433 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): 3082, 2965 (C-H), 1624 (C=N), [1349, 1318, 1262, 1219, 644 (B-C) (B-O)]

Compuesto 5c: Se tiene la formación de (éster 2,4-difluoro-3-fenilborónico de pentaeritritol) dibencilamina a partir de 33 mg (0.075 mmol) del éster borónico 2,4-difluoro-3-formilfenilborónico de pentaeritritol **2d**, sólido cristalino blanco y 14 μL (0.15 mmol) de anilina **3d**. La duración de la reacción son 3 horas. Se obtiene un sólido amorfo amarillo con un **rendimiento del 91%**, 0.0403 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): 3079, 2961 (C-H), 1624 (C=N), [1344, 1315, 1256, 1219, 665 (B-C) (B-O)]

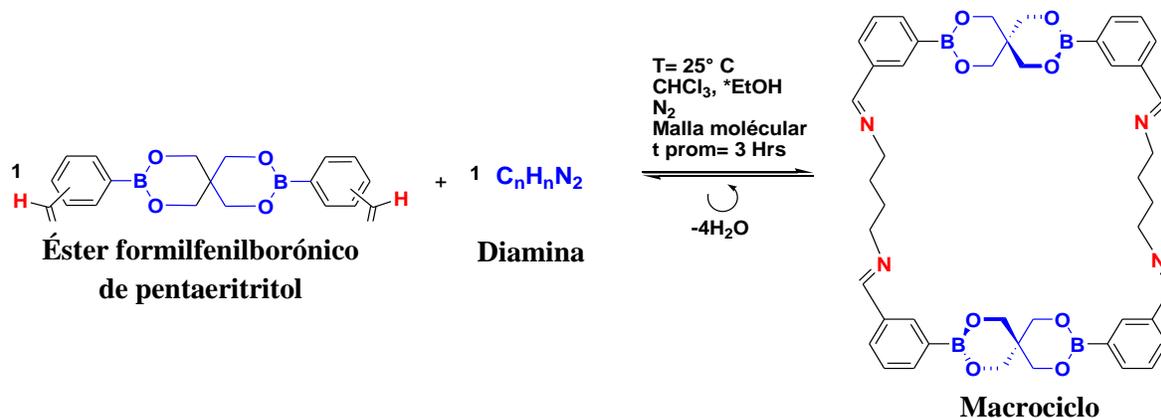
Compuesto 5d: Se tiene la formación de (éster 3,5-difluoro-4-fenilborónico de pentaeritritol) dibencilamina a partir de 30 mg (0.068 mmol) del éster borónico 3,5-difluoro-4-formilfenilborónico de pentaeritritol **2e**, sólido cristalino blanco y 13 μL (0.14 mmol) de anilina **3d**. La duración de la reacción son 1.5 horas. Se obtiene un sólido blanco con un **rendimiento del 96%**, 0.0387 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): 3055, 2906 (C-H), 1625 (C=N), [1350, 1329, 1253, 1203, 679 (B-C) (B-O)]

3.3. Etapa II. Síntesis de macrociclos

i. Síntesis de macrociclos empleando ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol como bloques de construcción.

Se realiza el autoensamble de diaminas con ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol para la formación del macrociclo, tal como se muestra en la figura 3.13.



Esquema 3.13. Diagrama de reacción general de la formación del macrociclo, a partir de bloques de construcción.

Se realiza el diseño para la síntesis de macrociclos a partir de una familia de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol y diaminas, proponiéndose estructuras como las mostradas en la figura 3.14, debido a la información soportada por la espectroscopia ATR-IR.

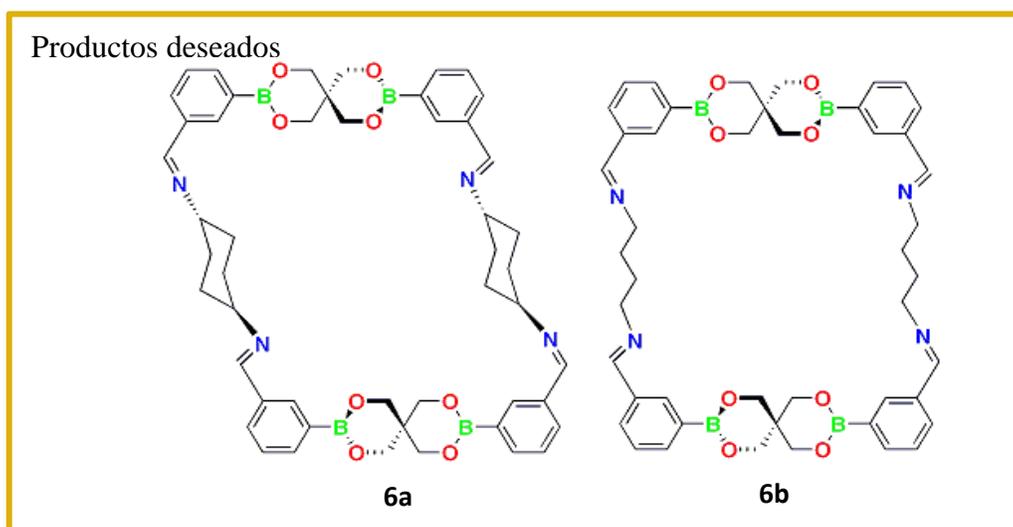


Figura 3.14. Estructuras químicas de macrociclos deseados (**6a**, **6b**).

Procedimiento general de síntesis macrociclos a partir de bloques de construcción.

En cada síntesis, de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol: **2b-2e** con diaminas: **3a-3h**, la relación estequiométrica a emplear es 1:1; en un matraz bola de 100 mL con malla molecular en 10 mL de CHCl_3 , se deja reaccionar en agitación constante y atmosfera de N_2 , siendo monitoreada por medio de espectroscopia IR y CCF Al término de la reacción la solución formada es evaporada a presión reducida en un rotavapor a 30 °C.

Compuesto 6a: Se tiene la formación del macrociclo a partir de 0.03 g (0.082 mmol) de éster 3-formil-fenilborónico de pentaeritritol **2b**, sólido cristalino color blanco y de 0.0094 g (0.082 mmol) de Trans-1,4-Diaminociclohexano **3g**, sólido cristalino color café. La reacción dura 5 horas. Se obtiene un sólido blanco con un **rendimiento del 67%**, 0.0242 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): (2931, 2857) (C-H), 1642 (C=N), [1337, 1313, 1273, 1212, 665 (B-C) (B-O)]

Compuesto 6b: Se tiene la formación del macrociclo a partir de 0.03 g (0.082 mmol) de éster 3-formilfenilborónico de pentaeritritol **2b**, sólido cristalino color blanco y de 8.3 μL (0.082 mmol) de 1,4 butanodiamina **3c**, líquido incoloro. La reacción dura 20 minutos. La reacción no se evapora, puesto que se emplea como materia prima para complejación de metales como Zn^{2+} y Cd^{2+} . El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}): (3015, 2925) (C-H), 1643 (C=N), [1337, 1313, 1260, 1211, 665 (B-C) (B-O)]

ii. Complejación del macrociclo con iones metálicos tales como Zn^{2+} y Cd^{2+}

Se da la complejación de macrociclos con metales de transición Zn^{2+} , Cd^{2+} . Con el fin de obtener polímeros de coordinación o metalo macrociclos; un ejemplo particular de la síntesis general, se muestra en la figura 3.15.

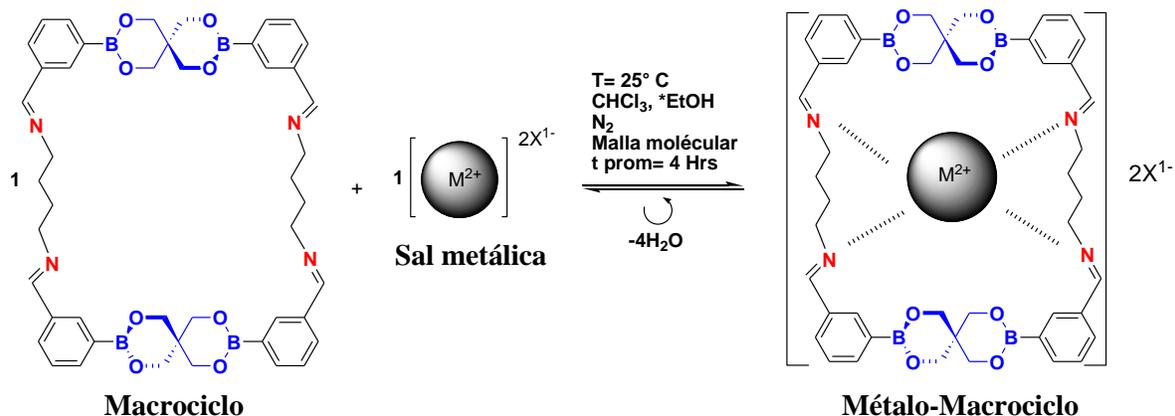


Figura 3.15. Diagrama de reacción a partir de la coordinación del ion metálico al macrociclo para la obtención de Métao-macrociclos.

Se realiza el diseño para la síntesis de metalo-macrociclos a partir de macrociclos y sales metálicas, proponiéndose estructuras como las mostradas en la figura 3.16, debido a la información soportada por la espectroscopia ATR-IR.

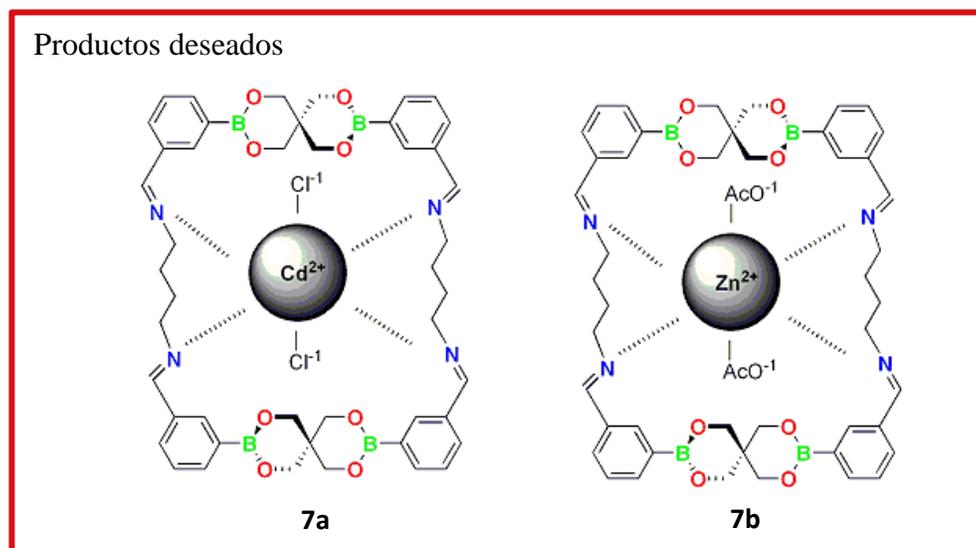


Figura 3.16. Estructuras químicas de metalo-macrociclos deseados (**7a**, **7b**).

Procedimiento de síntesis general para la coordinación de metales a macrociclos

En cada síntesis se emplearán dos reactivos; macrociclos **6a**, **6b** con sales metálicas ya sea cloruro de cadmio o acetato de zinc. La relación estequiométrica propuesta es 1:1. En un matraz bola de 100 mL con malla molecular en 20 mL de CHCl_3 , se deja reaccionar en agitación constante y atmosfera de N_2 , siendo monitoreada por medio de espectroscopia ATR-IR y CCF Al término de la reacción la solución formada es evaporada a presión reducida en un rotavapor a 30 °C

Compuesto 7a: Para la formación del metalo macrociclo **7a**, primero se sintetiza al anfitrión a partir de 0.03 g (0.082 mmol) de éster 3-formil-fenilborónico de pentaeritritol **2b** y de 8.3 μL (0.082 mmol) de 1,4-butanodiamina (**3c**) formando el macrociclo **6b**. Posteriormente se agrega a la solución el huésped, es decir, 0.0075 g (0.040 mmol) de cloruro de Cd^{2+} . La reacción dura 3 horas a partir de la formación del macrociclo. Se obtiene un aceite color café claro, con un **rendimiento del 68%**, 0.0285 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}):	(3018, 2924) (C-H), 1645 (C=N), [1346, 1313, 1260, 1204, 665 (B-C) (B-O)], Banda de complejación (1693).
---	--

Compuesto 7b: Para la formación del metalo macrociclo **7b**, primero se sintetiza al anfitrión a partir de 0.03 g (0.082 mmol) de éster 3-formil-fenilborónico de pentaeritritol **2b** y de 8.3 μL (0.082 mmol) de 1,4-butanodiamina (**3c**) formando el macrociclo **6b**. Posteriormente se agrega a la solución el huésped, es decir, 0.018 g (0.082 mmol) de acetato de Zn^{2+} . La reacción dura 5 horas a partir de la formación del macrociclo*. Se obtiene un aceite color café claro, con un **rendimiento del 67%**, 0.027 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}):	(3015, 2852) (C-H), 1645 (C=N), [1336, 1314, 1260, 1212, 665 (B-C) (B-O)], Banda de complejación (1694).
---	--

iii. Síntesis de macrociclos a partir de complejos de coordinación

Es una síntesis de dos pasos, en el primer paso se forma el complejo de coordinación a partir de la complejación del ion metálico con las diaminas de tipo alifáticas y cíclica, para posteriormente realizar su autoensamble con ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol para la formación del macrociclo. En la figura 3.17 se muestra un ejemplo particular de la síntesis general.

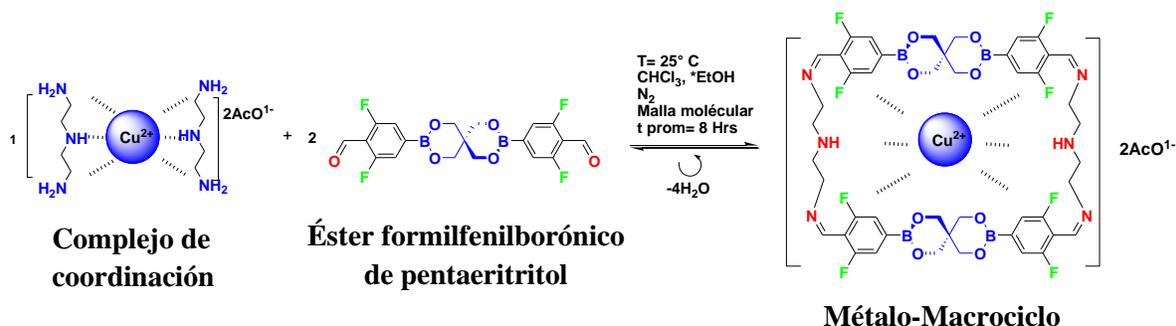


Figura 3.17. Diagrama de reacción empleando complejos de coordinación para la obtención de métao-macrociclos

Procedimiento general de complejos de coordinación

En cada síntesis, durante el primer paso se emplean dos reactivos; diaminas: **3a**, **3b**, **3c**, **3e**, **3g** y sales metálicas tales como Cd^{2+} y Zn^{2+} . La relación estequiométrica propuesta es 1:1. En 30 mL de EtOH, en un matraz bola de 100 mL. Se deja reaccionar agitación constante, las reacciones son monitoreadas por medio de espectroscopia ATR-IR y CCF. Al obtener el complejo de coordinación en solución, se le agrega el bloque de construcción **2b-2e**, en una relación estequiométrica 1:2 respectivamente, se deja reaccionar en agitación constante, siendo monitoreada por ATR-IR y CCF. Al término de la reacción la solución formada es evaporada a presión reducida en un rotavapor a 30 °C.

Compuesto 8a: Primera etapa: se tiene la formación del complejo de coordinación a partir de 0.015g (0.082 mmol) de hidrato de acetato de cobre (II) y de 18 μ L (0.165 mmol) de dietilentriamina **3h**, la reacción dura 40 minutos. Se agrega 0.5 equivalentes del éster 1,4 formilfenilborónico cada hora y media para la formación del métalo-macrociclo, es decir, 0.018 g (0.041 mmol) hasta llegar a dos equivalentes. La reacción dura 8 horas a partir de la formación del complejo de coordinación. Se obtiene un sólido cristalino color azul intenso, con un **rendimiento del 21%**, 0.044 g. El resultado de la espectroscopia ATR-IR se muestra a continuación.

ATR-IR ν (cm^{-1}):	(3015, 2852) (C-H), 1645 (C=N), [1336, 1314, 665 (B-C) (B-O)], Banda de complejación (1694).
---	---

CAPÍTULO 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Análisis por espectroscopia ATR-IR

Se empleó la espectroscopia ATR-IR como método de análisis y evaluación inmediata, durante todo el proceso de síntesis; de los precursores y las estructuras supramoleculares deseadas; macrociclos y polímeros. Los espectros de ATR-IR se realizaron con un equipo Alpha ATR del laboratorio de Química Supramolecular IM-UTM.

4.1.1 Análisis y discusión de la etapa I. Síntesis de precursores

La figura 4.1 es la base de un modelo que plantea la construcción de macrociclos a partir del bloque de construcción, el éster formilfenilborónico de pentaeritritol. El modelo es formado a partir de las moléculas más simples; el ácido fenil borónico y el pentaeritritol (a). Partiendo de la concepción de esta estructura, se establece el diseño de la molécula con un nuevo sitio de interacción; el grupo carbonilo C=O del aldehído (b), con el propósito de emplear su reactividad química para hacer posible su autoensamble con moléculas de interés como las aminas. La molécula del éster formilfenilborónico de pentaeritritol puede visualizarse como un bloque de construcción tipo *lego*; tiene una geometría determinada con sitios de autoensamble (de interacción) para formar estructuras más complejas.

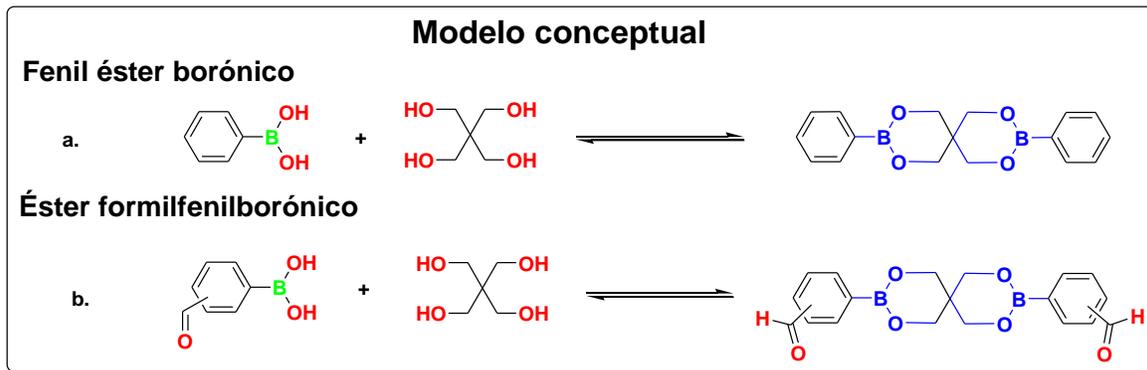


Figura 4.1. Representación esquemática de las etapas de síntesis empleadas en el diseño de los bloques de construcción.

a. Formación del fenilésterborónico de pentaeritritol

En la figura 4.2 se representa la etapa (a): síntesis del fenilésterborónico de pentaeritritol molécula modelo, a partir del ácido fenilborónico y el pentaeritritol.



Figura 4.2. Representación esquemática de la síntesis del fenilésterborónico de pentaeritritol.

Análisis de los reactivos

Pentaeritritol

En la figura 4.3 se muestran las bandas características de los grupos O-H y C-H con sus respectivas frecuencias vibracionales reportadas en la literatura [45]. Las frecuencias de vibración dependen de los átomos vecinos que están unidos a dicho enlace [46, 47]. En la tabla 4.1 se muestran los picos característicos del espectro de ATR-IR del pentaeritritol, concernientes a los enlaces (O-H) y (C-H) de metileno, obtenidos experimentalmente. Se compara la región de aparición de las frecuencias vibracionales de dichos enlaces, con las reportadas en la literatura.

Tabla 4.1. Picos característicos del reactivo pentaeritritol.

Estructura	Clave	Bandas de ATR-IR [cm ⁻¹]	
		O-H	C-H
	1f	3305	2939 2883

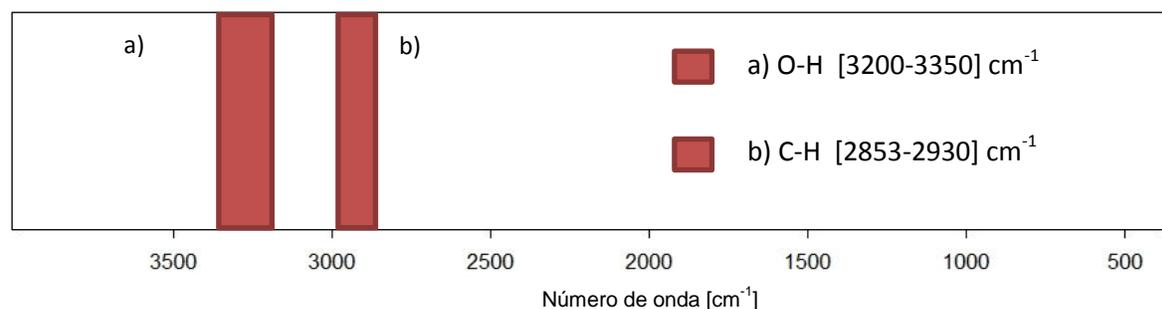
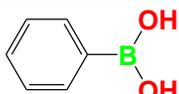


Figura 4.3. Región de frecuencias de vibración de los enlaces a) O-H y b) C-H [45].

Ácido fenilborónico

A continuación, se reportan las frecuencias de vibración de los enlaces característicos en el ácido fenilborónico, véase tabla 4.2. La región de absorción perteneciente enlace C-H de alcanos aromáticos es [2990-3100] cm^{-1} [45].

Tabla 4.2. Picos característicos del ácido fenilborónico

Estructura	Clave	Bandas de ATR-IR [cm^{-1}]		
		O-H	C-H	[B-O, B-C]
	1a	3340	3024	1345 634

En la figura 4.4 se muestran las regiones de aparición de las frecuencias vibracionales de los enlaces B-O y B-C, para diferentes intervalos tales como: (a) [1323-1353] cm^{-1} , (b) [1306-1340] cm^{-1} , (c) [967-991] cm^{-1} y (d) [604-649] cm^{-1} , para la molécula de ácido fenilborónico [48].

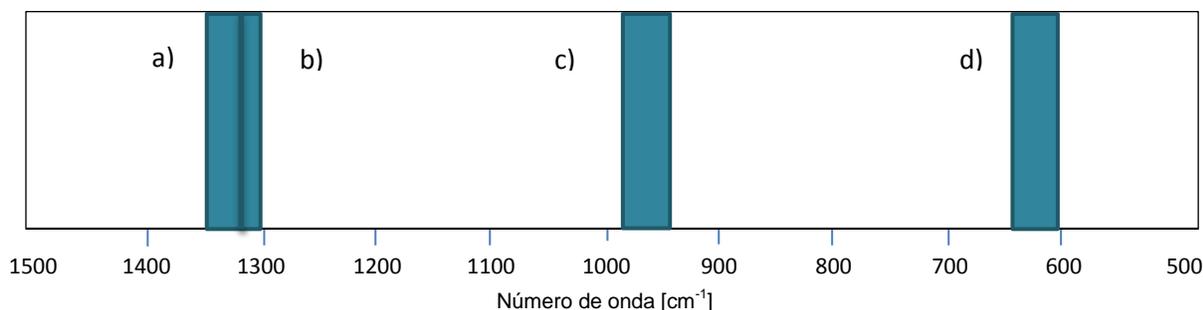


Figura 4.4. Región de frecuencias de vibración de los enlaces B-O y B-C [48].

a.1. Caracterización de ATR-IR del enlace éster borónico de pentaeritritol

Debido a la importancia que tiene el monitoreo ATR-IR de los bloques de construcción, es necesaria la identificación de sus enlaces característicos, por tanto; se desarrolló un modelo para la identificación de 5 modos vibracionales en ésteres borónicos de 6 miembros $\text{C}_3\text{O}_2\text{B}$, a partir de un modelo planteado por Northrop [48] para ésteres borónicos de 5 miembros $\text{C}_2\text{O}_2\text{B}$, fundamentado teórica y experimentalmente. El éster fenilborónico de pentaeritritol forma un anillo de 6 miembros $\text{C}_3\text{O}_2\text{B}$, que posee los

mismos enlaces involucrados en ambos casos. Se muestra a esta molécula con el propósito de identificar gráficamente la frecuencia asociada a su respectivo modo de vibración. Tal como se observa en la figura 4.5.

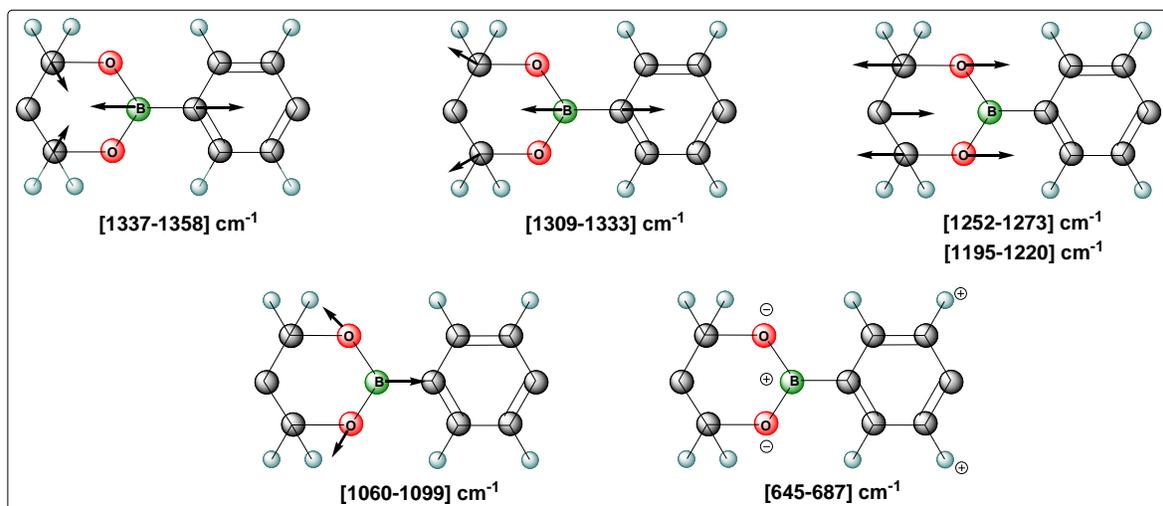


Figura 4.5. Representación esquemática de las frecuencias asociadas a los modos de vibración en el enlace éster borónico de seis miembros C_3O_2B .

Análisis del Producto

Fenilésterborónico de pentaeritritol **2a**

A continuación, se reportan las frecuencias de vibración de los enlaces característicos de la molécula fenilésterborónico de pentaeritritol, véase tabla 4.3.

Tabla 4.3. Picos característicos del fenilésterborónico de pentaeritritol

Estructura	Clave	Bandas de ATR-IR [cm^{-1}]		
		O-H	C-H	[B-O, B-C]
	2a	-	3024	1350, 1318
				1263, 1199
				645

En el espectro del fenilésterborónico de pentaeritritol **2a**, se observa la completa desaparición de la señal O-H como consecuencia de la reacción de condensación, formando el enlace éster borónico. Además, se presenta una mejor definición de las bandas correspondientes a los enlaces B-O y B-C, debido al producto cristalino obtenido. Así también dichos enlaces, corresponden dentro del intervalo del modelo realizado para ésteres borónicos de seis miembros C₃O₂B. Se observan las señales propias de los grupos C-H aromáticos y C-H de metileno. Tal como observa en la figura 4.6.

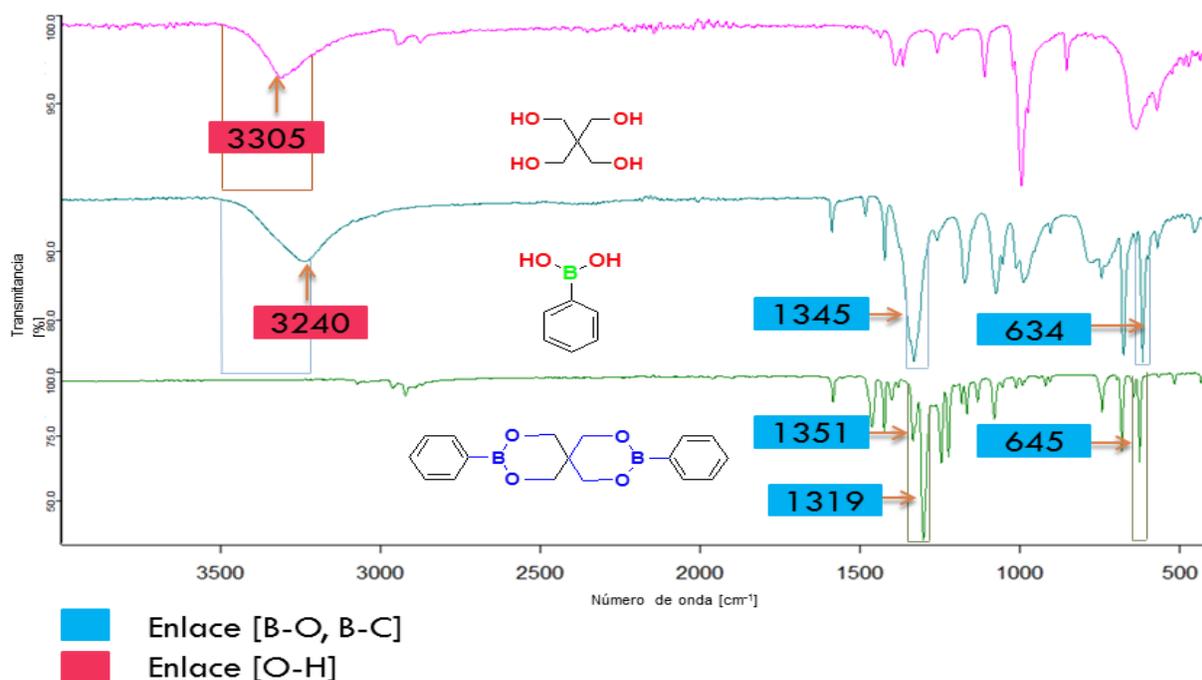


Figura 4.6. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del fenilésterborónico de pentaeritritol **2a** y sus reactivos.

b. Formación de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol

En la figura 4.7 se representa la síntesis de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol (2b-2e). La siguiente numeración corresponde a 4 compuestos derivados del ácido formilfenilborónico.

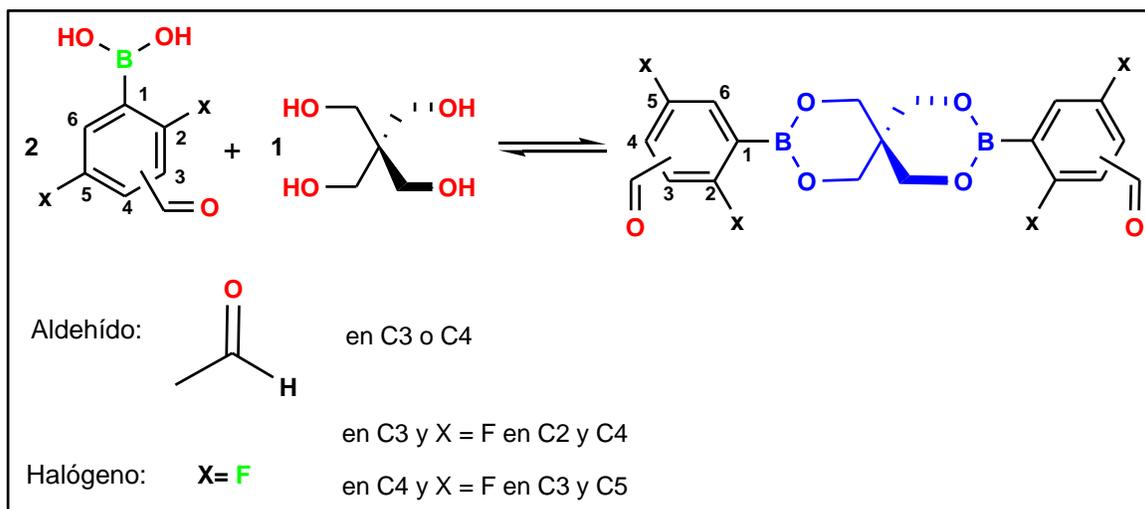


Figura 4.7. Representación esquemática de la síntesis de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol.

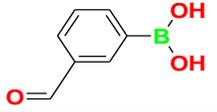
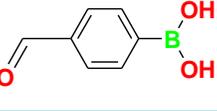
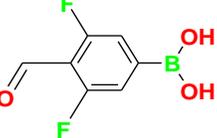
Análisis de los reactivos

El reactivo pentaeritritol ya fue discutido anteriormente.

Ácidos formilfenilborónicos

A continuación, se reportan las frecuencias de vibración de los enlaces característicos de los ácidos formilfenilborónicos, véase tabla 4.4. Se denota con [*], cuando no se observan los picos característicos debido a que la banda de O-H no permite observar la señal de C-H aromático, por ser más intensa y ancha.

Tabla 4.4. Picos característicos de la familia de ácidos formilfenilborónicos.

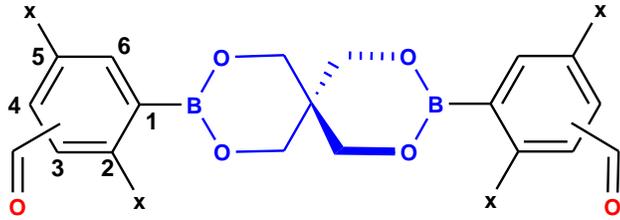
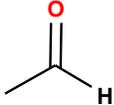
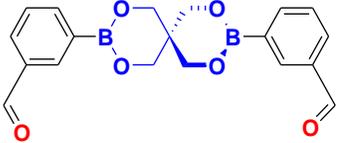
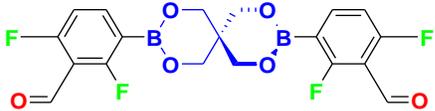
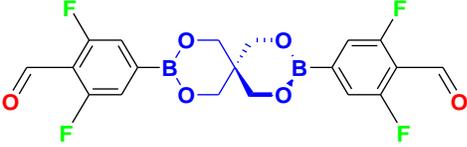
Estructura	Clave	Bandas de ATR-IR [cm^{-1}]			
		O-H	C-H	C=O	[B-O, B-C]
	1b	3367	[*]	1687	1343 1318 651
	1c	3397 3204	[*]	1665	1340 1311 623
	1d	3433	3079	1673	1360 656
	1e	3285	3090 3076	1693	1341 636

Análisis del Producto

Ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol **2b-2e**

A continuación, se reportan las frecuencias de vibración de los enlaces característicos en ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol, véase tabla 4.5.

Tabla 4.5. Picos característicos de la familia de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol.

Estructura		Clave	Bandas de ATR-IR [cm^{-1}]			
			C-H	C=O	[B-O, B-C]	
						
Aldehído:		en C3: Compuesto 2b				
Halógeno:	X= F	en C3 y X = F en C2 y C4: compuesto 2d				
		en C4: Compuesto 2c				
		en C4 y X = F en C3 y C5: compuesto 2e				
		2b	3061 3021 2905	1689	1352, 1318 1263, 1205 654	
		2c	3079 3051 2904	1702	1349, 1309 1266, 1207 655	
		2d	3095 2963 2902	1699	1351, 1316 1257, 1195 660	
		2e	3063 2951 2906	1703	1357, 1332 1254, 1204 686	

En todos los espectros de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol **2b-2e**, se observa la completa desaparición de la señal O-H como consecuencia de la reacción de condensación, formando el derivado del éster formilfenilborónico de pentaeritritol correspondiente. Se observa el desplazamiento de las señales pertenecientes al grupo C=O, que en ácidos formilfenilborónicos (tabla 4.4) se presenta en el intervalo [1665-1693] cm^{-1} y en ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol (tabla 4.5) [1689-1703] cm^{-1} . Además, se presenta un incremento en intensidad de las bandas correspondientes a los enlaces B-O y B-C en los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol. Así también dichos enlaces, corresponden dentro del intervalo del modelo realizado para ésteres borónicos de seis miembros $\text{C}_3\text{O}_2\text{B}$; un ejemplo en particular del espectro ATR-IR de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol, se muestra en la figura 4.8. Al compararse el espectro del compuesto **2e**, con los espectros ATR-IR de sus reactivos. Se hace énfasis en enlaces B-O y B-C, porque serán pieza fundamental en el análisis de estructuras más complejas.

