



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

“ANALISIS ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS ÁCIDO  
BORÓNICO – ÁCIDO CARBOXÍLICO.”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICO INDUSTRIAL

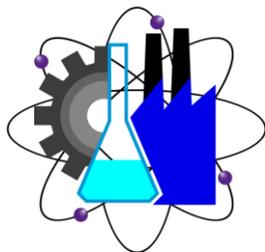
P R E S E N T A

DIANA LAURA DELGADO BARRERA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. VICTOR BARBA LÓPEZ.

CVU: 31208



CUERNAVACA, MOR.

FECHA: Mayo 2023





El presente trabajo se llevó a cabo en las instalaciones del Centro de Investigaciones Químicas, en el laboratorio 225 de Química Inorgánica y Supramolecular, de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), bajo la supervisión y dirección del Dr. Víctor Barba López y con el apoyo de una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. De Proyecto A1-S-33602).

Parte del presente trabajo fue presentado en la modalidad de cartel durante la “XVII Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica”, en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), llevada a cabo del 23 al 26 de agosto de 2022.



## **AGRADECIMIENTOS.**

A dios que me ha dado el regalo más grande que se le puede dar a un hijo “sus padres”, a mis padres que con sacrificio y sin escatimar esfuerzo alguno me han dado la mejor herencia que le pueden dar a un hijo la “educación”.

A mi madre Mtra. Maria de Jesus Barrera Salgado, que es el ser más amoroso que puedo tener, gracias por todo el cariño, apoyo, la comprensión y por guiarme en cada uno de mis pasos en lo largo de mi trayectoria.

A mi padre Sr. Gonzalo Delgado López, por ser un hombre tan admirable y fuerte, gracias por guiarme cada paso de mi vida con esa forma tan enérgico y educarme con tu forma dura para ser la persona que soy ahora.

A mi hermana Dra. Ingrid Lanie Delgado Barrera, por ser la mejor hermana que dios y mis padres me han dado, gracias por siempre amarme, apoyarme y siempre estar conmigo en cada una de las etapas de mi vida, gracias por ser una segunda madre para mí.

A mi Hermano Ing. Carlo Anthonioni Delgado Barrera, gracias por siempre apoyarme y estar en cada paso de mi trayectoria, y gracias por estar en los momentos difíciles y por quererme.

Al Dr. Víctor Barba López, por todo el apoyo brindado, los consejos en la realización de cada uno de los experimentos, por la aclaración de dudas, por compartir su conocimiento durante el proyecto.

A mi coasesora Dra. Paola Elizabeth Sánchez Portillo, por el apoyo en el seguimiento de cada etapa de este proyecto, por aclarar cada una de mis dudas, por compartir su conocimiento, por cada uno de sus consejos, por la amistad brindada.

A mi jurado revisor Dra. Elia Marcela López Cardoso, Dra. Perla Román Bravo, Dr. Raúl Villamil Ramos, Dra. Diana Gabriela Vargas Pineda, por sus comentarios que ayudaron a mejorar el presente trabajo.

A mis compañeros de laboratorio, Luis, Elias, Paola, Fernando, Adrian, Alan, por cada uno de los momentos compartidos y por esa amistad formada.

## **INDICE**

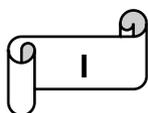
<b>Glosario de Abreviaturas</b>	<b>I</b>
<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. ANTECEDENTES</b>	<b>2</b>
1.1. <b>Química Supramolecular</b>	<b>2</b>
1.2. <b>Enlace de hidrógeno</b>	<b>3</b>
1.3. <b>Ácidos borónicos</b>	<b>6</b>
1.4. <b>Ácido di-borónico di-catiónico</b>	<b>12</b>
<b>2. HIPÓTESIS</b>	<b>14</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>15</b>
3.1. <b>Objetivo General</b>	<b>15</b>
3.2. <b>Objetivos Específicos</b>	<b>15</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>15</b>
<b>Método general para la síntesis de las materias primas y los compuestos 1 y 2</b>	
4.1. <b>Reactivos</b>	<b>15</b>

<b>4.1. Disolventes</b>	<b>15</b>
<b>4.2. Instrumentación</b>	<b>16</b>
<b>5. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS</b>	<b>17</b>
<b>5.1. Compuesto 2,6-piridincarboxaldehído</b>	<b>17</b>
<b>5.2. Compuesto ADD</b>	<b>17</b>
<b>5.3. Succinato de sodio</b>	<b>18</b>
<b>5.4. Compuesto 1</b>	<b>18</b>
<b>5.5. Compuesto 2</b>	<b>19</b>
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>20</b>
<b>6.1. 2,6-piridincarboxialdehído</b>	<b>20</b>
<b>6.1.1. Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo</b>	<b>20</b>
<b>6.1.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <math>^1\text{H}</math>.</b>	<b>21</b>
<b>6.2. Ácido di-borónico di-catiónico</b>	<b>22</b>
<b>6.2.1. Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo</b>	<b>23</b>
<b>6.2.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <math>^1\text{H}</math>.</b>	<b>24</b>
<b>6.3. Succinato de Sodio</b>	<b>25</b>
<b>6.3.1. Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo</b>	<b>26</b>
<b>6.3.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <math>^1\text{H}</math>.</b>	<b>27</b>
<b>6.4. Compuestos 1 y 2</b>	<b>28</b>

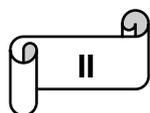
<b>6.4.1. Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo</b>	<b>29</b>
<b>6.4.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <math>^1\text{H}</math>.</b>	<b>31</b>
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>36</b>
<b>8. PERSPECTIVAS</b>	<b>37</b>
<b>9. ANEXOS</b>	<b>38</b>
<b>9.1. Índice de Figuras</b>	<b>38</b>
<b>9.2. Índice de Tablas</b>	<b>38</b>
<b>9.3. Índice de Esquemas</b>	<b>38</b>
<b>10. REFERENCIAS</b>	<b>40</b>

## GLOSARIO DE ABREVIATURAS

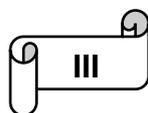
<b>Å</b>	Angstrom
<b>ADD</b>	Ácido di-borónico di-catiónico
<b>J</b>	Constante de Acoplamiento
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo Deuterado
<b>cm<sup>-1</sup></b>	Centímetros a la menos uno
<b>δ</b>	Desplazamiento químico en RMN
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	Dimetil Sulfóxido Deuterado
<b>DMSO</b>	Dimetil Sulfoxido
<b>dd</b>	Señal doble de dobles en RMN de <sup>1</sup> H
<b>d</b>	Señal doble en RMN de <sup>1</sup> H
<b>IR</b>	Espectroscopía de Infrarrojo
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>F.M</b>	Formula Molecular
<b>gr</b>	Gramos



<b>gr/mol</b>	Gramos / mol
<b>°C</b>	Grados centígrados
<b>Hz</b>	Hertz
<b>h</b>	Horas
<b>KJ/mol</b>	Kilo joule / mol
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>M</b>	Molaridad
<b>MHz</b>	Mega Hertz
<b>ml</b>	Militros
<b>mm</b>	Milímetros
<b>mmol</b>	Milimol
<b><i>m</i></b>	Señal de multiplete en RMN de <sup>1</sup> H
<b>nm</b>	nanómetros
<b>H<sup>+</sup></b>	protón
<b>P.M</b>	Peso Molecular



<b>P.F.</b>	Punto de Fusión
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b><math>\pi</math></b>	Pi
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>RMN <math>^1\text{H}</math></b>	Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$ )
<b>s</b>	Señal simple en RMN de $^1\text{H}$
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>UV</b>	Ultravioleta



## RESUMEN

El presente trabajo describe la síntesis, caracterización y análisis estructural del 2,6-piridincarboxaldehído, del ácido di-borónico di-catiónico (ADD) y del succinato de sodio, estos 3 compuestos se emplearon como materias primas en la formación de estructuras supramoleculares mediante la interacción por enlaces de hidrógeno, formando los compuestos **1** y **2**.

Todos los compuestos sintetizados en este trabajo fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas como espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ .

Los compuestos 2,6-piridincarboxialdehído, el ácido di-borónico di-catiónico (ADD) y el succinato de sodio se sintetizaron acorde a la literatura y se confirmó su formación mediante las técnicas de IR y RMN de  $^1\text{H}$ .

Los compuestos **1** y **2** se sintetizaron por molienda mecánica utilizando un molino de bolas, los cuales presentaron cambios de color y puntos de fusión diferentes de las materias primas, siendo la primera evidencia de la posible formación de motivos heterodiméricos.

Mediante la caracterización por IR y RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **1** y **2** se puede observar señales importantes y que son diferentes a las reportadas para las materias primas, lo cual indica la posible formación de enlaces de hidrógeno, por ejemplo, se puede observar que el grupo C=O en el espectro de IR se mueve a una vibración más alta. Por otro lado, en RMN de  $^1\text{H}$  el hidrógeno correspondiente a los hidroxilos del ácido borónico se encuentran desplazados a mayor frecuencia que la observada en los compuestos **1** y **2**, lo cual podría indicar la formación de un enlace de hidrógeno

## INTRODUCCIÓN

La química supramolecular es una ciencia multidisciplinaria encargada del estudio de sistemas que involucran la agregación y el reconocimiento de moléculas o iones que interactúan entre si mediante enlaces no-covalentes. Uno de los tópicos más estudiados en esta ciencia es el autoensamble, el cual se da a partir de la asociación espontanea entre dos o más moléculas.<sup>[1]</sup>

Dentro de la química supramolecular los ácidos borónicos han sido ampliamente utilizados como bloques de construcción, los ácidos borónicos presentan grupos hidroxilo, estos son capaces de formar enlaces de hidrógeno y arquitecturas supramoleculares bi- y tridimensionales.

Los ácidos borónicos pueden autoensamblarse mediante enlaces de hidrógeno formando motivos homodiméricos, así mismo pueden interactuar con especies aceptadoras de enlaces de hidrógeno para dar lugar a la formación de motivos heterodiméricos, las especies aceptoras pueden ser piridinas <sup>[2]</sup>, siendo estos menos estudiados. Por lo que en el presente trabajo se analizó la formación de motivos heterodiméricos entre un ácido di-borónico di-catiónico y el ácido succínico o el succinato de sodio.

## ANTECEDENTES

### 1. Química Supramolecular.

La química supramolecular se remonta a fines de la década de 1960, se ha descrito como la "Química más allá de la molécula", debido a que estudia las interacciones no covalentes presentes en las moléculas. Las interacciones no covalentes representan las interacciones que mantienen unidas a las especies supramoleculares. Las interacciones no covalentes son considerablemente más débiles que los enlaces covalentes y su energía puede oscilar entre 150 kJ mol<sup>-1</sup> y 450 kJ mol<sup>-1</sup> para enlaces simples; mientras que los enlaces no covalentes van desde 2 kJ mol<sup>-1</sup> para interacciones de dispersión hasta 300 kJ mol<sup>-1</sup> para interacciones 'ion-ion'. Cuando estas interacciones se usan de manera cooperativa, puede existir un complejo supramolecular estable. El término "no covalente" incluye una amplia gama de atracciones y repulsiones que se resumen en la Tabla 1. <sup>[1]</sup>

Interacción	Fuerza kJ mol <sup>-1</sup>	Ejemplo
Ion-Ion	200-300	Cloruro de tetrabutilamonio
Ion-Dipolo	50-200	Sodio [15]corona-5
Dipolo-dipolo	5-50	Acetona
Enlace de hidrógeno	4-120	Ácidos, C-H ... A, H <sub>2</sub> O, alcoholes, D-H ... π
Catión- π	5-80	K <sup>+</sup> en benceno
π- π	0-50	Benceno y grafito
van der Waals	< 5 kJ mol <sup>-1</sup> pero variable según el área superficial	Argón; empaquetamiento en cristales moleculares

<b>Hidrofóbico</b>	8-40	solvente-solvente Compuestos de inclusión de ciclodextrina
--------------------	------	---

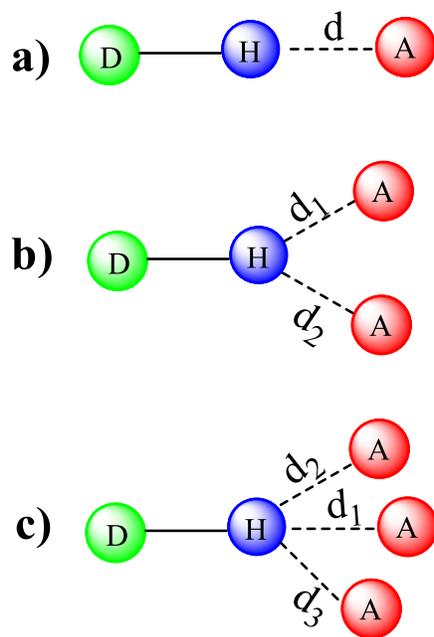
**Tabla 1.** Interacciones supramoleculares <sup>[1]</sup>

La química supramolecular se puede dividir en dos amplias categorías; la química huésped-anfitrión y el autoensamble. La diferencia entre estas dos áreas es una cuestión de tamaño y forma. Donald Cram menciona que el componente anfitrión se define como una molécula o ion orgánico cuyos sitios de unión convergen en el complejo, en tanto que el componente huésped es cualquier molécula o ion cuyos sitios de unión divergen en el complejo, (un sitio de unión es una región del huésped o anfitrión que tiene el tamaño, la geometría y la naturaleza química correctas para interactuar con otras especies). Por otro lado, donde no hay una diferencia significativa de tamaño y ninguna especie actúa como huésped de otra, la unión no-covalente de dos o más especies se denomina autoensamble. El autoensamble es un equilibrio entre dos o más componentes moleculares para producir un agregado con una estructura más compleja que depende únicamente de la información contenida en los componentes químicos básicos <sup>[1, 2]</sup>.