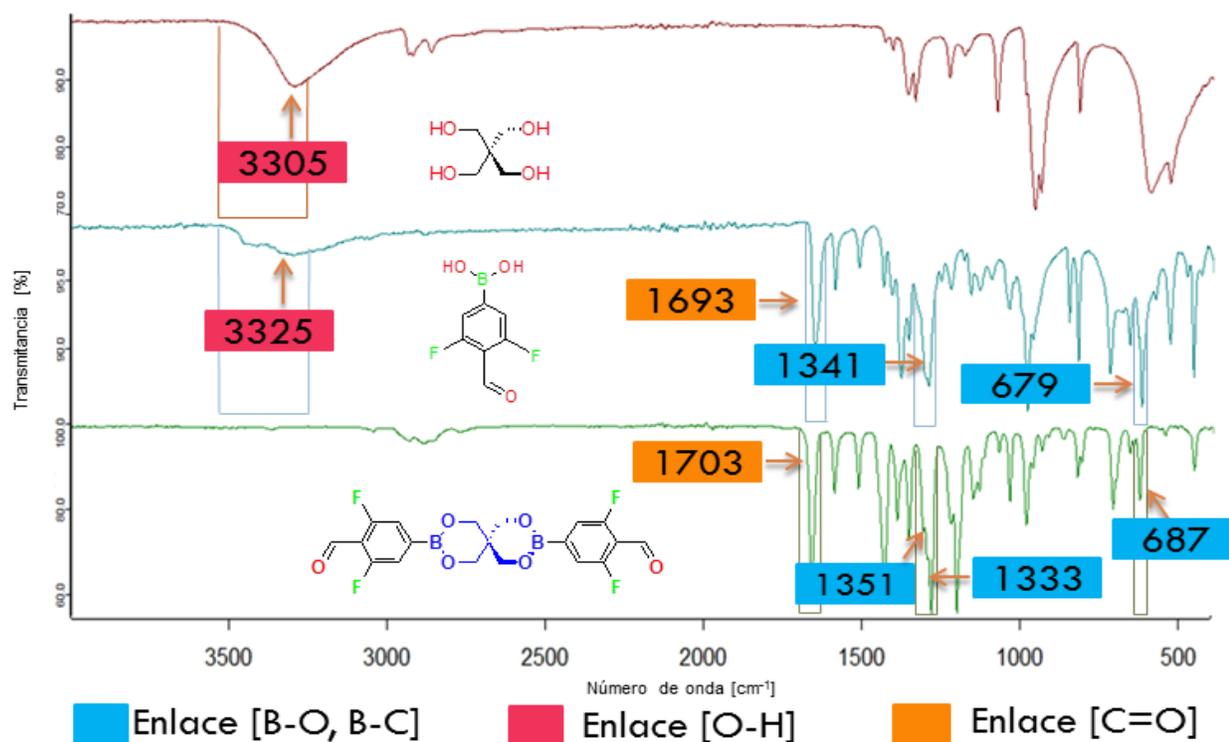


Figura 4.8. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del éster formilfenilborónico de pentaeritritol **2e** y sus reactivos.

c. Formación de la imina en los bloques de construcción

En la figura 4.9 se presenta la tercera etapa de síntesis (c) que consiste en la formación del enlace imina C=N en los bloques de construcción. El siguiente paso del modelo es emplear la reactividad química del sitio de interacción; el carbonilo C=O de los bloques de construcción tipo *lego*, para reaccionar con las diaminas seleccionadas. Para ello, se propone la estrategia de síntesis entre la amina aromática más simple: la anilina, con los ésteres n-formilfenilborónicos de pentaeritritol (c). Sin embargo; los espectros de ATR-IR obtenidos de las síntesis mencionadas no fueron tan fáciles de interpretar, por tanto; se propuso la síntesis de iminas con benzaldehído (d) para simplificar el problema y crear una mejor herramienta analítica, que nos permita resolver los espectros de ATR-IR. La elección del benzaldehído se realizó por su similitud química y estructural al sitio de interacción de los bloques de construcción y así observar posibles patrones en el espectro ATR-IR con diferentes tipos de diaminas: alifáticas, aromáticas y cíclica.

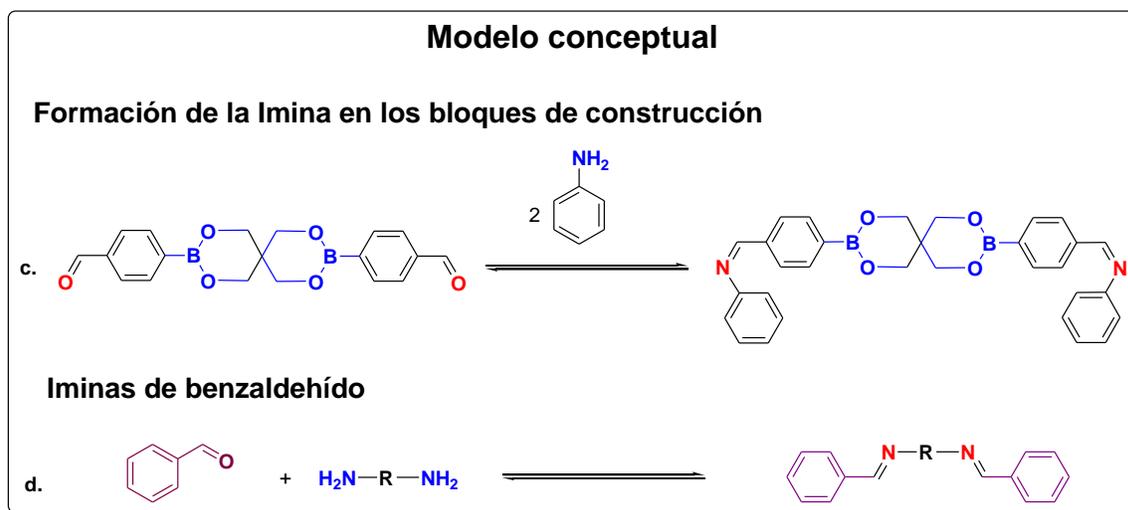


Figura 4.9. Representación esquemática de las etapas de síntesis empleadas en el diseño del enlace imina de los bloques de construcción

d. Iminas de benzaldehído

En la figura 4.10 se representa la síntesis general de iminas a partir de distintos tipos de diaminas; alifáticas, aromáticas y cíclica con la molécula benzaldehído para la caracterización del enlace reversible imina C=N por espectroscopia ATR-IR.

Iminas de benzaldehído

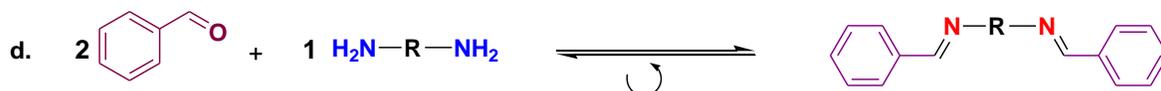


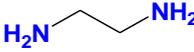
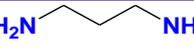
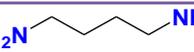
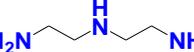
Figura 4.10. Representación esquemática de la síntesis empleada en el diseño del enlace imina con distintos tipos de diaminas: alifáticas, aromáticas y cíclica.

Análisis de los reactivos

Diaminas alifáticas

En la tabla 4.6 se muestran los picos característicos de los espectros de ATR-IR de las diferentes diaminas alifáticas, empleadas en la caracterización del enlace imina: compuestos **3a**, **3b**, **3c** y **3h**.

Tabla 4.6. Picos característicos del tipo de diaminas alifáticas.

Fórmula general $C_nH_nN_2$						
Estructuras	Clave	Bandas de ATR-IR [cm^{-1}]				C-H
		N-H				
		(a)	(b)	(c)	(d)	
	3a	3356	3281	1594	812	2850
	3b	3357	3280	1598	829	2845
	3c	3358	3282	1598	828	2848
	3h	3353	3278	1595	826	2923

A continuación, se presentan las frecuencias de vibración de los enlaces característicos del grupo amina. En la figura 4.11 se muestran las bandas asociadas a los enlaces N-H están dentro del intervalo (a) [3330-3400] cm^{-1} , (b) [3259-3330] cm^{-1} , (c) [1580-1650] cm^{-1} y (d) [667-909] cm^{-1} [45], que corresponden a los datos aportados por la tabla 4.6.

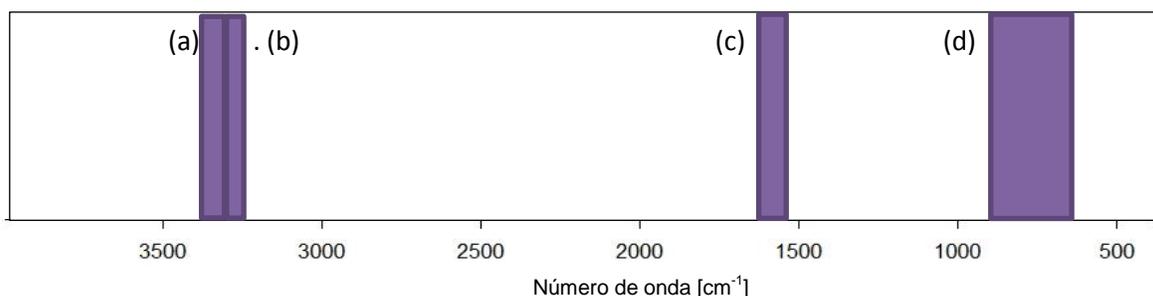


Figura 4.11. Región de frecuencias de vibración asociadas al grupo amina.

Diaminas aromáticas

En la tabla 4.7 se muestran los picos característicos de los espectros de ATR-IR de las diaminas de tipo aromáticas, empleadas en la caracterización del enlace imina: compuestos **3d-3f**. Las bandas asociadas al enlace C-H aromático es [2990-3100] cm^{-1} y las bandas de N-H ya fueron descritas previamente.

Tabla 4.7. Picos característicos del tipo de diaminas aromáticas.

Fórmula general (C_6H_6) $_n$ N $_n$ H $_2$) $n = 1, 2, 3, \dots$						
Estructura	Clave	Bandas de ATR-IR [cm^{-1}]				C-H
		N-H				
		(a)	(b)	(c)	(d)	
	3d	3424	3351	1599	689	3070
	3e	3348	3298	1608	813	[*]
	3f	3435	3359	1592	835	3040

Diamina cíclica

En la tabla 4.8 se muestran los picos característicos del espectro de ATR-IR del compuesto **3g**, empleado en la caracterización del enlace imina. Las bandas asociadas al enlace C-H y las bandas de N-H ya fueron descritas previamente.

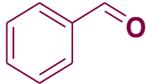
Tabla 4.8. Picos característicos del tipo de diamina cíclica.

Fórmula química (C _n H _n N ₂)						
Estructura	Clave	Bandas de ATR-IR [cm ⁻¹]				C-H
		N-H				
		(a)	(b)	(c)	(d)	
	3g	3338	3372	1585	669	2855

Benzaldehído

En la tabla 4.9 se muestran los picos característicos del espectro de ATR-IR del benzaldehído, concernientes a los grupos carbonilo C=O y C-H de aromáticos.

Tabla 4.9. Picos característicos del reactivo benzaldehído.

Estructura	Clave	Bandas de ATR-IR [cm ⁻¹]	
		C-H	C=O
	3i	3085 3063	1695

En la figura 4.12. La región (a) asociada de los C-H aromáticos es [2990-3100] cm⁻¹[45]. Particularmente el grupo aldehído tiene dos bandas íntimamente relacionadas, que son bandas de absorción media (b) cerca de 2720 cm⁻¹ y el grupo carbonilo ubicado en la región (c), [1685-1710] cm⁻¹ [45].

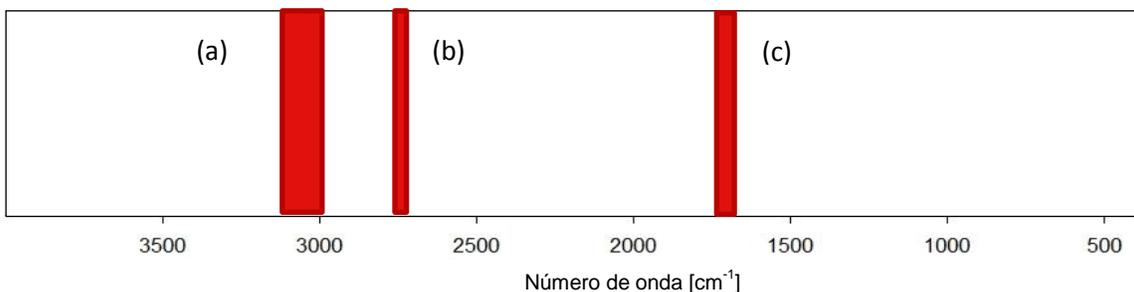


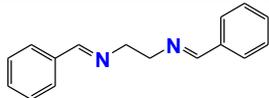
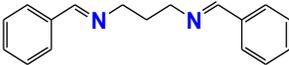
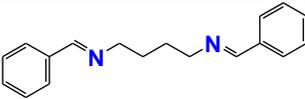
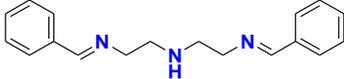
Figura 4.12. Región de frecuencias de vibración asociadas al benzaldehído.

Análisis de los productos

Iminas alifáticas de benzaldehído **4a**, **4b** **4c** y **4h**

A continuación, se reportan las frecuencias de vibración de los enlaces características del enlace imina en diaminas alifáticas de benzaldehído, véase tabla 4.10.

Tabla 4.10. Caracterización del enlace imina a partir de diaminas alifáticas de benzaldehído.

Estructura	Familia (C _n H _n N ₂)	Clave	Bandas de ATR-IR [cm ⁻¹]		
			C-H		C=N
			(a) Aromático	(b) Alifático	(c) Imina
	Alifáticas	4a	3082	2873	1642
		4b	3060	2923	1643
		4c	3082	2921	1644
		4h	3059	2931	1644

En todos los espectros de los productos se presentan las bandas respectivas de C-H; se observa la completa desaparición de la señal N-H y C=O como consecuencia de la reacción de condensación, formando el enlace imina C=N correspondiente; a excepción de producto **4h**. Los espectros de diaminas alifáticas con benzaldehído se caracterizan por tener un pico de imina fino, de fuerte intensidad, en el intervalo [1642-1644] cm⁻¹. Tal como se muestra en la figura 4.13.

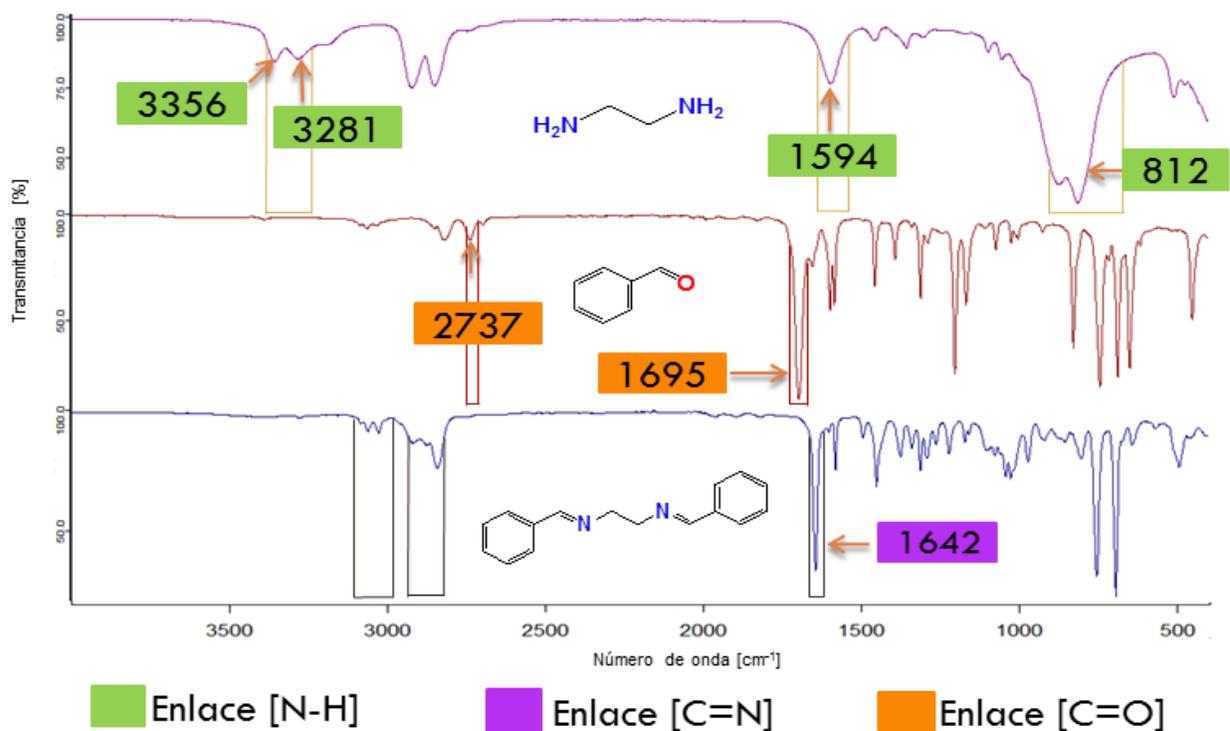


Figura 4.13. Herramienta de análisis: espectros de ATR-IR; formación del enlace imina a partir de una diamina alifática de benzaldehído.

Iminas aromáticas de benzaldehído **4d-4f**

A continuación, se reportan las frecuencias de vibración de los enlaces características del enlace imina en diaminas aromáticas de benzaldehído, véase tabla 4.11.

Tabla 4.11. Caracterización del enlace imina a partir de diaminas alifáticas de benzaldehído.

Estructura	Familia (C _n H _n N ₂)	Clave	Bandas de ATR-IR [cm ⁻¹]	
			C-H	C=N
			(a) Aromático	(c) Imina
	Aromáticas	4d	3082	1625
		4e	3060	1641
		4f	3082	1626

En todos los espectros de los productos se presentan las bandas respectivas de C-H; se observa la completa desaparición de la señal N-H y C=O como consecuencia de la reacción de condensación, formando el enlace imina C=N correspondiente. Los espectros de diaminas aromáticas de benzaldehído se caracterizan por tener el pico de imina fino, de una intensidad media, también se observa la formación de picos alrededor de dicho enlace, presente en el intervalo $[1625-1641] \text{ cm}^{-1}$.

Es importante hacer notar que los espectros de ATR-IR obtenidos de iminas aromáticas son más complejos que los de iminas alifáticas como se puede observar en la figura 4.14 del producto **4f**.

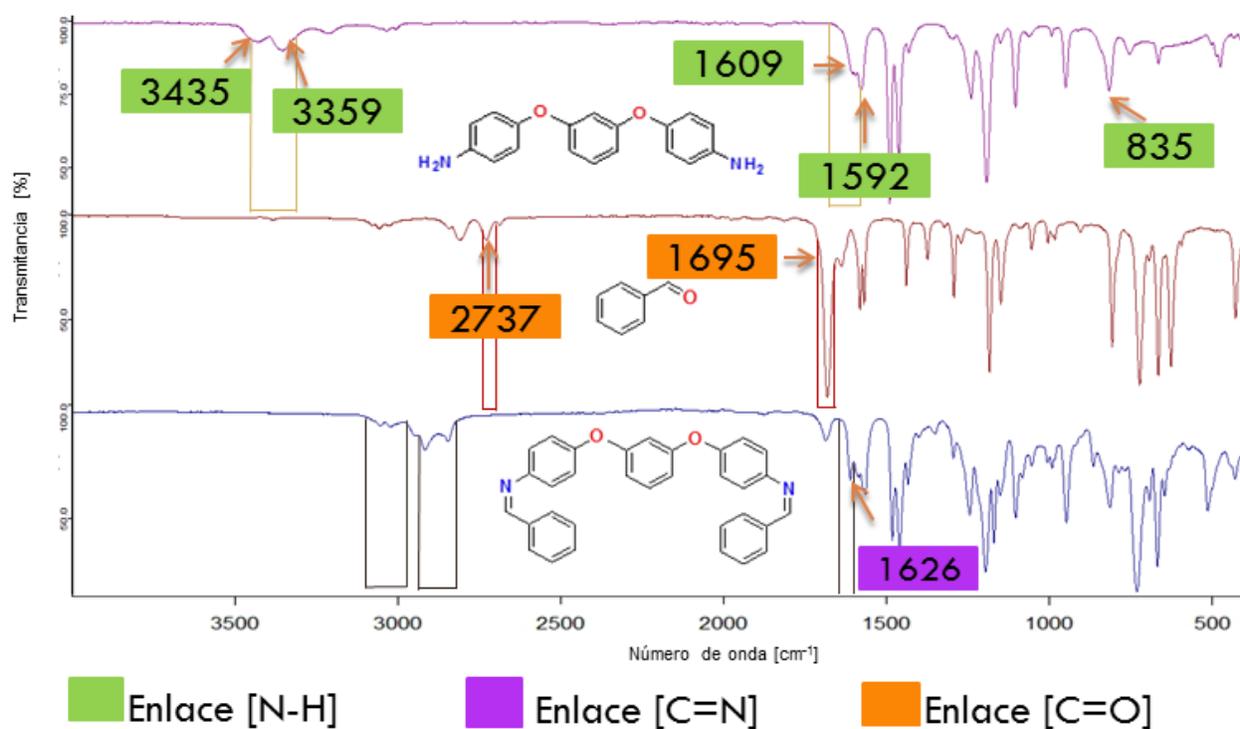


Figura 4.14. Herramienta de análisis: espectros de ATR-IR; formación del enlace imina a partir de una diamina aromática de benzaldehído.

Imina cíclica de benzaldehído **4g**

A continuación, se reportan las frecuencias de vibración de los enlaces características del enlace imina en diamina cíclica de benzaldehído, véase tabla 4.12.

Tabla 4.12. Caracterización del enlace imina a partir de diamina cíclica con benzaldehído.

Estructura	Familia (CnHnN ₂)	Clave	Bandas de ATR-IR [cm ⁻¹]		
			C-H		C=N
			(a) Aromático	(b) Alifático	(c) Imina
	Cíclica	4d	3082	2921	1641

En el espectro del producto se presentan las bandas respectivas de C-H; se observa la completa desaparición de la señal N-H y C=O como consecuencia de la reacción de condensación, formando el enlace imina C=N correspondiente. El espectro de diamina cíclica de benzaldehído se caracteriza por tener presente el pico de imina fino, de una intensidad baja, presente en 1641 cm⁻¹. Tal como puede observarse en la figura 4.15.

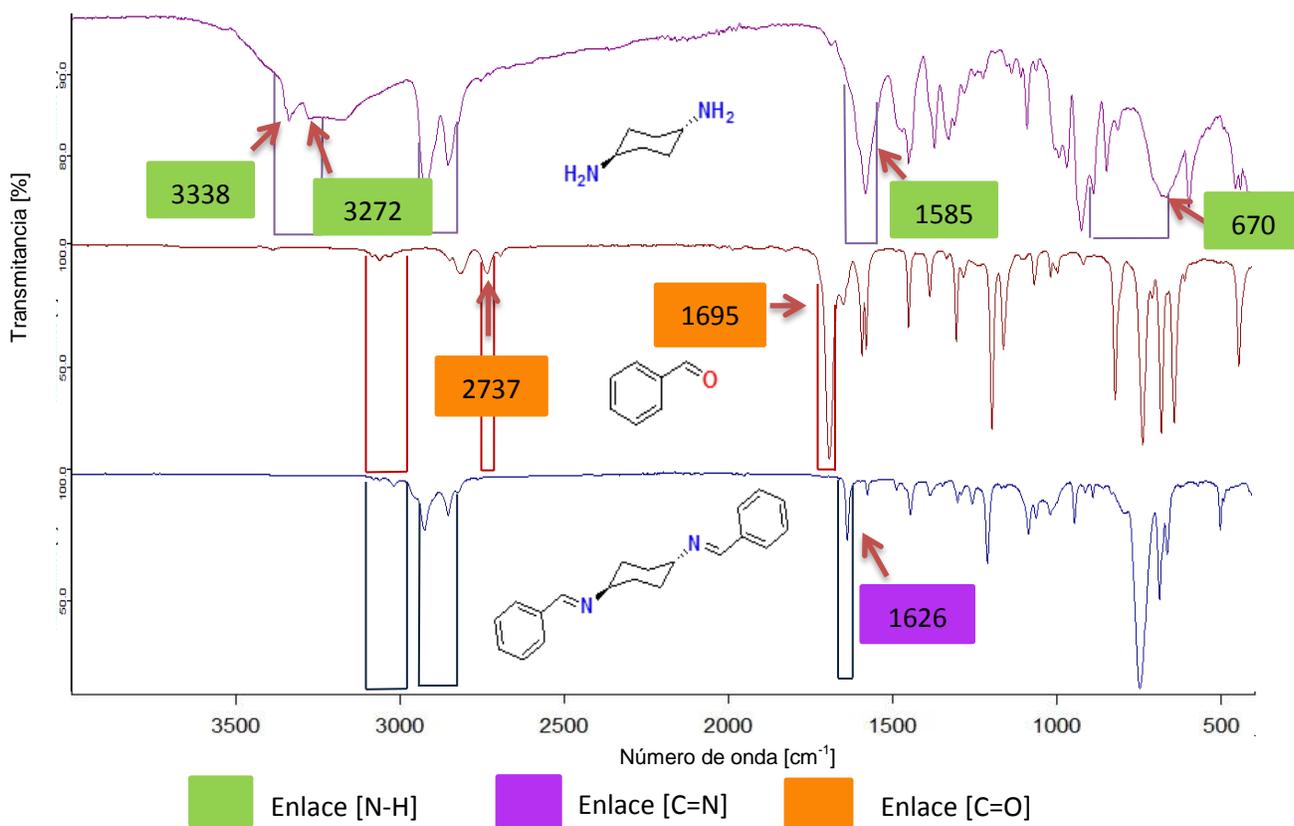


Figura 4.15. Herramienta de análisis: espectros de ATR-IR; formación del enlace imina a partir de una diamina cíclica con benzaldehído.

c. Formación de imina en bloques de construcción

En la figura 4.16 se representa la síntesis entre la anilina con los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol para la formación del enlace reversible imina.

Formación de la imina en bloques de construcción

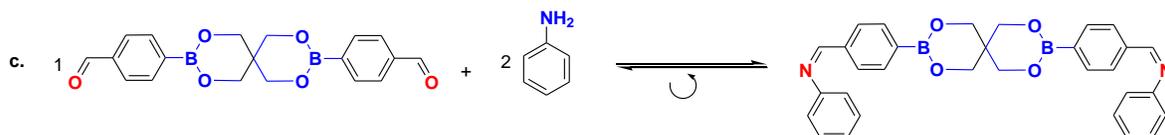


Figura 4.16. Representación esquemática de la síntesis empleada en el diseño del enlace imina de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol.

Análisis del reactivo

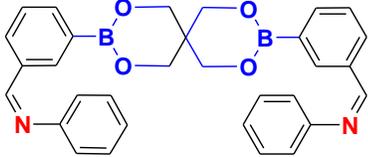
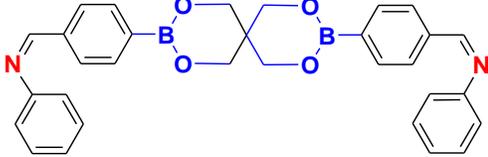
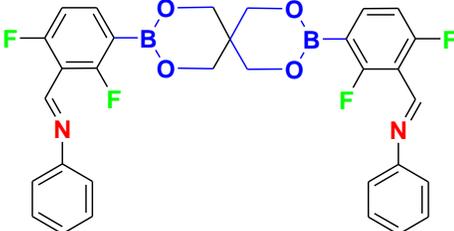
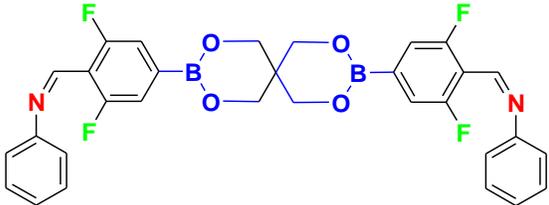
Los reactivos correspondientes ya fueron discutidos anteriormente: los ésteres *n*-formilfenilborónicos de pentaeritritol en la etapa (b) y la anilina en la etapa(d).

Análisis del Producto

Ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol con anilina **5a-5d**

A continuación, se reportan las frecuencias de vibración de los enlaces característicos de la molécula éster formilfenilborónico de pentaeritritol con anilina, véase tabla 4.13.

Tabla 4.13. Picos característicos de la familia de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol con anilina.

Estructura	Clave	Bandas de ATR-IR [cm^{-1}]	
		C=N	[BO, BC]
	5a	1626	1346, 1312 1261, 1202 646
	5b	1624	1349, 1318 1262, 1219 644
	5c	1624	1347, 1315 1256, 1219 665
	5d	1625	1350, 1329 1256, 1219 679

En todos los espectros de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol con anilina **5a-5d**, se observa la completa desaparición de la señal N-H y C=O como consecuencia de la reacción de condensación, formando el enlace imina correspondiente C=N en un intervalo [1624-1626] cm^{-1} , el pico imina se caracteriza por tener un pico fino, de una intensidad de media-baja, de acuerdo con las reportadas en la literatura [49]. Se observan las bandas correspondientes a los enlaces B-O y B-C que corresponden dentro del intervalo del modelo realizado para ésteres borónicos de seis miembros $\text{C}_3\text{O}_2\text{B}$. En la figura 4.17 se muestra un ejemplo del compuesto **5b**, de la síntesis del bloque de construcción **2c** con anilina **3d**. Estos análisis nos dan la certeza de la formación de enlace imina en bloques de construcción y nos brinda la oportunidad de plantear la síntesis de los macrociclos con mayor seguridad a la luz de los resultados del ATR-IR.

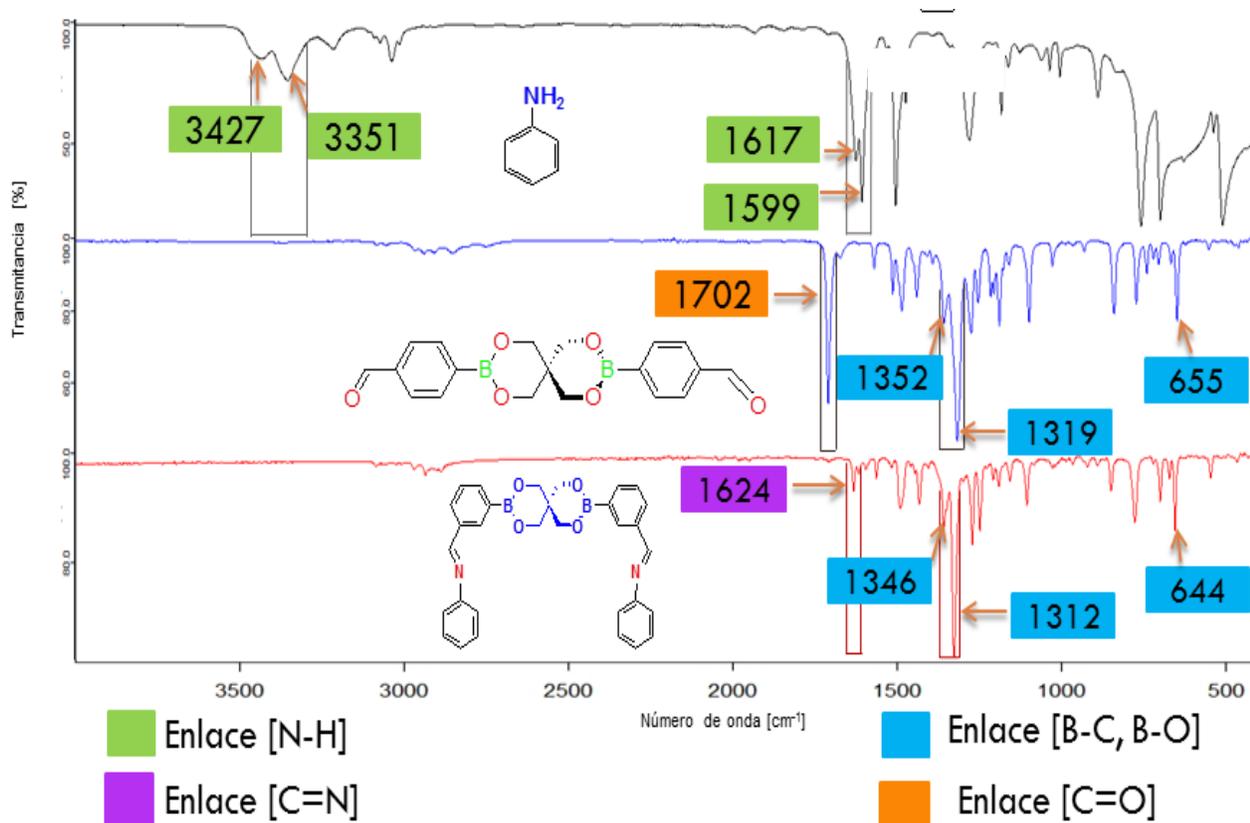


Figura 4.17. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del éster formilfenilborónico de pentaeritritol con anilina **5b** y sus reactivos: anilina **3d** y el éster formilfenilborónico de pentaeritritol **2b**.

4.1.2. Análisis y discusión de la etapa II. Síntesis de macrociclos

En la figura 4.18 se presenta la estrategia de síntesis que consiste en la formación del macrociclo a partir de bloques de construcción y diaminas. Como resultado del análisis de la reacción entre las diaminas y el benzaldehído (**etapa: d**), se eligen 2 diaminas para la formación del macrociclo: 1.- trans-1,4-ciclohexanodiamina **3g** por ser una diamina muy soluble en EtOH, ser de fácil manejo, el rendimiento obtenido es muy alto, cerca del 98% y el pico característico del enlace imina en el espectro de ATR-IR es fácilmente identificable. 2.- 1,4-butanodiamina **3c** por ser una diamina de fácil manejo, no requiere disolverse en EtOH, es líquida, se solubiliza en CHCl_3 , es una reacción rápida, su espectro de ATR-IR permite monitorear de manera precisa la reacción hasta su culminación y por la fácil identificación del pico característico del enlace imina. Por ello se propone la siguiente ruta de síntesis.

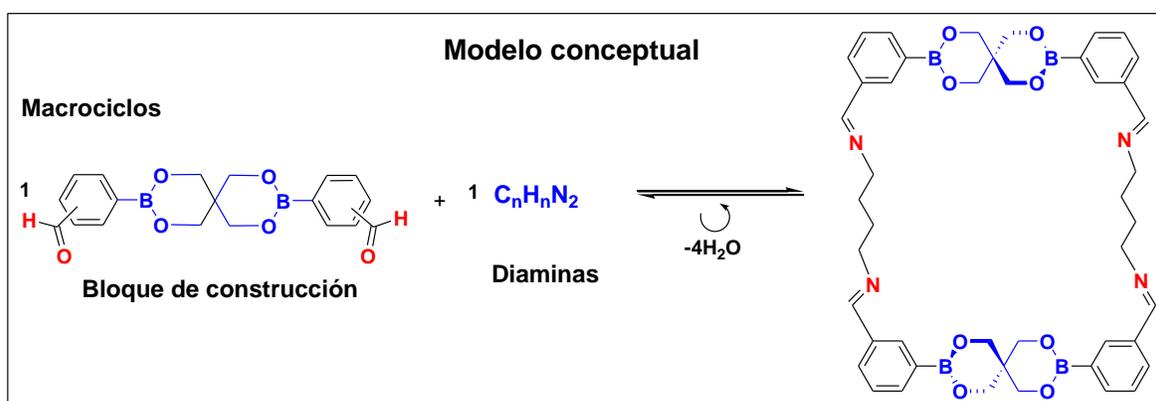


Figura 4.18. Representación esquemática de la etapa de síntesis empleada en el diseño y síntesis del macrociclo a partir de los bloques de construcción.

i. Síntesis de macrociclos a partir de bloques de construcción

Esta síntesis tiene como piedra angular el empleo de nuestros bloques de construcción para la formación de estructuras supramoleculares, en particular macrociclos. En la cual se muestra la importancia del diseño de los bloques de construcción para hacer posible su autoensamble con las aminas.

Para esta estrategia de síntesis, las condiciones de reacción se emplearon otras condiciones de reacción; se adiciono malla molecular, por dos propósitos: 1.- Eliminar el agua del disolvente CHCl_3 o EtOH, 2.- absorber las moléculas de agua provenientes de la reacción de condensación al formarse el enlace imina $\text{C}=\text{N}$, con la finalidad de favorecer aún más la formación del producto.

Los resultados de emplear la trans-1,4-ciclohexanodiamina **3g** y 1,4-butanodiamina **3c**, con el bloque de construcción **2b**, se muestran en la figura 4.19 y 4.20.

La figura 4.19 se muestran los espectros de ATR-IR correspondientes al macrociclo deseado y a los reactivos: bloque de construcción **2b** y trans-1,4-ciclohexanodiamina **3g**. En el espectro ATR-IR del producto de reacción, puede observarse la desaparición de la señal N-H y C=O como consecuencia de la reacción de condensación, se forma el enlace imina correspondiente en 1642 cm^{-1} , cuyo pico tiene una intensidad baja y es fino. Que concuerda con el análisis realizado en la sección de imina cíclica. También se observa un incremento en la intensidad del enlace C-H y la conservación de los picos característicos de los enlaces B-O y B-C, presentes en el bloque de construcción **2b**. Por lo tanto de acuerdo con los resultados obtenidos consideramos la formación del macrociclo **6a**. Dicho producto se encuentran en espera de poder ser analizados por difracción de rayos X.

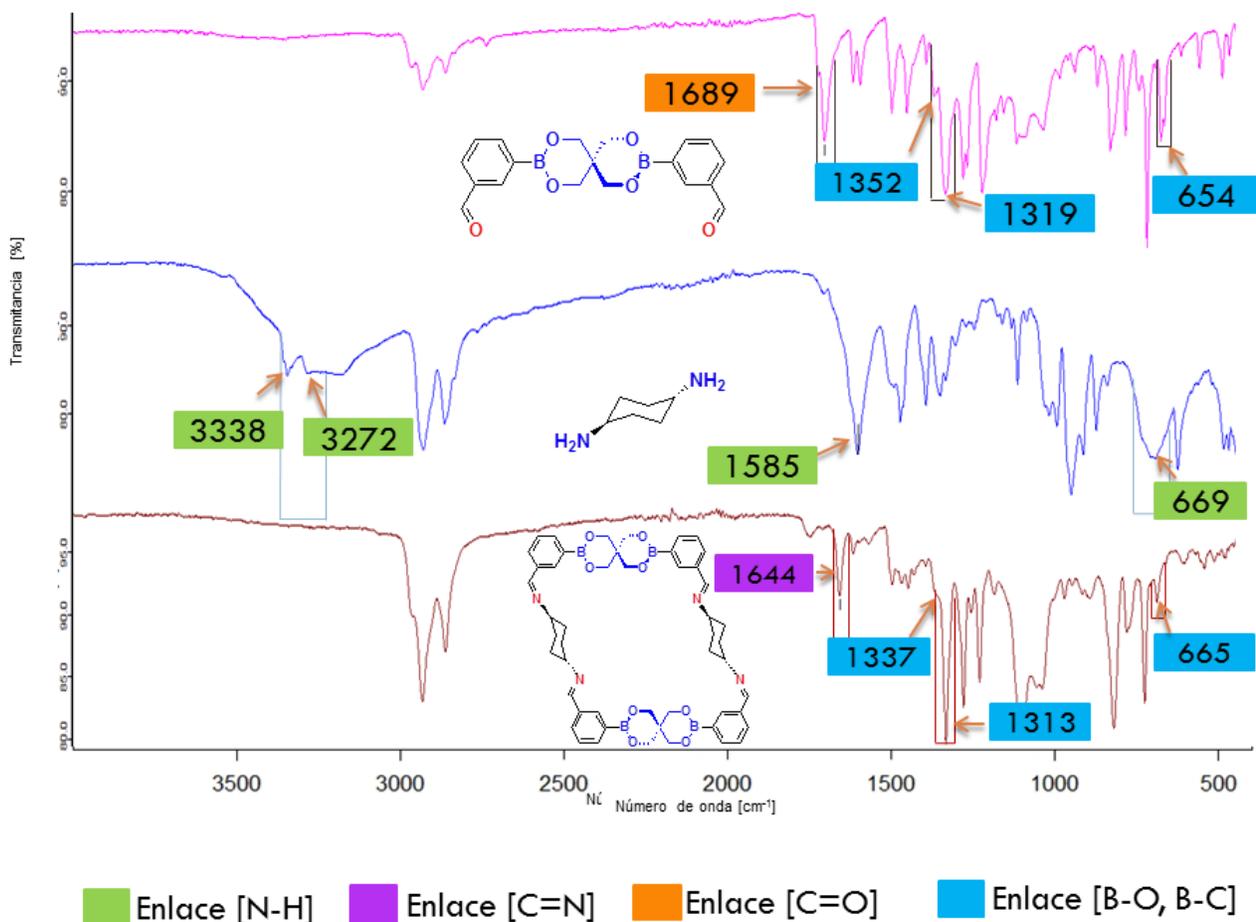
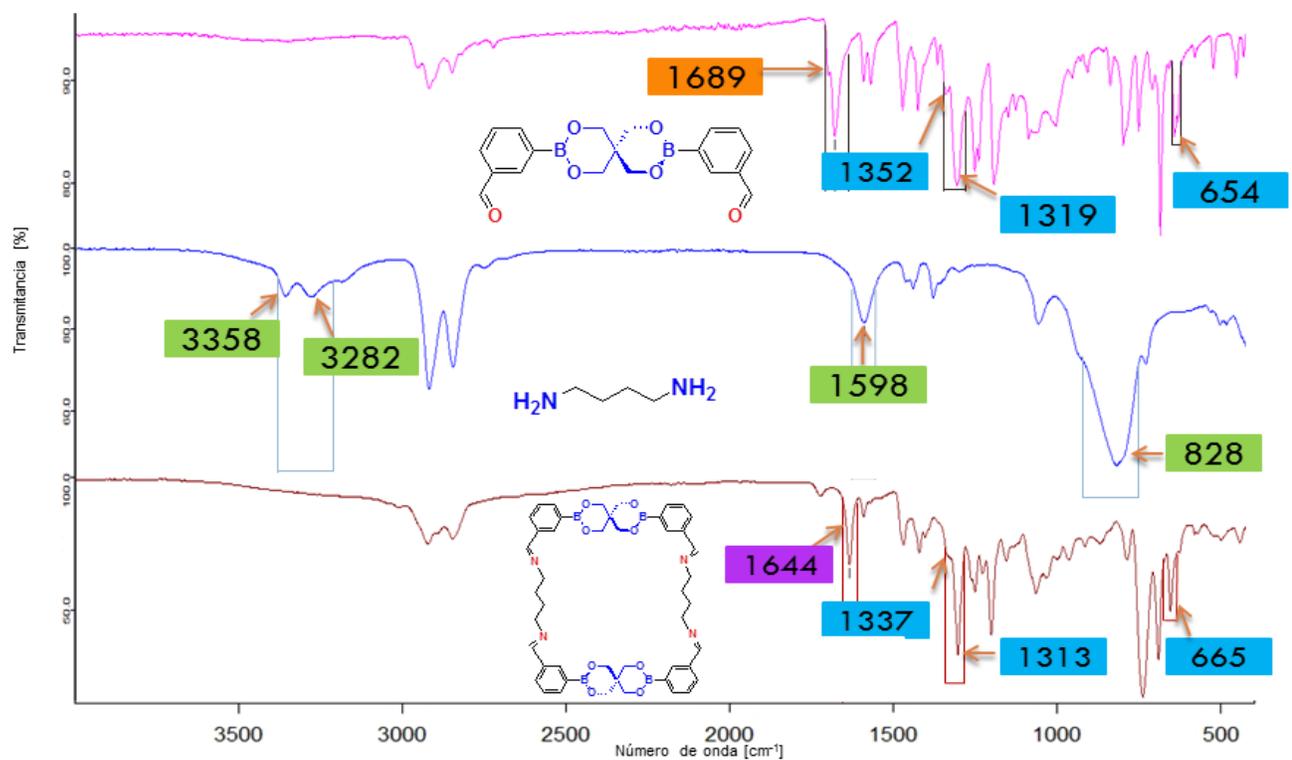


Figura 4.19. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del macrociclo deseado y sus reactivos: bloque de construcción **2b** y la trans-1,4-ciclohexanodiamina **3g**.

La figura 4.20 se muestran los espectros de ATR-IR correspondientes al macrociclo deseado y a los reactivos: bloque de construcción **2b** y 1,4-butanodiamina **3g**. En el espectro ATR-IR del producto de reacción, puede observarse la desaparición de la señal N-H y C=O como consecuencia de la reacción de condensación formando el enlace imina C=N, correspondiente en 1644 cm⁻¹, que concuerda con los datos obtenidos en la síntesis iminas de benzaldehído. Así como la conservación de los picos característicos de los enlaces B-O y B-C, presentes en el bloque de construcción **2b**. De acuerdo a los resultados obtenidos consideramos la formación del macrociclo **6b**. Dicho producto se encuentran en espera de poder ser analizados por difracción de rayos X.



■ Enlace [N-H]
 ■ Enlace [C=N]
 ■ Enlace [C=O]
 ■ Enlace [B-O, B-C]

Figura 4.20. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del macrociclo deseado y sus reactivos: bloque de construcción **2b** y la 1,4 butanodiamina **3c**.

ii. Complejación del macrociclo con iones metálicos tales como Zn^{2+} y Cd^{2+} .

En la figura 4.21 se representan la estrategia de síntesis para la formación de metalo-macrociclos. Con los macrociclos deseados **7a**, **7b**, caracterizados por ATR-IR, se propone demostrar las potenciales aplicaciones que pueda tener el macrociclo de acuerdo con la naturaleza química y estructural de sus componentes. Los macrociclos pueden formar compuestos de coordinación actuando como base de Lewis, por medio de los átomos de nitrógeno que contiene su estructura, interaccionando con iones metálicos con orbitales de valencia vacíos que pueden actuar como un ácido de Lewis. Aún más, este enlace de coordinación puede verse favorecido por la geometría del macrociclo propuesto **6b**, pudiéndolo albergar dentro de su cavidad. Por ello se propone la siguiente estrategia de síntesis: 1,- A partir de la formación del macrociclo deseado, emplear iones metálicos como el Zn^{2+} , Cd^{2+} , entre otros; para formar el enlace de coordinación entre los átomos de nitrógeno del macrociclo y los iones metálicos.

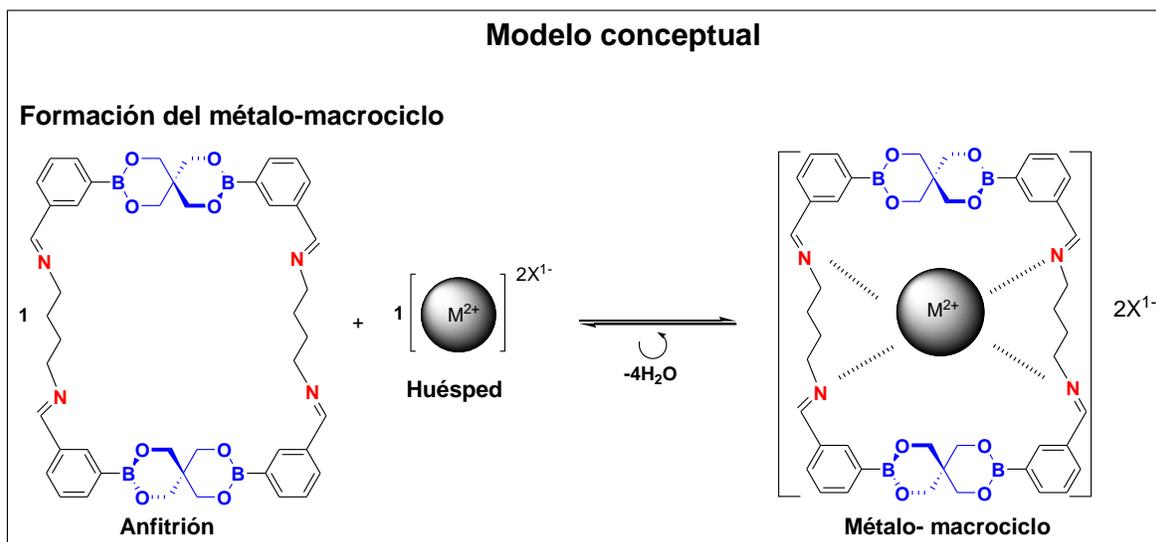


Figura 4.21. Representación esquemática de la etapa de síntesis empleada en el diseño y síntesis del macrociclo como material que atrapa iones metálicos M^{2+} .

Empleo de macrociclo como material que atrapa iones metálicos de Cd^{2+}

En la figura 4.22 se representa la estrategia de síntesis: complejación de macrociclos con iones metálicos. A partir del macrociclo formado por la 1,4 butanodiamina **3c** y el bloque de construcción **2b**, y la molécula cloruro de cadmio.

Complejación del macrociclo con Cd^{2+}

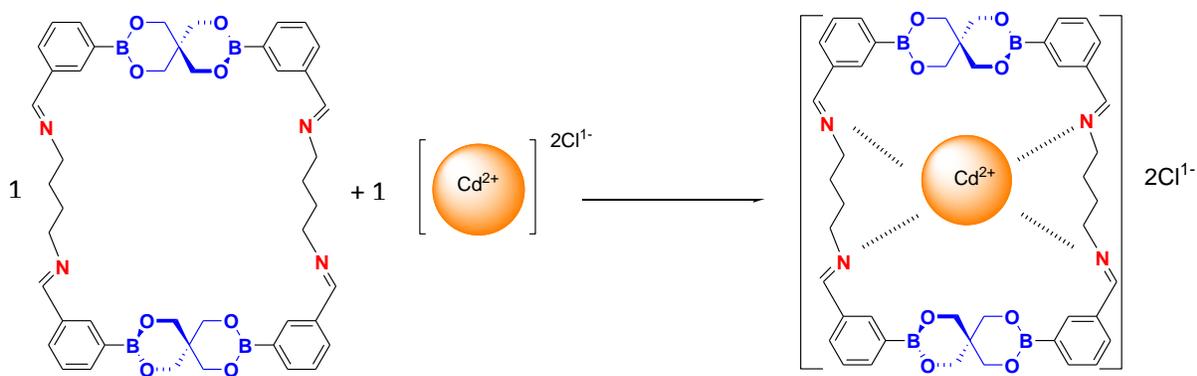


Figura 4.22. Representación esquemática del diseño y síntesis complejación de macrociclos la molécula cloruro de cadmio.

A continuación, se presentan los espectros de ATR-IR, de los reactivos: macrociclo formado a partir de 1,4 butanodiamina **3c** y bloque de construcción **2b**, el cloruro de cadmio y como producto de reacción la complejación del macrociclo con Cd^{2+} , en la figura 4.23, mostrando los resultados siguientes:

En el espectro ATR-IR del metalo-macrociclo deseado, se muestra un decremento en intensidad del pico característico de la imina $\text{C}=\text{N}$ ubicado en 1645 cm^{-1} , esto tiene una interpretación física, los modos de vibración del enlace imina se restringen y decrecen en intensidad cuando el átomo de nitrógeno forma un nuevo enlace; el enlace de coordinación con el ion de Cd^{2+} ubicado en 1699 cm^{-1} . Así también se muestra la conservación de picos característicos de los enlaces $\text{B}-\text{O}$ y $\text{B}-\text{C}$, puede observarse también el mismo perfil característico que tiene el macrociclo sin complejación, es decir, conservación de picos en la región $[600-800]\text{ cm}^{-1}$.

De acuerdo con los resultados obtenidos, consideramos la formación del macrociclo con Cd^{2+} **7a**. El producto está en espera de ser analizado por difracción de rayos X.

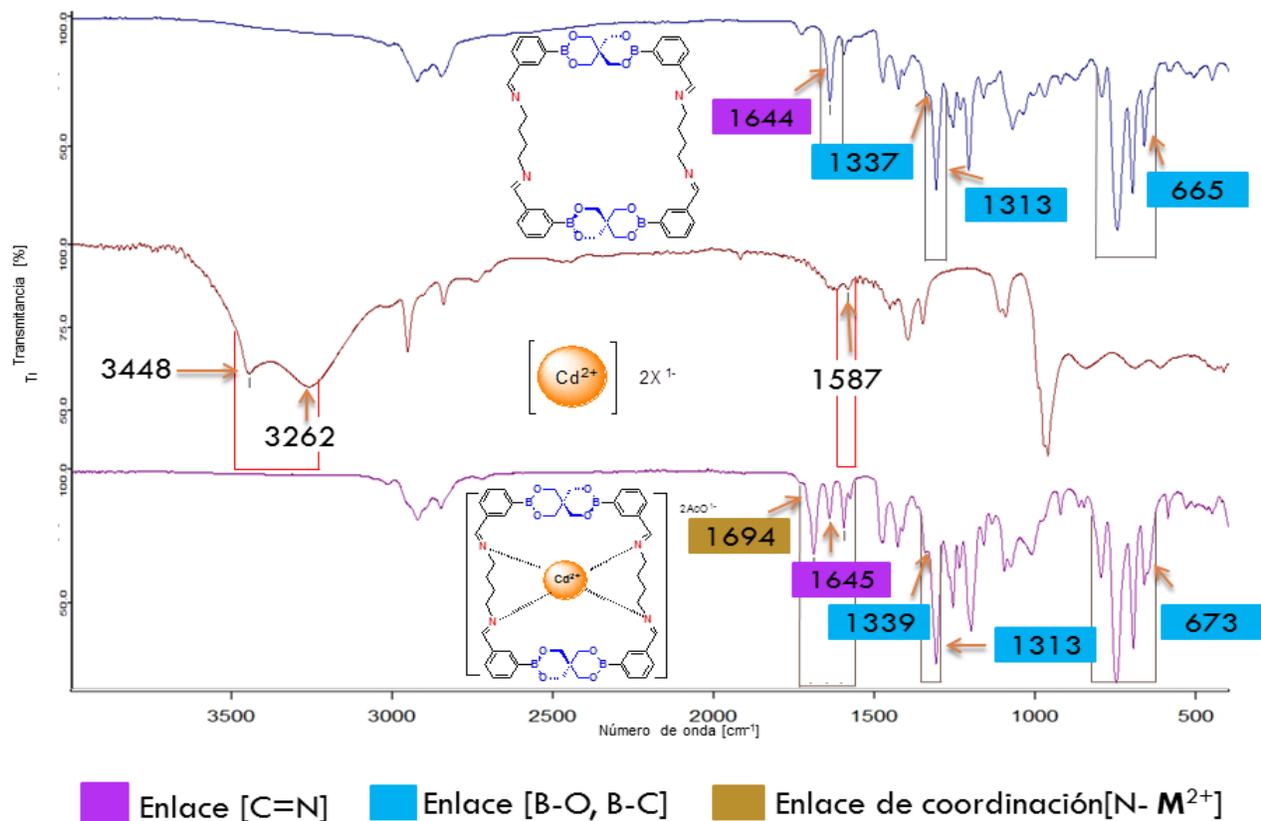


Figura 4.23. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del metalo-macrociclo deseado y sus reactivos: macrociclo deseado **6b** y la molécula del cloruro de cadmio.

Empleo de macrociclo como material que atrapa iones metálicos de Zn^{2+}

En la figura 4.24 se representa la estrategia de síntesis: complejación de macrociclos con iones metálicos. A partir del macrociclo formado por la 1,4 butanodiamina **3c** y el bloque de construcción **2b**, y la molécula acetato de Zinc.

Complejación de macrociclos con Zn^{2+}

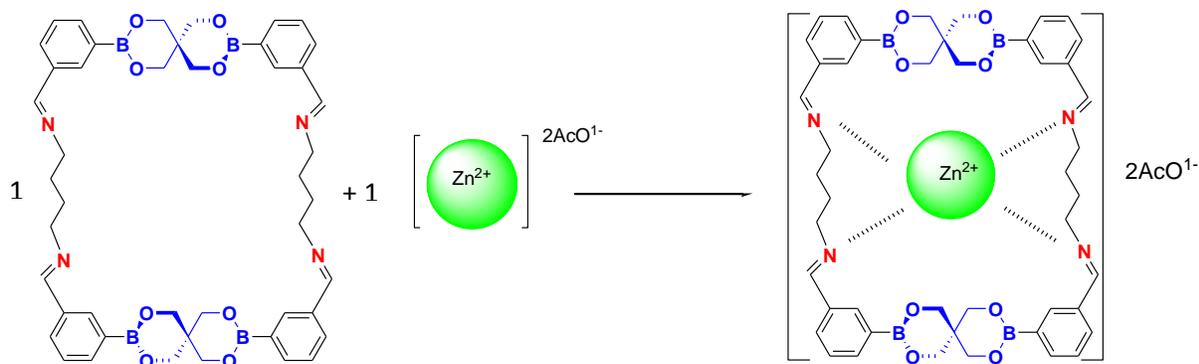


Figura 4.24. Representación esquemática del diseño y síntesis complejación de macrociclos la molécula acetato de Zinc.

A continuación, se presentan los espectros de ATR-IR, de los reactivos: macrociclo formado a partir de 1,4 butanodiamina **3c** y bloque de construcción **2b**, el acetato de zinc y como producto de reacción la complejación del macrociclo con Zn^{2+} , en la figura 4.25, mostrando los resultados siguientes:

En el espectro ATR-IR del metalo-macrociclo deseado, se muestra un decremento en intensidad del pico característico de la imina $C=N$ ubicado en 1645 cm^{-1} , también se muestra la formación del enlace de coordinación con el ion de Cd^{2+} ubicado en 1699 cm^{-1} . En dicho espectro se observa la conservación de picos característicos de los enlaces B-O y B-C, se muestra también el mismo perfil característico que tiene el macrociclo sin complejación, es decir, conservación de picos en la región $[600-800]\text{ cm}^{-1}$. Aunado a esto se observa la desaparición de picos característicos de los grupos funcionales de los reactivos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, consideramos la formación del macrociclo con Zn^{2+} **7b**. El producto está en espera de ser analizado por difracción de rayos X.

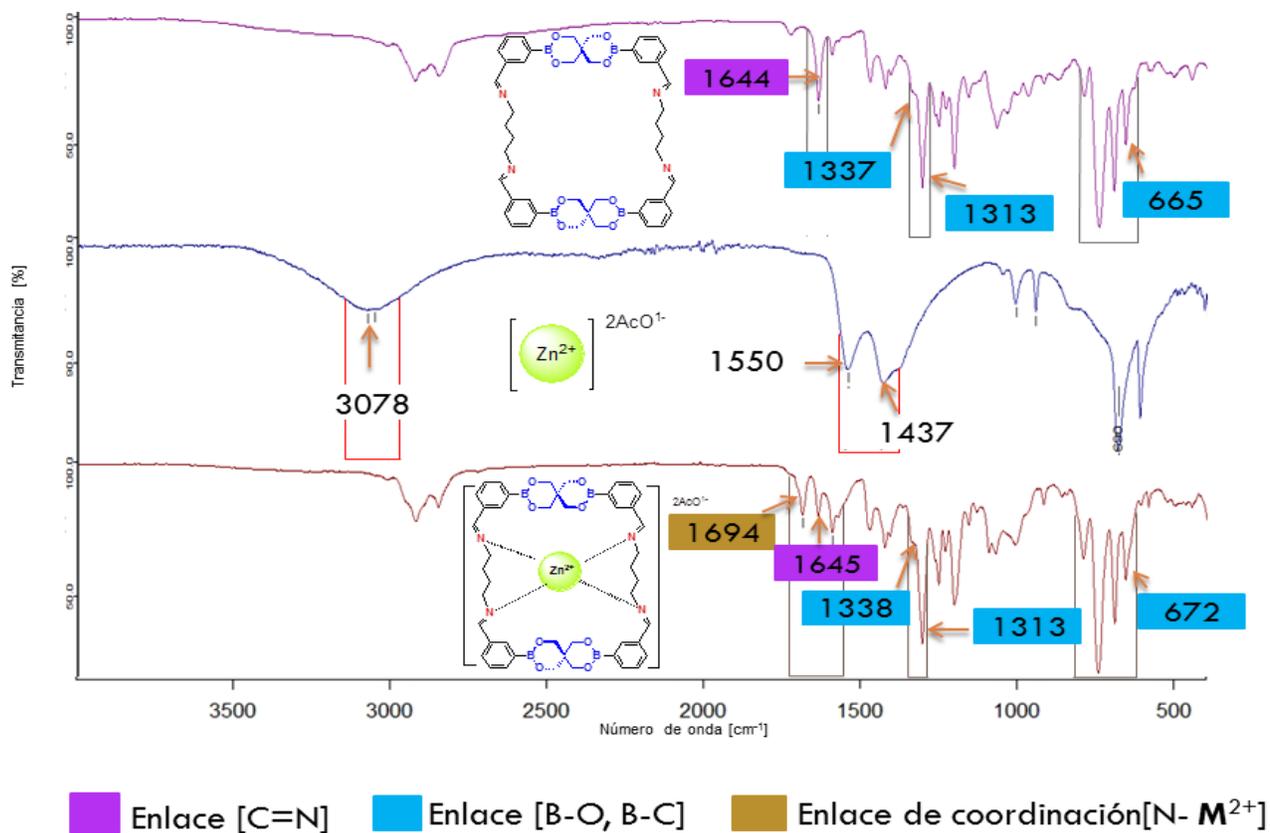


Figura 4.25. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del metalo-macrociclo deseado y sus reactivos: macrociclo deseado **6b** y la molécula de acetato de zinc.

iii. Síntesis de macrociclos a partir de complejos de coordinación

En la figura 4.26 se representa la estrategia de síntesis que propone la formación de macrociclos a partir de complejos de coordinación y bloques de construcción **2b-2e**. La estrategia de síntesis consiste en dos pasos: 1.- Las diaminas **3a-3h** pueden formar compuestos de coordinación actuando como base de Lewis, por medio de los átomos de nitrógeno unidos a su estructura, interaccionando con iones metálicos con orbitales de valencia vacíos que pueden actuar como un ácido de Lewis. 2.- Una vez formado el complejo metálico se propone emplear la reactividad del grupo amina con el grupo carbonilo C=O perteneciente a los bloques de construcción **2b-2e**, para formar metalo-macrociclos. Se eligió a la molécula dietilentriamina **3h** para formar el complejo por ser una molécula que posee átomos con pares electrónicos libres.

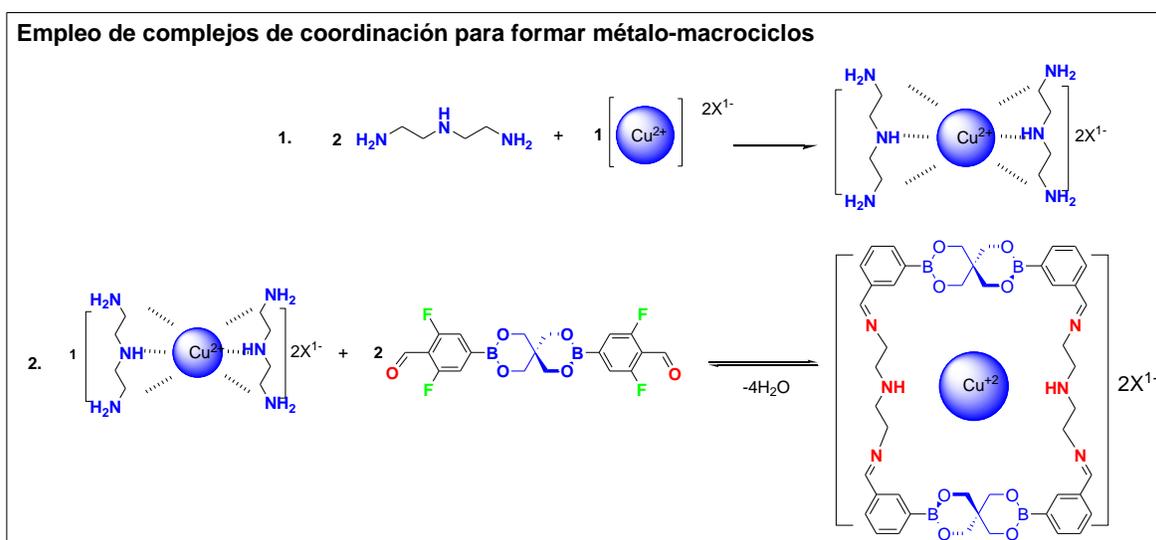


Figura 4.26. Representación esquemática de las etapas de síntesis empleadas en el diseño y síntesis del metalo-macrociclo, a partir de complejos metálicos y bloques de construcción.

En la figura 4.27 se muestra el mejor espectro de ATR-IR de dicha estrategia de síntesis. Los espectros pertenecen a los reactivos: complejo metálico de Cu^{2+} con dietilentriamina y bloque de construcción **2e**. En los cuales puede observarse la formación del enlace imina correspondiente C=N, la conservación de los picos característicos [BO-BC], así como la formación de un enlace de coordinación cuya propuesta es en 1684 cm^{-1} . Cabe mencionar que el producto de reacción fue un producto cristalino color azul muy intenso, que se

mandó caracterizar por las demás técnicas tales como RMN, y difracción de R-X de monocristal.

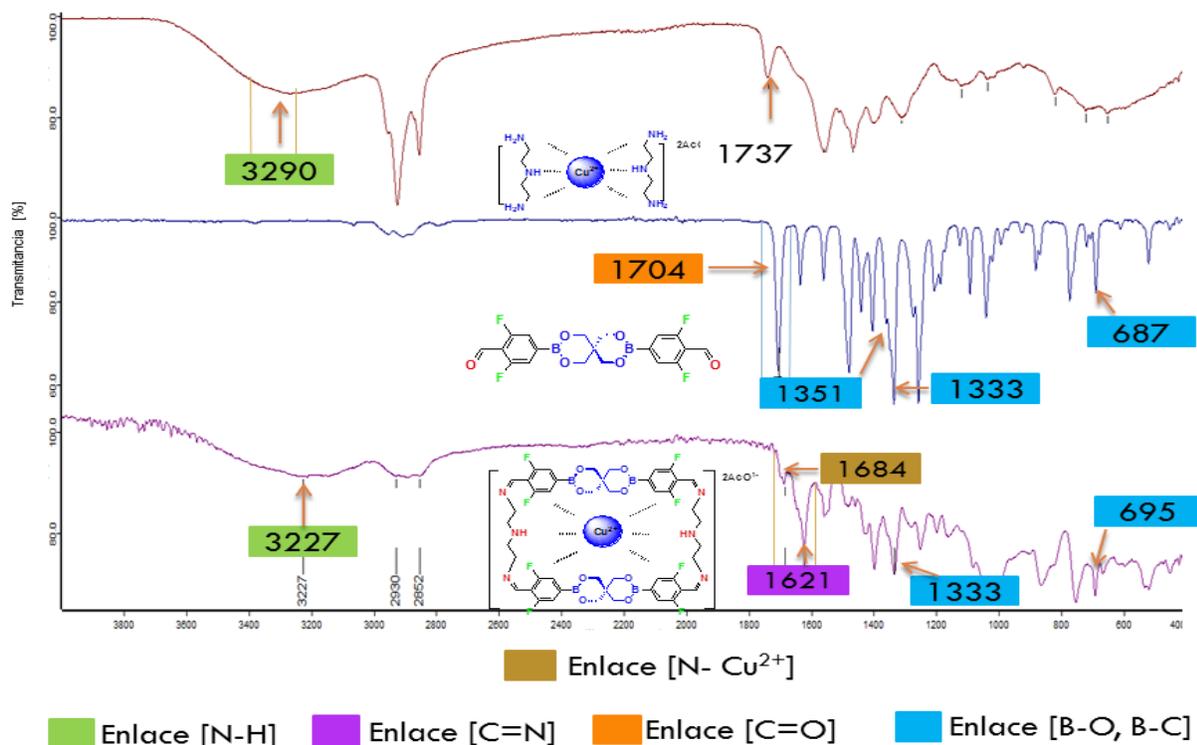


Figura 4.27. Herramienta de análisis: espectro ATR-IR del producto de reacción del bloque de construcción **2e** y el complejo de Cu^{2+} con dietilentriamina.

Se realizaron diversos ensayos con diferentes iones metálicos; Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} y Co^{2+} , para formar el complejo. Por consiguiente se realizaron múltiples ensayos de autoensamble de los complejos con los diferentes bloques de construcción **2b-2e**. Mediante espectroscopia ATR-IR se monitorearon las reacciones, el tiempo de reacción fue en promedio 6 horas.

En conclusión, de acuerdo con los resultados obtenidos, consideramos la formación del metalo-macrociclo con Cu^{2+} **8a**. En un esfuerzo por hallar a los productos deseados en los demás iones metálicos se realizaron múltiples ensayos de cristalización mediante difusión con disolventes como MeOH, EtOH, hexano, entre otros. Así como por evaporación, sin resultados satisfactorios para las demás reacciones.

iv. Síntesis de macrociclos a partir de multicomponentes

Síntesis de Severin

En la figura 4.28 se representa la estrategia de síntesis de multicomponentes para la formación de macrociclos, a partir de ácidos borónicos, pentaeritritol y diaminas [28].

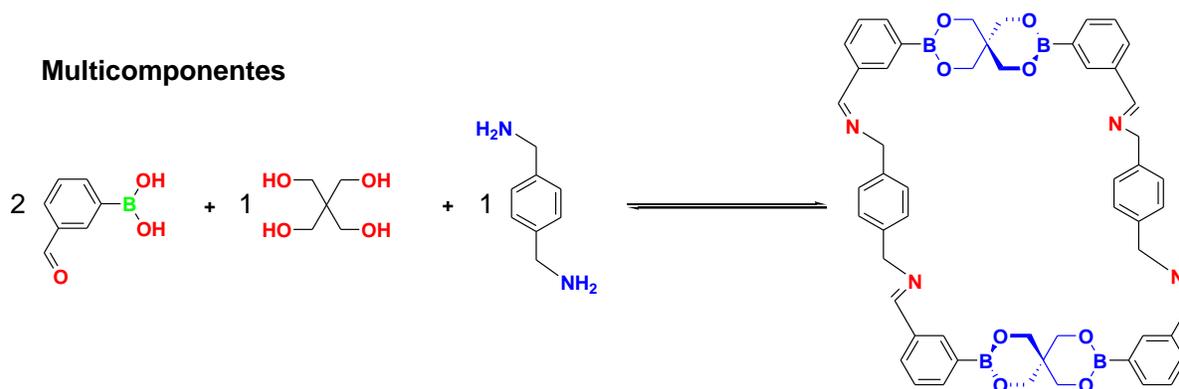


Figura 4.28. Representación esquemática de la síntesis de multicomponentes, empleada en el diseño de la formación de macrociclos.

De acuerdo al análisis ATR-IR, no se encontraron evidencias del producto esperado a pesar de los numerosos esfuerzos. El criterio para tal conclusión fue que los subproductos, no poseían la formación del enlace imina C=N, también mostraban picos característicos de los reactivos, es decir, grupos O-H en la región de los 3200 cm^{-1} y picos del grupo carbonilo C=O que demostraban no ser el macrociclo esperado. Existen posibles razones por las cuales no se obtuvo el macrociclo mediante esta estrategia de síntesis:

- 1.- Posiblemente la temperatura de reflujo fragmentaba las moléculas.
- 2.- El tiempo de reacción para la formación del enlace éster borónico, dura alrededor de 24 horas de acuerdo a lo reportado en este trabajo, en cambio la formación del enlace imina dura en promedio 6 horas. Por lo tanto se concluye que al requerir intervalos de tiempo muy diferentes para la formación de los enlaces C=N y B-O. No se llegó a favorecer la formación de los enlaces en una sola estructura.
- 3.- La solución obtenida al final de la reacción es una mezcla de la cual no se pudo aislar al macrociclo, en dado caso de haberse formado.