### 1.1. Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno es una de las interacciones no-covalentes más importantes en el diseño de arquitecturas supramoleculares debido a su fuerza y alto grado de direccionalidad. Representa un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre un donador de hidrógeno (D) y un aceptor de hidrógeno (A). Los grupos donadores de enlaces de hidrógeno incluyen un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo (como el nitrógeno o el oxígeno), por lo que forman un dipolo con el átomo de hidrógeno que lleva una pequeña carga positiva. Los grupos aceptores de enlaces de hidrógeno incluyen átomos con pares de electrones mediante los cuales el átomo de hidrógeno cargado positivamente puede interactuar.<sup>[3]</sup>

Existen diversos tipos de enlaces de hidrógeno, el más común es donde el donador interactúa con un átomo aceptor. Sin embargo los enlaces de hidrógeno de un donador pueden interactuar con 2 o 3 aceptores simultáneamente. Cuando un donador interactúa con 2 especies donadoras, el enlace de hidrógeno es del tipo bifurcado,<sup>[4]</sup> mientras que cuando la interacción se da entre un donador y tres aceptores es del tipo trifurcado (Esquema 1).<sup>[5]</sup>



**Esquema 1.** Tipos de enlaces de hidrógeno, sencillo (a), bifurcado (b) y trifurcado (c).<sup>[3]</sup>

La geometría de un enlace de hidrógeno y el tipo de grupos donadores y aceptores determinan la fuerza, la duración y la naturaleza de la interacción. Las interacciones de enlaces de hidrógeno se pueden dividir en tres amplias categorías, cuyas propiedades se enumeran en la Tabla 2. Una interacción fuerte tiene un carácter similar a un enlace covalente, en el que el átomo de hidrógeno está cerca del punto central de los átomos donador y aceptor. Los enlaces de hidrógeno fuertes se forman entre dos bases fuertes, por ejemplo, en el ion  $\text{HF}_2^-$ , que es prácticamente lineal con el átomo de hidrógeno entre los dos átomos de flúor  $[\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}]^-$ . Los enlaces de hidrógeno de fuerza moderada se forman entre los grupos donantes

neutros y aceptores neutros a través de pares de electrones solitarios, por ejemplo, la auto asociación de ácidos carboxílicos. <sup>[6]</sup>

	<b>Fuerte</b>	<b>Moderada</b>	<b>Débil</b>
<b>Distancia de enlace (Å) H...A</b>	1.2-1.5	1.5-2.2	>2.2
<b>Distancia de enlace (Å) D-H</b>	0.08-0.25	0.02-0.08	<0.02
<b>D-H vs H...A</b>	D-H $\approx$ H...A	D-H < H...A	D-H $\ll$ H...A
<b>Distancia de enlace (Å) D...A(Å)</b>	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
<b>Direccionalidad</b>	Fuerte	Moderada	Débil
<b>Ángulos de enlace (°)</b>	170-180	>130	>90
<b>Energía de enlace (kJ/mol)</b>	60-170	15-60	<15

**Tabla 2.** Fuerza relativa de enlaces de hidrógeno. <sup>[6]</sup>

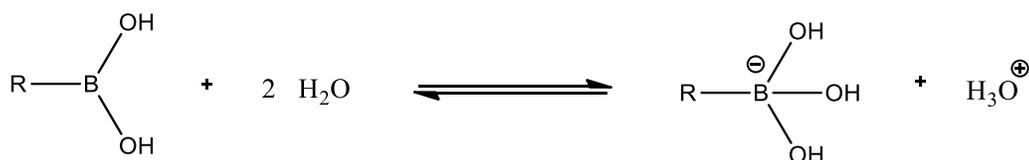
## 1.2. Ácidos Borónicos

Los ácidos borónicos tienen un orbital *p* vacío, lo que les confiere propiedades únicas como ácidos de Lewis suaves que pueden coordinarse a moléculas básicas. Al hacerlo, los aductos resultantes adquieren una configuración similar a la del átomo de carbono, con una geometría tetraédrica, Esquema 2A.

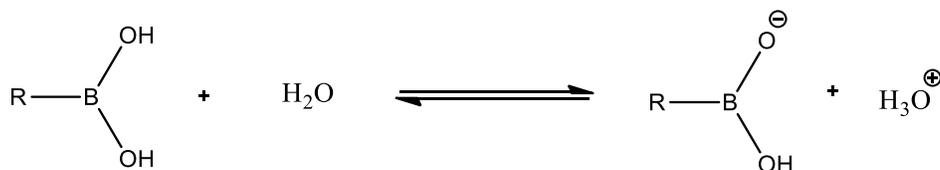
La acidez de Bronsted también ha sido observada en los grupos -OH de los ácidos borónicos, ya que pueden liberar protones en medio acuoso (Esquema 2B), tienen

una disposición espacial similar a la de los ácidos carboxílicos, por lo tanto, pueden formar arreglos supramoleculares semejantes.

Se ha observado que los ácidos borónicos tienen la capacidad de formar unidades diméricas, incluso en presencia de ligantes bidentados como con la bipyridina, estos tienden a formar motivos heterodiméricos, soportados por enlaces de hidrógeno. [8,9]



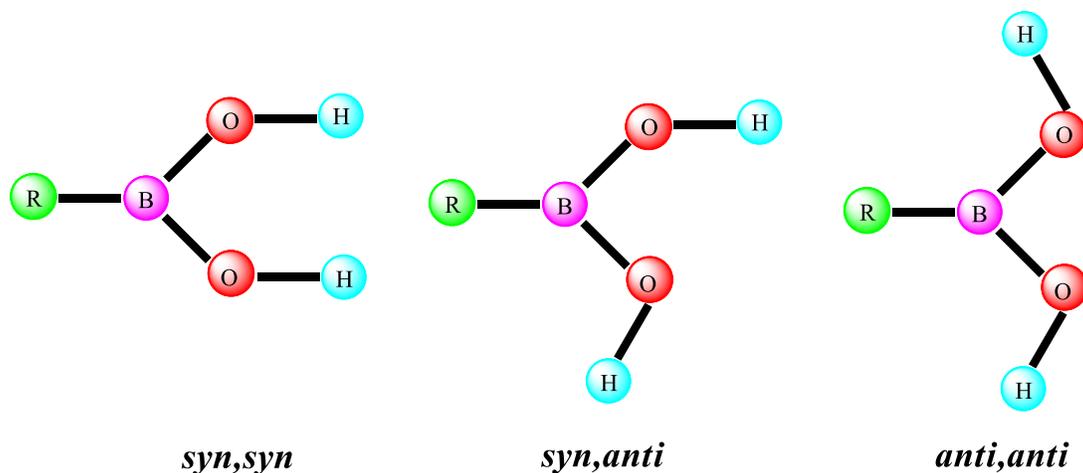
### a) Acidez de Lewis



### b) Acidez de Brønsted

**Esquema 2.** Comportamiento de los ácidos borónicos.[8]

Dado que los ácidos borónicos presentan grupos hidroxilo, son capaces de formar enlaces de hidrógeno y a su vez arquitecturas supramoleculares –bi y tridimensionales. En este tipo de sistemas, los ácidos borónicos pueden adoptar diferentes conformaciones: *syn-syn*, *syn-anti* y *anti-anti*, según los sustituyentes que poseen o con las características de la especie con la que formen los enlaces de hidrógeno, [7,10] Esquema 3.



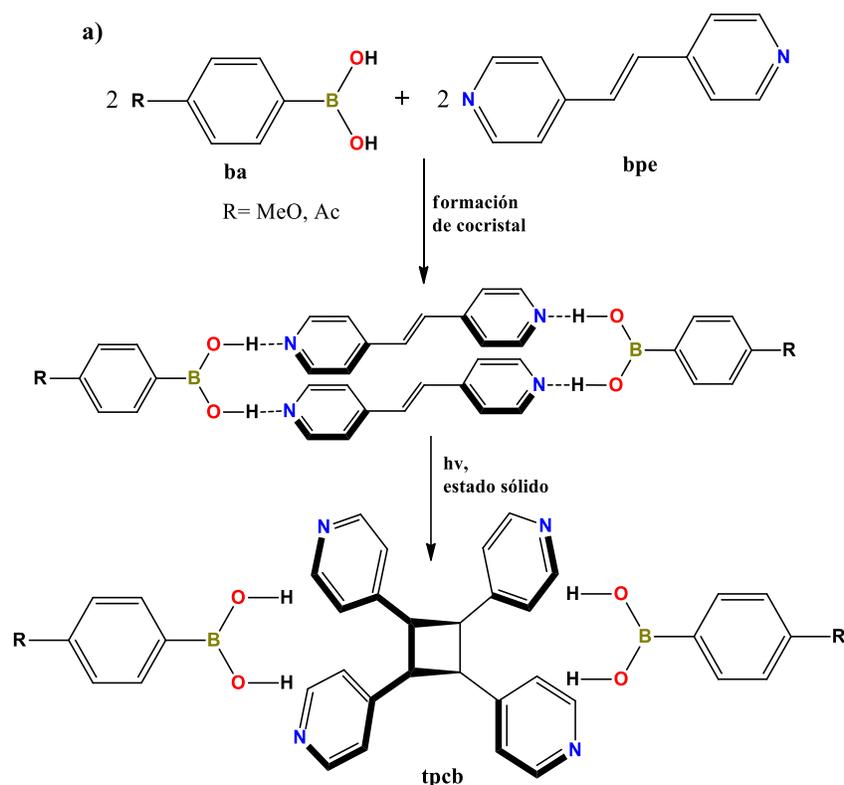
**Esquema 3.** Representación estructural de las conformaciones que adoptan los ácidos borónicos  $R-B(OH)_2$  al formar enlaces de hidrógeno <sup>[11]</sup>.

Un ácido borónico está constituido de manera general por un átomo de boro unido a dos grupos hidroxilos y a un tercer grupo que puede ser alquilo o arilo, tanto la estructura como la hibridación son dos de los factores más importantes que le permite a un ácido borónico actuar como un grupo enlazante. De esta manera se pueden formar dos tipos de complejos a partir de este ácido: la formación de ésteres borónicos <sup>[8]</sup> y la formación de un enlace covalente coordinado entre el boro y un grupo nucleofílico; sin embargo, ninguna de estos es exclusivo puesto que ambas interacciones pueden llevarse a cabo <sup>[12,13]</sup>. Dentro de las principales aplicaciones de los compuestos de boro esta funcionar como sensores tanto para iones como para moléculas neutras <sup>[14]</sup>.

Teniendo en cuenta la bioactividad de los ácidos borónicos y sus interacciones con varios compuestos biológicamente importantes, recientemente se iniciaron estudios de reconocimiento molecular que involucran a los ácidos borónicos mediante la síntesis de una amplia variedad de autoensambles supramoleculares <sup>[15-22]</sup>.

Se han reportado algunos complejos moleculares de ácidos borónicos con compuestos aceptores de enlaces de hidrógeno como 4,4'-bipiridina, 1,2-bis(4-piridil) etano, 1,2-bis(4-piridil) eteno, etc, en donde se forman enlaces de hidrógeno del tipo  $O-H\cdots N$  <sup>[23-25,7]</sup>.

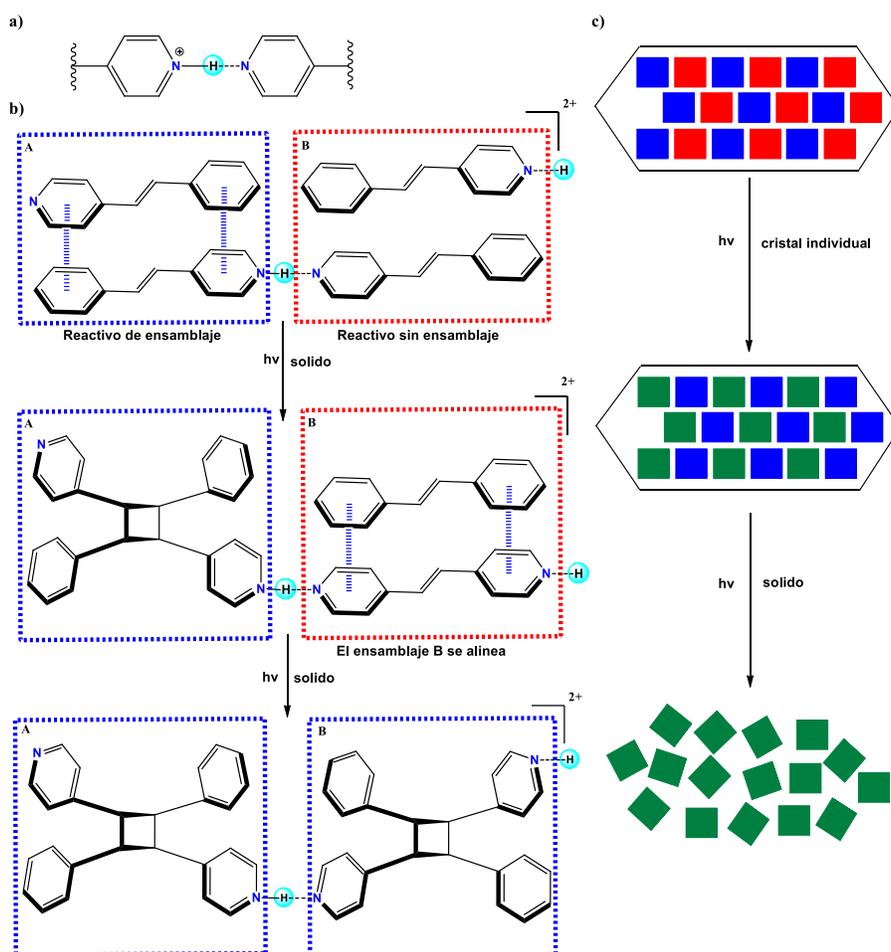
Un ejemplo de la formación de enlaces de hidrógeno fue reportado por MacGillivray y colaboradores, en el año 2018, en donde muestran la formación de un enlace de hidrógeno N---H o entre ácidos borónicos (ba) y 1,2-bis(4-piridil)etileno(bpe) que fueron utilizadas para fotodimerizaciones intermoleculares [2+2] en estado sólido. La reactividad del 1,2-bis(4-piridil) etileno (bpe) dentro de los cocristales genera tetrakis(4-piridil) ciclobutano (tpcb) estereoselectivamente y con un rendimiento cuantitativo. La molienda en seco de los ácidos borónicos y el exceso de bpe revelan que los ácidos funcionan como catalizadores supramoleculares,<sup>[10]</sup> (Esquema 4).



**Esquema 4.** [2 + 2] Fotodimerización en estado sólido utilizando ácidos borónicos y bpe, <sup>[10]</sup>.

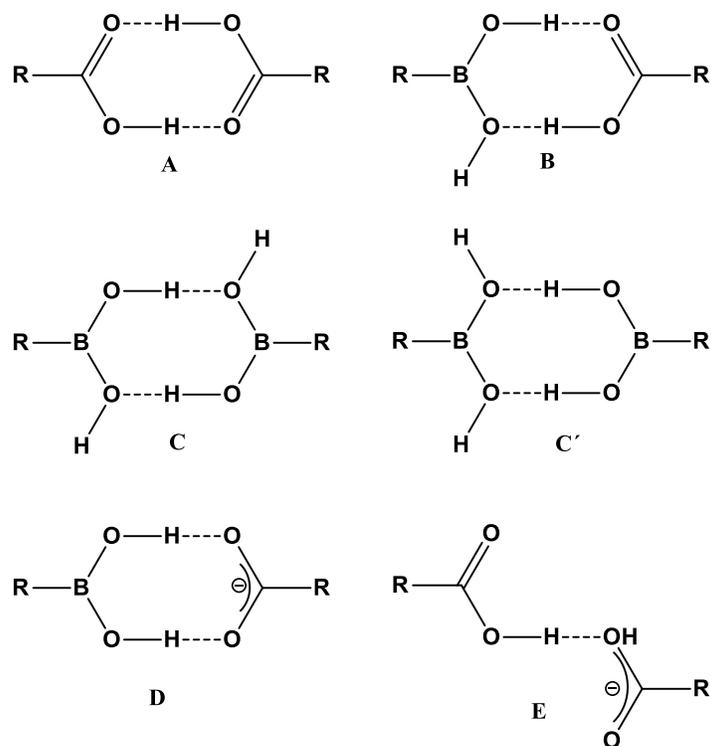
El enlace de hidrógeno es una interacción relevante en la ingeniería de cristales, que brinda múltiples oportunidades para generar materiales supramoleculares como polímeros y sólidos fotoactivos. Para dirigir fotodimerizaciones intermoleculares [2+2] en estado sólido orgánico utilizando enlaces de hidrógeno. Mas tarde en el año 2021 se reportaron enlaces de hidrógeno (N<sup>+</sup> -H...N) en combinación con

interacciones cation- $\cdots\pi$  para permitir una fotodimerización [2+2] en un cocrystal. El cocrystal está compuesto por un par de iones de piridinio fotoactivo 4-stilbzH<sup>+</sup> (4-stilbz = *trans*-1-(4-piridil)-2-(fenil) etileno) y un par de moléculas fotoestables de 4-stilbz = *trans*-1-(4-piridil)-2-(fenil) etileno). La irradiación de UV da como resultado 1,2-bis(4-piridil)-3,4-bis(fenil)ciclobutano con un rendimiento cuantitativo. Se aísla una estructura intermedia 2(4-stilbz) \* (4-pyr-ph-cb)2H<sup>+</sup> que experimenta una transformación parcial de monocristal a monocristal,<sup>[26]</sup> Esquema 5.



**Esquema 5.** Enlace de hidrógeno N<sup>+</sup>-H $\cdots$ N. (b) Reacción Cascada regiocontrolada [2+2] fotodimerización de 4-stilbazol. Proceso de transformación (azúl: ensambles fotoactivos; rojo: ensambles fotoestables; verde: productos de ciclobutano),<sup>[26]</sup>.

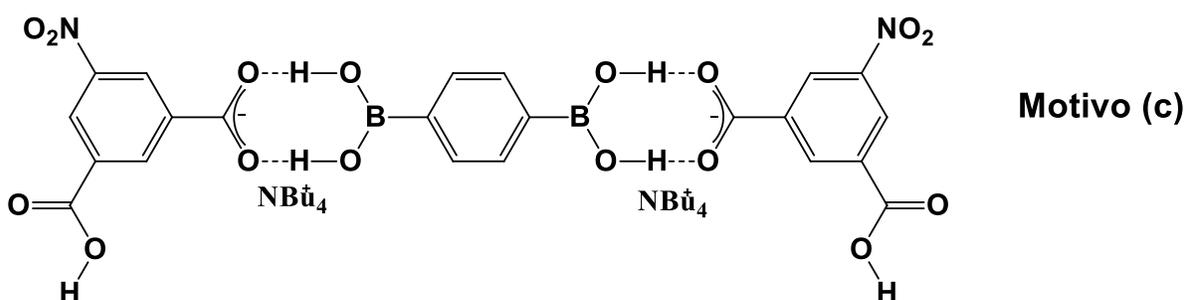
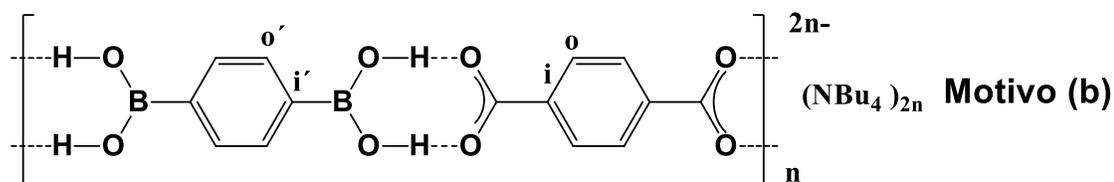
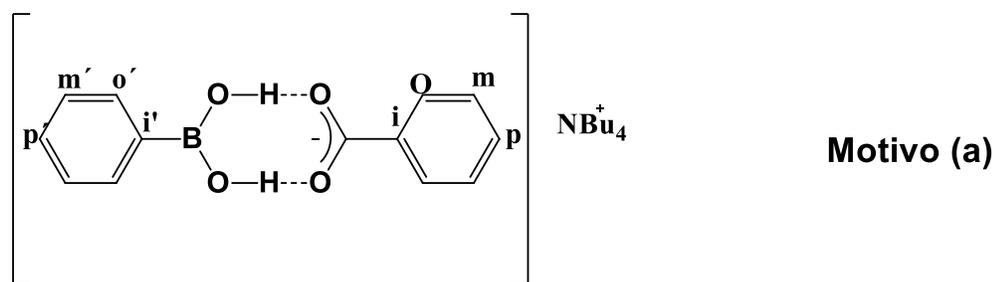
Existen 2 tipos de motivos entre ácidos carboxílicos y ácidos borónicos, uno de ellos es el motivo homodimérico el cual surge de la interacción de 2 especies iguales por un enlace de hidrógeno como se muestra en el motivo A (Esquema 6), y un motivo heterodimérico se da por la interacción de 2 especies distintas mediante un enlace de hidrógeno como se observa en el motivo B. Dado que las especies cargadas forman enlaces de hidrógeno más fuertes, recientemente se han utilizado iones carboxilato para este propósito.<sup>[27-30]</sup> Los ácidos borónicos también son capaces de formar unidades diméricas como se muestra en el Esquema 6 (motivo C). No son tan comunes como los ácidos carboxílicos; sin embargo, dado que tienen aplicaciones en síntesis orgánica, química huésped- anfitrión, reconocimiento molecular de moléculas bioquímicamente activas y medicina, es que se han estudiado ampliamente, <sup>[16-22, 31-34]</sup>. Por lo tanto, estos grupos funcionales se han utilizado recientemente como bloques de construcción en la ingeniería de cristales <sup>[35-52]</sup>. Debido a su relación en el presente trabajo se plantea el estudio de sistemas supramoleculares formado por enlaces de hidrógeno con ácidos borónicos.<sup>[51]</sup> De acuerdo con la literatura hasta ahora solo se han reportado dos sistemas supramoleculares que contienen interacciones de enlaces de hidrógeno entre derivados del ácido carboxílico y borónico. En una comunicación publicada en 1994, se obtuvo el motivo D (Esquema 6) usando un ácido arilborónico para lipofilizar la forma dipolar de los aminoácidos y mejorar las velocidades de transporte a través de las membranas líquidas; una mezcla de betaína y un ácido bórico dio un motivo relacionado.<sup>[17]</sup> En el año 2000 se reportó la estructura cristalina de la L-p boro fenilalanina, en la cual uno de los átomos de hidrógeno del grupo  $-B(OH)_2$  participa en una interacción con el grupo carboxilato y el otro en una interacción  $O-H\cdots\pi$  con el grupo fenilo de una molécula vecina.<sup>[53]</sup>



**Esquema 6.** Motivos Homo y Heterodiméricos.<sup>[54]</sup>

Como ejemplo de lo anterior, en el año de 2005 Herbert Höpfl y colaboradores reportaron la síntesis de 5 cocristales donde se mostraba cada uno de los motivos homodiméricos y heterodiméricos entre la interacción de un ácido borónico y un ácido carboxílico mediante la formación de enlaces de hidrógeno,<sup>[54]</sup>.

En el primer ejemplo mostraron la formación del primer motivo (Esquema 7a) heterodimérico donde utilizan benzoato de tetrabutilamonio y el ácido fenilborónico, dando lugar así al primer motivo heterodimérico, el segundo motivo (Esquema 7b) utilizan tereftalato de bis(tetrabutilamonio) y el ácido 1,4-bencendiborónico, y para el tercer motivo (Esquema 7c) utilizan 5-nitrohidrógenisoftalato de tetrabutilamonio y el ácido 1,4-bencendiborónico. Con esto se demostró que se podía dar la formación de un enlace de hidrógeno utilizando ácidos borónicos y ácidos carboxílicos, o bien utilizando el carboxilato de un ácido carboxílico.<sup>[54]</sup>



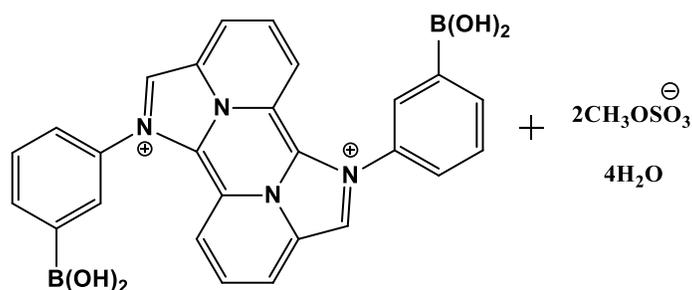
**Esquema 7.** Formación de motivos heterodiméricos utilizando ácidos borónicos y carboxilatos.<sup>[55]</sup>

### 1.3. Ácido di-borónico di-catiónico (ADD)

Nuestro grupo de investigación reportó la síntesis de un ácido di-borónico di-catiónico, el cual posee 5 anillos fusionados con átomos de nitrógeno, los cuales muestran deslocalización y deficiencia electrónica. La reacción de condensación para su formación se llevó a cabo considerando una proporción equimolar del 2,6-piridincarboxaldehído y el ácido 3-aminofenilborónico en metanol con ácido sulfúrico como catalizador, obteniendo el compuesto ácido di-borónico di-catiónico (ADD) con un rendimiento moderado, el producto fue un sólido de color rojo oscuro, con un punto de fusión mayor a 350°C. El compuesto ADD (Esquema 8), contiene dos

aniones  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$  provenientes del uso de ácido sulfúrico como catalizador y derivado del proceso de metanólisis.

La caracterización por IR mostró bandas de vibración características, como ejemplo de ello la banda a  $\nu = 3306 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos hidroxilo y  $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$  asignada a la banda de estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{N}$ . Para el análisis de RMN de  $^1\text{H}$  se reportó que el protón del heterociclo del anillo de cinco miembros se desplazó a  $\delta = 8.34 \text{ ppm}$ . La señal para los grupos  $\text{OH}$  se observó en el campo más bajo ( $\delta = 8.51 \text{ ppm}$ ) y la señal para el protón ubicado entre los grupos de boro y nitrógeno se desplaza a  $\delta = 8.22 \text{ ppm}$ . Así mismo se lleva a cabo el análisis mediante UV-Vis en metanol a una concentración  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  en donde se observaron cinco bandas a 221, 274, 410, 432 y 462 nm atribuidas a las transiciones  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ .<sup>[56]</sup> El ácido di-borónico di-catiónico es uno de los pocos ejemplos que existen de ácidos borónicos catiónicos, por lo que resulta interesante analizar su reactividad.

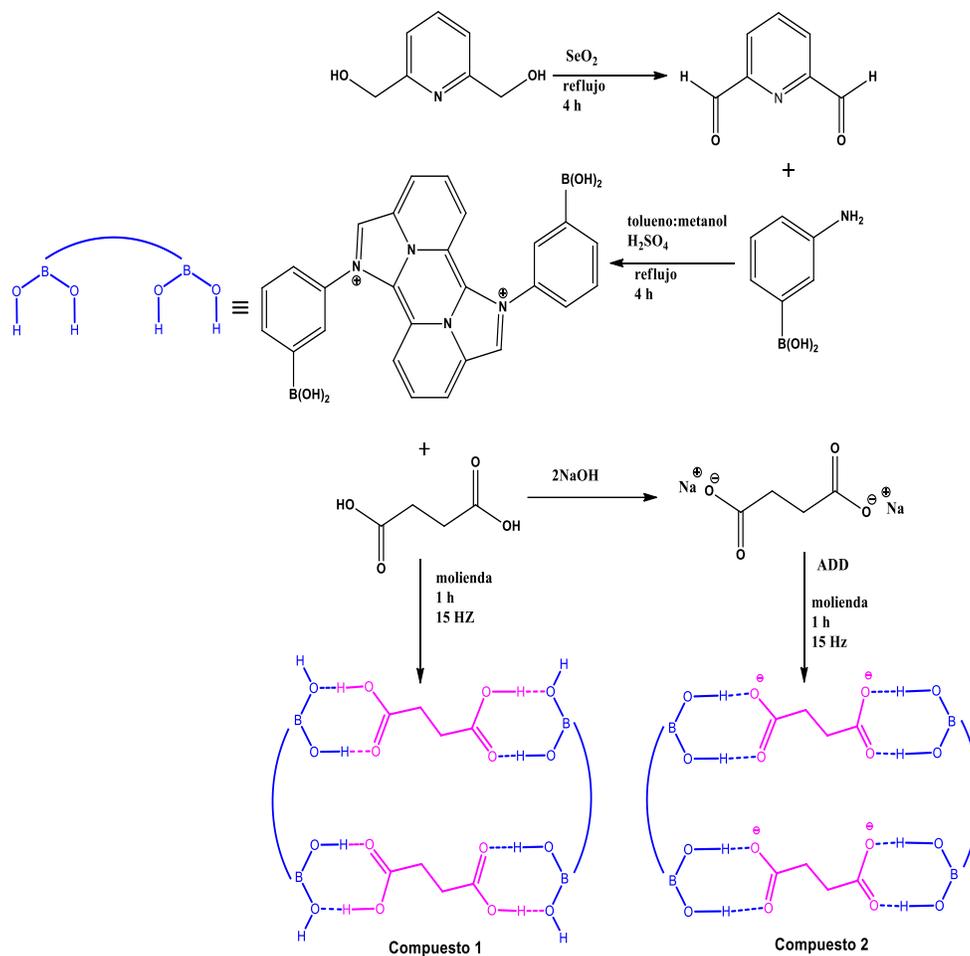


**Esquema 8.** Estructura del ácido di-borónico di-catiónico (ADD).<sup>[55]</sup>

## 2. HIPÓTESIS

El autoensamble ha recibido especial atención en estructuras moleculares, ya que pueden ser utilizadas en diversos campos de la química tales como en el reconocimiento molecular, almacenamiento y estabilización de especies reactivas.

Dado que el compuesto ADD contiene dos grupos  $-\text{OH}$  provenientes de las unidades de ácido borónico, se espera que actúen como receptores o donadores de enlaces de hidrógeno intermoleculares con especies como ácidos carboxílicos y/o carboxilatos, dando lugar a la formación de motivos heterodiméricos y a su vez a especies macrocíclicas como se muestra en el Esquema 9.



**Esquema 9.** Estrategia sintética para la obtención de los compuestos 1 y 2.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GENERAL.

Análisis de la formación de motivos heterodiméricos por enlaces de hidrógeno entre el ácido di-borónico di-catiónico (ADD) y un ácido carboxílico o un carboxilato.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1.- Síntesis y purificación del 2,6-piridincarboxialdehído, necesario para la síntesis del ácido di-borónico di-catiónico (ADD).