4.2 Análisis por RMN ^1H y ^{11}B

Los espectros de RMN ^1H y ^{11}B se realizaron con un equipo del laboratorio de resonancia magnética nuclear del CIQ-UAEM, Bruker advance III HD a 500 MHz para la medición de ^1H y a 160.47 MHz para ^{11}B . El disolvente empleado en la realización de todos los análisis fue CDCl_3 .

Compuesto 2b RMN ^1H

El espectro del compuesto **2b** (Figura 4.29) tiene un singulete (**a**) con un desplazamiento químico $\delta = 10.06$ ppm que indica la presencia del ^1H , correspondiente al grupo aldehído, la suma de la integración es 2.0, que corresponde a los 2 átomos de ^1H del grupo $-\text{CHO}$. Se muestran cuatro señales de ^1H (**b-e**) en la región $\delta = 7.55-8.31$ ppm, esto se debe al diferente ambiente químico en el que se encuentran inmersos dichos átomos en los anillos aromáticos del éster formilfenilborónico de pentaeritritol, sus integrales; 2.0, 2.04, 1.99 y 2.05, cuya suma corresponde a los 8 H. El pico que se observa en 4.12 ppm (**f**), indica los protones correspondientes a los 8 H de 4 metilenos $-\text{CH}_2$. El singulete que se muestra en $\delta = 7.27$ ppm es el pico residual del disolvente CDCl_3 . El pico en $\delta = 1.44$ ppm corresponde a la señal de H_2O , que se asocia al tiempo de espera de 4-8 semanas que tuvo que pasar la muestra para ser analizada y que probablemente el compuesto absorbiera durante este tiempo. El pico en $\delta = 0.88$ ppm corresponde al hexano, que se empleó en la cristalización [50].

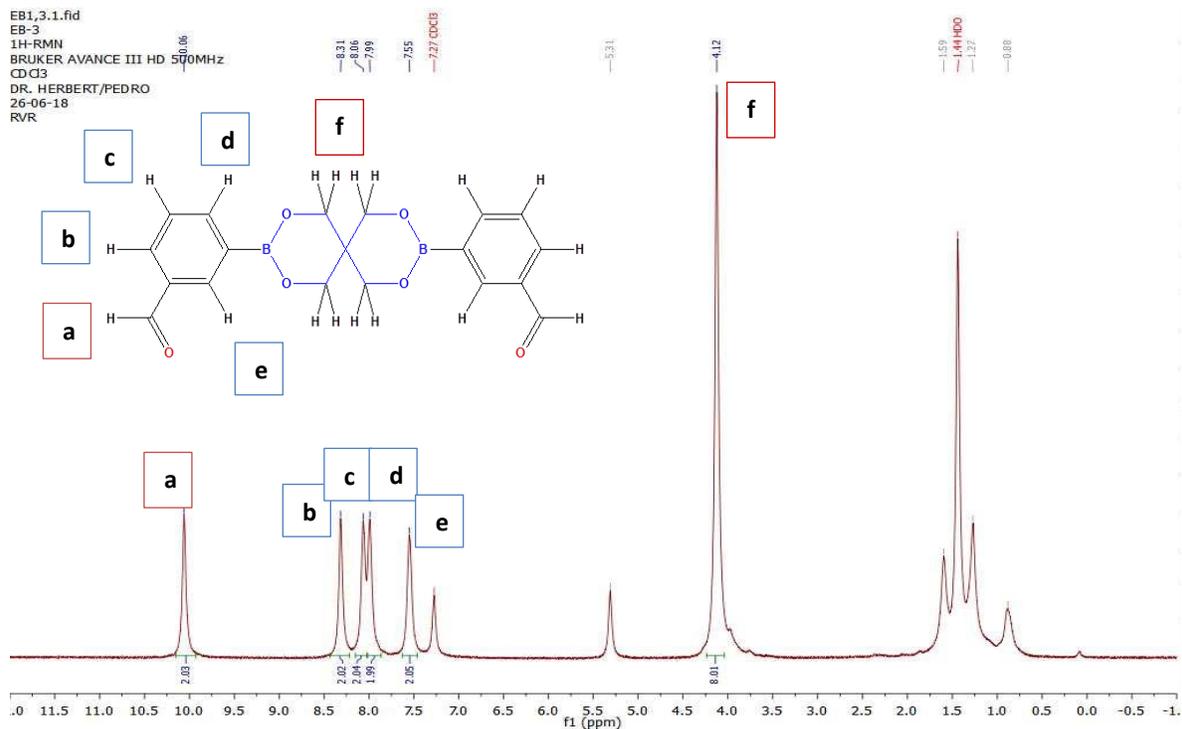


Figura 4.29. Espectro de ¹H correspondiente al compuesto **2b** en CDCl₃ a T = 25 ° C.

Compuesto **2b** RMN ¹¹B

En el espectro del compuesto **2b** (Figura 4.30), se muestra un singlete (**a**) con un desplazamiento químico en $\delta = 27.08$ ppm, que indica la presencia del átomo de B tri-coordinado o que forma tres enlaces; un enlace con carbono y dos enlaces con dos átomos de oxígeno de acuerdo con lo reportado en la literatura [51]. El pico muy ancho en la región de baja frecuencia corresponde al material de borosilicato con el que es fabricado el tubo de vidrio, recipiente donde se deposita la muestra para su análisis y coincide con lo reportado en la literatura [53]

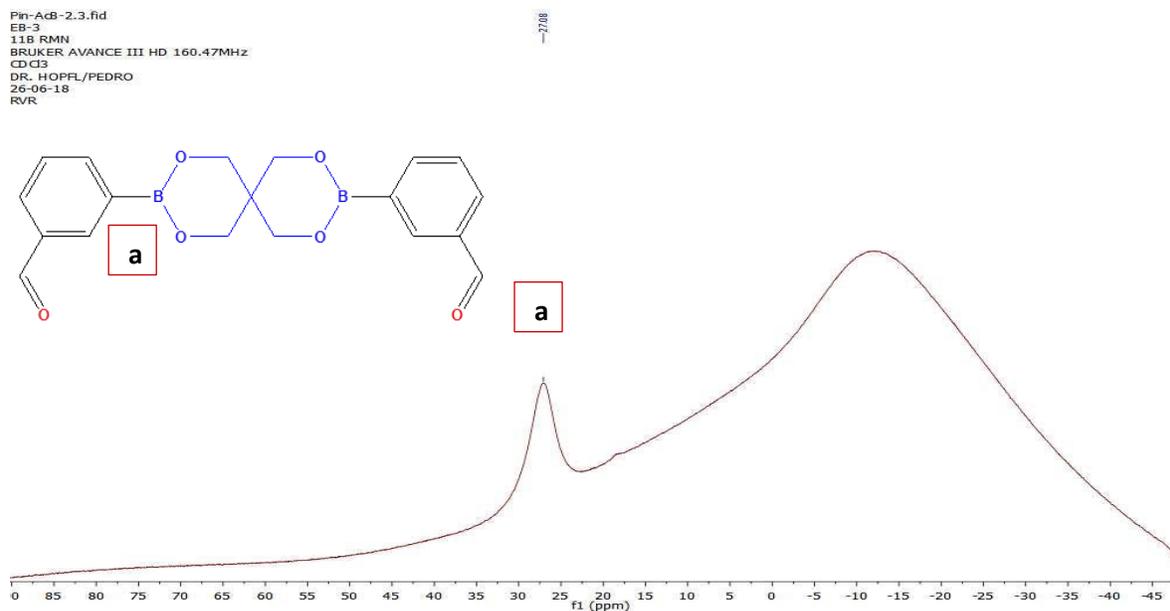


Figura 4.30. Espectro de ^{11}B correspondiente al compuesto **2b** en CDCl_3 a $T = 25^\circ \text{C}$

Compuesto **2c** RMN ^1H

El espectro del compuesto **2c** (Figura 4.31) tiene un singlete (**a**) con un desplazamiento químico $\delta = 10.02$ ppm que indica la presencia del ^1H , correspondiente al grupo aldehído, la suma de la integración es 2.0, que corresponde a los 2 átomos de ^1H del grupo $-\text{CHO}$. Se muestran señales de ^1H (**b**, **c**) en la región $\delta = 7.82\text{--}7.93$ ppm, que corresponden a los protones unidos a los anillos aromáticos del éster formilfenilborónico de pentaeritritol, sus integrales; 4.02 y 4.05, cuya suma corresponde a los 8 H. El pico que se observa en 4.12 ppm (**d**), son los protones correspondientes a los 8 H de 4 metilenos $-\text{CH}_2$. El singlete que se muestra en $\delta = 7.23$ ppm es el pico residual del CDCl_3 [50].

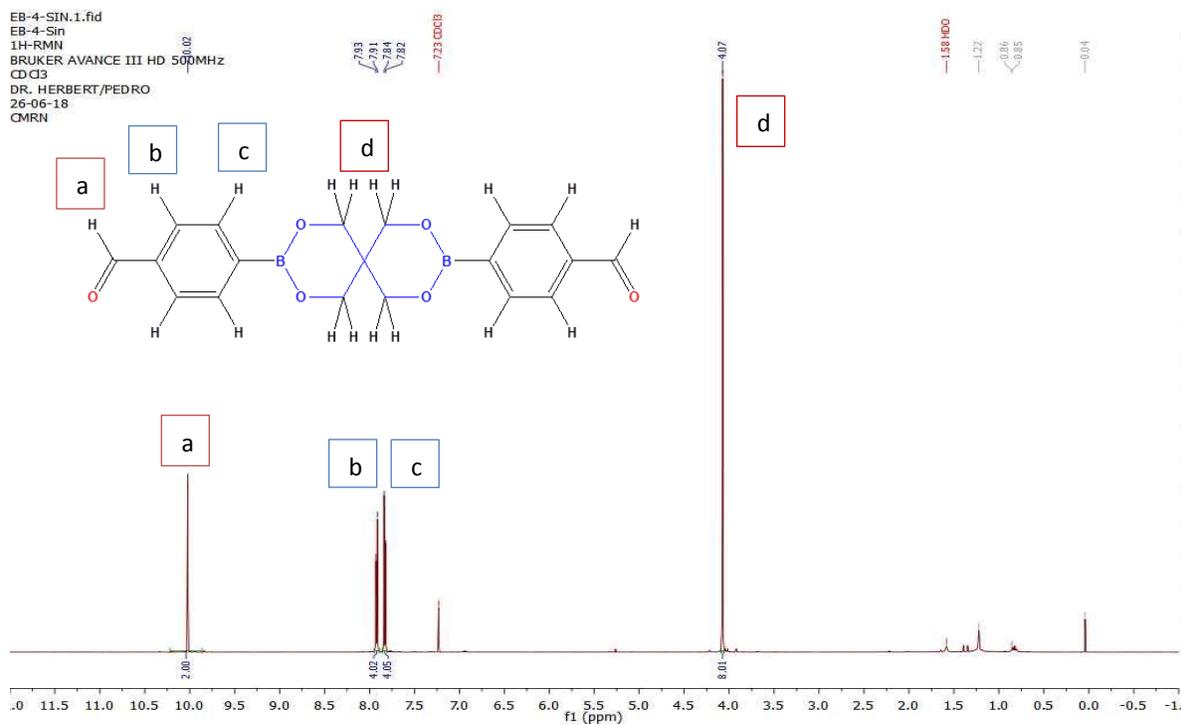


Figura 4.31. Espectro de ¹H correspondiente al compuesto **2c** en CDCl₃ a T = 25 ° C.

Compuesto **2c** RMN ¹¹B

En el espectro del compuesto **2c** (Figura 4.32), se muestra un singlete (**a**) con un desplazamiento químico en $\delta = 27.00$ ppm, que indica la presencia del átomo de B tri-coordinado o que forma tres enlaces; un enlace con carbono y dos enlaces con dos átomos de oxígeno de acuerdo con lo reportado en la literatura [51]. El pico ancho en la región de baja frecuencia corresponde al material de borosilicato con el que es fabricado el tubo de vidrio, recipiente donde se deposita la muestra para su análisis y coincide con lo reportado en la literatura [53].

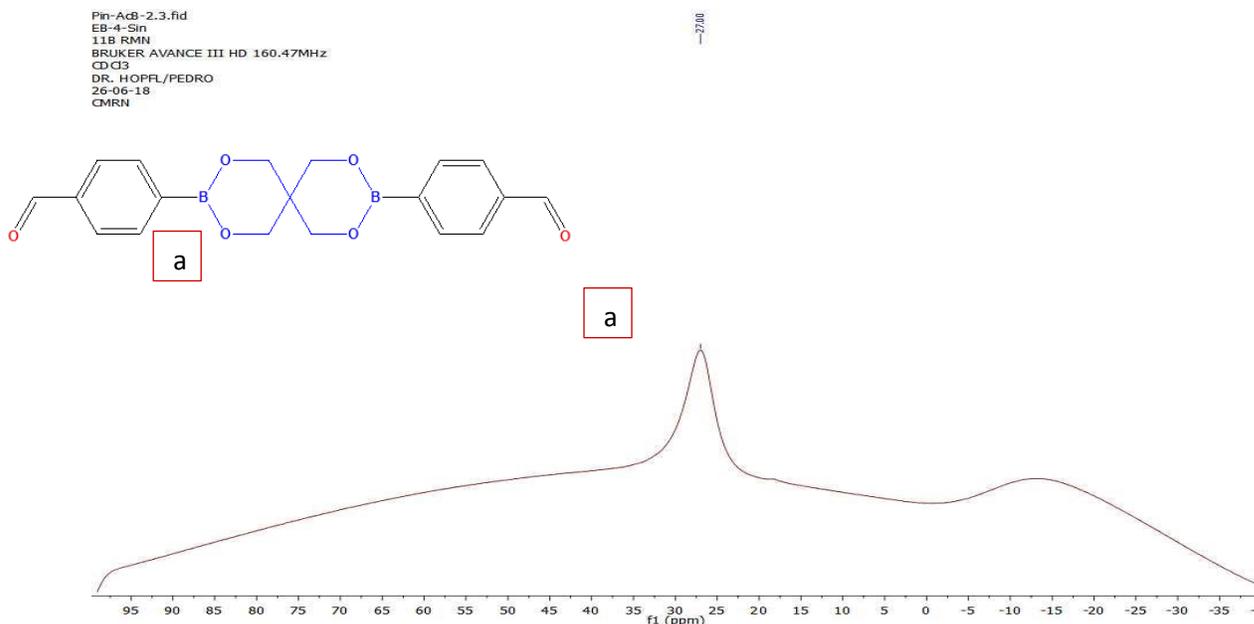


Figura 4.32. Espectro de ^{11}B correspondiente al compuesto **2c** en CDCl_3 a $T = 25^\circ \text{C}$.

Compuesto **2d** RMN ^1H

El espectro del compuesto **2d** (Figura 4.33) tiene un singlete (**a**) con un desplazamiento químico $\delta = 10.36$ ppm que indica la presencia del ^1H , correspondiente al grupo aldehído, la suma de la integración es 2.0, que corresponde a los 2 átomos de ^1H del grupo $-\text{CHO}$. Se muestran señales de ^1H (**b**, **c**) en las regiones $\delta = 6.95\text{-}6.98$ ppm y $\delta = 7.91\text{-}7.96$ ppm correspondientes a los protones unidos a los anillos aromáticos del éster formilfenilborónico de pentaeritritol, sus integrales; 2.04, 2.0, cuya suma corresponde a los 4 H.

El pico que se observa en 4.11 ppm (**d**), indica los protones correspondientes a los 8 H de 4 metilenos $-\text{CH}_2$. El singlete que se muestra en $\delta = 7.26$ ppm es el pico residual del disolvente CDCl_3 . El pico en $\delta = 1.63$ ppm corresponde a la señal de H_2O , que se asocia al tiempo de espera de 4-8 semanas que tuvo que pasar la muestra para ser analizada y que probablemente el compuesto absorbiera durante este tiempo; así como el pico en $\delta = 0.06$ ppm se debe a la grasa de silicona [50], con el que se lubrica el equipo del laboratorio.

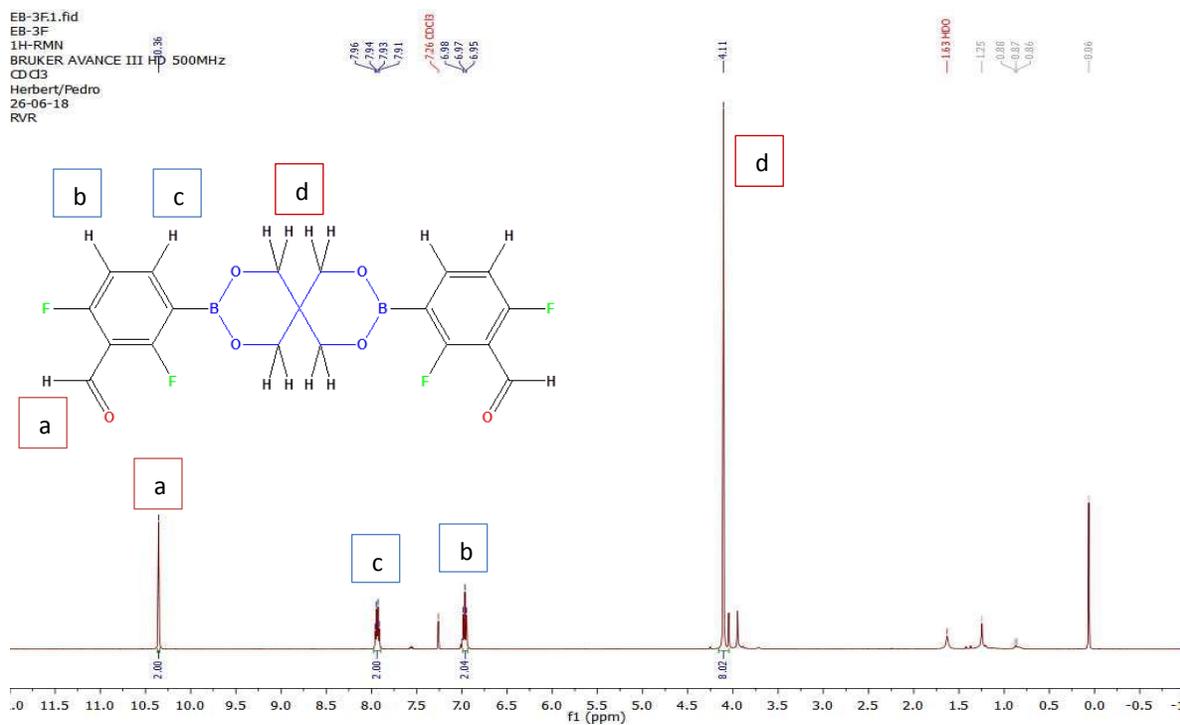


Figura 4.33. Espectro de ¹H correspondiente al compuesto **2d** en CDCl₃ a T = 25 ° C.

Compuesto **2d** RMN ¹¹B

En el espectro del compuesto **2d** (Figura 4.34), se muestra un singlete (**a**) con un desplazamiento químico en $\delta = 27.12$ ppm, que indica la presencia del átomo de B tri-coordinado o que forma tres enlaces; un enlace con carbono y dos enlaces con dos átomos de oxígeno de acuerdo con lo reportado en la literatura [51]. El pico ancho en la región de baja frecuencia corresponde al material de borosilicato con el que es fabricado el tubo de vidrio, recipiente donde se deposita la muestra para su análisis. También se logra apreciar un singlete en $\delta = 18.91$ ppm, que corresponden a valores reportados para boratos [52] y coincide con lo reportado en la literatura [53].

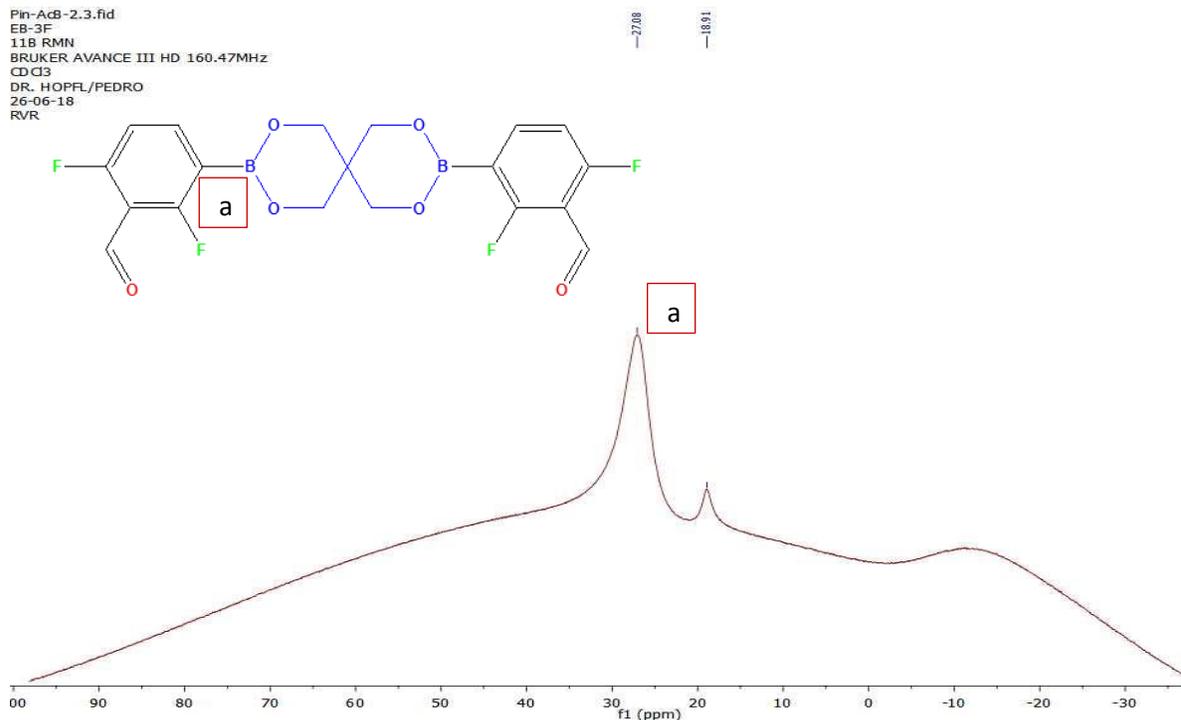


Figura 4.34. Espectro de ^{11}B correspondiente al compuesto **2d** en CDCl_3 a $T = 25^\circ \text{C}$.

Compuesto **2e** RMN ^1H

El espectro del compuesto **2e** (Figura 4.35) tiene un singulete (**a**) con un desplazamiento químico $\delta = 10.37$ ppm que indica la presencia del ^1H , correspondiente al grupo aldehído, la suma de la integración es 2.0, que corresponde a los 2 átomos de ^1H del grupo $-\text{CHO}$. Por simetría de la molécula **2e**, se muestra un doblete de ^1H (**b**) en $\delta = 7.35$ y 7.37 ppm, correspondientes a los protones unidos a los anillos aromáticos del éster formilfenilborónico de pentaeritritol, cuya integral es 4.02, que corresponde a los 4 H en los fenilos. El pico que se observa en 4.03 ppm (**c**), indica los protones correspondientes a los 8 H de 4 metilenos $-\text{CH}_2$. El singulete que se muestra en $\delta = 7.27$ ppm es el pico residual del disolvente CDCl_3 [50].

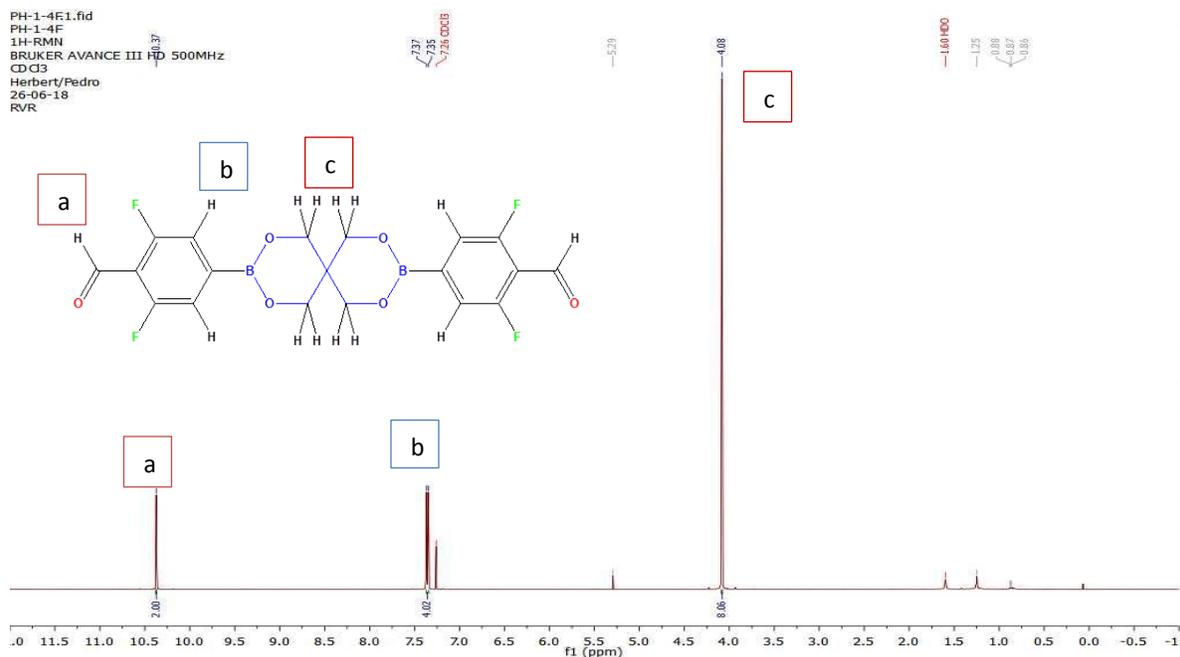


Figura 4.35. Espectro de ^1H correspondiente al compuesto **2e** en CDCl_3 a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Compuesto **2e** RMN ^{11}B

En el espectro del compuesto **2e** (Figura 4.36), se muestra un singlete (**a**) con un desplazamiento químico en $\delta = 27.12\text{ ppm}$, que indica la presencia del átomo de B tri-coordinado o que forma tres enlaces; un enlace con carbono y dos enlaces con dos átomos de oxígeno de acuerdo con lo reportado en la literatura [51]. El pico ancho en la región de baja frecuencia corresponde al material de borosilicato con el que es fabricado el tubo de vidrio, recipiente donde se deposita la muestra para su análisis y coincide con lo reportado en la literatura [53].

Pin-AcB-2.3.fid
PH-1-4F
11B RMN
BRUKER AVANCE III HD 160.47MHz
CDCl3
DR. HOPFL/PEDRO
26-06-18
RVR

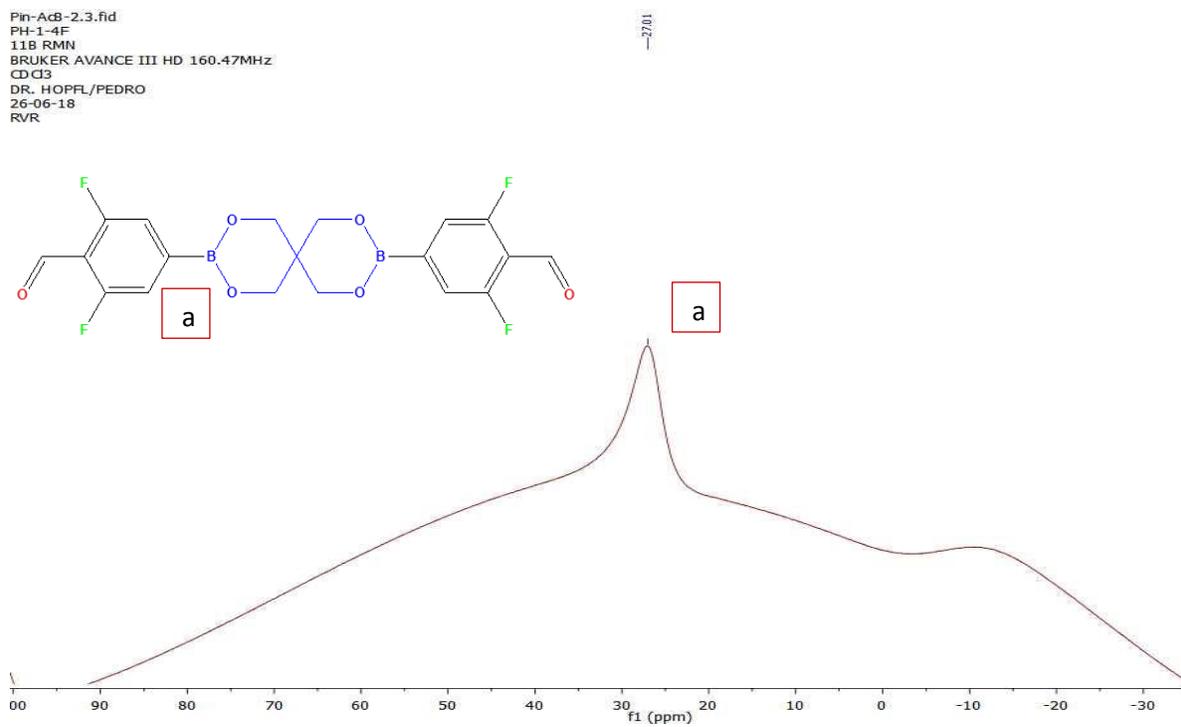


Figura 4.36. Espectro de ^{11}B correspondiente al compuesto **2e** en CDCl_3 a $T = 25^\circ \text{C}$.

4.3 Análisis Cristalográfico

La estructura cristalina es el concepto que describe la forma como se organizan los átomos al estado sólido, la cual consiste en un arreglo periódico de átomos. La estructura cristalina se puede determinar por difracción de rayos X. Toda estructura cristalina puede estudiarse a partir de una pequeña porción que contenga el patrón de ordenamiento, a esta porción se le llama celda unitaria. Los materiales son tridimensionales, por tanto, las celdas unitarias son tridimensionales. Las estructuras cristalinas fueron analizadas con un difractor para monocristal Bruker Apex-Duo con goniómetro de tres círculos D8, detector APEX II, microfuentes Incoatec ImS de molibdeno y cobre del CIQ-UAEM.

Uno de los objetivos particulares de la tesis consiste en obtener productos cristalinos para su estudio mediante difracción de rayos X. Se obtuvieron productos cristalinos de los ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol y la representación del enlace imina conformado por ésteres fenilborónicos de pentaeritritol con anilina; Se han obtenido 3 estructuras cristalinas, para su análisis. Dado que los ésteres presentan enlaces de hidrógeno en su estructura para su análisis se empleó la tabla 4.14

Tabla 4.14. Propiedades de los enlaces de hidrógeno; fuertes, moderados y débiles.

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 \ll 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⁻¹)	14-40	4-15	<4

Compuesto 2d

El éster 2,4-difluoro-3-formilfenilborónico de pentaeritritol, compuesto **2d**, se cristalizó mediante difusión lenta de hexano en una disolución de CHCl_3 . La estructura fue determinada por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **2d** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, está construido por dos unidades de ácido 2,4-difluoro-3-formilfenilborónico unidas por medio del éster borónico de pentaeritritol, ver figura 4.37. El átomo B(1) está unido a dos oxígenos O(1) y O(2) del pentaeritritol. En la tabla 4.2 se muestran las distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) seleccionados.

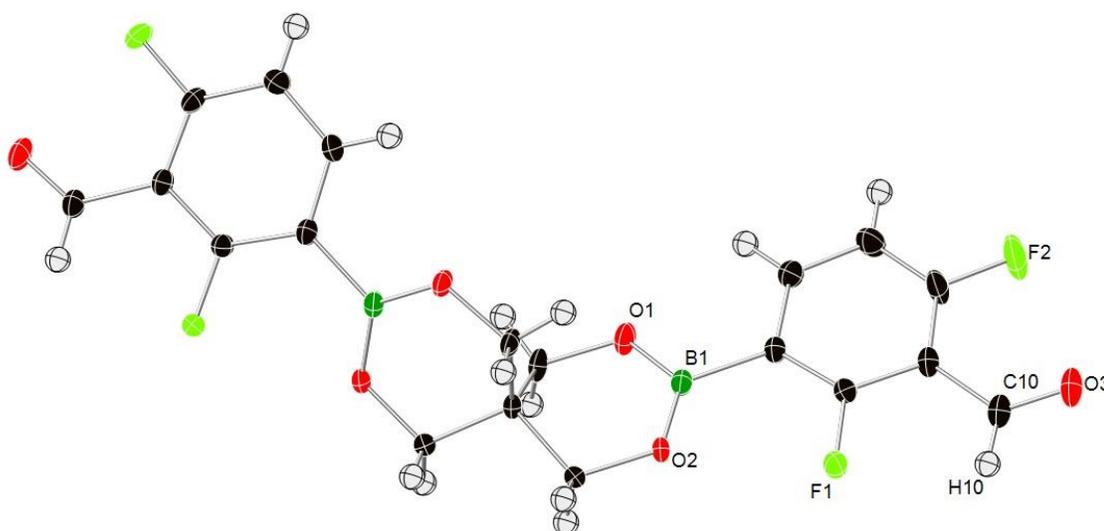


Figura 4.37. Estructura cristalina del compuesto **2d**, en la figura se muestran los elipsoides térmicos con un nivel de probabilidad del 50 %.

Tabla 4.15. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **2d**.

Distancia de enlace (Å)		Ángulo de enlace ($^\circ$)	
O1-B1	1.362	B1-O1-C2	119.76
O2-B1	1.352	B1-O2-C3	119.68
F1-C9	1.354	O1-C2-C1	111.15
C4-B1	1.577	O2-C3-C1	112.65
C10-O3	1.209	O1-B1-C4	115.26
F2-C7	1.342	O2-B1-C4	121.04
C6-C7	1.377		

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en el compuesto **2d** se observan en la figura 4.38, donde dos moléculas del compuesto **2d** están unidas a través de los enlaces de hidrógeno formados por; C(6)—H(6)•••O(6) y C(5)—H(5)•••F(4), estas interacciones son de tipo débiles, cuyos enlaces forman un dímero a lo largo del plano XY (Tabla 4..16) .

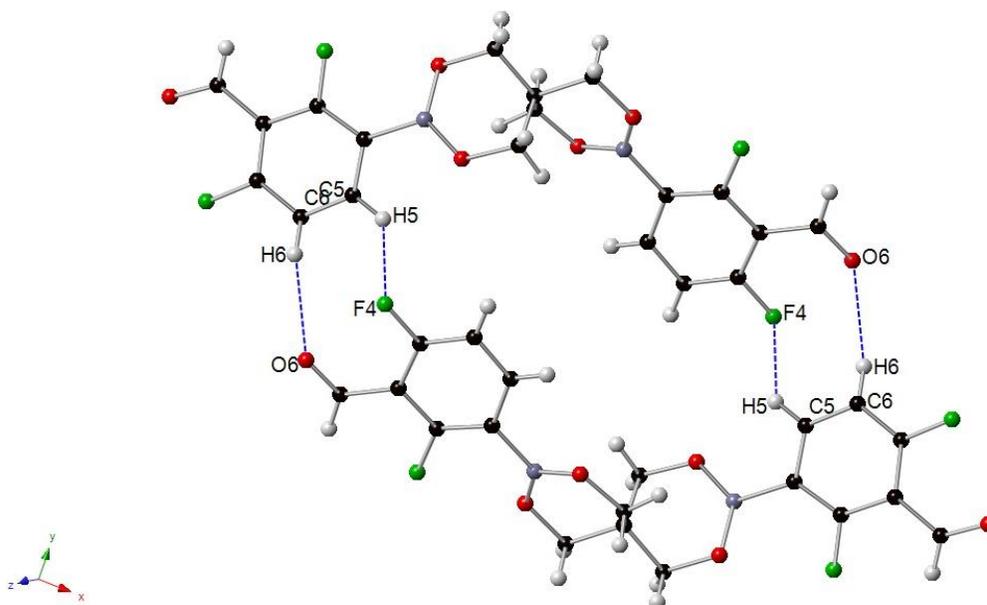


Figura 4.38. Dímero de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **2d** en el plano XY.

Tabla 4.16. Enlaces intermoleculares de hidrogeno del compuesto **2d**.