2.- Síntesis y purificación del succinato de sodio, a partir del ácido succínico e hidróxido de sodio.

3.- Síntesis y aislamiento del compuesto ADD.

4.- Síntesis de los compuestos **1** y **2** a partir del ADD y ácido succínico o el succinato de sodio.

5.- Análisis de la formación de enlaces de hidrógeno entre las unidades de los ácidos borónicos del compuesto ADD con el ácido succínico (compuesto **1**) o el succinato de sodio (compuesto **2**) mediante las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo y RMN de  $^1\text{H}$ .

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

Tanto los reactivos como los disolventes empleados para el desarrollo de esta investigación son productos comerciales de *Aldrich*.

### **4.1. Reactivos**

Los reactivos utilizados fueron: óxido de selenio, 2,6-piridindimetanol, 2,6-piridincarboxialdehído, ácido 3-aminofenilborónico, ácido sulfúrico, ácido succínico e hidróxido de sodio.

### **4.2. Disolventes**

Como disolventes se utilizaron metanol, tolueno, etanol, éter etílico, y 1,4-dioxano en grado reactivo, así como dimetilsulfóxido y cloroformo deuterados estos fueron utilizados para la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ .

### 4.3. Instrumentación

Los puntos de fusión de cada una de las materias primas utilizadas y los productos fueron determinados mediante capilares abiertos en un equipo Buchi Melting Point B-540.

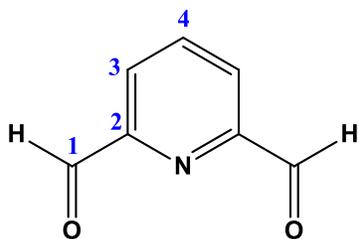
Los análisis de RMN de  $^1\text{H}$ , se obtuvieron en los equipos Varian Mercury 200 MHz y Bruker Avance III HD 500 MHz, utilizando como disolventes dimetilsulfóxido y cloroformo deuterados. La escala de desplazamientos ( $\delta$ ) se presenta en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) en Hz.

Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo Nicolet 6700 FT-IR Thermo Scientific mediante la técnica de ATR.

Se utilizó un Molino de bolas Ball Mill BM500 Anton Paar, con una frecuencia vibracional de 3-3m Hz, con jarras contenedoras de 50 ml de acero inoxidable y balines de acero inoxidable de 25 mm de diámetro.

## 5. Síntesis de los compuestos.

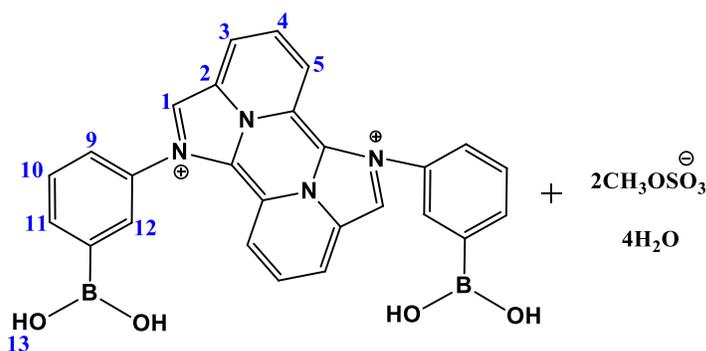
### 5.1. Compuesto 2,6-piridincarboxaldehído



Para la síntesis del 2,6-piridincarboxaldehído se disolvió 1.25g (9 mmol) de 2,6-piridindimetanol en 45 ml de 1,4-dioxano en agitación hasta llegar a la disolución, posterior a eso se adicionó 1g (9 mmol) de  $\text{SeO}_2$ , la reacción se llevó a reflujo durante 4 horas, se obtuvo un

aceite de color amarillo pálido, el cual fue purificado en una columna cromatográfica utilizando como sistema (95:5) hexano: acetato de etilo, se obtuvieron cristales de color rosa pálido. **F.M.:**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$ . **P.M.:** 135.03 g/mol. **Rendimiento:** 29 %. **P.f.:** 115-118°C. **IR (ATR)** $_{\text{vmax.}}(\text{cm}^{-1})$ : 2863 (C-H, d), 1715 (C=O, f), 1694 (C=N, f). **RMN de  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 10.15 (*d*,  $J$ = 10Hz, 2H, H-1), 8.14 (*m*, 3H, H-2, H-3 y H-4).

## 5.2. Compuesto ADD

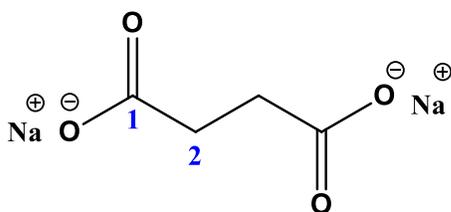


Para la síntesis del ácido di-borónico di-catiónico (ADD), se disolvió 0.05 g (0.0728 mmol) de 2,6-piridincarboxaldehído y 0.01g (0.0728 mmol) de ácido 3-aminofenilborónico en una mezcla de disolventes (30:10)

tolueno:metanol y ácido sulfúrico como catalizador, a reflujo con una trampa Dean Stark para poder eliminar el agua generada en la reacción, posterior a eso se concentró y se llevó a la precipitación obteniendo un sólido de color rojo ladrillo.

**F.M.:** C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub>. **P.M.:** 768.16 g/mol. **P.F.:** mayor a 350°C. **IR (ATR)<sub>vmax.</sub>**(cm<sup>-1</sup>): 1355 (B-O, f), 1643 (C=N, m), 699 (B-O, f), 1114 (B-C, m), 3343 (O-H, f). **RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 8.50 (s,1H, H-13), 8.34 (s, 1H, H-1), 8.22 (m, 1H, H-10), 8.02 (s, 1H, H-12), 7.79 (m, 1H, H-9 y H11), 7.41 (d, J=10 Hz, 1H, H-5), 6.83 (dd, J1= 5 Hz y J2=10 Hz, 1H, H-4), 5.58 (d, J= 10Hz, 1H, H-3).

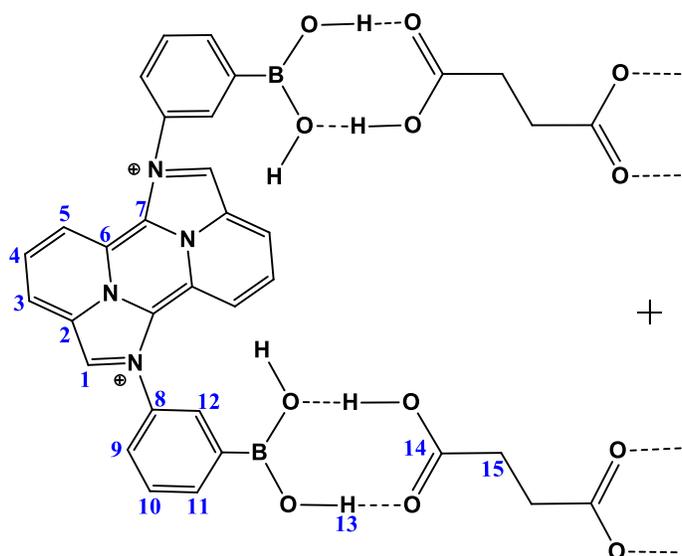
## 5.3. Succinato de sodio



Para la síntesis del succinato de sodio, se hicieron reaccionar 1 g (8.472 mmol) del ácido succínico y 0.6773 g (0.0169 mol) de hidróxido de sodio, en etanol como disolvente y agitación

durante 15 minutos, se obtuvo un sólido color blanco. **F.M.:** C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. **P.M.:** 161.99 gr/mol. **Rendimiento:** 82%. **P.f.:** Mayor a 350 °C. **IR (ATR)<sub>vmax.</sub>** (cm<sup>-1</sup>): 1553 (C=O, f), 1221 (C-C, d), 805 (CH<sub>2</sub>, d). **RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 2.21 (s,1H, H-2).

## 5.4. Compuesto 1

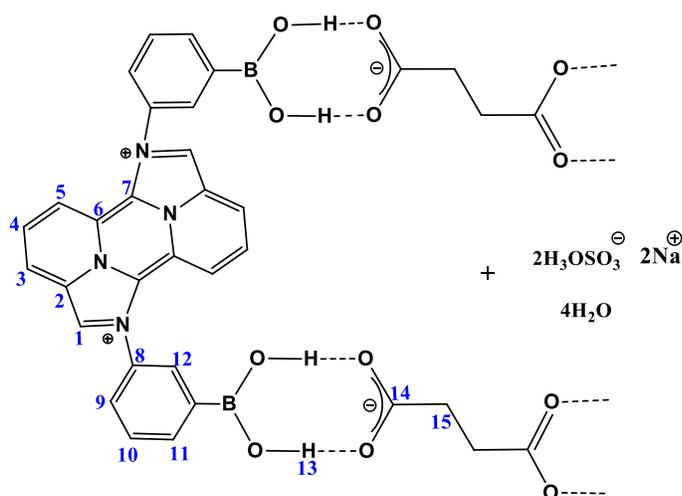


La síntesis del compuesto 1, se llevó a cabo en el molino de bolas donde se adicionaron 0.04 g (0.052 mmol) del **ADD** y del ácido succínico 0.0062 g (0.052 mmol) en la jarra contenedora, posteriormente se realizaron 3 sesiones de 20 minutos a 15 Hz, de lo que se obtuvo un sólido color rojo intenso. **Rendimiento:** 94%.

**P.F.:** 195-200°C. **IR (ATR)**<sub>vmax.</sub>(cm<sup>-1</sup>): 1694 (C=O, f), 1643 (C=N, m), 702 (B-O, f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 8.51 (s, 1H, H-13), 8.35 (s, 1H, H-1), 8.22 (m, 1H, H-10), 8.02 (s, 1H, H-12), 7.79 (m, 1H, H-9 y H11), 7.42 (d, J=10Hz, 1H, H-5), 6.84 (dd, J1= 5 Hz y J2=10 Hz, 1H, H-4), 5.58 (d, J= 10Hz, 1H, H-3), 2.42 (s, 2H, H-15).

## 5.5. Compuesto 2.



La síntesis del compuesto 2, se llevó a cabo en el molino de bolas donde se adicionaron 0.04 g (0.052 mmol) del **ADD** y del succinato de sodio 0.0085 g (0.052 mmol), se añadieron en la jarra contenedora, posterior se realizaron 3 sesiones de 20 minutos a 15 Hz, se obtuvo un sólido color rojo intenso.

**Rendimiento:** 97%. **P.F.:** 250-255°C. **IR (ATR)<sub>vmax.</sub>** (cm<sup>-1</sup>): 1713 (C=O, f), 1642 (C=N, m), 705 (B-O, f). **RMN de <sup>1</sup>H** (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 8.71 (s, 1H, H-13), 8.36 (s, 1H, H-1), 8.21 (m, 1H, H-10), 8.0 (s, 1H, H-12), 7.78 (m, 1H, H-9 y H-11), 7.42 (d, J=10 Hz, 1H, H-5), 6.86 (dd, J<sub>1</sub>= 8 Hz y J<sub>2</sub>= 4 Hz, 1H, H-4), 5.58 (d, J= 8 Hz, 1H, H-3), 2.37 (s, 2H, H-15).

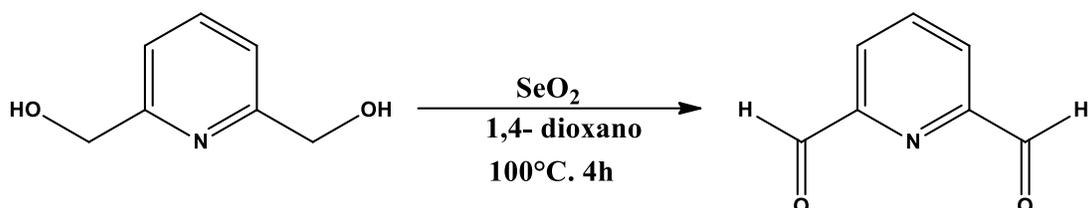
## 6. Resultados y discusión

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de 2 motivos heterodiméricos compuestos **1** y **2**, mediante la interacción de enlaces de hidrógeno, entre un ácido di-borónico di-catiónico (ADD) y un ácido carboxílico (ácido succínico) y un carboxilato (succinato de sodio), para la posible formación de especies supramoleculares. El compuesto ADD no es una materia prima comercial, de manera que primero se describe su síntesis y caracterización estructural.

### 6.1. 2,6-piridincarboxaldehído

La síntesis del 2,6-piridincarboxialdehído se llevó a cabo mediante una reacción de oxidación de acuerdo a la literatura [56], donde se partió del óxido de selenio con el 2,6-piridindimetanol (Esquema 10) utilizando una relación estequiométrica (1:1),

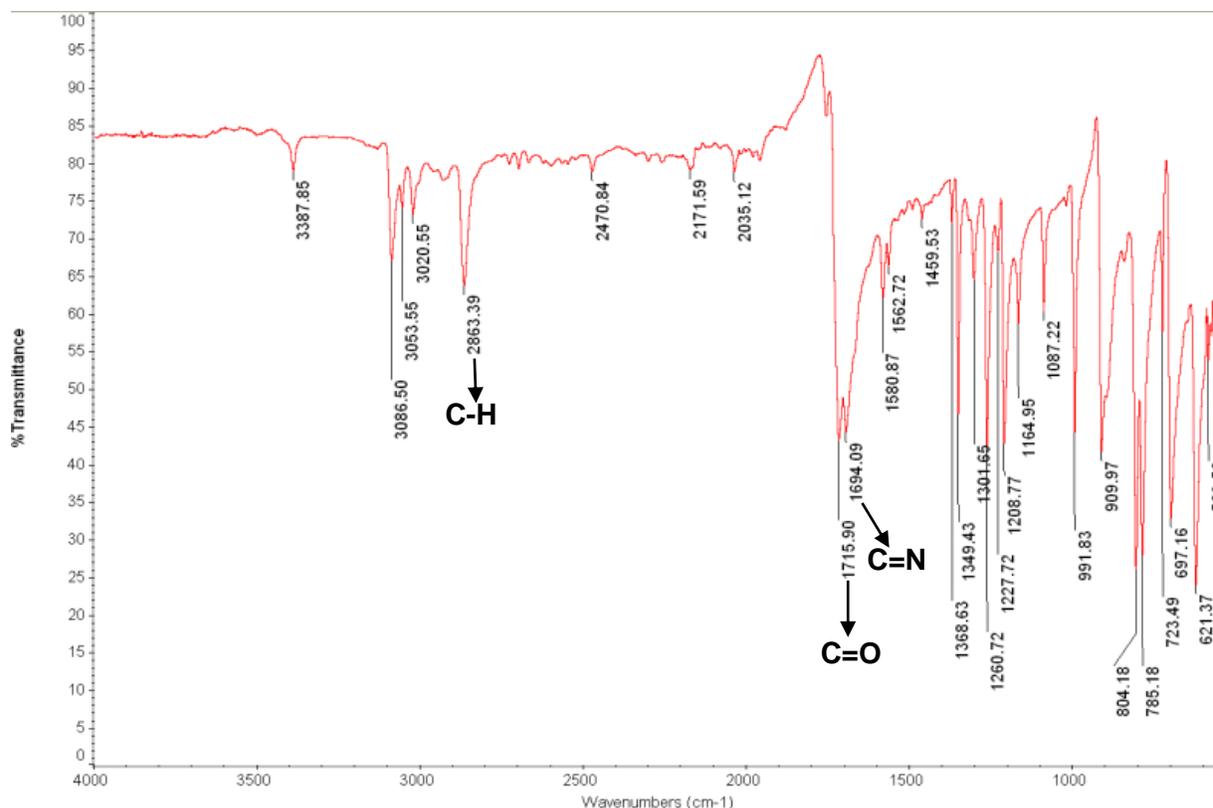
utilizando como disolvente 1,4-dioxano, la reacción se llevó a reflujo durante cuatro horas, posterior a eso se aisló filtrando en Celita y se purificó por cromatografía de columna. Se obtuvo un compuesto cristalino de color rosa pálido. El producto fue obtenido con un rendimiento del 29%, soluble en disolventes orgánicos (cloroformo y metanol) y un punto de fusión 115 - 118°C.