D-H•••A	d(D-H) (Å)	d(H•••A) (Å)	d(D•••A) (Å)	<(DHA) (°)
C(5)-H(5)•••F(4)	0.930	2.480	3.103	124.51
C(6)-H(6)•••O(6)	0.930	2.591	3.500	161.51

La figura 4.39. Muestra que el compuesto **2d** forma cavidades de acuerdo con la orientación de los átomos en el espacio y los enlaces de hidrogeno formados. El diámetro de la cavidad obtenido es C₅-C₅ 12.488 [Å].

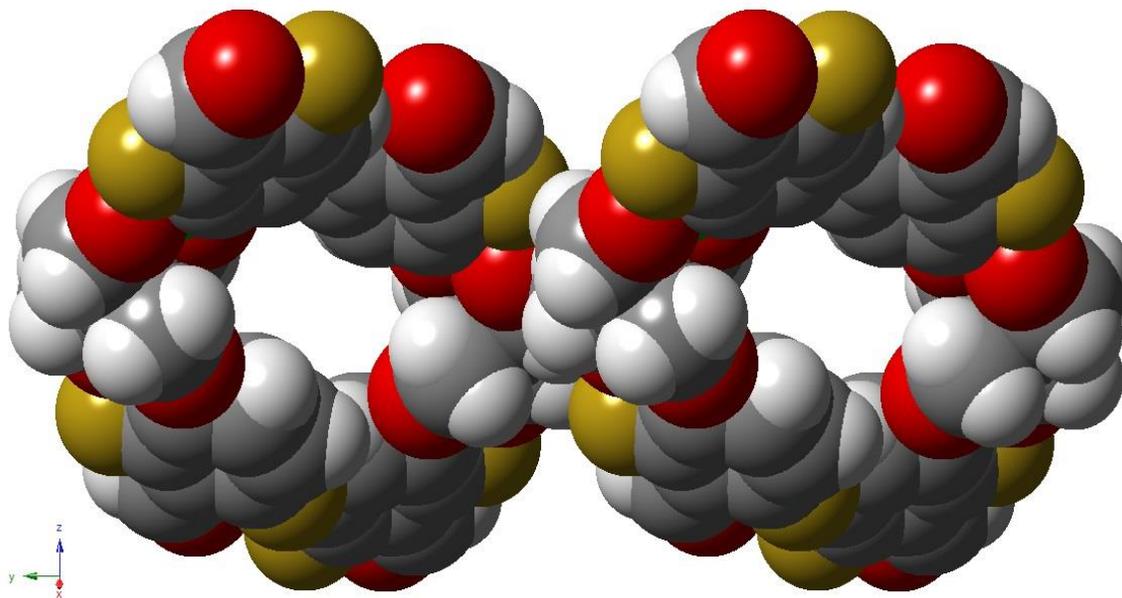


Figura 4.39. Estructura cristalina del compuesto **2d** en el plano **YZ**.

Compuesto **2e**

El éster 3,5-difluoro-4-formilfenilborónico de pentaeritritol, compuesto **2e**, se cristalizó mediante difusión lenta de hexano en una disolución de CHCl₃. La estructura fue determinada por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **2e** cristaliza en el grupo espacial monoclinico *P2₁/c*, está construido por dos unidades de ácido 3,5-difluoro-4-formilfenilborónico unidas por medio del éster borónico de pentaeritritol, ver figura 4.40. El átomo B(2) está unido a dos oxígenos O(3) y O(4) del pentaeritritol. En la tabla 4.17 se muestran las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados.

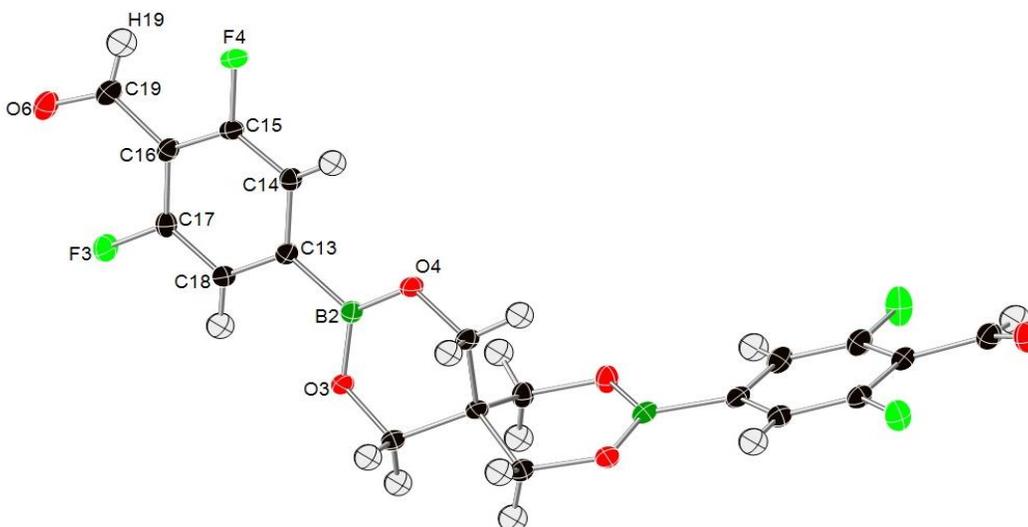


Figura 4.40. Estructura cristalina del compuesto **2e**, en la figura se muestran los elipsoides térmicos con un nivel de probabilidad del 50 %.

Tabla 4.17. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **2e**.

Distancia de enlace (Å)		Ángulo de enlace (°)	
B2-O3	1.358	B2-O4-C5	119.88
O4-B2	1.357	O3-B2-O4	124.27
C13-B2	1.576	B2-O3-C4	118.38
C18-C13	1.395	O6-C19-C16	125.43
C17-C18	1.381	F3-C17-C18	118.43
F3-C17	1.349	F4-C15-C16	117.71
F4-C15	1.351		

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en el compuesto **2e** se observan en la figura 4.41, donde moléculas del compuesto **2e** están unidas a través de los enlaces de hidrógeno formados por; C(19)—H(19)•••F(4), estas interacciones son de tipo débiles, cuyos enlaces forman una red bidimensional a lo largo del plano *XY* (Tabla 4.18).

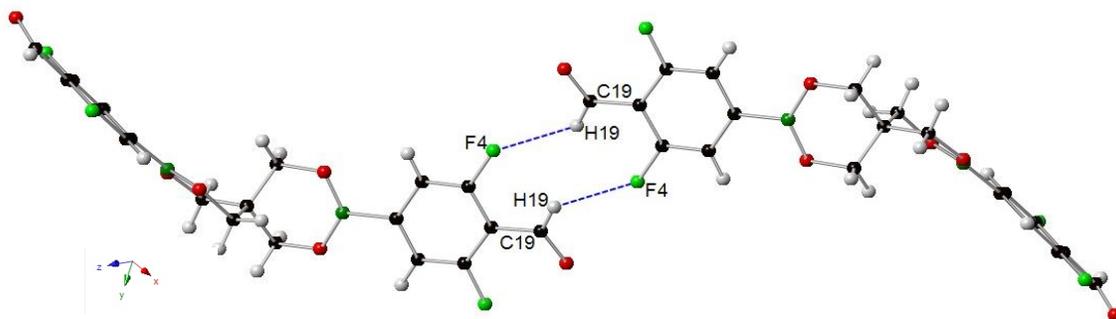


Figura 4.41. Dímero de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **2e** en el plano **XY**.

Tabla 4.18. Enlaces intermoleculares de hidrogeno (Formación de Dímero) del compuesto **2e**.

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(DHA) (°)
C(19)-H(19)...F(4)	0.930	2.502	3.182	130.08

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares que se presentan en el compuesto **2e**, tienen la riqueza de conformar una red polimérica 2D por medio de moléculas del compuesto **2e** están unidas a través de los enlaces de hidrógeno, véase figura 4.42. Formados por; C(19)—H(19)•••F(4), C(12)—H(12)•••F(1), C(4)—H(4A)•••O(2) y C(4)—H(4B)•••O(4) estas interacciones son de tipo débiles, cuyos enlaces forman una red bidimensional a lo largo del plano **YZ** (Tabla 4.19).

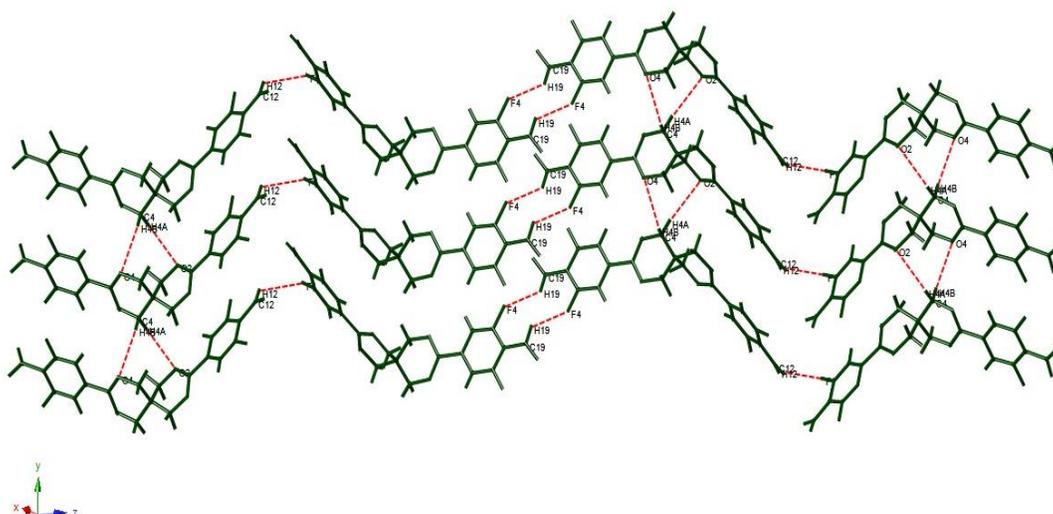


Figura 4.42. Red bidimensional de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **2e** en el plano **YZ**.

Tabla 4.19. Enlaces intermoleculares de hidrogeno (Red polimérica 2D) del compuesto **2e**.

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(DHA) (°)
C(4)-H(4A)...O(2)	0.971	2.991	3.845	147.43
C(4)-H(4B)...O(4)	0.970	2.902	3.424	114.80
C(12)-H(12) ...F(1)	0.930	2.854	3.349	114.55
C(19)-H(19) ...F(4)	0.930	2.502	3.182	130.08

Compuesto **5d**

El enlace imina, formado por el éster 3,5-difluoro-4-formil-fenilborónico de pentaeritritol con anilina, compuesto **5d**, se cristalizó mediante difusión lenta de hexano en una disolución de CHCl₃. La estructura fue determinada por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **5d** cristaliza en el grupo espacial triclínico *P-1*, está construido por dos unidades del éster borónico **2e** y dos unidades de anilina **3d** unidas por medio del enlace imina (Figura 4.43). El N(2) del compuesto anilina está unido a C(25) del éster borónico. En la tabla 4.20 se muestran las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados.

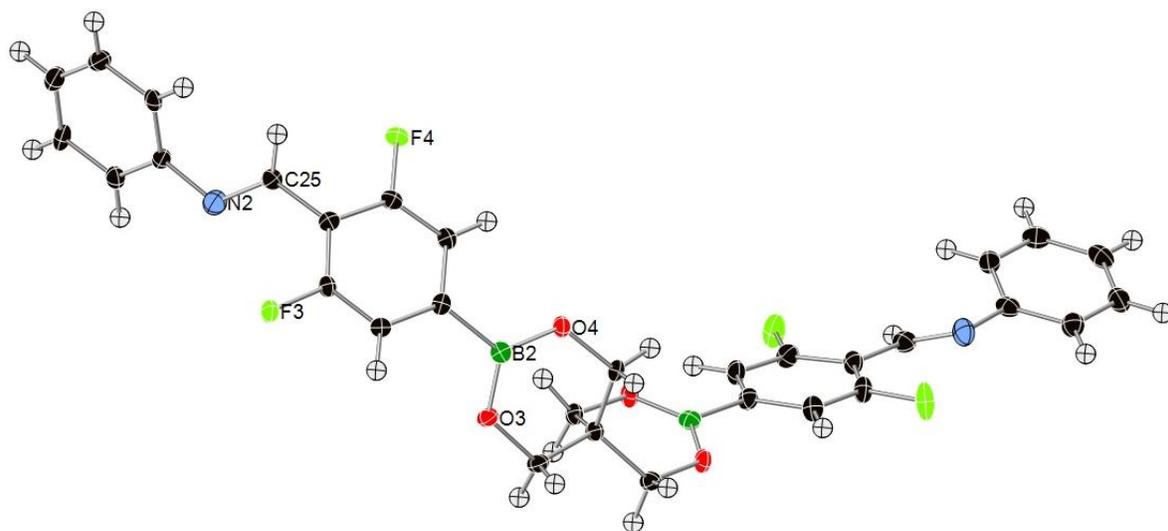


Figura 4.43. Estructura cristalina del compuesto **5d**, en la figura se muestran los elipsoides térmicos con un nivel de probabilidad del 50 %.

Tabla 4.20. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **5d**.

Distancia de enlace (Å)		Ángulo de enlace (°)	
N1-C10	1.274	C25-N2-C26	119.2
N1-C11	1.429	F3-C21-C20	117.4
N2-C25	1.281	F3-C21-C22	118.87
N2-C26	1.429	F4-C23-C22	117.0
F4-C23	1.360	F4-C23-C24	118.4
F3-C21	1.352	O3-B2-C19	117.4
B2-O3	1.357	O4-B2-O3	118.6
B2-O4	1.355		

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en el compuesto **5d** se observan en la figura 4.44, donde moléculas del compuesto **5d** están unidas a través de los enlaces de hidrógeno formados por: C(27)-H(27)···O(2), C(18)-H(18B)···F(3), C(13)-H(13)···F(2), C(12)-H(12)···O(2), C(3)-H(3B)···F(1), estas interacciones son de tipo débiles, cuyos enlaces forman trímeros a lo largo del plano **XY** (Tabla 4.21).

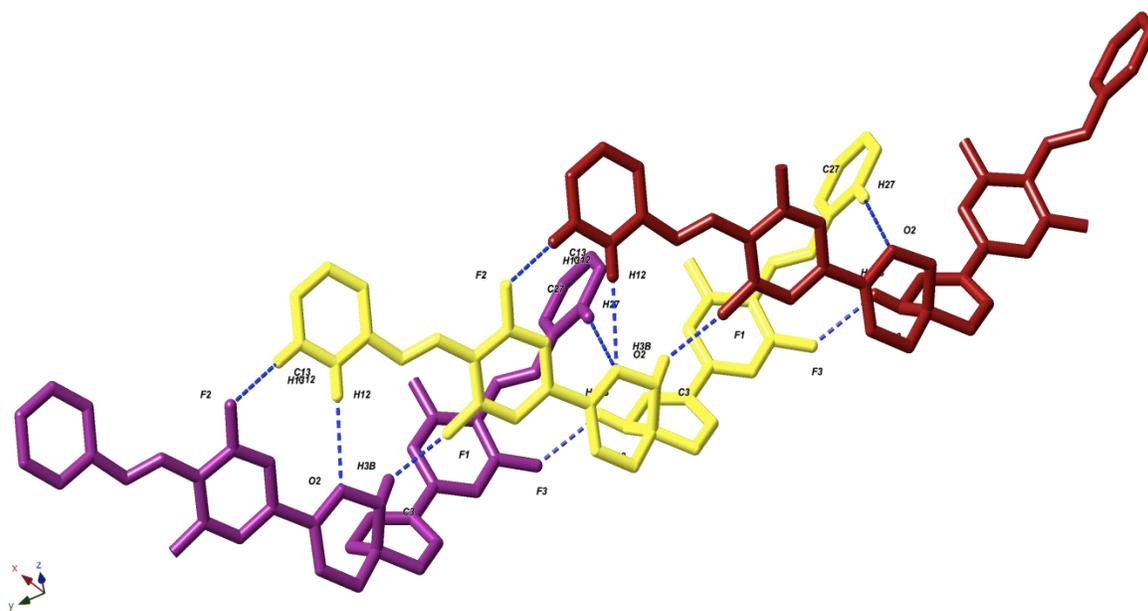


Figura 4.44. Trímero de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **5d** en el plano **XY**.

Tabla 4.21. Enlaces intermoleculares de hidrógeno (Formación del trímero) del compuesto **5d**.

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(DHA) (°)
C(3)-H(3B)...F(1)	0.970	2.440	3.246	140.33
C(12)-H(12)...O(2)	0.930	2.771	3.701	178.11
C(13)-H(13)...F(2)	0.930	2.617	3.508	160.60
C(18)-H(18B)...F(3)	0.970	2.536	3.141	120.40
C(27)-H(27)...O(2)	0.930	2.795	3.683	160.0

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en el compuesto **5d**, orientan a los trímeros, en una configuración determinada; tal como se muestra en la figura 4.45. Estas interacciones son de tipo débiles a lo largo del plano **YZ**.

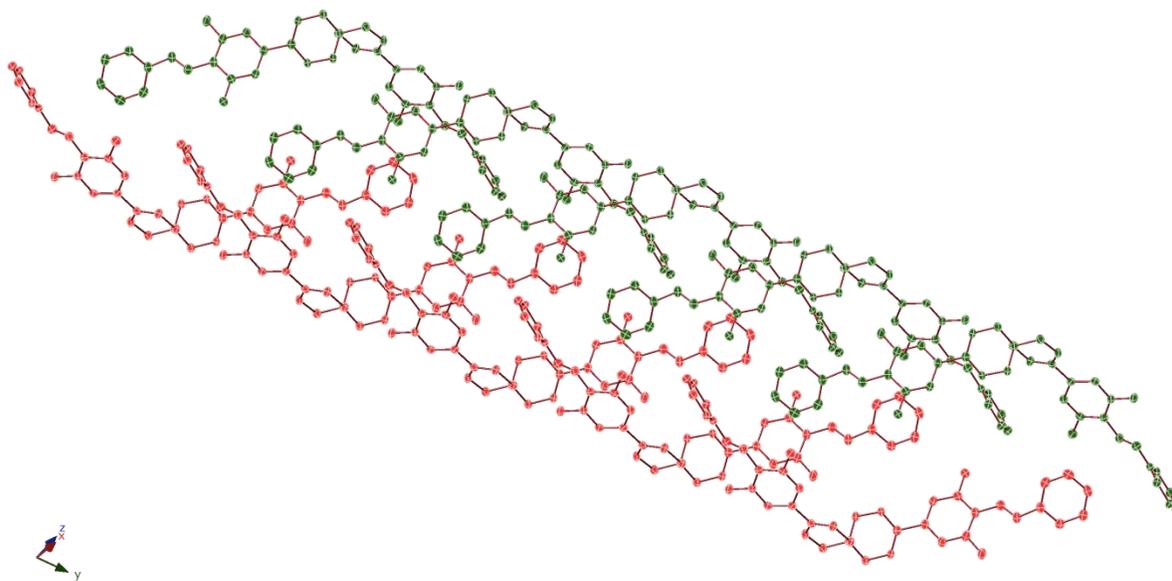


Figura 4.45. Trímero de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **5d** en el plano **YZ**.

5. Conclusiones

Se han establecido tres protocolos de síntesis:

1.-Protocolo de síntesis de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol

El protocolo de síntesis de bloques de construcción, permitió la obtención de una familia de ésteres formilfenilborónicos de pentaeritritol **2b-2e**. Dos Anteriormente reportadas **2b** y **2c** [43] y 2 moléculas nuevas **2d** y **2e** con rendimientos superiores al 95%. Siendo productos estables, robustos, no se descomponen al pasar por una columna de cromatografía, son rendimientos cuantitativos, el producto obtenido es prácticamente puro. Se obtuvieron productos cristalinos, y todos los bloques de construcción fueron caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal, ATR-IR, RMN ^1H y ^{11}B . Las estructuras obtenidas corroboran que la estrategia de síntesis propuesta es viable y reproducible. Véase figura 5.1.

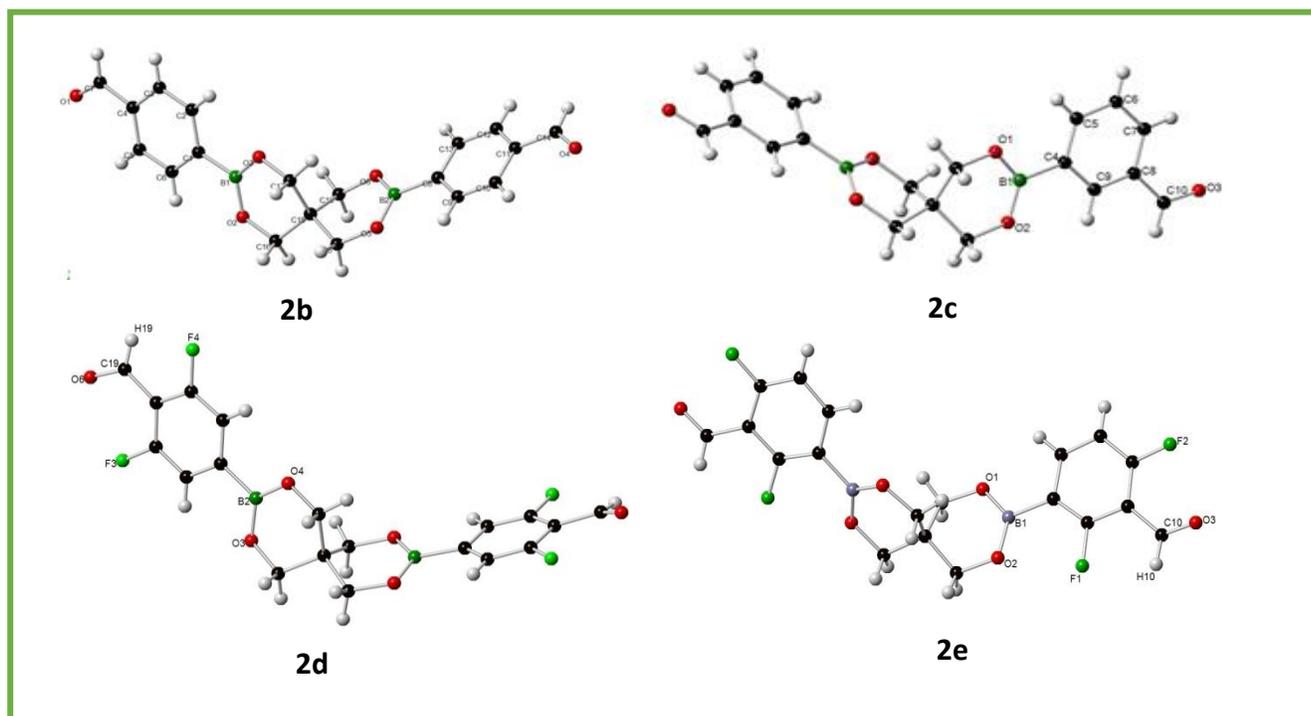


Figura 5.1. Estructuras cristalinas de bloques de construcción **2b-2e**.

Los productos cristalinos de **2b** y **2c** forman polímeros supramoleculares de enlace de hidrógeno **1D**. Ya descritas en la literatura [43]. Se han obtenido polímeros supramoleculares **2D** a base de enlaces de hidrógeno dados por las estructuras cristalinas de los compuestos **2d** y **2e**. Véase figura 5.2 y 5.3.

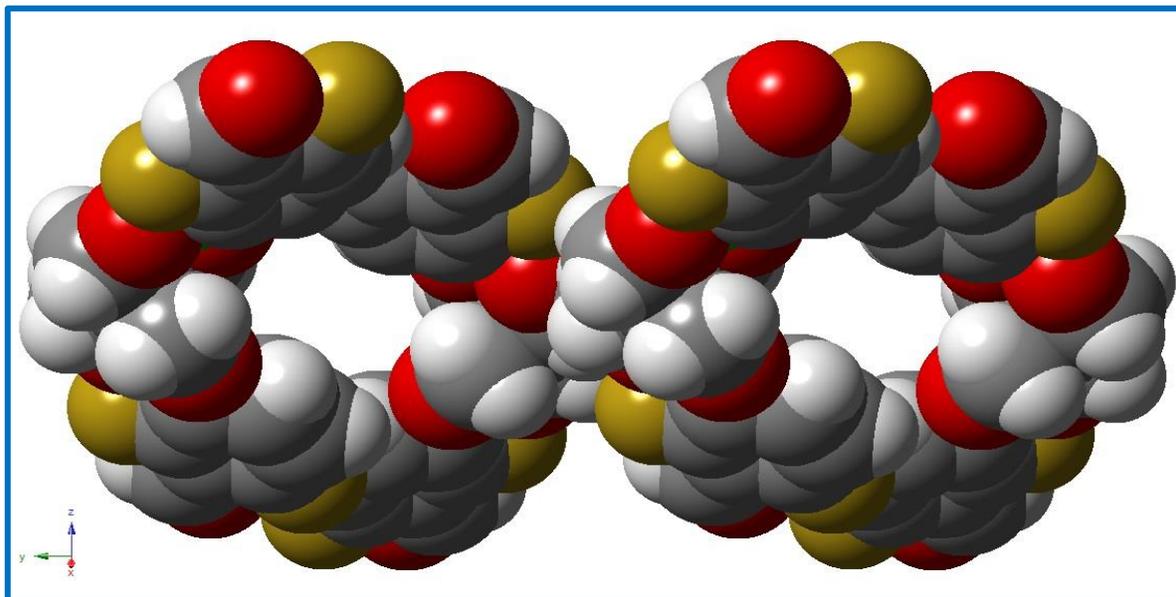


Figura 5.2. Estructura cristalina del compuesto **2d** en el plano **YZ**.

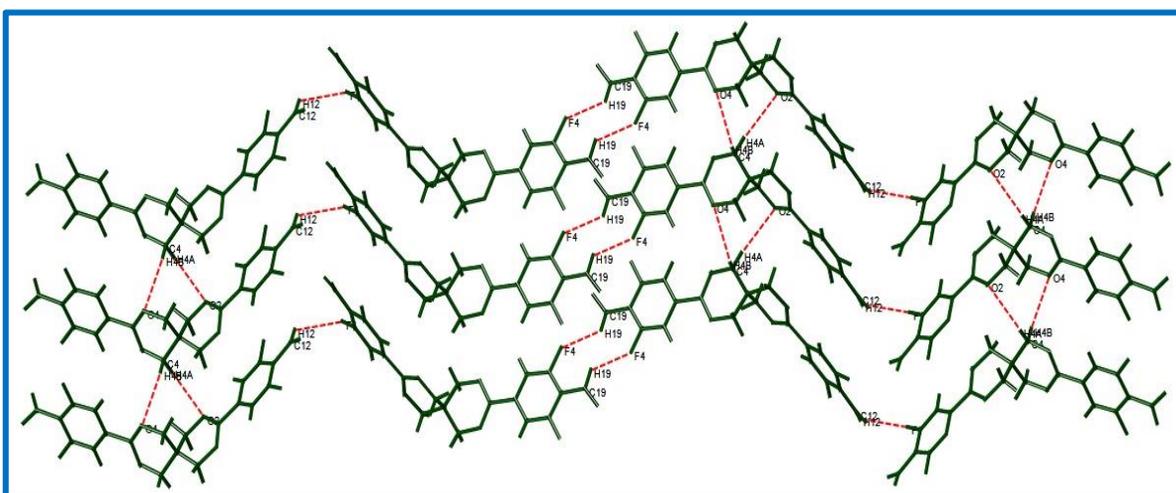


Figura 5.3. Red bidimensional de enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **2e** en el plano **YZ**.

2.-Protocolo de síntesis de iminas

El protocolo de síntesis de iminas, permitió conocer la química asociada a la formación del enlace imina en bloques de construcción, es decir, conocer sus propiedades físicas, si el producto es un sólido o un aceite, su color, hallar las condiciones necesarias para que se efectuó la reacción de tal modo de que los resultados reportados sean reproducibles. El rendimiento promedio en bloques de construcción fue superior al **90%**. Se hallaron las condiciones necesarias para su cristalización y poder estudiar las interacciones supramoleculares presentes en los compuestos formados. Tal como se observa en las figuras 5.4, 5.5 y 5.6. Que muestran la prueba irrefutable que de acuerdo a los protocolos de síntesis planteados, se formaron los enlaces propuestos, esto es el enlace imina C=N y el enlace éster borónico.

Se obtuvieron productos cristalinos, de todos los bloques de construcción con anilina. El compuesto **5d** fue caracterizado mediante difracción de rayos X de monocristal, ATR-IR, RMN ^1H y ^{11}B .

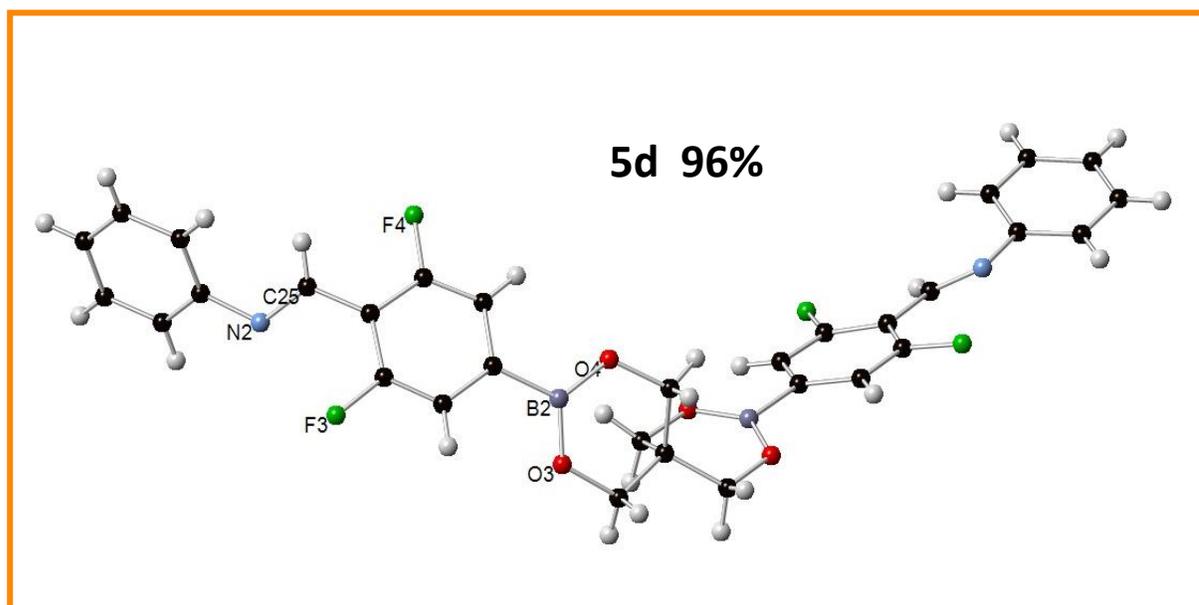


Figura 5.4. Estructura cristalina del compuesto **5d**.

Se ha obtenido un dímero supramoleculares **2D** a base de enlaces de hidrógeno dados por la estructura cristalina del compuesto **5d**. Véase figura 5.5 y 5.6.

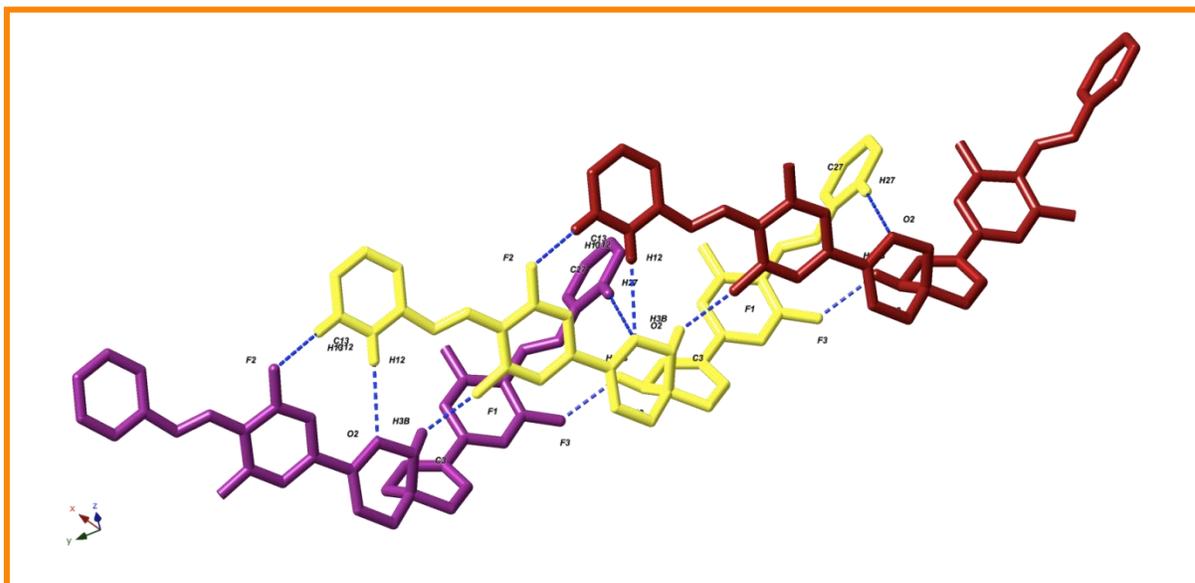


Figura 5.5. Estructura cristalina del compuesto **5d** en el plano **XY**.

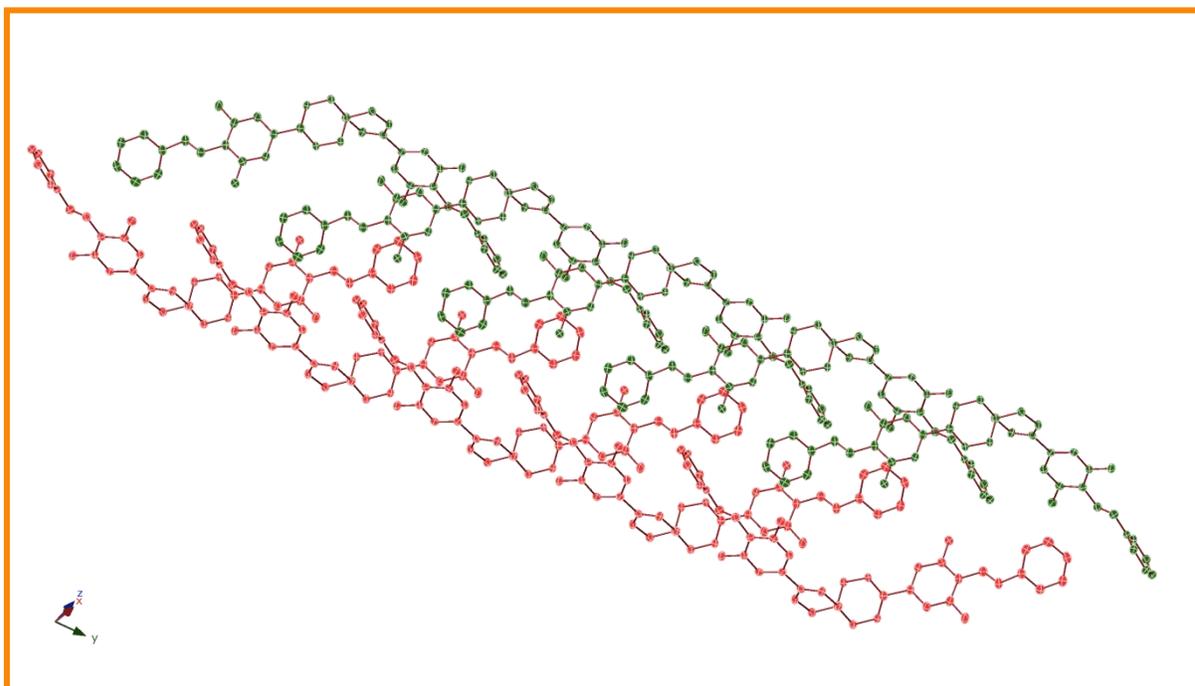


Figura 5.6. Estructura cristalina del compuesto **5d** en el plano **YZ**.

3.-Protocolo de macrociclos

El protocolo de síntesis de macrociclos, se creó como consecuencia de los protocolos de síntesis del éster formilfenilborónico de pentaeritritol y el protocolo de síntesis de iminas. Se hallaron las condiciones necesarias para favorecer la presencia de ambos enlaces en una estructura, dando como resultado la formación de macrociclos caracterizados por espectroscopia ATR-IR. También se obtuvieron productos cristalinos en espera de ser analizados por difracción de rayos X y espectroscopia de RMN. Aunado a esto, se desarrolló una estrategia de síntesis que permite emplear a los macrociclos como materiales potenciales que atrapan iones metálicos siendo un anfitrión idóneo por su forma estructural y afinidad química con dichos iones permitiendo la obtención de metalo-macrociclos.