**Esquema 10.** Estrategia sintética para la obtención del 2,6-piridincarboxaldehído.

### 6.1.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

En la Figura 1 se muestra el espectro de infrarrojo en donde se pueden observar las bandas más características del compuesto, como lo son una banda en  $\nu=2863\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de estiramiento del enlace C-H, también se observó una banda en  $\nu=1715\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda característica de estiramiento para el enlace de C=O la cual es similar a la reportada en la literatura,<sup>[56]</sup> así mismo se observó la banda de vibración C=N en  $1694\text{ cm}^{-1}$ .



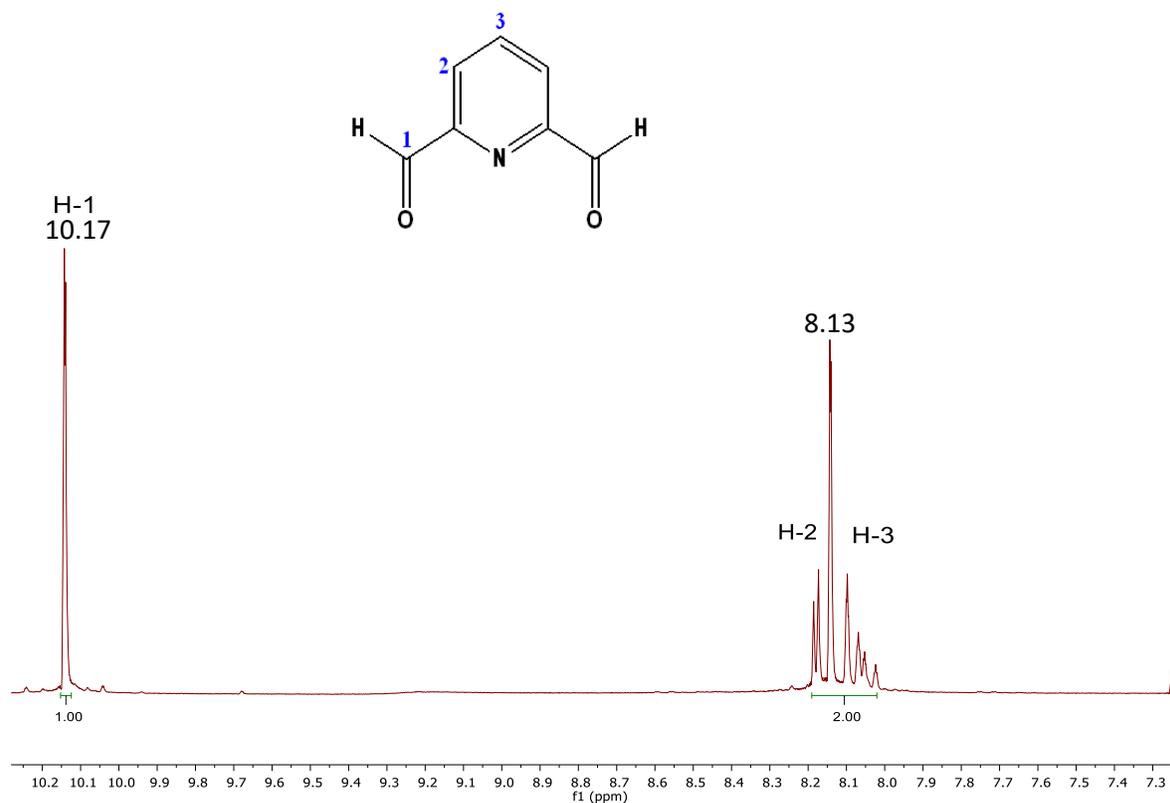
**Figura 1.** Espectro de Infrarrojo del 2,6-piridincarboxaldehído.

### 6.1.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H.

Para evidenciar la estructura del compuesto se utilizó la técnica de RMN de <sup>1</sup>H, utilizando cloroformo deuterado como disolvente. Para el compuesto 2,6-piridincarboxaldehído se observaron 3 señales diferentes. En la zona aromática, se encuentran las señales pertenecientes al anillo de la piridina, mientras que con un mayor desplazamiento se encuentra el hidrógeno perteneciente al hidrógeno del aldehído.

En la Figura 2 se muestra el espectro del compuesto 2,6-piridincarboxaldehído en donde se observa una señal a  $\delta = 10.14$  ppm que corresponde al hidrógeno H-1, mientras que para los hidrógenos H-2 y H-3 se observó un multiplete con un desplazamiento  $\delta = 8.13$  ppm.

Las señales fueron comparadas con la literatura y se observa que coinciden las tres señales con un ligero movimiento.<sup>[55]</sup>

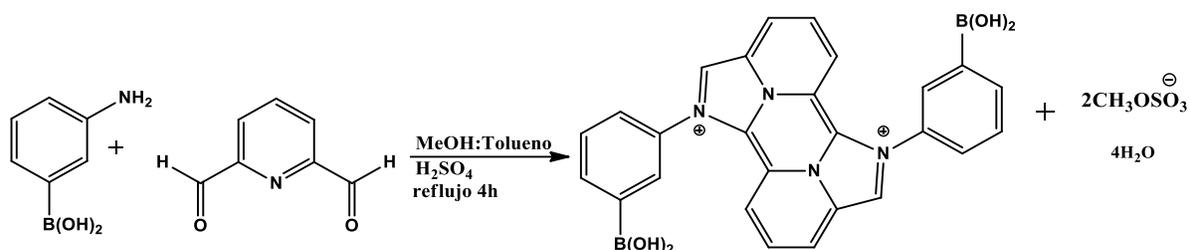


**Figura 2.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del 2,6-piridincarboxaldehído en CDCl<sub>3</sub> realizado en el equipo Varían Mercury 200 MHz.

## 6.2. Ácido di-borónico di-catiónico

Para la síntesis del ácido di-borónico di-catiónico (ADD), se partió del ácido 3-aminofenilborónico y el 2,6-piridincarboxaldehído, (Esquema 11) con una estequiometría de (1:1), utilizando como disolventes tolueno:metanol (30:10), y como catalizador ácido sulfúrico, en una reacción a reflujo durante 4 horas utilizando una trampa de Dean-Stark para la eliminación de agua, al término de esta reacción se concentra, y se obtiene un aceite de color rojo intenso, posterior a eso se induce la precipitación con 5 ml de metanol y 10 ml de éter etílico obteniendo un precipitado color rojo ladrillo. El producto fue obtenido con un rendimiento del 35-37%, fue

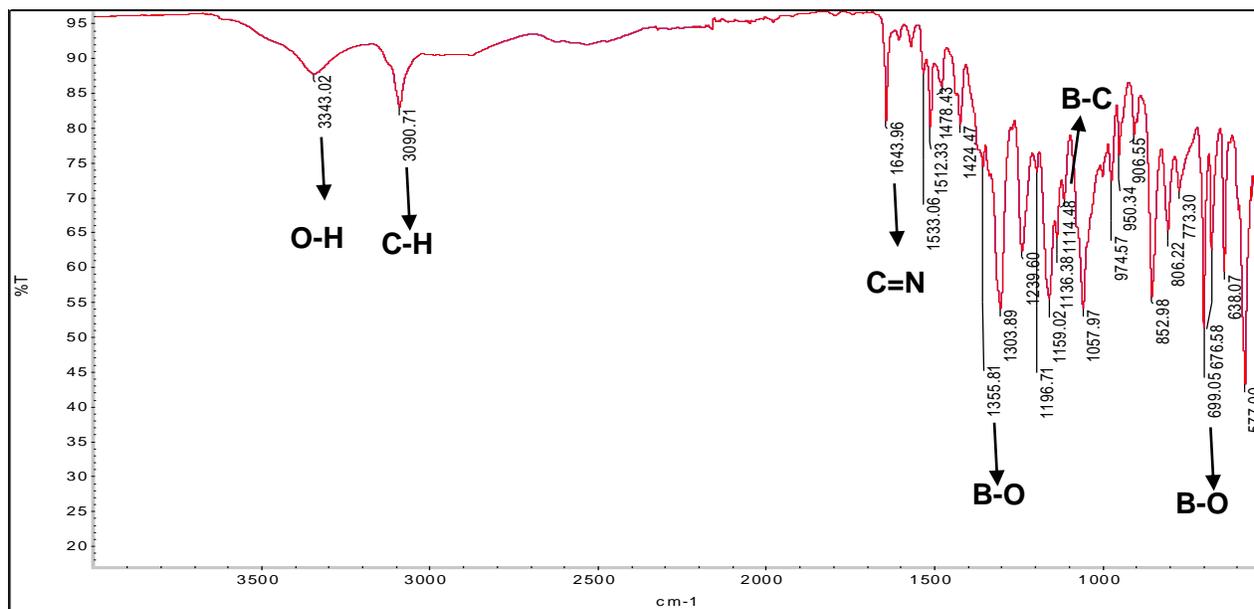
soluble en disolventes polares (metanol, DMSO y agua) y presentó un punto de fusión superior a los 350°C.



**Esquema 11.** Estrategia sintética para la obtención del ácido di-borónico di-catiónico (**ADD**).

### 6.2.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

De acuerdo con el análisis por espectroscopía de infrarrojo, se logró observar la presencia de las bandas correspondientes a los enlaces O-H, B-O, C=N, B-C los cuales son característicos para el compuesto.



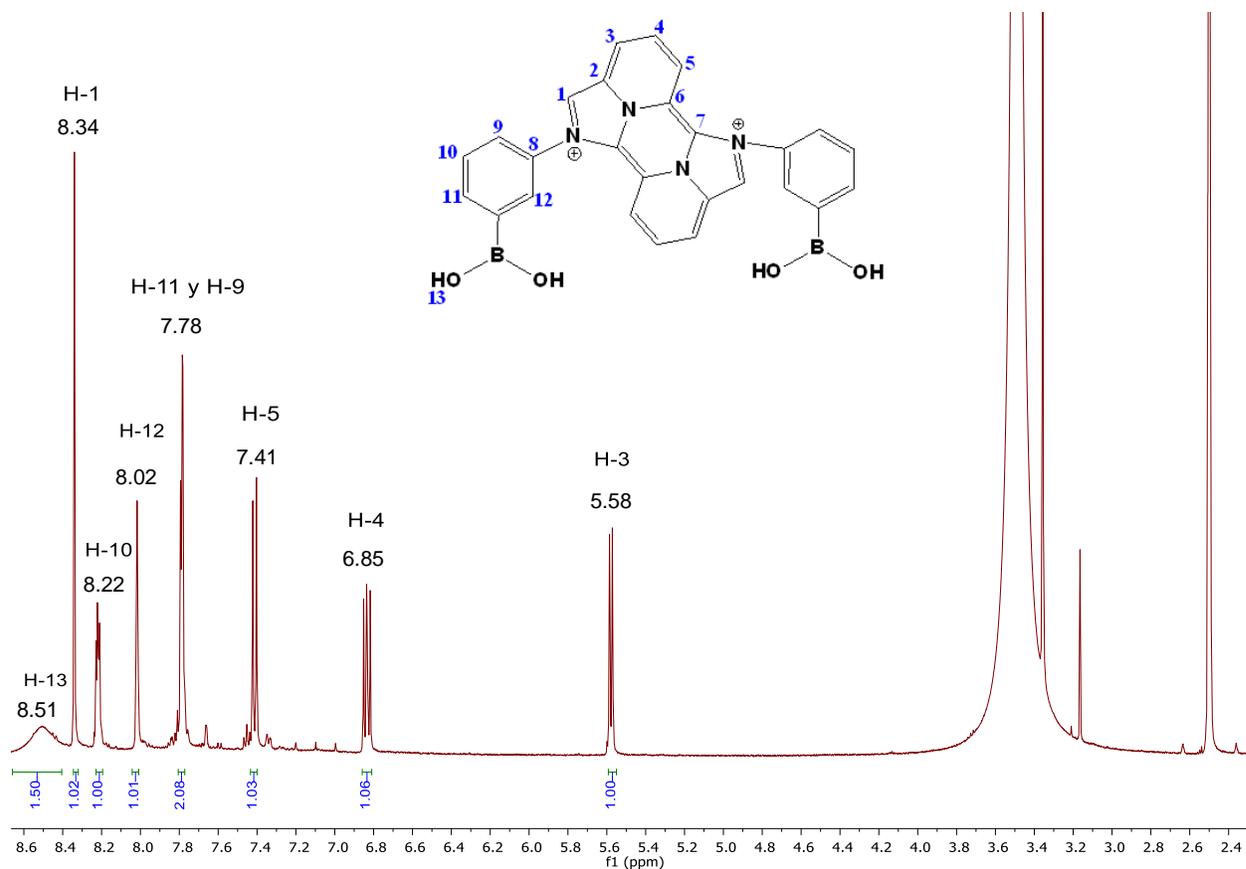
**Figura 3.** Espectro de Infrarrojo del ácido di-borónico di-catiónico (**ADD**).

En la Figura 3 se muestran las bandas más características del compuesto ADD, donde se observa una banda en  $\nu = 3343 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de estiramiento del enlace O-H, la banda de vibración del C-H se observa en  $\nu = 3090 \text{ cm}^{-1}$ , así mismo se observa una banda en  $\nu = 1643 \text{ cm}^{-1}$  que es característica del estiramiento para el enlace de C=N, la banda para el enlace B-O se observa a una vibración de torsión en  $\nu = 1355 \text{ cm}^{-1}$  y la banda de torsión para B-C se encuentra en una vibración  $\nu = 1114 \text{ cm}^{-1}$  y la banda de flexión fuera del plano del B-O se encuentra en  $\nu = 699 \text{ cm}^{-1}$ . Dichos valores son similares a los reportados en el grupo de investigación.<sup>[54]</sup>

### 6.2.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .

Para evidenciar la formación del compuesto se utilizó la técnica de RMN de  $^1\text{H}$ , utilizando dimetilsulfóxido deuterado como disolvente. En la zona aromática, se encuentran las señales pertenecientes a los 5 anillos fusionados, y las correspondientes de las unidades de ácido borónico.

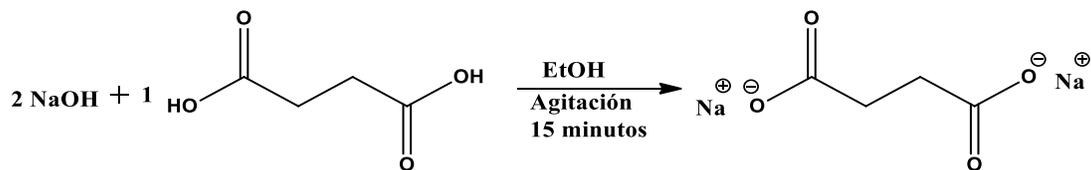
En la Figura 4 se muestra el espectro del ácido di-borónico di-catiónico en donde se observaron 8 señales características de este compuesto, una señal importante que corresponde al hidrógeno H-13 que aparece con un desplazamiento  $\delta = 8.50 \text{ ppm}$ , otra señal que se presenta como un multiplete a  $\delta = 8.22 \text{ ppm}$  la cual corresponde al hidrógeno H-10, también se muestra la señal correspondiente al hidrógeno H-12 a  $\delta = 8.02 \text{ ppm}$  con una multiplicidad de singulete, para los hidrógenos H-9 y H-11 se observó una multiplicidad de multiplete con un desplazamiento de  $\delta = 7.79 \text{ ppm}$ ; para el hidrógeno H-1 se observó un singulete con un desplazamiento  $\delta = 8.34 \text{ ppm}$ , una señal con un desplazamiento  $\delta = 6.83 \text{ ppm}$  para el hidrógeno H-4 con una multiplicidad de doble de dobles y dos señales con una multiplicidad de doblete para los hidrógenos H-5 en un desplazamiento a  $\delta = 7.41$  y H-3 en un desplazamiento de  $\delta = 5.58 \text{ ppm}$ , dichos desplazamientos son iguales a los reportados en la literatura, lo cual confirma la formación del compuesto.<sup>[56]</sup>



**Figura 4.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ácido di-borónico di-catiónico en  $\text{DMSO-d}_6$  realizado en el quipo Bruker Avance III HD 500 MHz.

### 6.3. Succinato de Sodio

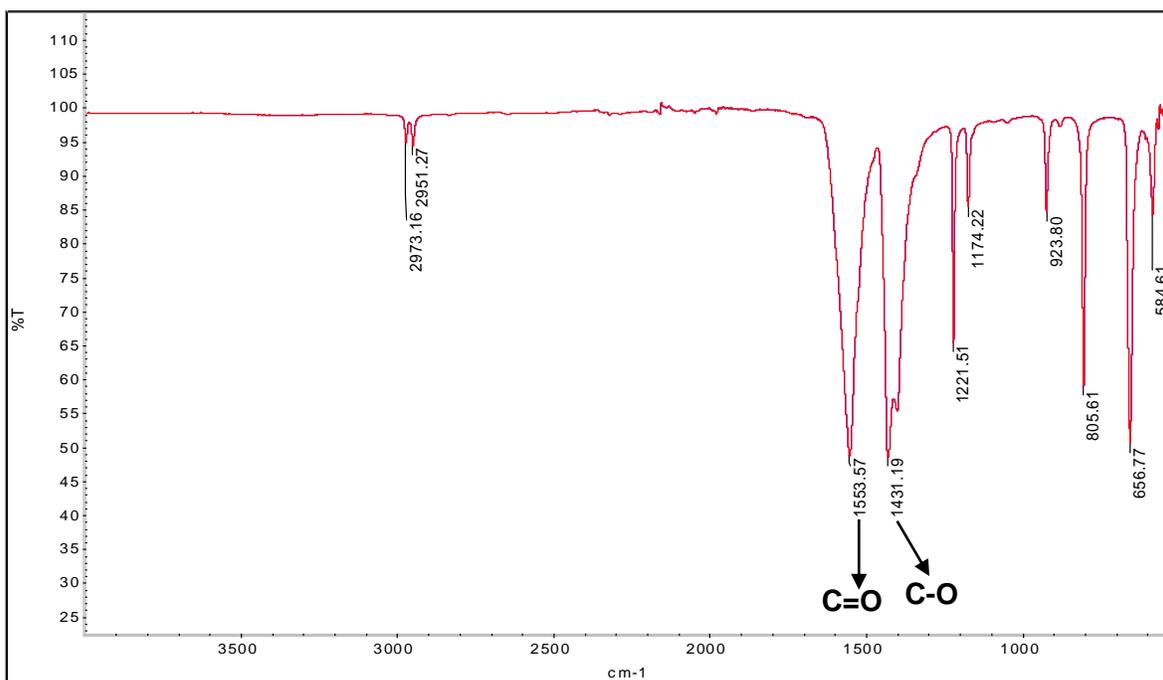
La síntesis del succinato de sodio se llevó a cabo con el hidróxido de sodio y el ácido succínico utilizando una estequiometría (2:1) respectivamente, (Esquema 12), como disolvente se utilizó etanol, la reacción se realizó en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos, al término de la reacción se obtuvo un precipitado color blanco el cual fue filtrado, el compuesto obtenido es insoluble en etanol, presentó un punto de fusión mayor a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , y se obtuvo con un rendimiento del 82%.



**Esquema 12.** Estrategia sintética para la obtención del succinato de sodio.

### 6.3.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

Mediante espectroscopía de infrarrojo, se logró observar la presencia de la banda de vibración del grupo C=O a  $\nu= 1553 \text{ cm}^{-1}$  la cual es una de las bandas más características además se observó una banda de vibración que pertenece al enlace C-O de tensión en  $\nu= 1431 \text{ cm}^{-1}$  y la banda perteneciente a los grupos O-H del ácido succínico que desaparece indicando la formación del compuesto inicial. (Figura 5).

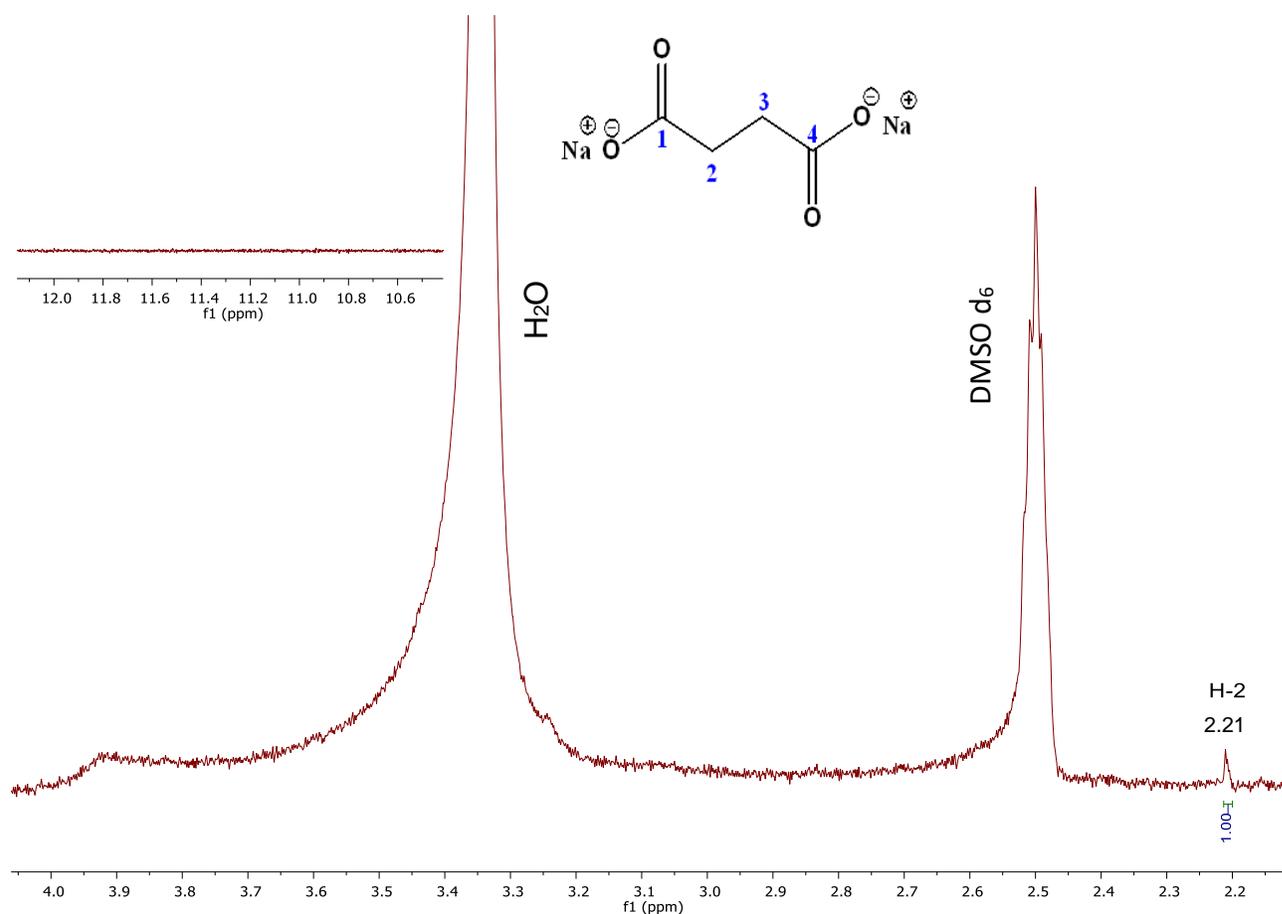


**Figura 5.** Espectro de Infrarrojo del succinato de sodio.

### 6.3.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .

Se utilizó la técnica de RMN de  $^1\text{H}$ , con dimetilsulfóxido deuterado como disolvente. Para el compuesto succinato de sodio se observó una señal con un desplazamiento  $\delta= 2.21 \text{ ppm}$  como un singulete y en comparación con el ácido succínico los metilenos correspondientes se observan a un desplazamiento  $\delta=2.42 \text{ ppm}$ . La señal más característica que nos indica que se obtuvo el compuesto es la señal correspondiente al hidroxilo del ácido succínico que se observó en  $\delta= 12.14 \text{ ppm}$ ,

esta señal desaparece en el espectro del succinato de sodio, indicando la formación de dicha sal. (Figura 6)

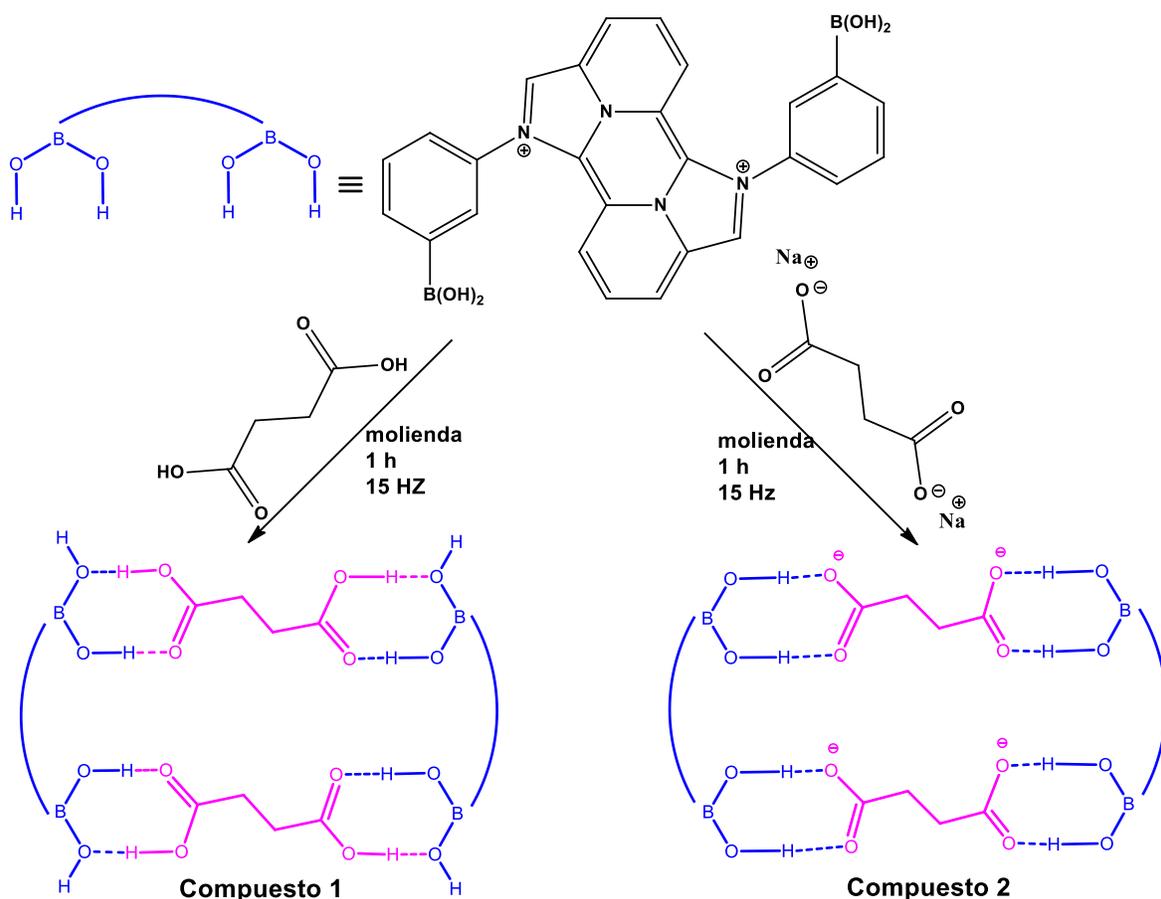


**Figura 6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del succinato de sodio en  $\text{DMSO-d}_6$  realizado en el equipo Varian Mercury 200 MHz.