La estrategia de síntesis de macrociclos a partir de complejos de coordinación es una estrategia original y novedosa que permite la obtención de metalo-macrociclos caracterizados por espectroscopia ATR-IR. Aun en espera de ser analizada por difracción de rayos X. Las figuras 5.7, 5.8 y 5.9 son estructuras químicas sustentadas por el análisis de ATR-IR.

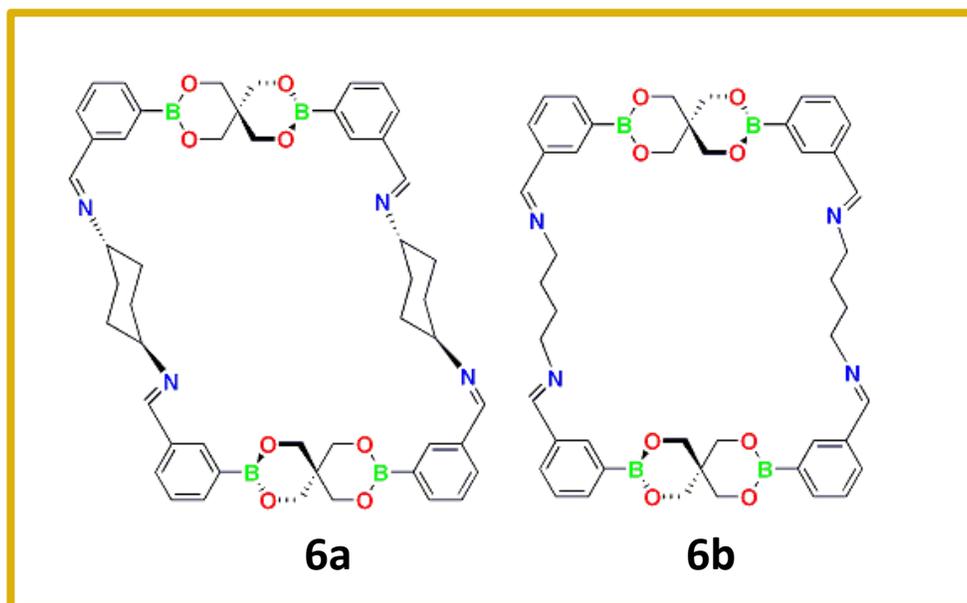


Figura 5.7. Estructuras químicas de los compuestos **6a** y **6b**.

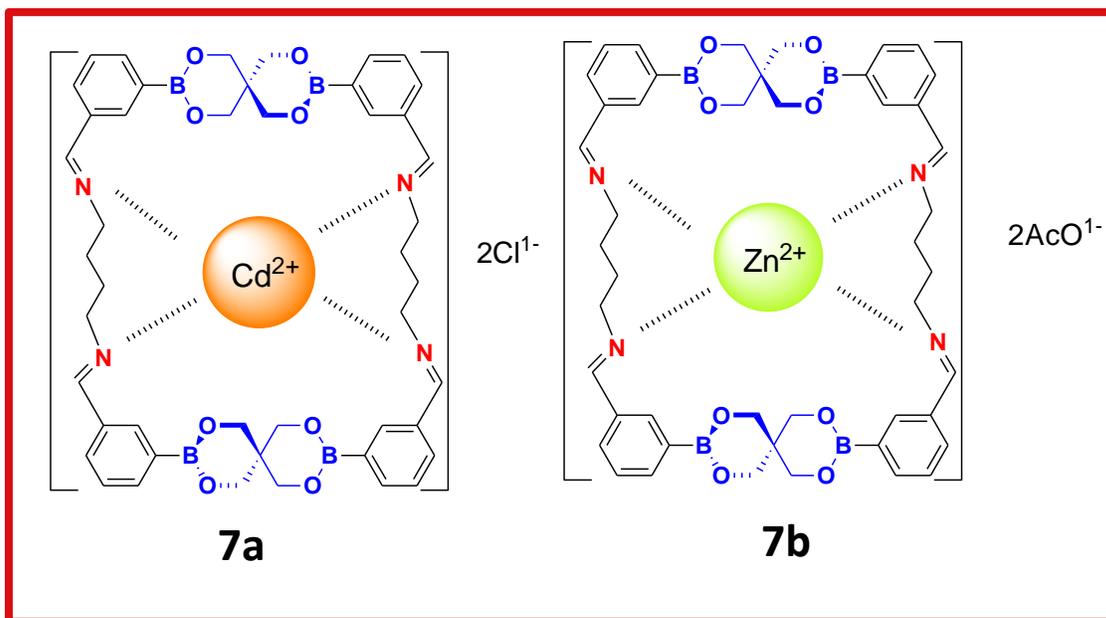


Figura 5.8. Estructuras químicas de los compuestos **7a** y **7b**.

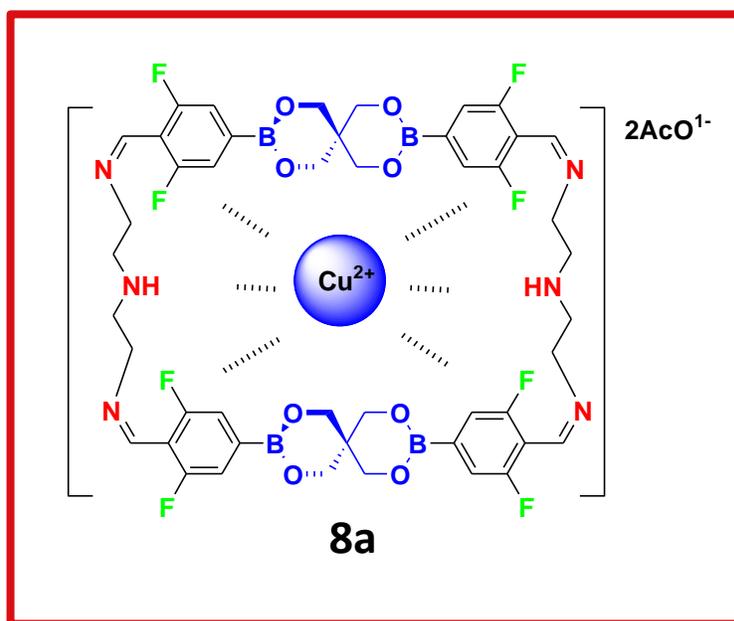


Figura 5.9. Estructuras químicas del compuesto **8a**

Los análisis que hacen falta servirán para la caracterización completa de los productos obtenidos, a manera de realizar una publicación en una revista con buen factor de impacto JCR.

Perspectivas

Con base en los resultados obtenidos hasta el momento, se deja bien establecida una herramienta analítica de espectroscopia ATR-IR que permite identificar las frecuencias de vibración asociadas a los enlaces B-O, B-C y C=N. Con potencial aplicación al monitoreo de estructuras supramoleculares, más complejas que posean dichos enlaces.

Cómo evolución del trabajo realizado, se plantea la síntesis de cajas supramoleculares, como una representación 3D del macrociclo. Empleando triaminas de tipo aromática y alifática en las condiciones experimentales desarrolladas en este trabajo; de acuerdo a la habilidad y experiencia sintética obtenida. También se plantea la hipótesis de que tales cajas puedan albergar moléculas orgánicas tales como el tetraetil-amonio, favoreciendo interacciones supramoleculares de tipo B-N, que puedan darle al sistema una estabilidad química y estérica. Tal como se muestra en la figura 5.10

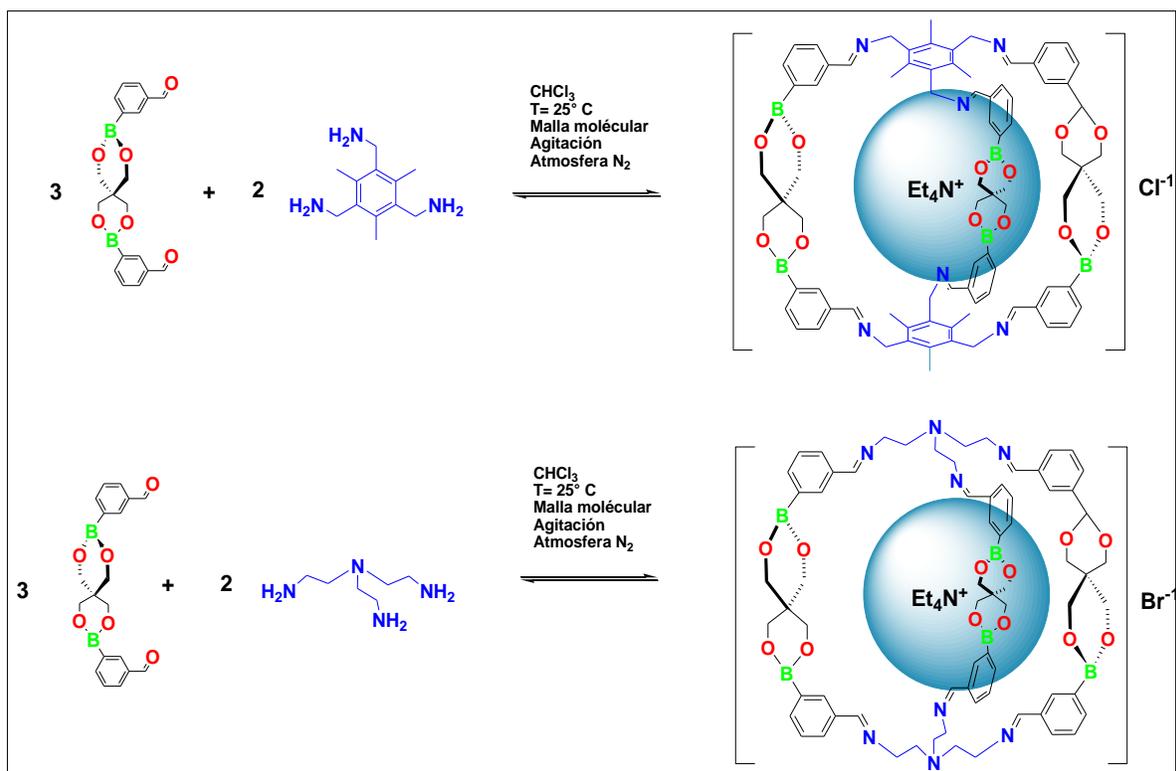


Figura 5.10. Representación esquemática de la etapa de síntesis de cajas supramoleculares a partir de bloques de construcción.

7. ANEXOS

7.1 Disolventes

1. Los disolventes secos que se emplearon en las síntesis se purificaron en un equipo MBraun SPS;

- Benceno (Tecsiquim, 99%)
- Cloroformo (Tecsiquim, 99.8%)
- Diclorometano (Tecsiquim, 99.5%)
- Hexano (Tecsiquim, 98.5%)
- Metanol (Tecsiquim, 99.8%)

2. Grado RA

- AcOEt (Tecsiquim, 99.5%)
- Acetona (Tecsiquim, 99.5%)
- Benceno (Tecsiquim, 99%)
- Ciclohexano (Tecsiquim, 99%)
- Cloroformo (Tecsiquim, 99.8%)
- Diclorometano (Tecsiquim, 99.5%)
- Dimetilsulfoxido (Tecsiquim, 99.9%)
- Dioxano (Tecsiquim, 99%)
- Etanol (Tecsiquim, 95%)
- Éter etílico anhidro (Tecsiquim, 99%)
- Hexano (Tecsiquim, 98.5%)
- Metanol (Tecsiquim, 99.8%)
- Pentano (Tecsiquim, 99%)
- Tolueno (Tecsiquim, 99.5%)
- Xileno (Tecsiquim, 98.5%)

3. Grado HPLC

- CH_3CN (Tecsiquim, 99.5%)
- Cloformo (Tecsiquim)
- Tetrahidrofurano (Tecsiquim,)

7.2 Reactivos

- Pentaeritritol – $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, M. W. 136.15 (CAS Number: 115-77-5, 99%, Sigma-Aldrich)
- Ácido fenilborónico - $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$, M. W. 121.93 (CAS Number: 98-80-6, 97% HPLC, Sigma-Aldrich)
- Ácido- 1,3-formilfenilborónico - $\text{HCOC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$, M. W. 149.94 (CAS Number: 87199-16-4, Sigma-Aldrich)
- Ácido- 1,4-formilfenilborónico - $\text{HCOC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$, M. W. 149.94 (CAS Number: 87199-17-5, 95.5%, Sigma-Aldrich)
- Ácido- 2,4-Difluoro-3-formilfenilborónico - $\text{HCOC}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{B}(\text{OH})_2$, M. W. 185.92 (CAS Number: 870718-06-2, Sigma-Aldrich)
- Ácido- 3,5-Difluoro-4-formilfenilborónico - $\text{HCOC}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{B}(\text{OH})_2$, M. W. 185.92 (CAS Number: 870718-11-9, Sigma-Aldrich)
- Benzaldehído – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, M. W. 106.12 (CAS Number 100-52-7, 98%, Sigma-Aldrich)
- Trans-1,4-Diaminociclohexano - $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2$, M. W. 114.9 (CAS Number 2615-25-0, 98%, Sigma-Aldrich)
- 1,4-Bis (aminometil) benceno – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$, M. W. 136.19 (CAS Number 539-48-0, 99%, Sigma-Aldrich)
- Dietilentriamina - $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, M. W. 103.17 (CAS Number 111-40-0, 99%, Sigma-Aldrich)
- 2,6-Diaminopiridina – $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3$, M. W. 109.13 (CAS Number 141-86-6, 98%, Sigma-Aldrich)

- 1,4-Diaminobutano – $C_4H_{12}N_2$, M. W. 88.15 (CAS Number 110-60-1, 99%, Sigma-Aldrich)
- 1,3-Diaminopropano – $C_3H_{10}N_2$, M. W. 74.12 (CAS Number 109-76-2, 99%, Sigma-Aldrich)
- Etilendiamina – $C_2H_8N_2$, M. W. 60.10 (CAS Number 107-15-3, 99.5%, Sigma-Aldrich)
- 4,4'-(1,3-Dioxifenileno)dianilina – $C_6H_4(OC_6H_4NH_2)_2$, M. W. 292.33 (CAS Number 2479-46-1, 98%, Sigma-Aldrich)
- Anilina – $C_6H_5NH_2$, M. W. 93.13 (CAS Number: 62-53-3)
- Hidrato de acetato de cobre(II) – $C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$, M. W. 181.63 (CAS Number: 66923-66-8, 98%, Sigma-Aldrich)
- Tetrahidrato de acetato de níquel(II) – $(C_2H_3O_2)_2Ni \cdot 4H_2O$, M.W. 248.84 (CAS Number: 6018-89-9, 98%, Sigma-Aldrich)
- Acetato de hierro(II) – $C_4H_6FeO_4$, M. W. 173.93 (CAS Number: 3094-87-9, 95%, Sigma-Aldrich)
- Acetato de Paladio(II) – $C_4H_6O_4Pd$, M. W. 224.51 (CAS Number: 3375-31-3, 98%, Sigma-Aldrich)
- Dihidrato de acetato de Zinc – $C_4H_5O_4Zn \cdot 2H_2O$ (CAS Number: 5970-45-6, 98%, Sigma-Aldrich)

7.3 Equipos

En esta sección se presentan las características técnicas de los disolventes y equipos empleados en la síntesis y análisis de las estructuras supramoleculares obtenidas.

Los equipos con los que se trabajaron en el laboratorio de química supramolecular de la universidad tecnológica de la mixteca fueron:

- Espectrómetro ATR-IR Brucker Alpha
- Lámpara UV Spectroline modelo 177 ENF-280C, longitud de onda corta y larga.
- Purificador de solventes MBrauns SPS
- Rotavapor Buchi R-210
- Recirculador Büchi R-210

- Bombas de vacío de 7.0 mbar y de 500mm Hg

Los equipos con los que se realizaron los análisis de RMN, y la difracción de Rayos X, en el CIQ-UAEM.

- Difractometro para monocristal Bruker Apex-Dou 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.

7.4 Software

Los programas que fueron empleados; para los análisis y manejos de los equipos;

Para dibujar las estructuras químicas:

- ChemDraw®Ultra 8.0.3 september 24,2003.

Espectros de ATR-IR

- OPUS® versión 7.0

Para análisis de espectros de RMN:

- MestReNova versión 10.0.2-15465 © 2015 Mestrelab Research S. L.
-

Para el análisis de estructuras cristalinas:

- Mercury 3.3
- CrystalMaker ® for Windows versión 9.2.5

7.5 ANEXO DE ESPECTROSCOPIA IR

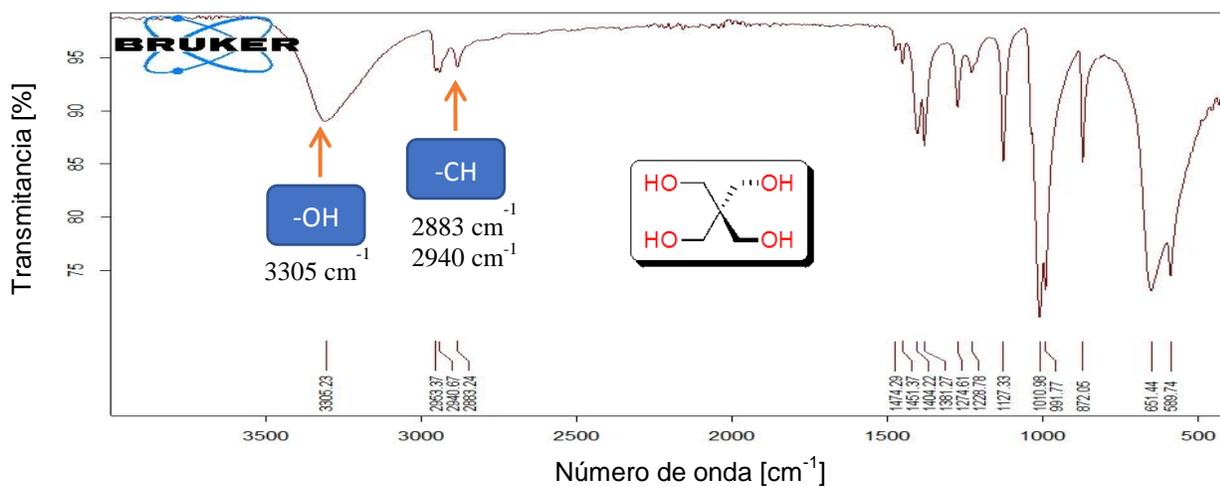


Figura 7.1. Espectro de IR del reactivo pentaeritritol (**1f**).

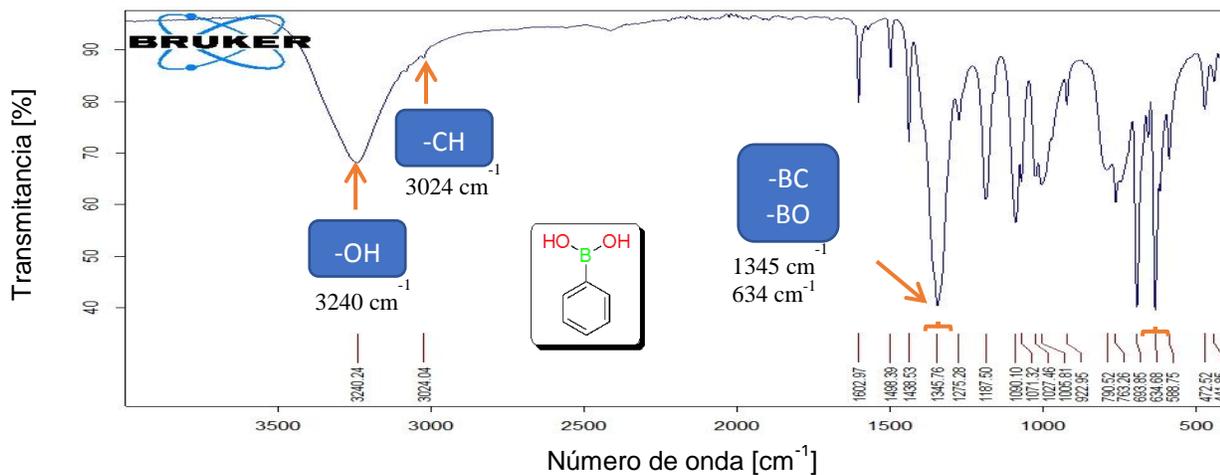


Figura 7.2. Espectro de IR del reactivo Ácido fenilborónico (**1a**).

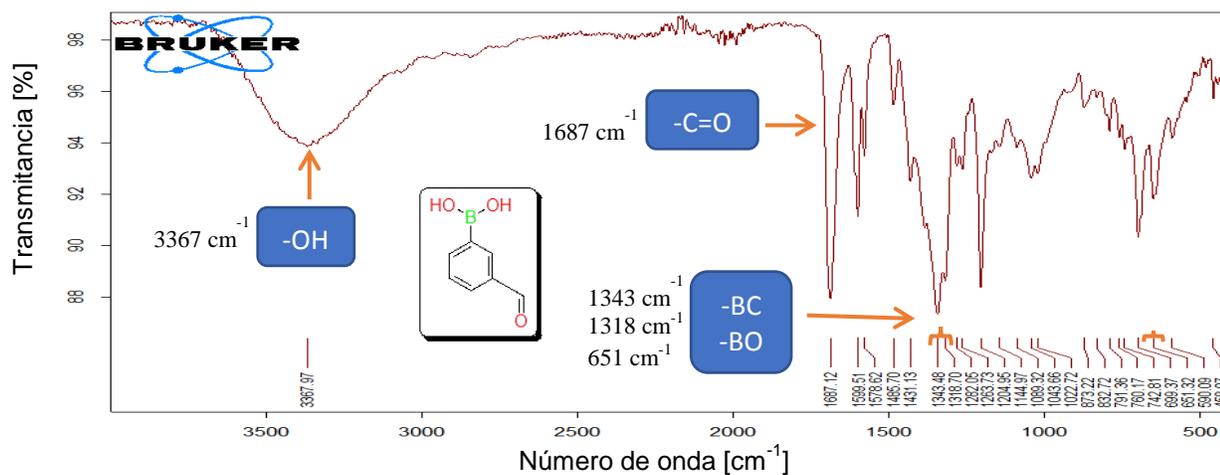


Figura 7.3. Espectro de IR del ácido 3-formilfenilborónico (**1b**).

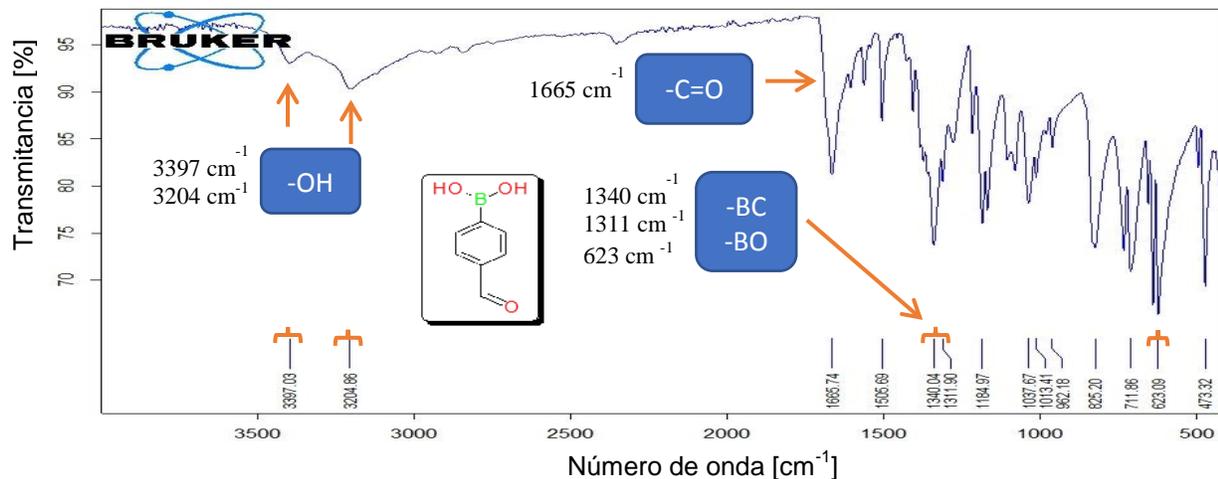


Figura 7.4. Espectro de IR del ácido 4-formilfenilborónico (**1c**).

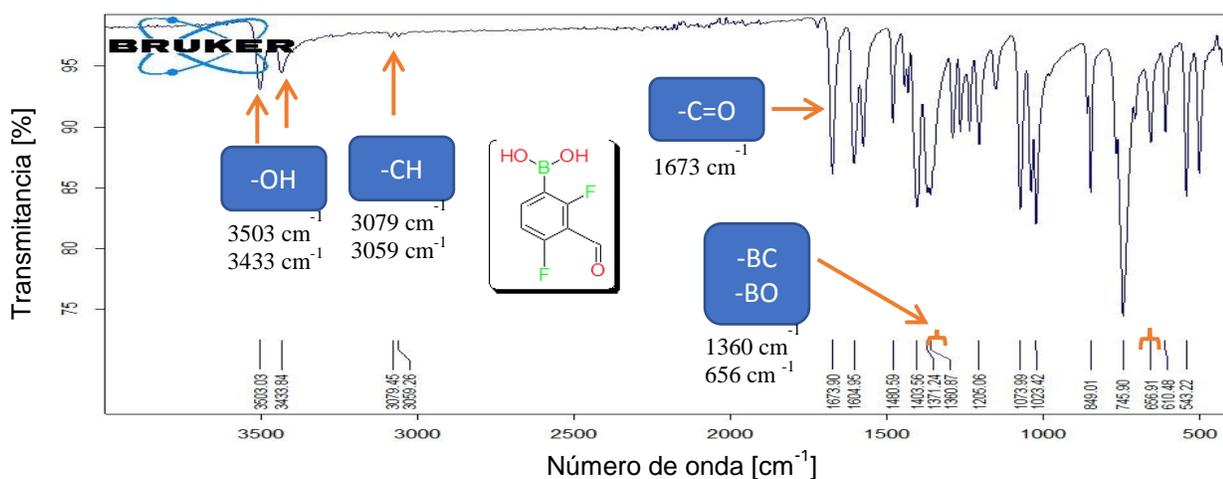


Figura 7.5. Espectro de IR del ácido 2,4-difluoro-3-formilfenilborónico (**1d**).

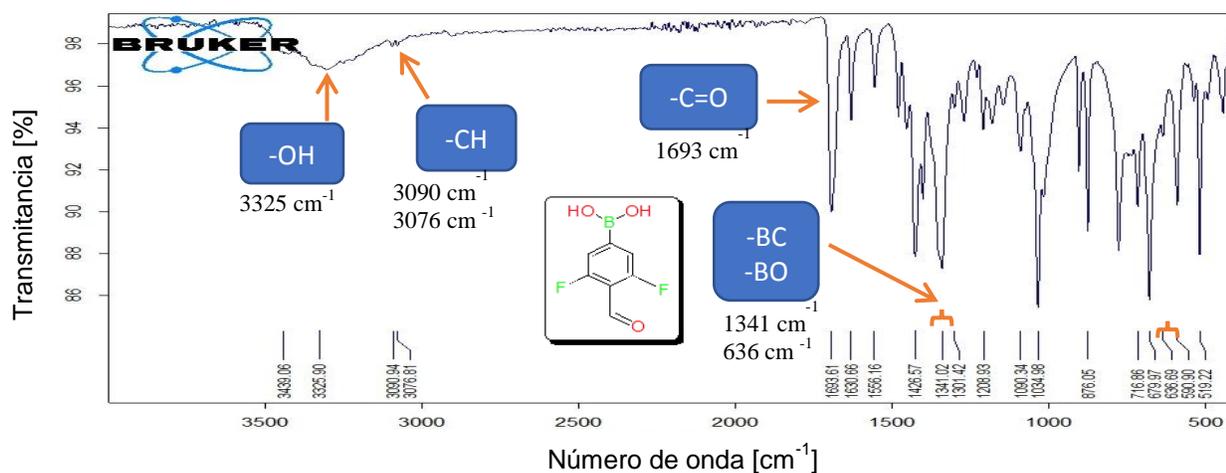


Figura 7.6. Espectro de IR del ácido 3,5-difluoro-4-formilfenilborónico (**1e**).

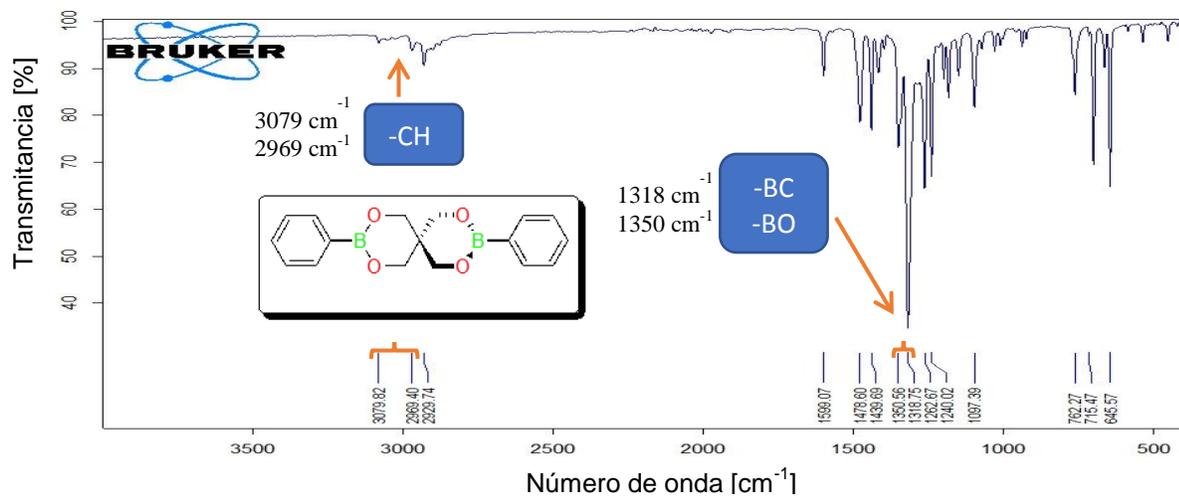


Figura 7.7. Espectro de IR del compuesto EB-1 (2a)

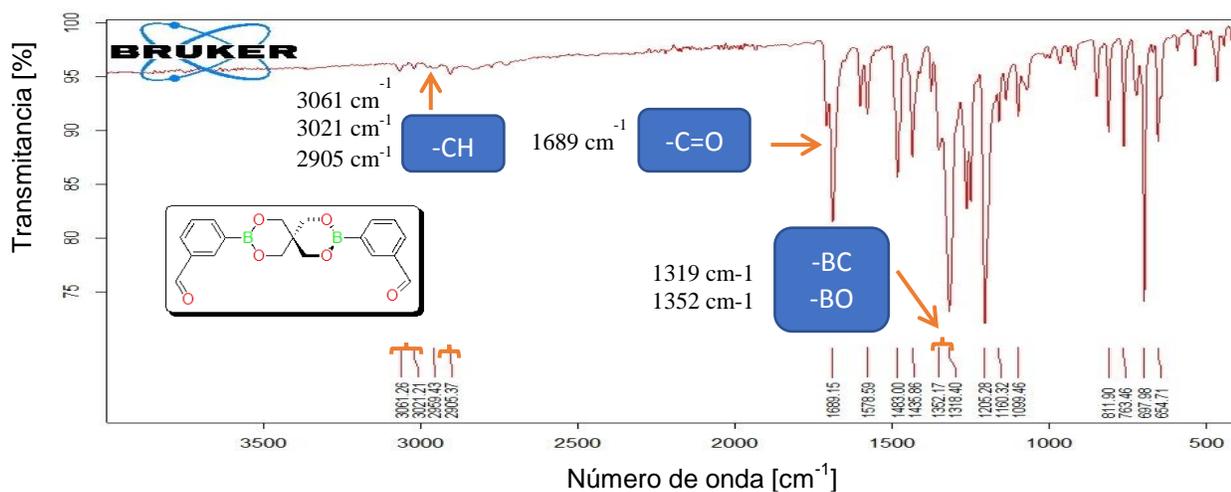


Figura 7.8. Espectro de IR del compuesto EB-2 (2b).

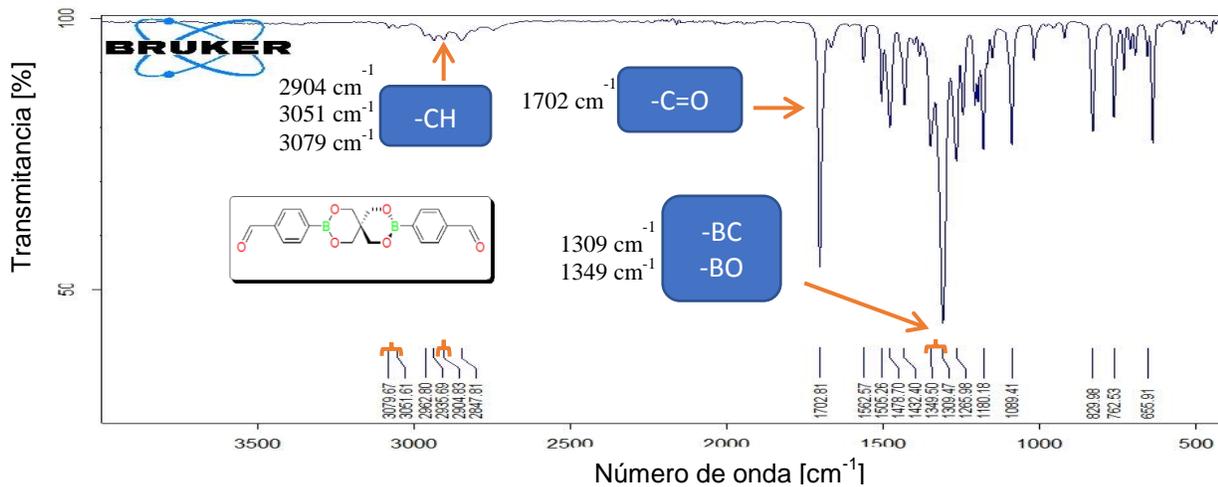


Figura 7.9. Espectro de IR del compuesto EB-3 (2c).

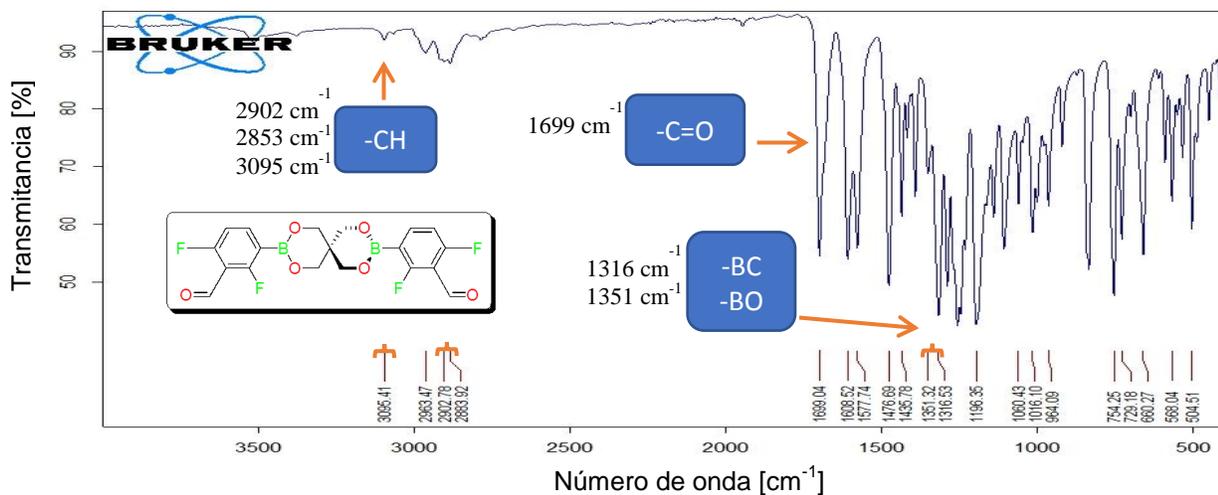


Figura 7.10. Espectro de IR del compuesto EB-4 (2d).