#### 6.4. Síntesis de los compuestos 1 y 2.

Para la síntesis del compuesto **1** se utilizó el ácido di-borónico di-catiónico (ADD) y el ácido succínico, mientras que para el compuesto **2** se utilizó el compuesto ADD y el succinato de sodio; para ambas reacciones se utilizó una estequiometría 1:1, (Esquema 13) las reacciones se llevaron a cabo por molienda mecánica en un molino de bolas, las reacciones se realizaron en tres sesiones de 20 minutos a 15 Hz, al terminar la reacción se obtuvo un sólido color rojo intenso en ambos casos. Los productos se obtuvieron con un rendimiento del 94 – 97% para ambos, el compuesto **1** fue soluble en disolventes polares tales como (DMSO, metanol, etanol

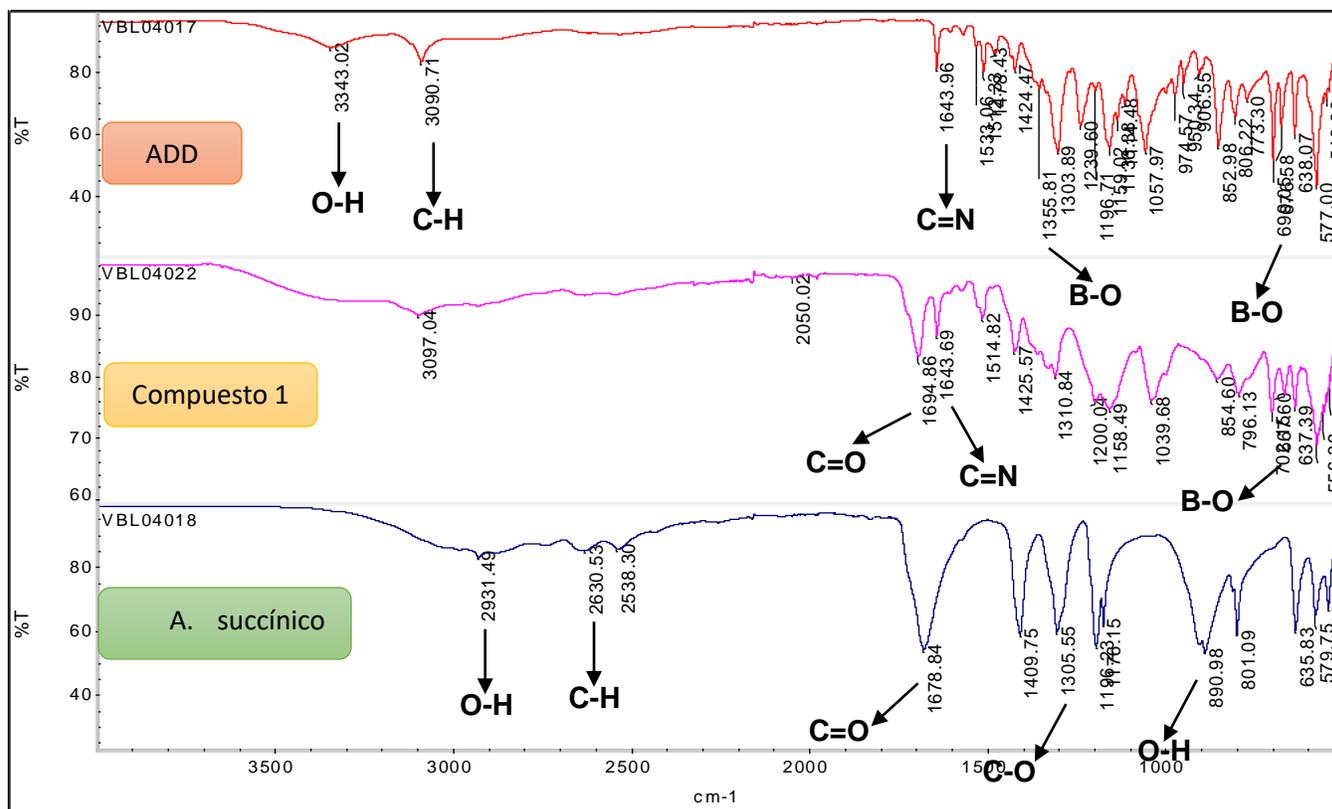
y agua) y presentó un punto de fusión de 195 – 200°C, el compuesto **2** fue soluble en DMSO y agua y presentó un punto de fusión más alto de 250 – 253 °C. Cabe mencionar que los puntos de fusión difieren de los correspondientes a las materias primas, siendo la primera evidencia de la posible formación de motivos heterodiméricos.



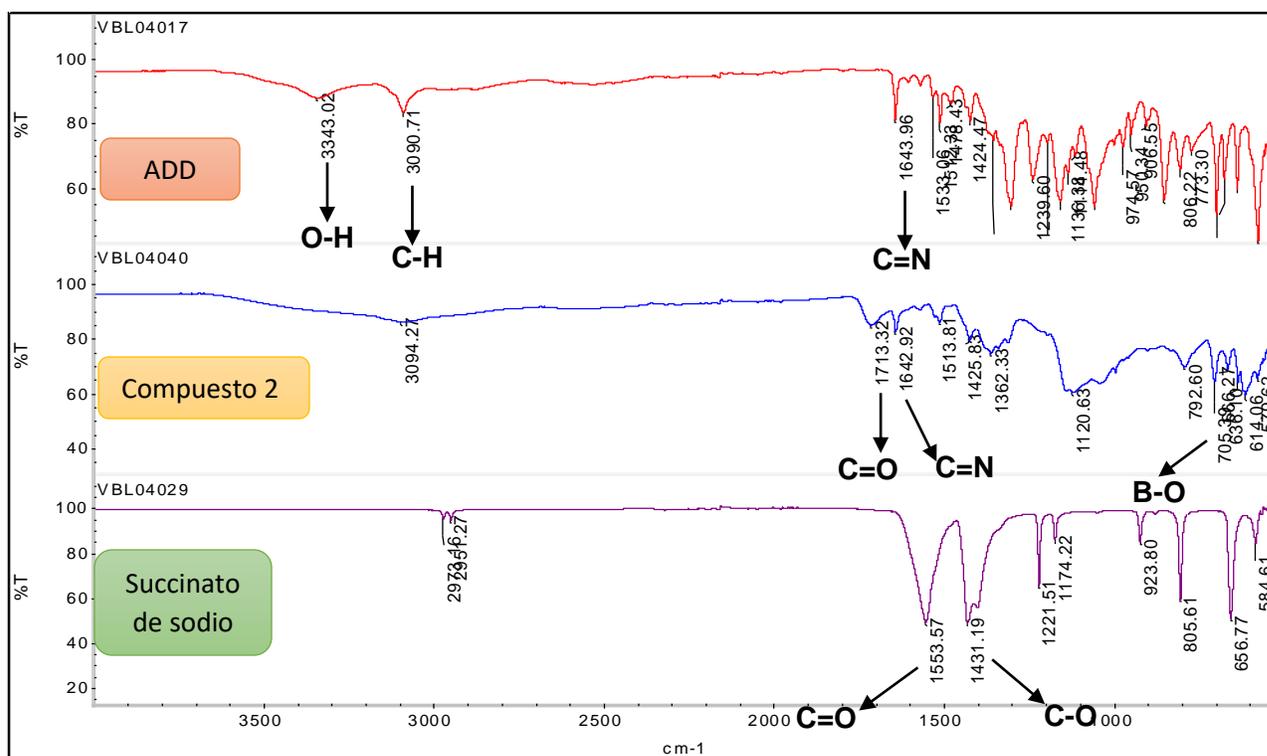
**Esquema 13.** Preparación de los compuestos **1** y **2** utilizando el compuesto ADD, ácido succínico y succinato de sodio.

#### 6.4.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

De acuerdo con el análisis por espectroscopía de infrarrojo de los compuestos **1** y **2**, se logró observar la presencia de las bandas de vibración C=O, C=N y B-O, las cuales son características para ambos compuestos.



**Figura 7.** Espectro de IR de los compuestos ADD (arriba), compuesto 1 (centro) y ácido succínico (abajo).



**Figura 8.** Espectro de IR de los compuestos ADD (arriba), compuesto 2 (centro) y succinato de sodio (abajo).

En las Figuras 7 y 8 se muestra la comparación de los compuestos 1 y 2 con las materias primas correspondientes, en la cual se pueden observar las bandas más características para cada compuesto; se puede ver una banda en  $\nu = 1694 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$  para los compuestos 1 y 2 respectivamente, dichas bandas corresponden al enlace C=O, estas son muy características ya que a diferencia de las materias primas se mueven a números de onda mayores, mientras que en la materia prima del ácido succínico se puede observar a una vibración  $\nu = 1678 \text{ cm}^{-1}$  y para el succinato de sodio se observa en una vibración de  $\nu = 1553 \text{ cm}^{-1}$ , el movimiento que ocurre en esta vibración es muy significativo para ambos compuestos, y como es mencionado en la literatura es una evidencia de la formación de una interacción por un enlace de hidrógeno. Otra de las bandas de vibración más significativas se muestra en  $\nu = 1643 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto 1 y para el compuesto 2 se puede observar en  $\nu = 1642 \text{ cm}^{-1}$ , bandas características asociadas al estiramiento para el

enlace de C=N, adicionalmente se observa una banda para B-O con una vibración de torsión en  $\nu = 702 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **1** y el compuesto **2** en  $\nu = 705 \text{ cm}^{-1}$ .

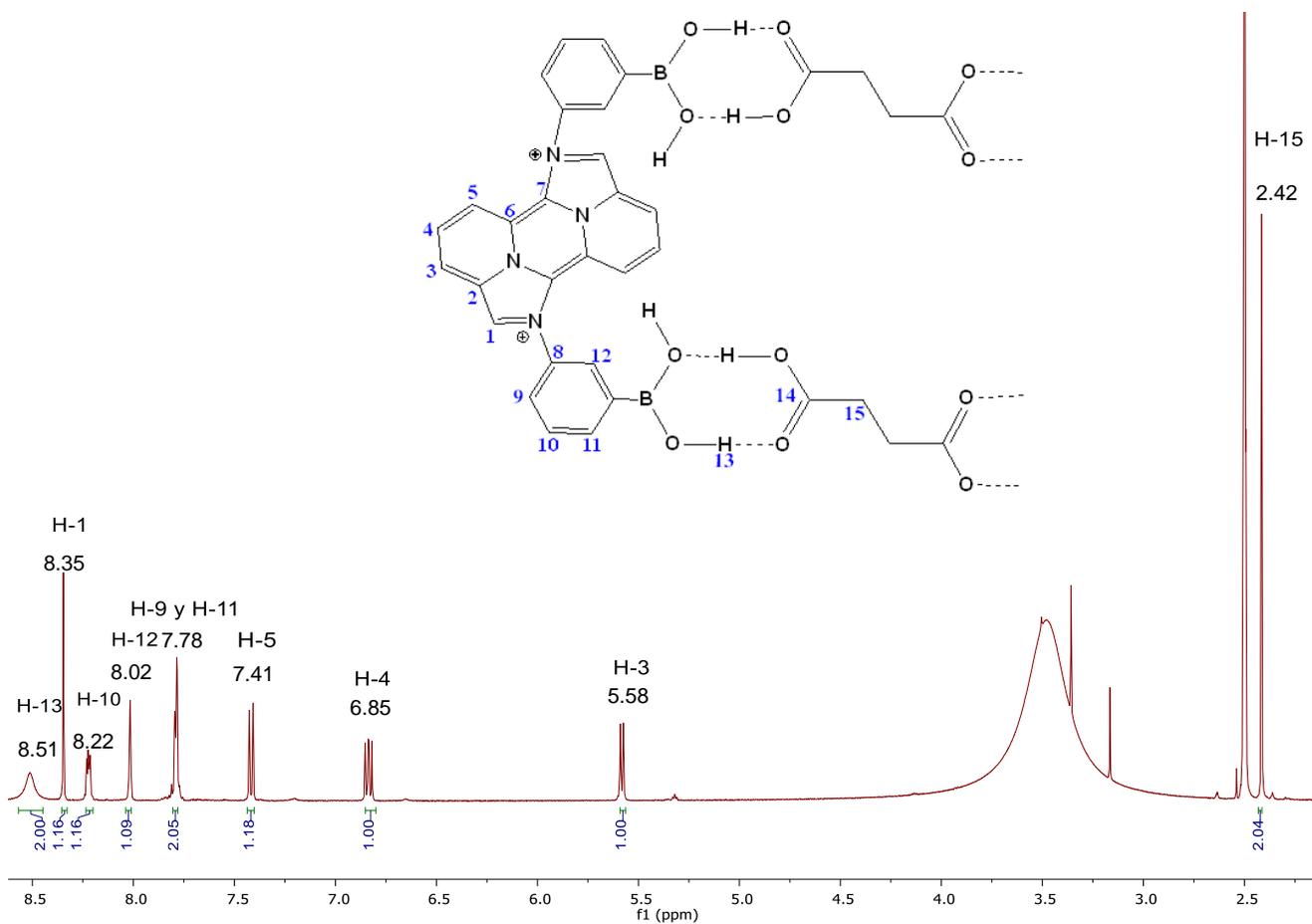
#### 6.4.2. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .

Para obtener mayor información de la posible formación del motivo heterodimérico de la estructura de los compuestos **1** y **2**, se utilizó la técnica de RMN de  $^1\text{H}$ , utilizando dimetilsulfóxido deuterado como disolvente. Para los compuestos **1** y **2** se observaron 9 señales diferentes (Figura 9 y 10). En la zona aromática, se encuentran las señales correspondientes a los 5 anillos fusionados, así como las señales de los hidrógenos correspondientes del grupo fenil borónico; mientras que en la zona alifática se encontraron las señales correspondientes a los metilenos del ácido succínico y del succinato de sodio, respectivamente.