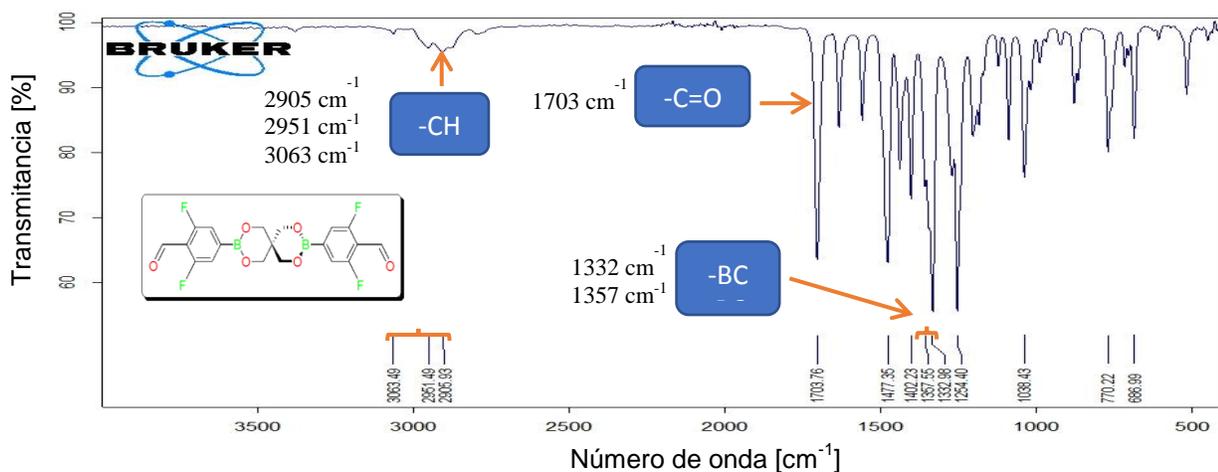


Figura 7.11 Espectro de IR del compuesto EB-5 (2e).

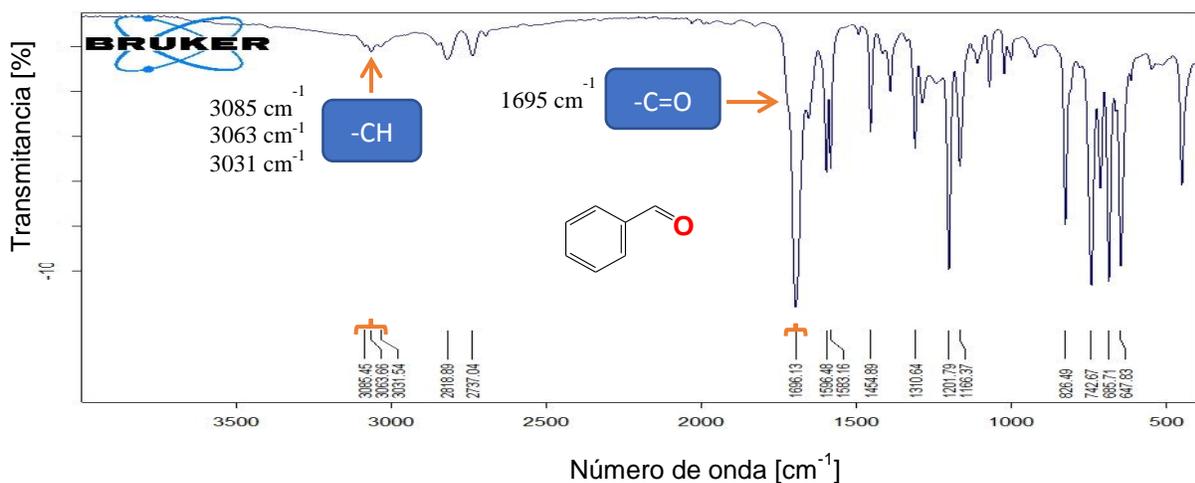


Figura 7.11. Espectro de IR del reactivo benzaldehído (3i).

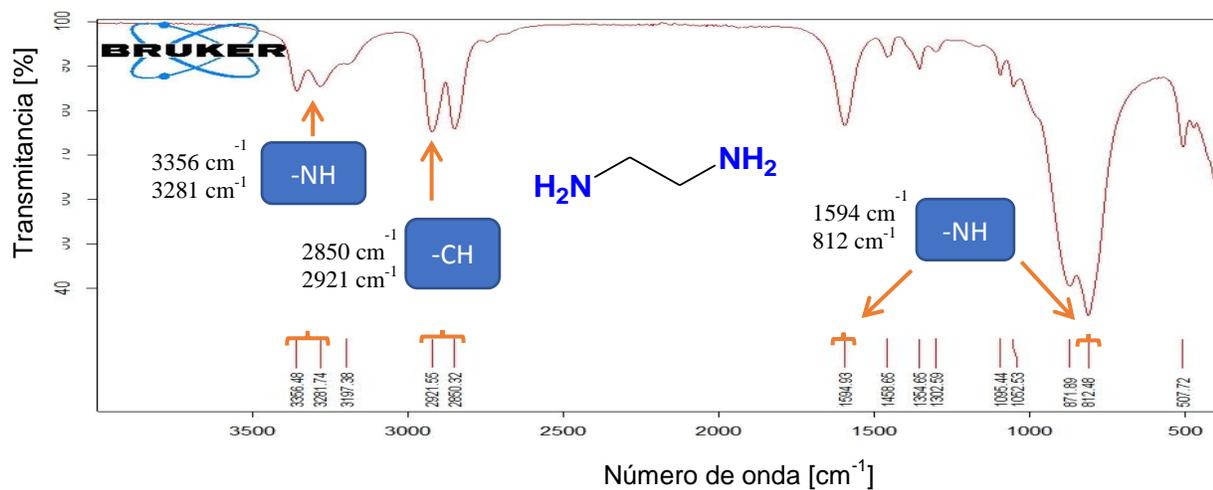


Figura 7.12. Espectro de IR del reactivo etilendiamina (3a).

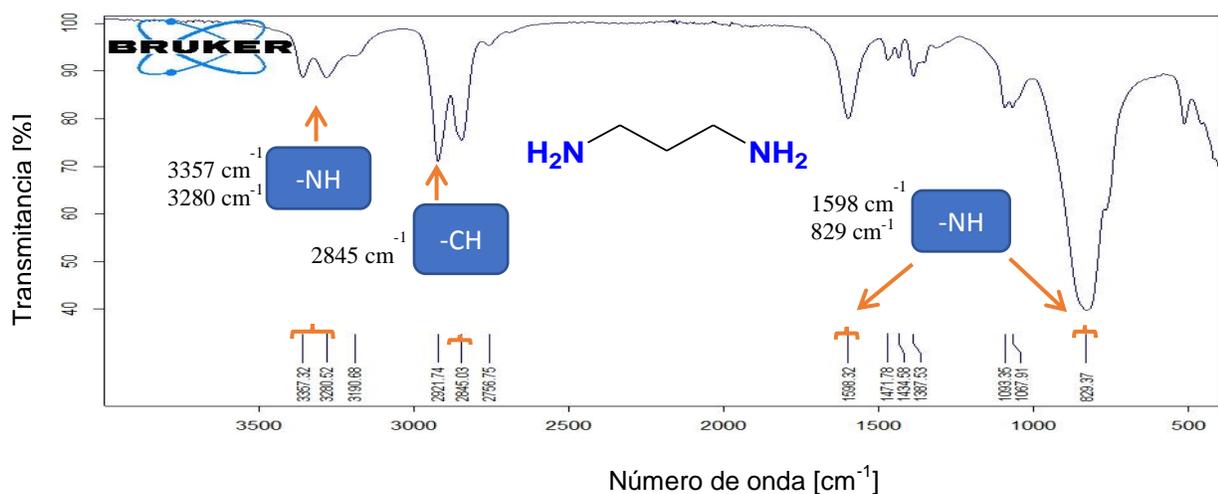


Figura 7.13. Espectro de IR del reactivo 1,3-Diaminopropano (3b).

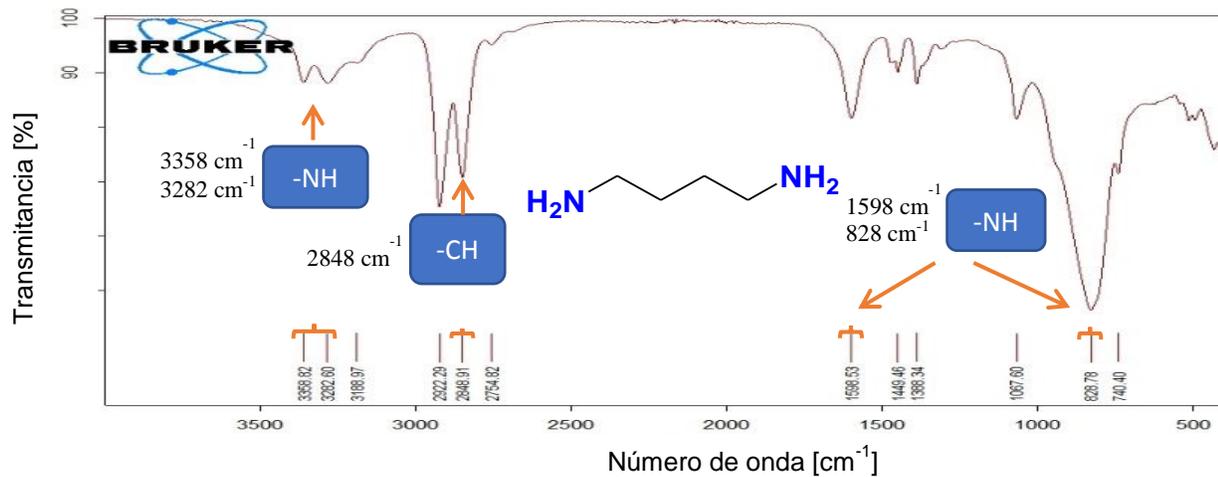


Figura 7.14. Espectro de IR del reactivo 1,4-Diaminobutano (3c).

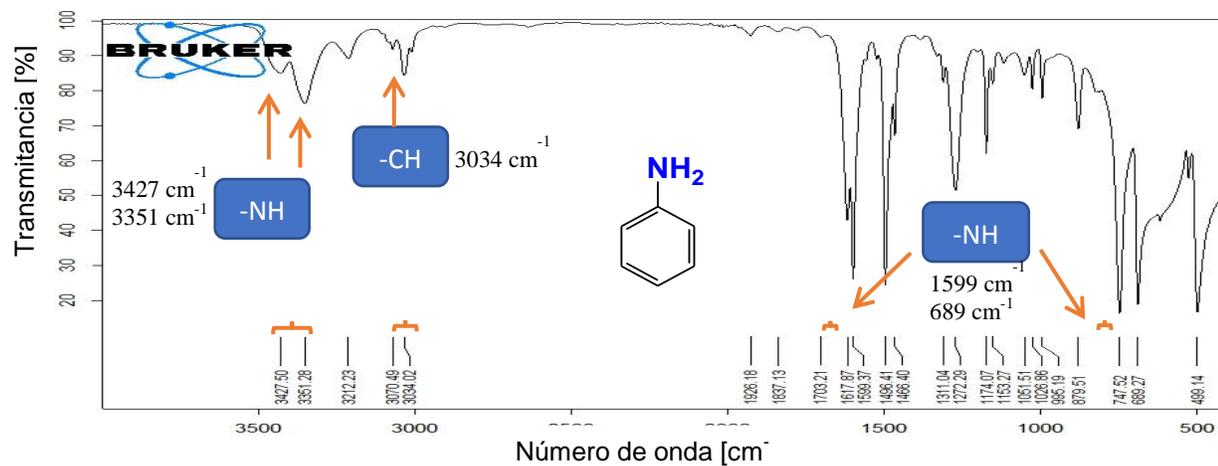


Figura 7.15. Espectro de IR del reactivo anilina (3d).

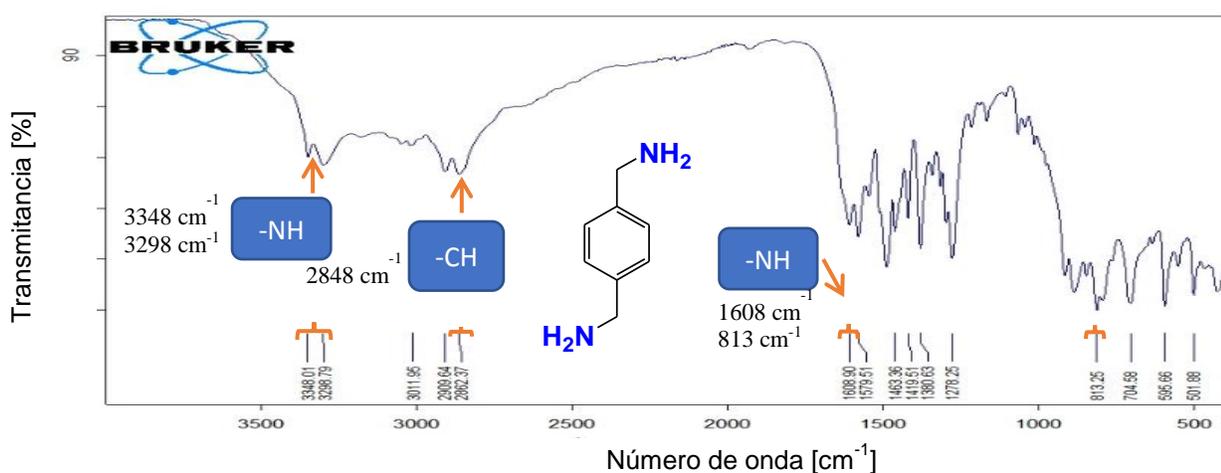


Figura 7.16. Espectro de IR del reactivo 1,4-Bis (aminometil) benceno (3e).

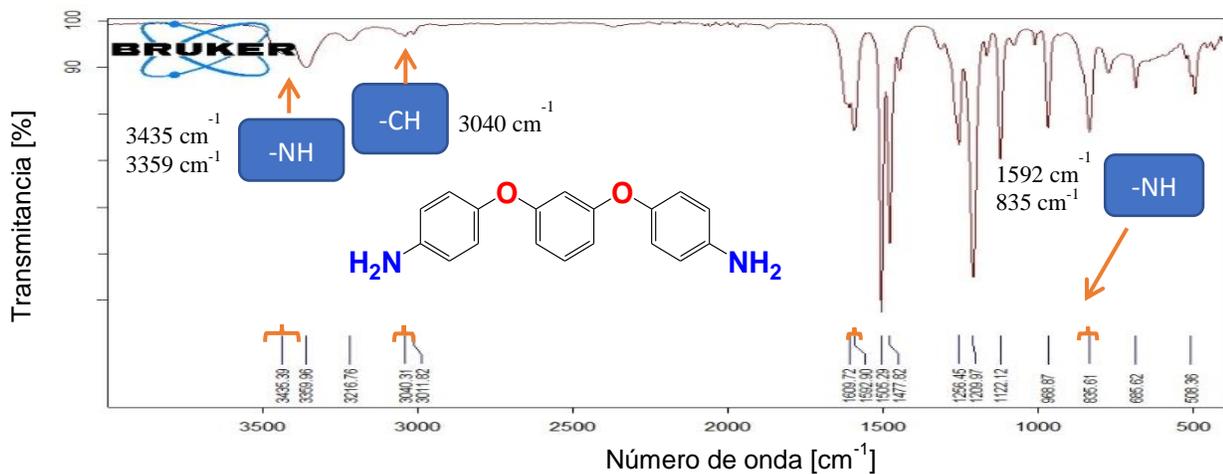


Figura 7.17. Espectro de IR del reactivo 4,4'-(1,3-Dioxifenileno) dianilina (3f).

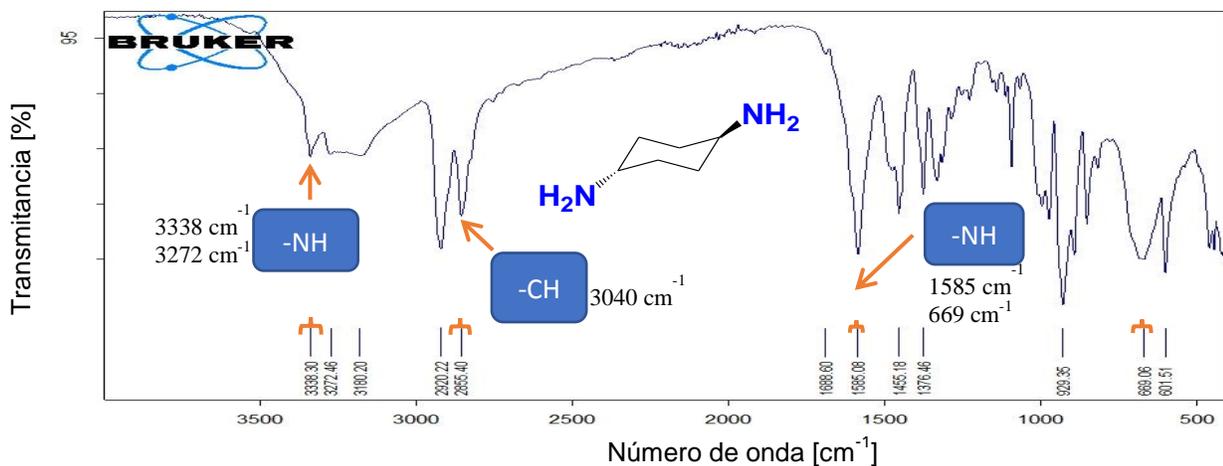


Figura 7.18. Espectro de IR del reactivo Trans-1,4-Diaminociclohexano (**3g**).

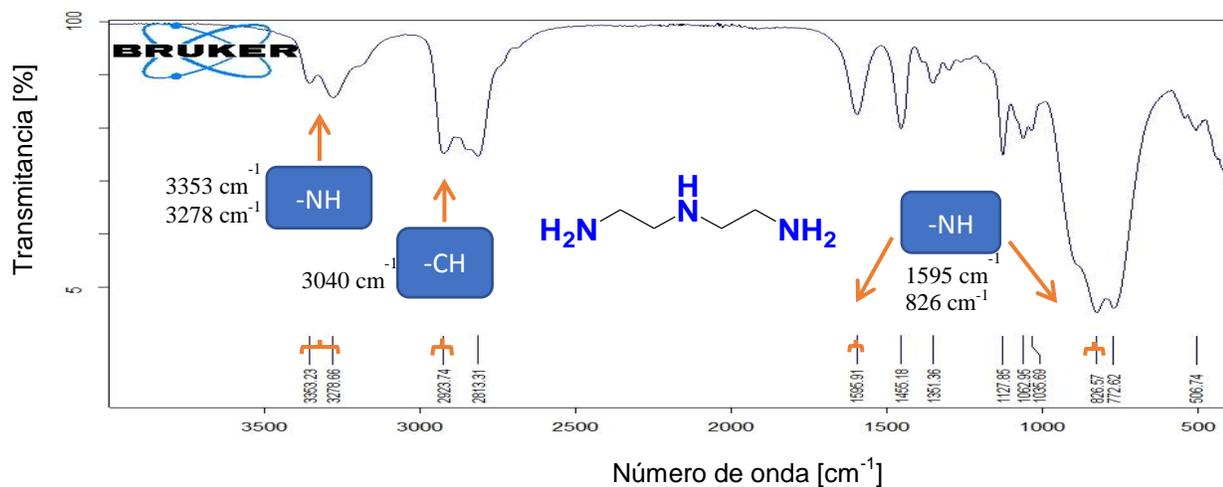


Figura 7.18. Espectro de IR del reactivo Dietilentriamina (**3h**).

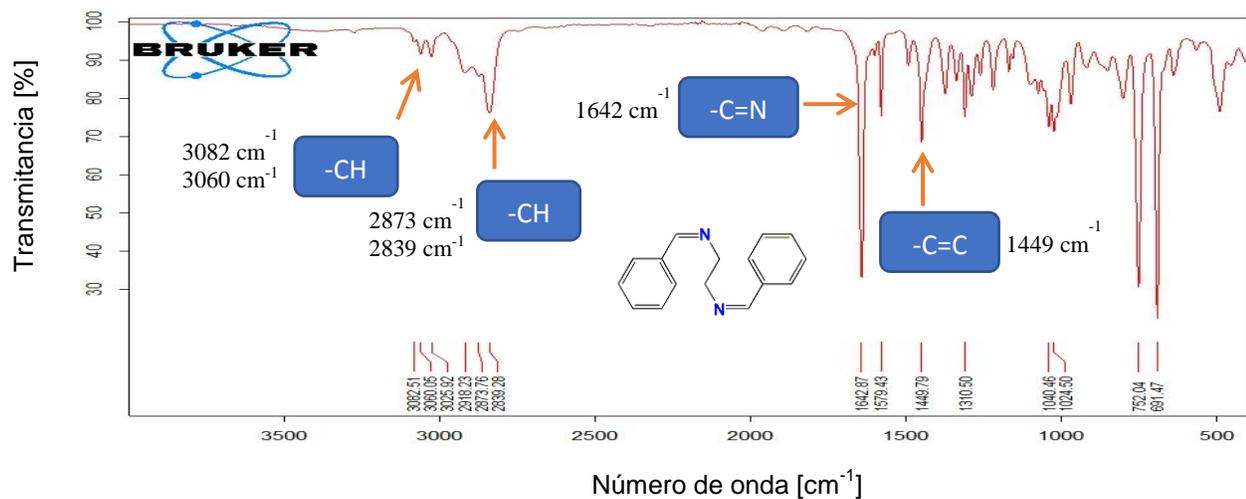


Figura 7.19. Espectro de IR del compuesto Dibencilidenetilendiamina (**4a**).

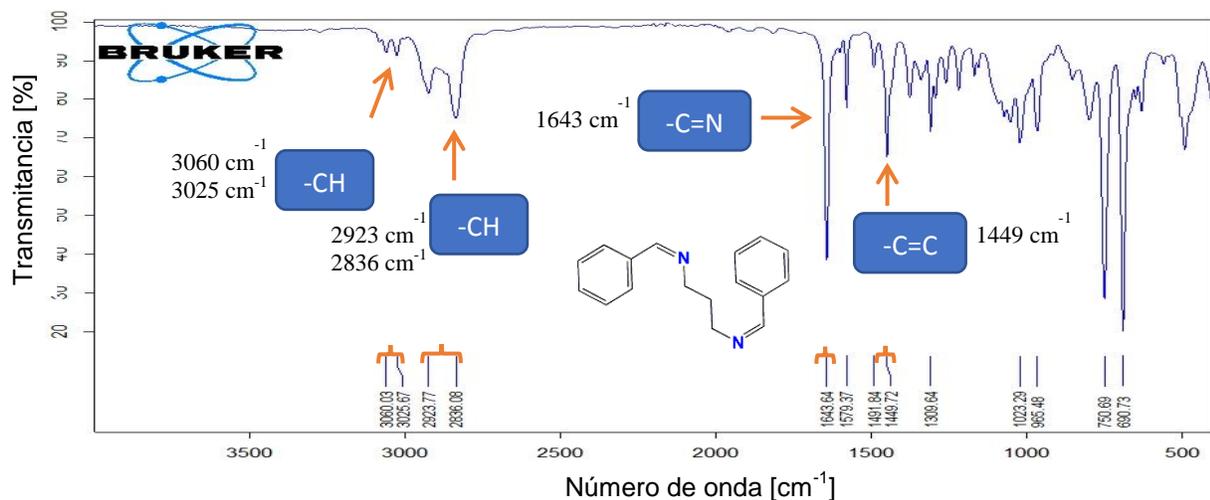


Figura 7.20. Espectro de IR del compuesto Dibenzilidenpropano-1,3-diamina (4b).

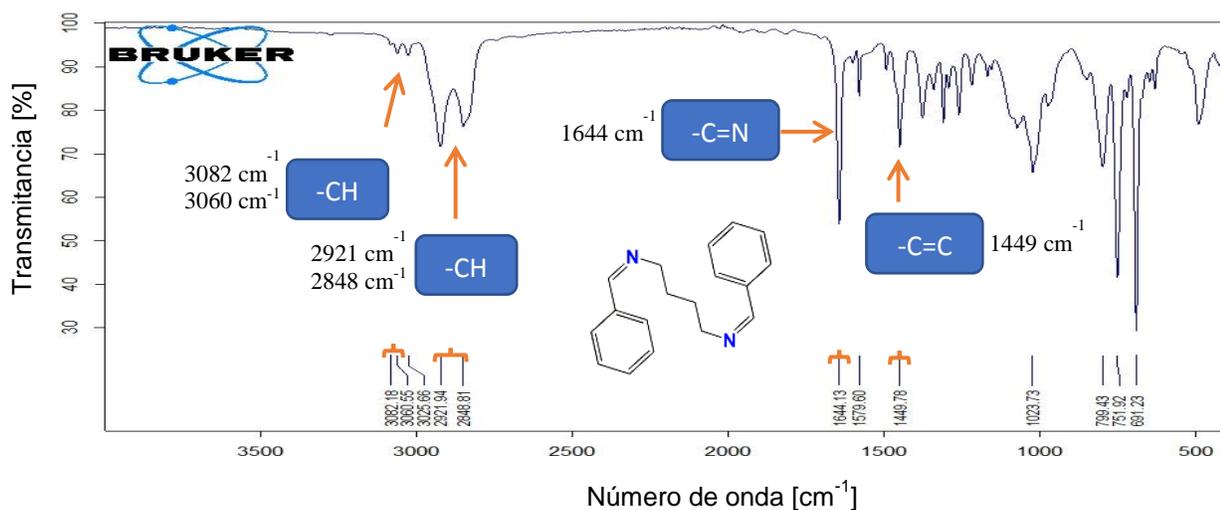


Figura 7.21. Espectro de IR del compuesto Dibenzilidenbutano-1,4-diamina (4c)

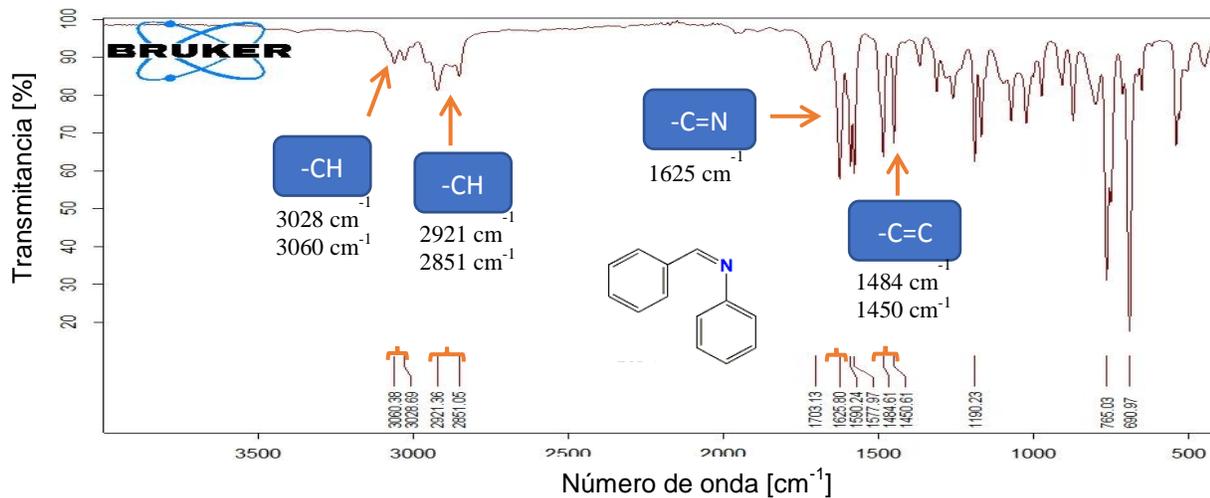


Figura 7.22. Espectro de IR del compuesto Benzilidenbenzenamina (4d).

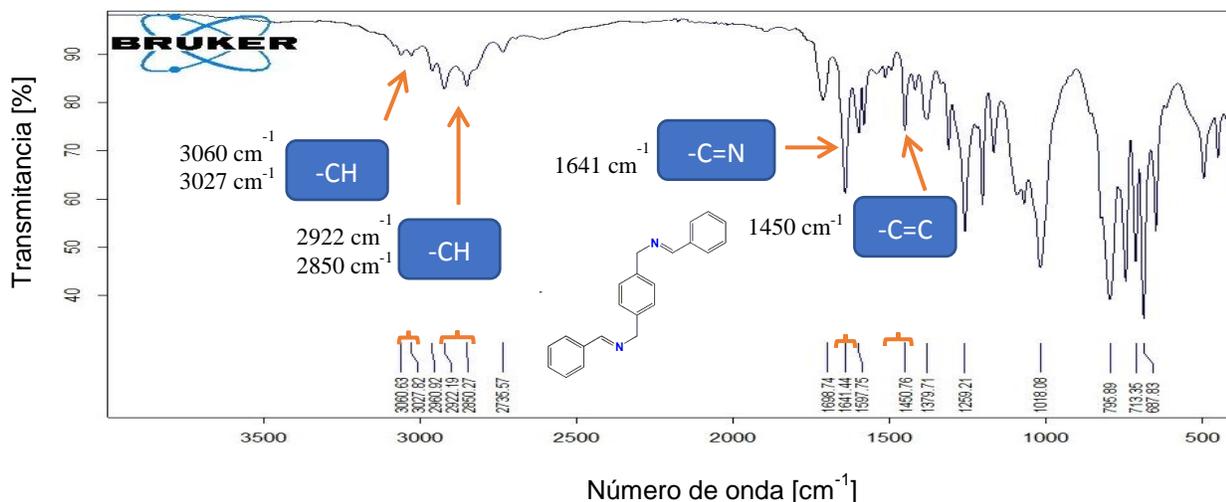


Figura 7.23. Espectro de IR del compuesto Benzilidenmetanoamina (4e).

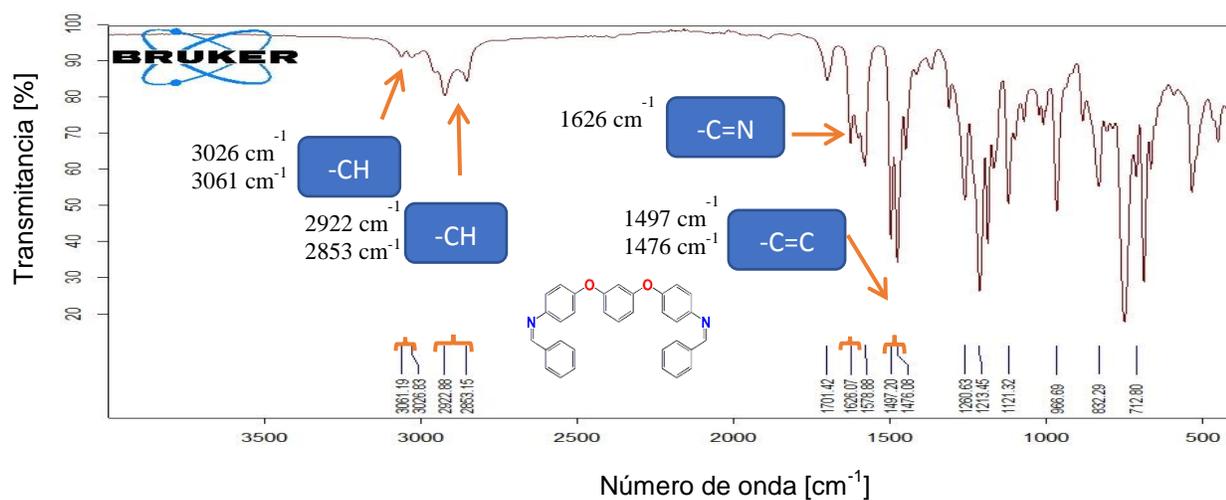


Figura 7.24. Espectro de IR de la Benziliden-4 bencenamina (4f).

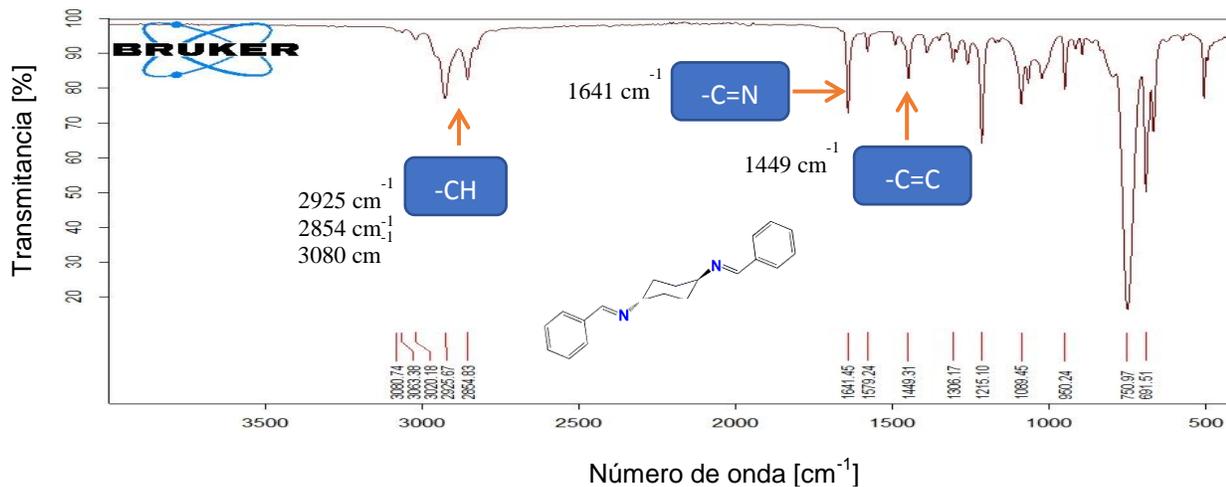


Figura 7.25. Espectro de IR de la Dibencilidenciclohexano-1,4-diamina (4g).

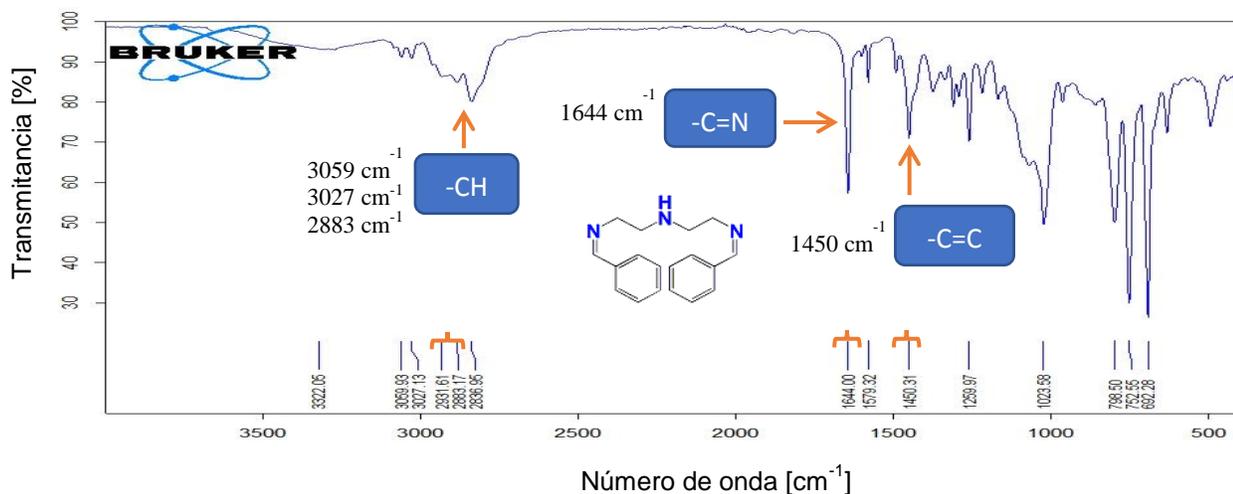


Figura 7.26. Espectro de IR de la Benciliden- etano-1,2-diamina (4h).

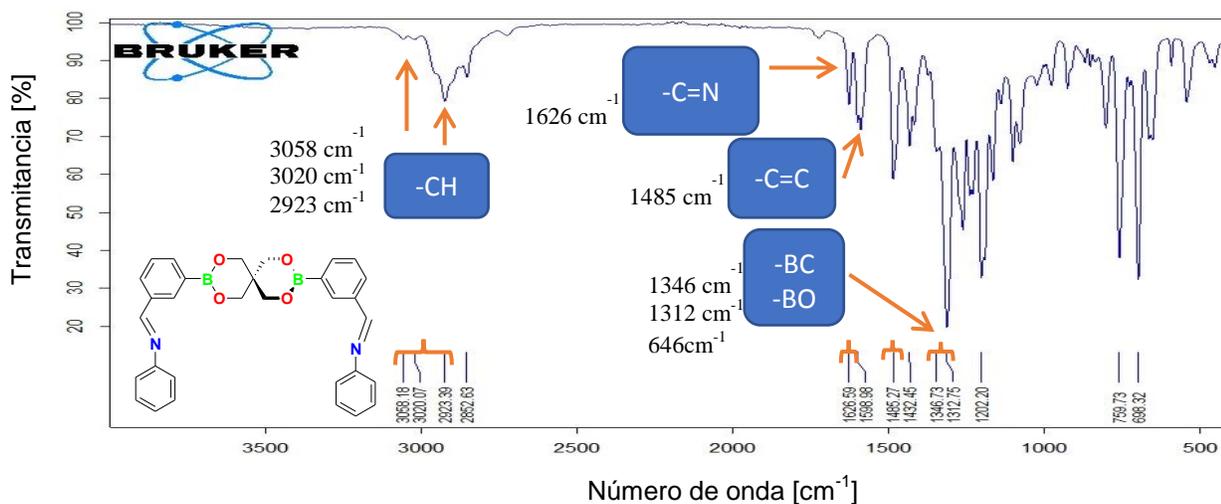


Figura 7.27. Espectro de IR del compuesto (5a).

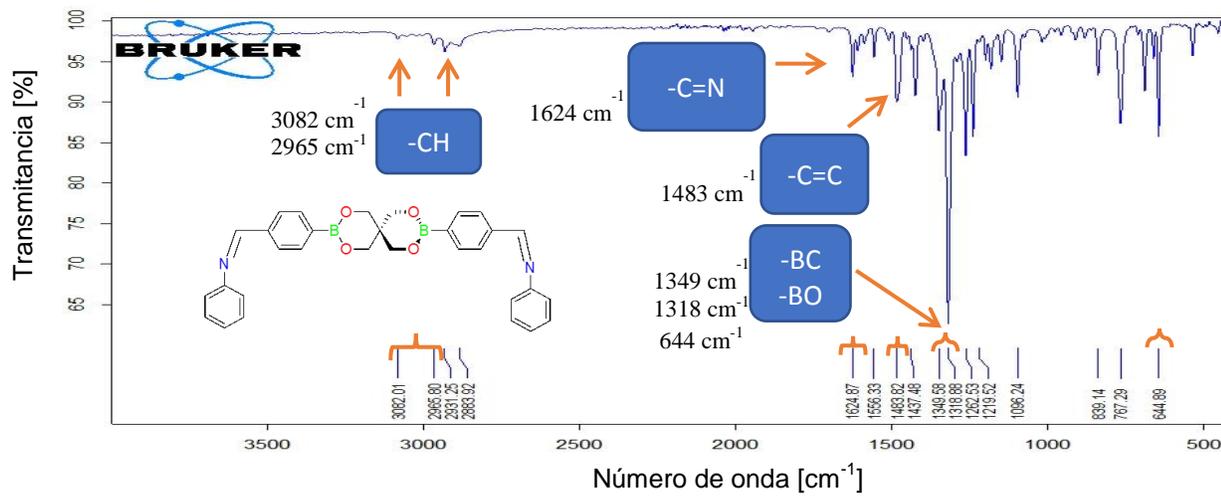


Figura 7.28. Espectro de IR del compuesto (5b).

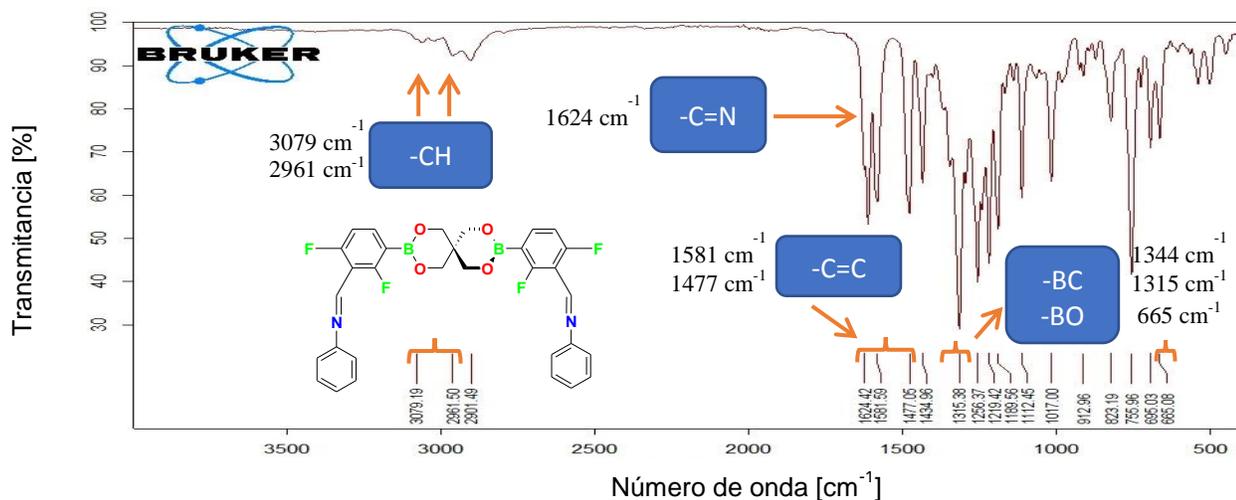


Figura 7.29. Espectro de IR del compuesto (5c).

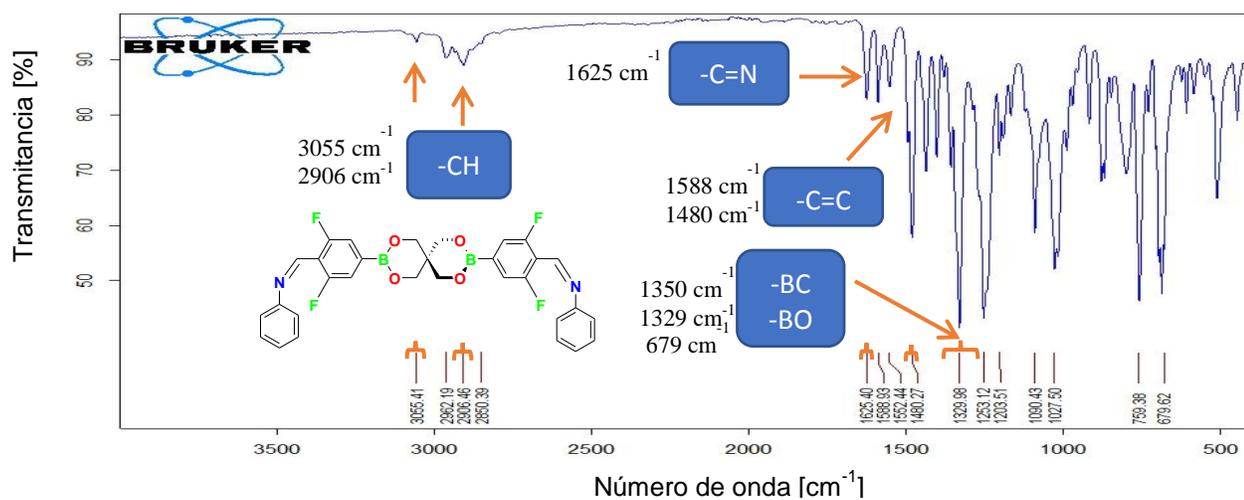


Figura 7.30. Espectro de IR del compuesto (5d).

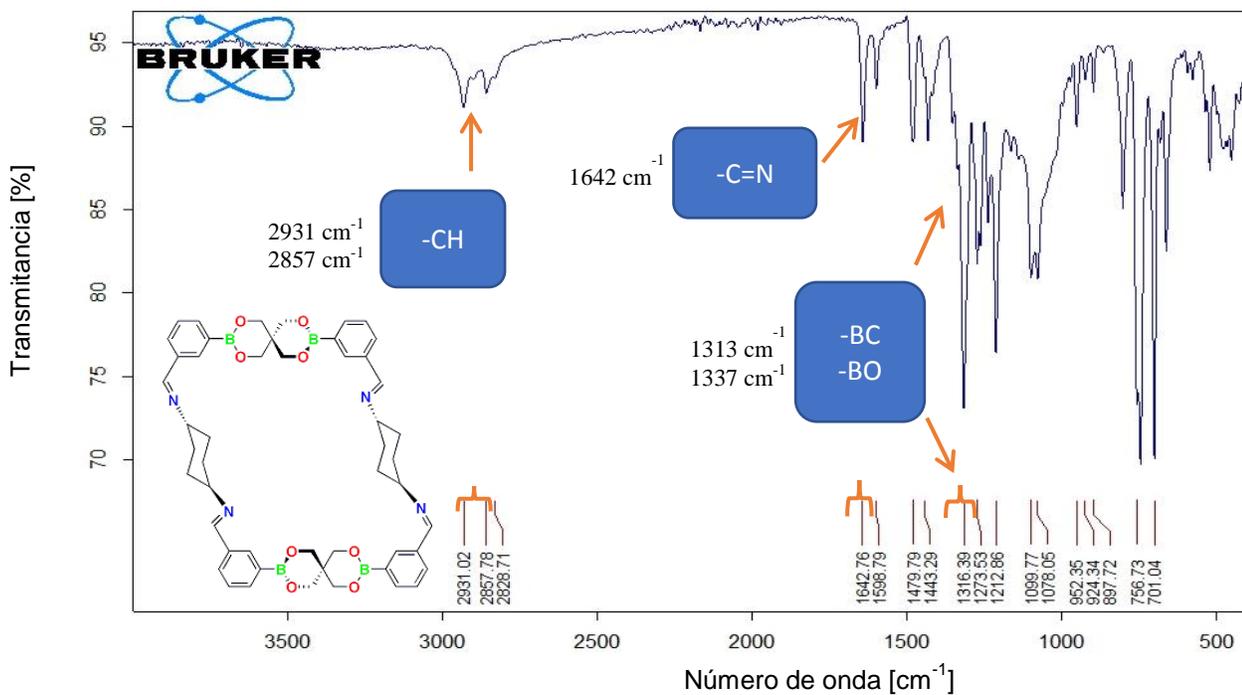


Figura 7.31. Espectro de IR del Macrociclo (6a).

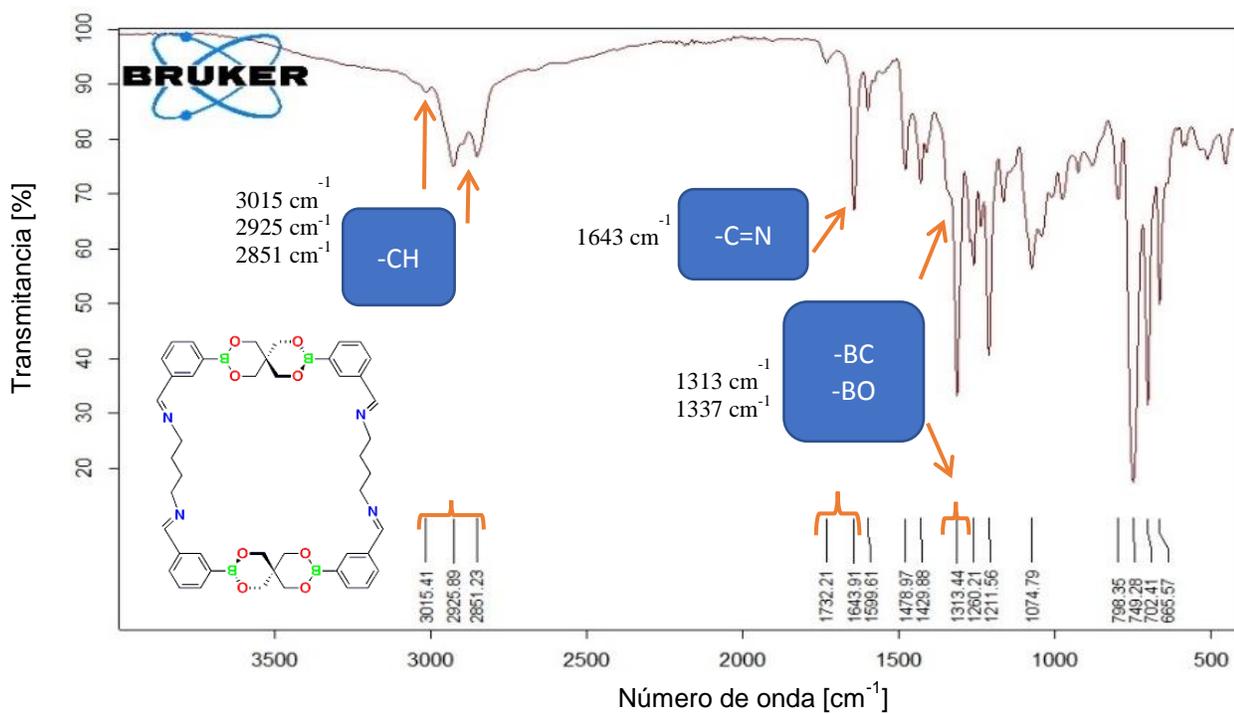


Figura 7.32. Espectro de IR del Macrociclo (6b).

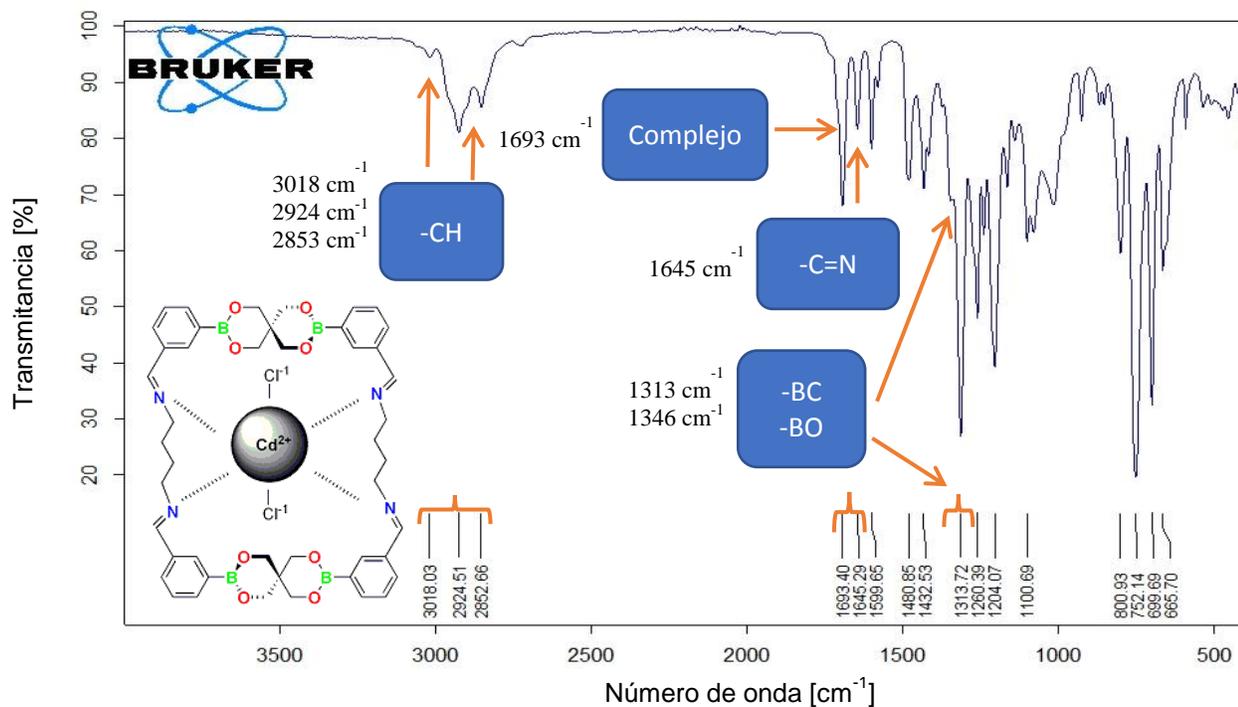


Figura 7.33. Espectro de IR del Metalo macrociclo de Cd. (7a).

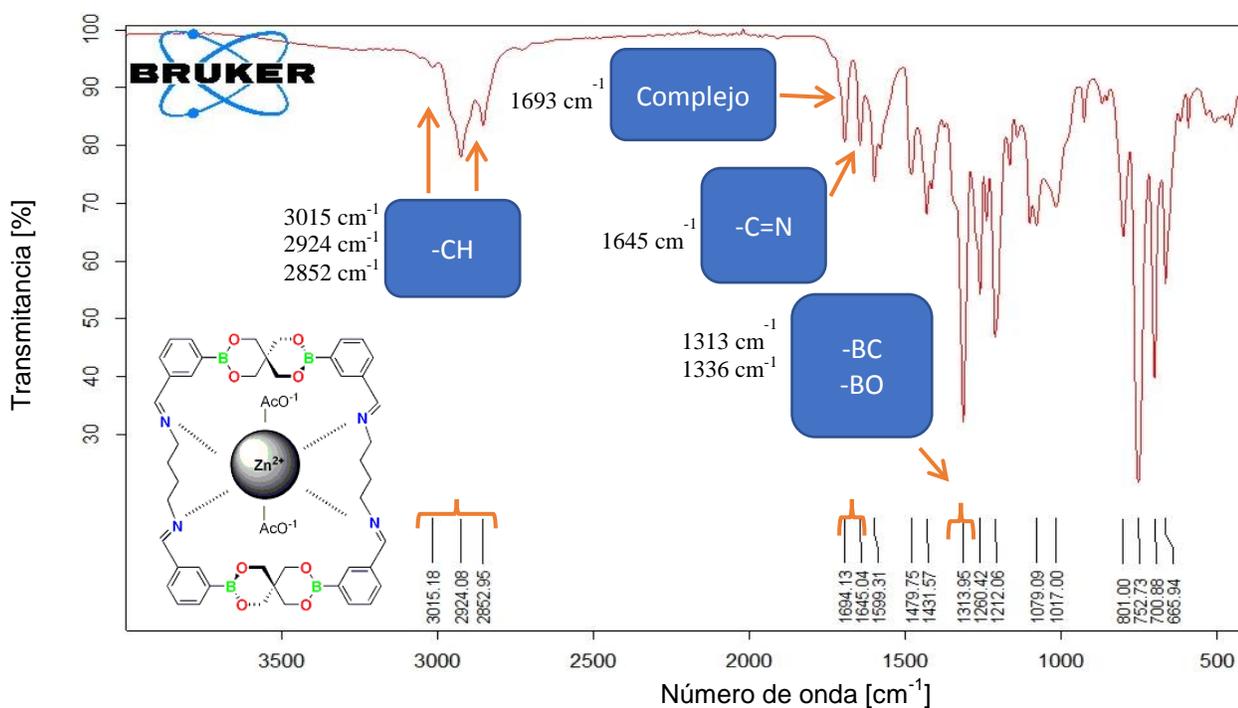


Figura 7.34. Espectro de IR del Metalo macrociclo de Cd. (7b).

7.6 Datos cristalográficos

7.6.1 Compuesto 2d

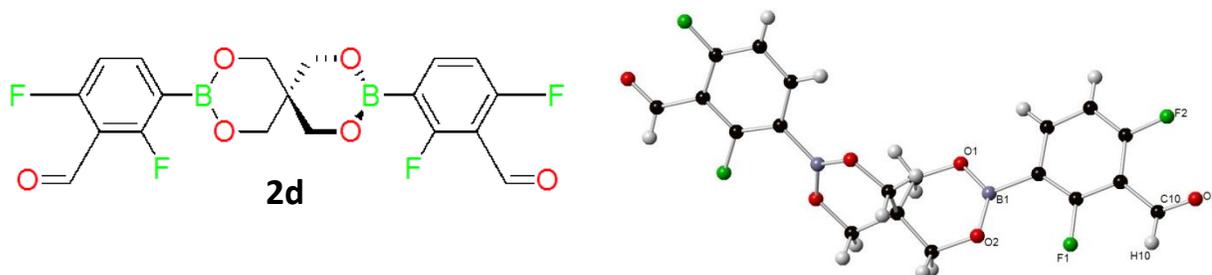


Tabla 7.1. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para **2d**

Formula Empírica	$C_{19}H_{14} B_2 F_4 O_6$
Formula Molecular	435.92
Temperatura K	100(3)
Radiación	$\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la unidad de celda	$a = 11.54101 (13) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 12.42175 (12) \text{ \AA}$ $\beta = 110.6122 (8)^\circ$ $c = 13.82866 (15) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volumen [\AA^3]	1855.56 (4)
Z	4
Densidad (calculada) g/cm^3	1.560
Coefficiente de Absorción μ , mm^{-1}	1.211
F (000)	888
Tamaño del Cristal mm^3	0.22 x 0.2 x 0.06
Rango de θ en la medición	8.62 a 145.586° .
Rango de índices	$-14 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$
Reflexiones Medidas	28357
Reflexiones independientes	3665 [$R_{int} = 0.0257$, $R_{\sigma} = 0.0123$]

Corrección de Absorción	Ninguno
Método de Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	3665 / 0 / 280
GoF en F ²	1.063
Índice final de R [I>2σ (I)]	R ₁ , ^a = 0.0316, wR ₂ , ^b = 0.0854
Índice R (todos los datos)	R ₁ , ^a = 0.0327, wR ₂ , ^b = 0.0866
El pico mayor y orificio	0.29 and -0.24 e.Å ⁻³

La estructura fue resuelta por métodos directos (SHELXS-97) [54] y el método de refinamiento de todos los datos vs una matriz de mínimos cuadrados de F² [54].

7.6.2 Compuesto 2e

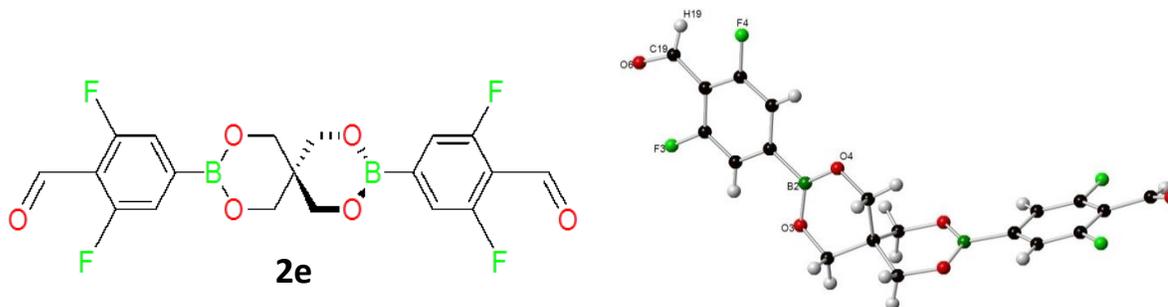


Tabla 7.2. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para **2e**

Formula Empírica	C ₁₉ H ₁₄ B ₂ F ₄ O ₆
Formula Molecular	435.92
Temperatura K	100.0 (3)
Radiación	λ = 1.54184 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la unidad de celda	a = 17.22567 (15) Å α = 90 ° b = 5.66332 (8) Å β = 93.2224 (8) ° c = 18.34606 (16) Å γ = 90 °
Volumen [Å ³]	1786.91 (3)
Z	4

Densidad (calculada) g/cm ³	1.620
Coefficiente de Absorción μ , mm ⁻¹	1.257
F (000)	888
Tamaño del Cristal mm ³	0.29 x 0.13 x 0.12
Rango de θ en la medición	9.658 a 145.51°.
Rango de índices	-21 ≤ h ≤ 20, -6 ≤ k ≤ 6, -20 ≤ l ≤ 22
Reflexiones Medidas	14561
Reflexiones independientes	3511 [$R_{int} = 0.0221$, $R_{sigma} = 0.0185$]
Corrección de Absorción	Ninguno
Método de Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	3511 / 0 / 280
GoF en F ²	1.044
Índice final de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1,^a = 0.0320$, $wR_2,^b = 0.0864$
Índice R (todos los datos)	$R_1,^a = 0.0344$, $wR_2,^b = 0.0864$
El pico mayor y orificio	0.30 and -0.24 e.Å ⁻³

La estructura fue resuelta por métodos directos (SHELXS-97) [54] y el método de refinamiento de todos los datos vs una matriz de mínimos cuadrados de F² [54].

7.6.3 Compuesto 5d

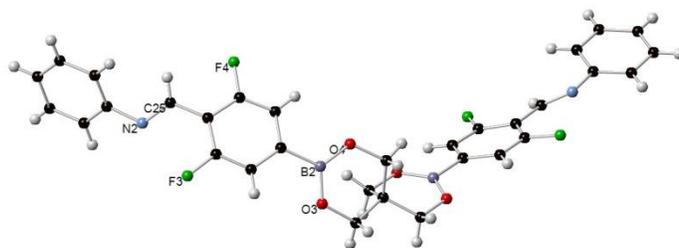
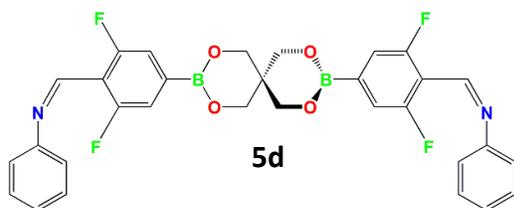


Tabla 7.3. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para **5d**.

Formula Empírica	$C_{30.54}H_{23.63}B_2Cl_{0.28}F_4N_2O_6$
Formula Molecular	590.11

Temperatura K	99.9 (4)
Radiación	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensiones de la unidad de celda	$a = 10.199 \text{ \AA}$ $\alpha = 77.946 (6)^\circ$. $b = 10.2918 (8) \text{ \AA}$ $\beta = 79.7 (6)^\circ$. $c = 14.0030 (9) \text{ \AA}$ $\gamma = 68.288 (7)^\circ$.
Volumen [\AA^3]	1327.03 (15)
Z	2
Densidad (calculada) g/cm^3	1.477
Coefficiente de Absorción μ , mm^{-1}	0.142
F (000)	607
Tamaño del Cristal mm^3	0.19 x 0.1 x 0.07
Rango de θ en la medición	5.53 a 49.998°.
Rango de índices	$-12 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 11$, $-13 \leq l \leq 16$
Reflexiones Medidas	9149
Reflexiones independientes	4668 [$R_{int} = 0.0256$, $R_{sigma} = 0.0422$]
Corrección de Absorción	Ninguno
Método de Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
Datos / restricciones / parámetros	4668 / 358 / 425
GoF en F^2	1.064
Índice final de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1,^a = 0.0495$, $wR_2,^b = 0.1110$
Índice R (todos los datos)	$R_1,^a = 0.0606$, $wR_2,^b = 0.1174$
El pico mayor y orificio	0.81 and -0.22 e. \AA^{-3}

La estructura fue resuelta por métodos directos (SHELXS-97) [54] y el método de refinamiento de todos los datos vs una matriz de mínimos cuadrados de F^2 [54].

8. Bibliografía

- [1] Lehn J-M., Supramolecular chemistry and self-organization, *PNAS* **2002**, 99, 4763-4768.
- [2] Fischer E., Einfluss der konfiguration auf die wirkung der enzyme **1894**, *Ber.Dt. Chem. Ges.* 27: 2985-2993.
- [3] Claramunt R. M., Farrán M. López C., Perez-Torralba M., Santa María D., Química bioorgánica y productos naturales, *UNED* **2013**, 15-25.
- [4] Whitesides G. M., Grzybowski B., Self-Assembly at all scales, *Science* **2002**, 295 (5564), 2418-2421.
- [5] Lehn J-M., Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives, *Ed. VCH, Weinheim* **1995**, 139-143.
- [6] Claramunt R. M., Farrán M. López C., Pérez-Torralba M., Santa María D., Química bioorgánica y productos naturales, *UNED* **2013**, 90-110
- [7] Battaner Arias E., Biomoléculas, *Ed. Universidad de Salamanca* **1993**, 1, 25-27.
- [8] International Union of Pure and Applied Chemistry **1996**, 68, 2287.
- [9] Pedersen C. J., Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89 (26), 7017-7036
- [10] Khan G. A., Eswaran S. V., Woodward's synthesis of vitamin B₁₂, *Resonance* **2003**, 8 (6), 8-16
- [11] Eschenmoser A., Winter C. E., Natural product synthesis and vitamin B₁₂, *Science* **1977**, 196 (4297), 1410-1420
- [12] Forrellat B. M., Gómis H. I., Gautier du Défaix G. H., Vitamina B₁₂: Metabolismo y aspectos clínicos de su deficiencia, *Revista cubana de hematología, inmunología y homoterapia* **1999**, 2003 (1), 159-174
- [13] Peter J. Cragg, Supramolecular Chemistry: From biological inspiration to biomedical applications, *Springer Science & Business Media* **2010**, 1, 14-30.
- [14] Chichak K. S., Cantrill S. J., Pease A. R., Chiu S-H., Cave G. W. V., Stoddart J. F., Molecular Borromean rings, *Science* **2004**, 304 (5675), 1308-1312
- [15] Diercks C. S., Yaghi O. M., The atom, the molecule, and the covalent organic framework, *Science* **2017**, 355, 6328
- [16] *García J. C., Justo J. F., Machado W.V. M., Assali L. V. C., Funcionalized adamantane: Building blocks for nanostructure self-assembly, Phys. Rev. B.* **2009**, 80, 125421

- [17] Côté A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O'Keeffe M., Matzger A. J., Yaghi O. M., Marcos orgánicos covalentes, cristalinos y porosos, *Science* **2005**, *310*, 1166-1170
- [18] Radziszewski, *Ber., Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 260-262.
- [19] Barnes J. C., Juriček M., Stoddart J. F., *et Al*, ExBox: A polycyclic aromatic hydrocarbon scavenger, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (47), 12438–12448
- [20] Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Castaldi M. J., Senkan S. M., Modeling of aromatic and polycyclic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames, *Combust. Sci. Technol.* **1996**, *116*, 211-287.
- [21] Timothy R. Cook, Yao-Rong Zheng, Peter J. Stang., Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design synthesis, and functionality of metal-organic materials, *Chem. Rev.* **2013**, *113* (1), 734-777
- [22] Salazar-Mendoza D., Baudron S. A., Hossein A. M., Many faces of dipyrrens: from hydrogen-bonded networks to homo and heteronuclear metallamacrocycles, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (3), 766- 768.
- [23] Hiromitsu M., Akuta R., Bando Y., Takaishi K., Uchiyama M., Murakana A., Tohnai N., Seki S., Formation and geometrical control of polygon-like metal-coordination assemblies, *Chemical European Journal*, **2013**, 11676-11685.
- [24] Pedersen C. J., The discovery of crown ethers, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017
- [25] Hall D. G, Boronic Acids: Preparation and applications in organic synthesis, medicine and materials, *Wiley-VCH* **2011**, *1*, 1-10.
- [26] Suzuki A., Modern arene chemistry, *Wiley- VCH* **2002**, 53-106
- [27] a) Sinkai S., James T. D., Artificial receptors as receptor as chemosensor for carbohydrates, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *277*, 107 – 152; b) Fang, G. Kaur, B. Wang, Progress in boronic acid-based fluorescent glucose sensors, *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 481 – 489; c) Striegler S., Selective carbohydrate recognition by synthetic receptors in aqueous solution, *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 81 – 102
- [28] Severin K., *et al*, Multicomponent Assembly of boronic Acid Based Macrocycles and cages, *Angewandte Chemie* **2008**, *47*, 1848-1852
- [29] a) Meyer C. D., Joiner C. S., Stoddart J. F., Template-directed synthesis employing reversible imine bond formation, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1705 – 1723; b) Nitschke J. R., Construction, substitution, and sorting of metallo-organic structures via subcomponent self-assembly, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 103–112
- [30] a) Barnea E., Andrea T, Kapon K., Eisen M. S., Formation of inclusion organoactinide complexes with boron-containing macrocycles, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5066 – 5067

- [31] Albrecht M., Fiege M., Baumert M., De Groot M., FrMhlich R., Russo L., Rissanen K., Hierarchical, Lithium-templated assembly of helicate-type complexes: How versatile is this reaction?, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 609–616
- [32] Abrahams B. F., Price D. J., Robson R., Tetraanionic organoborate squares glued together by cations to generate nanotubular stacks, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 820–824
- [33] Christinat N., Croiser E., Scopelliti R., Cascella M., Röthlisberger U., Serverin K., Formation of boronate ester polymers with efficient intrastrand charge-transfer transitions by three-component reactions, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5177–5181
- [34] Côté A. P., El-Kaderi H. M., Furukawa H., Hunt J. R., Yaghi O. M., Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914–12915
- [35] McMurry John, Organic Chemistry, *Thomson learning 7^a* **2008**, 408-468
- [36] Ranking D., Mitzel N., Morrison C., Structural methods in molecular inorganic chemistry, *John Wiley & Sons* **2013**, 237-276.
- [37] Brisdon A. K., Inorganic spectroscopic methods, *Oxford science publications* **1998**, 10-25.
- [38] Callister W. D. Jr., Materials Science and engineering: An introduction, *John Wiley & Sons, Inc. Séptima edición* **2007**, 188-236.
- [39] Lewis H. W, Moody. C. J., Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice. *WileyBlackwell* **2017**, 159- 173. ISBN 978-0-632-02017.
- [40] Pujol Urban F., Sánchez Rodríguez J., **2015**, Análisis químicos, Madrid, España, editorial Síntesis S.A.
- [41] Day J. K., Bresner C., Fallis A., Ooi L. L., Watkin D. J., Coles S. J., Male L., Hursthouse M. B., Aldridge S., Synthesis of polymeric and macrocyclic Lewis acids: Influence of backbone on degree of aggregation, *Dalton Trans.* **2007**, 3486–3488
- [42] Barba V., Höpfl H., Farfán N., Santillán R., Beltran H., Zamudio-Rivera L., Boron-nitrogen macrocycles: a new generation of calix[3]arenes, *Chemical communications* **2004**, *24*, 2834-2835.
- [43] Salazar-Mendoza D., Cruz-Huerta J., Höpfl H., Hernández-Ahuactzi, Sánchez Mario, Macrocycles and coordination polymers derived from self-complementary tectons based on N-containing boronic acids, *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*(6), 2441-2454.

- [44] Ramirez-Flores Carina. Diseño y síntesis de complejos de coordinación homolépticos y heterolépticos a partir de dipirrinas combinadas con metales de transición y ácidos borónicos, (Tesis de licenciatura). ITO, Oaxaca, México.
- [45] Silverstein R. M., *et al.*, Spectrometric identification of organic compounds, *John Wiley* **2005**, 1, 98
- [46] Linss V., Rodil S.E., Reinke P., Garnier M.G., Oelhafen P., Kreissig U., Richter F., Bonding characteristics of DC magnetron sputtered B-C-N thin films investigated by Fourier-transformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *Elsevier* **2004**, 76-87.
- [47] Martin J-L., Taylor P. R., Yustein J. T., Burkholder T. R., Andrews L., Pulsed laser evaporation of boron/carbon pellets: Infrared spectra and quantum chemical structures and frequencies for BC₂, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 99.
- [48] Northrop B. H, Smith M. K., Vibrational properties of boroxine anhydride and boronate ester materials: Model systems for the diagnostic characterization of covalent organic frameworks, *Chem. Mater* **2014**, 26, 3781-3795.
- [49] Yaghi O. M., *et al*, Reticular electronic tuning of porphyrin active sites in covalent organic frameworks for electrocatalytic carbon dioxide reduction, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (3), 1116-1122.
- [50] Gottlieb H. E., Kotlyar V., Nudelman A., NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
- [51] Nöth H., Wrackmeyer B., **1978**, *Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy of boron compounds*, Berlin-Heidelberg-Nueva York. Ed. Springer-Verlag. Pp 17.
- [52] Zhou B., Yao Y., Correlations between ¹¹B NMR parameters and structural characters in borate and borosilicate minerals investigated by high-resolution MAS NMR and ab initio calculations, *phys Chem Minerals* **2012**, 39: 363-372.
- [53] Maity D., Hari N. and Mohanta S. A Bis(Boronic Ester)-Based fluorogenic and chromogenic Sensor for F⁻ and Cu²⁺, *Chemistry Select* **2017**, 2, 9037-9045.
- [54] A short history of SHELXS. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112-120.