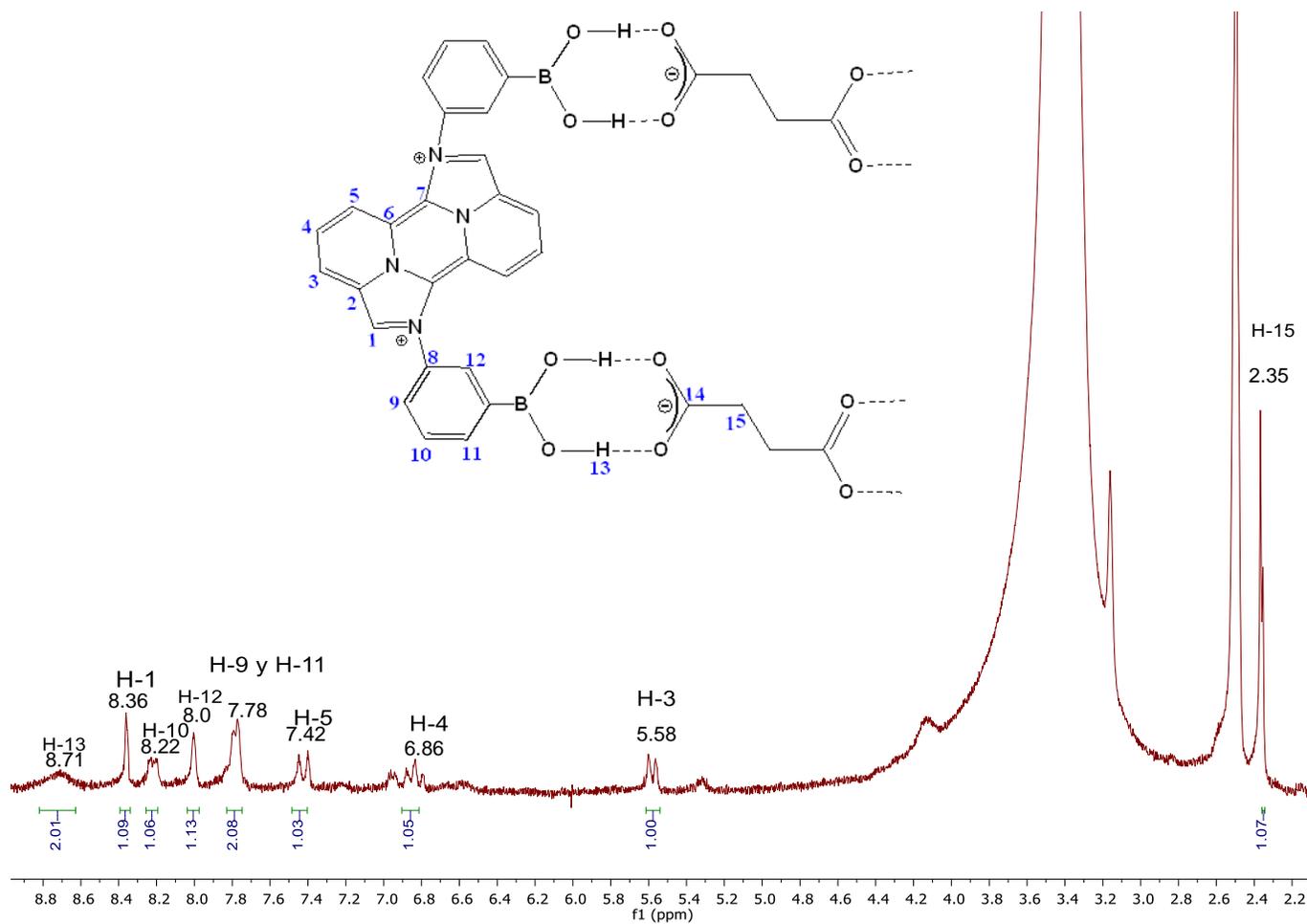
En las Figuras 9 y 10 se muestran los espectros de los compuestos **1** y **2** respectivamente, en ambos espectros se observó la presencia de las dos especies utilizadas para la síntesis de cada uno de los compuestos. Para las señales que corresponden al ácido di-borónico di-cationico (ADD) en ambos espectros se observó la señal de los hidroxilos del ácido borónico con un desplazamiento  $\delta = 8.51$  ppm para el compuesto **1**, mientras que para el compuesto **2** se observó con un desplazamiento de  $\delta = 8.71$  ppm, en este caso se observó un movimiento significativo a frecuencia alta en comparación el de la materia prima, ya que en la materia prima la señal se observa en un desplazamiento de  $\delta = 8.50$  ppm, lo que podría sugerir la presencia de un enlace de hidrógeno. Otra señal importante que se logró observar en ambos espectros es la señal de los metilenos correspondientes al ácido succínico y del succinato de sodio, para el compuesto **1** se observa la señal en  $\delta = 2.42$  ppm y para el compuesto **2** se observa en un desplazamiento en  $\delta = 2.35$  ppm, en este compuesto se observa un desplazamiento a frecuencia más alta en comparación con el de la materia prima ya que en la materia prima se observa en un desplazamiento en  $\delta = 2.21$  ppm, de igual forma se observa un movimiento significativo, lo que podría ser un indicio de la formación de un enlace de hidrógeno. En la Tabla 3 se muestra la comparación de los desplazamientos selectos **1** y **2**.

Hidrógeno	Desplazamiento ( $\delta$ = ppm) Compuesto 1	Desplazamiento ( $\delta$ = ppm) Compuesto 2	Desplazamiento ( $\delta$ = ppm) Compuesto ADD
H-13	8.51	8.71	8.50
H-1	8.35	8.36	8.34
H-10	8.22	8.22	8.22
H-12	8.02	8.0	8.02
H-9 y H-11	7.78	7.78	7.79
H-5	7.41	7.42	7.41
H-4	6.85	6.86	6.83
H-3	5.58	5.58	5.58
H-15	2.42	2.35	

**Tabla 3.** Desplazamientos de los hidrógenos de los compuestos **1** y **2** y su comparación con los observados en la materia prima del compuesto ADD.

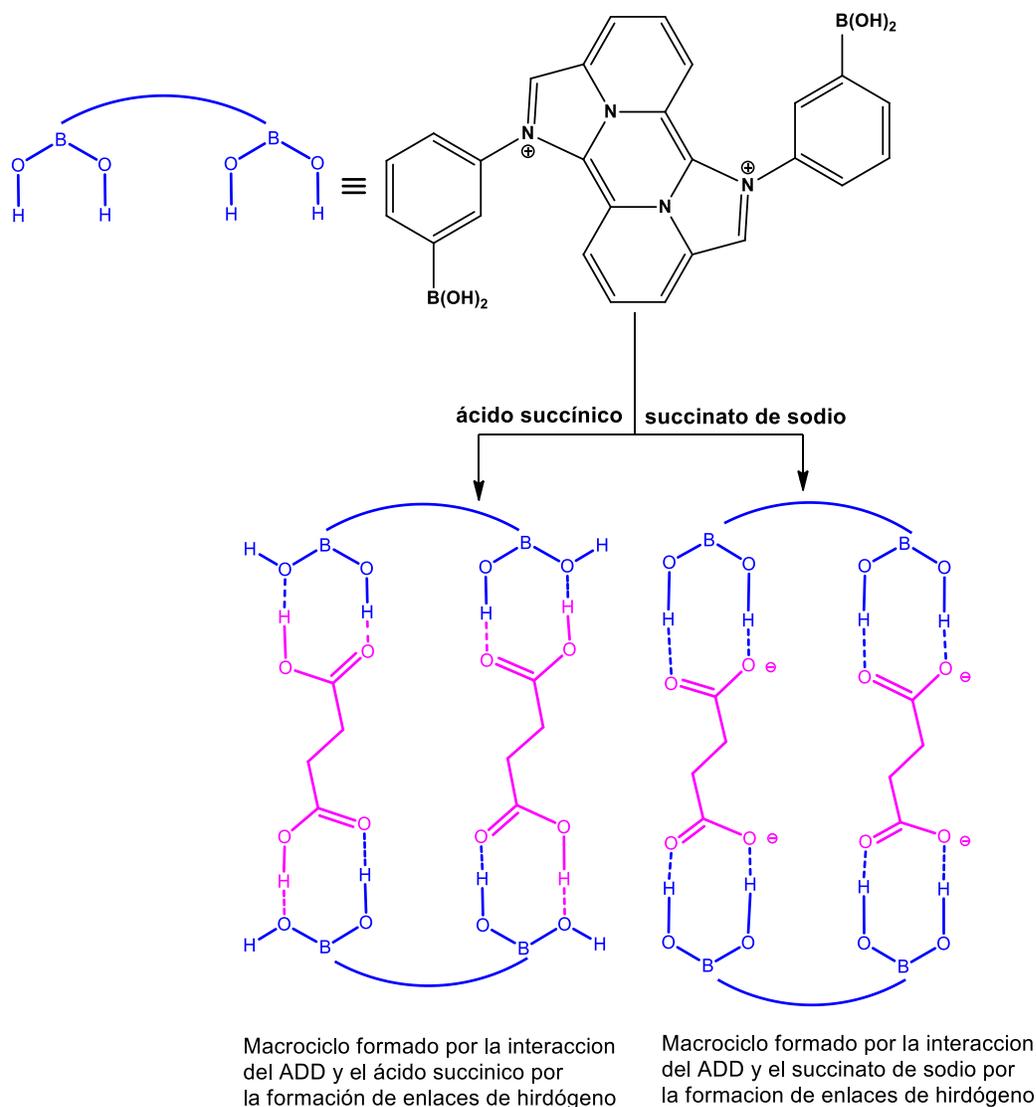


**Figura 9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 1 en  $\text{DMSO-d}_6$  realizado en el quipo Bruker Avance III HD 500 MHz.



**Figura 10.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **2** en  $\text{DMSO-d}_6$  realizado en el equipo Varían Mercury 200 MHz.

Las evidencias encontradas mediante la caracterización espectroscópica muestran la posible formación de enlaces de hidrógeno que darían lugar a la formación de especies macrocíclicas como las que se muestran en el Esquema 14.



**Esquema 14.** Posible formación de especies macrocíclicas para los compuestos **1** y **2**.

Adicionalmente se realizó el análisis mediante espectrometría de masas por las técnicas de FAB (bombardeo rápido de átomos), EI (Impacto electrónico) y CI (Ionización química), sin embargo no mostraron evidencia sobre la formación del motivo heterodimérico.

## 7. Conclusiones.

Se realizó la síntesis de las materias primas del 2,6-piridincarboxaldehído, el succinato de sodio y el ácido di-borónico di-catiónico (ADD) de acuerdo con la literatura, lo cual fue analizado por sus propiedades físicas y su análisis espectroscópico de IR y RMN de  $^1\text{H}$ .

Posteriormente se sintetizaron los compuestos **1** y **2** utilizando la técnica de molienda, la cual es amigable con el medio ambiente debido a que no se utilizan disolventes. Los compuestos **1** y **2** corresponden a motivos heterodiméricos que se forman mediante enlaces de hidrógeno, los motivos fueron caracterizados mediante espectroscopia de Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ .

Los resultados de la caracterización mediante infrarrojo para los compuestos **1** y **2** mostraron la presencia de bandas características: para el compuesto **1** la banda del grupo C=O se desplazó a una vibración más alta  $\nu = 1694 \text{ cm}^{-1}$ , para el compuesto **2** se observó el mismo comportamiento, en donde se menciona que una de las características al existir la formación de un motivo o enlace de hidrógeno es el movimiento de las bandas de vibración en IR a frecuencias más altas<sup>[55]</sup>.

En la caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **1** se observa la presencia de las dos especies, las señales mostraron desplazamientos similares a las materias primas, tanto del ADD y como del ácido succínico. En el compuesto **2** se observaron algunos cambios significativos a diferencia del compuesto **1**, en el compuesto **2** se observaron las dos especies, pero tanto la señal correspondiente a los hidrógenos del ácido borónico, como a los hidrógenos de los metilenos del succinato de sodio, presentaron un ligero desplazamiento más alto a diferencia de las materias primas, lo cual es evidencia de la formación de enlaces de hidrógenos.

Lo anterior sugiere la formación de motivos heterodiméricos por enlace de hidrógeno, los cuales podrían dar lugar a la formación de una especie macrocíclica o polimérica.

## 8. Perspectivas.

Se requiere continuar con la caracterización de los compuestos **1** y **2**, para tener evidencia inequívoca de la posible formación de especies macrocíclicas (Esquema 14), para ello la caracterización completa de los compuestos por Espectrometría de Masas, ESI y difracción de rayos-X de monocristal es necesaria.

## 9. Anexos.

### 9.1 Índice de Figuras

**Figura 1.** Espectro de Infrarrojo del 2,6-piridincarboxaldehído.

**Figura 2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 2,6-piridincarboxaldehído en  $\text{CDCl}_3$ , realizado en el equipo Varían Mercury 200 MHz.

**Figura 3.** Espectro de Infrarrojo del ácido di-borónico di-catiónico (ADD).

**Figura 4.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ácido di-borónico di-catiónico en  $\text{DMSO-d}_6$ , realizado en el quipo Bruker Avance III HD 500 MHz.

**Figura 5.** Espectro de Infrarrojo del succinato de sodio.

**Figura 6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del succinato de sodio en  $\text{DMSO-d}_6$ , realizado en el equipo Varían Mercury 200 MHz.

**Figura 7.** Espectro de IR de los compuestos ADD (arriba), compuesto **1** (centro) y ácido succínico (abajo).

**Figura 8.** Espectro de IR de los compuestos ADD (arriba), compuesto **2** (centro) y succinato de sodio (abajo).

**Figura 9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **1** en  $\text{DMSO-d}_6$  realizado en el quipo Bruker Avance III HD 500 MHz.

**Figura 10.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **2** en  $\text{DMSO-d}_6$  realizado en el equipo Varían Mercury 200 MHz.

### 9.2 Índice de Tablas

**Tabla 1.** Interacciones supramoleculares <sup>[1]</sup>

**Tabla 2.** Fuerza relativa de enlaces de hidrógeno. <sup>[6]</sup>

**Tabla 3.** Desplazamientos de los hidrógenos de los compuestos **1** y **2** y su comparación con los observados en la materia prima del compuesto ADD.

### 9.3 Índice de Esquemas.

**Esquema 1.** Tipos de enlaces de hidrógeno, sencillo (**a**), bifurcado (**b**) y trifurcado (**c**).<sup>[3]</sup>

**Esquema 2.** Comportamiento de los ácidos borónicos.<sup>[8]</sup>

**Esquema 3.** Representación estructural de las conformaciones que adoptan los ácidos borónicos R-B(OH)<sub>2</sub> al formar enlaces de hidrógeno <sup>[11]</sup>.

**Esquema 4.** [2 + 2] Fotodimerización en estado sólido utilizando ácidos borónicos y bpe, <sup>[10]</sup>.

**Esquema 5.** Enlace de hidrógeno N<sup>+</sup>-H...N. (b) Reacción Cascada regiocontrolada [2+2] fotodimerización de 4-stilbazol. Proceso de transformación (azúl: ensamblajes fotoactivos; rojo: ensamblajes fotoestables; verde: productos de ciclobutano),<sup>[26]</sup>.

**Esquema 6.** Motivos Homo y Heterodiméricos.<sup>[54]</sup>

**Esquema 7.** Formación de motivos heterodiméricos utilizando ácidos borónicos y carboxilatos.<sup>[55]</sup>

**Esquema 8.** Estructura del ácido di-borónico di- catiónico (ADD).<sup>[56]</sup>

**Esquema 9.** Estrategia sintética para la obtención de los compuestos **1** y **2**.

**Esquema 10.** Estrategia sintética para la obtención del 2,6-piridincarboxialdehído.

**Esquema 11.** Estrategia sintética para la obtención del ácido di-borónico di-catiónico (**ADD**).

**Esquema 12.** Estrategia sintética para la obtención del succinato de sodio.

**Esquema 13.** Preparación de los compuestos **1** y **2** utilizando el compuesto ADD, ácido succínico y succinato de sodio.

**Esquema 14.** Posible formación de especies macrocíclicas para los compuestos **1** y **2**.

## 10. Referencias.

- 1.- Steed, J. W., Turner, D. R., & Wallace, K. J. (2007). *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*. John Wiley & Sons.
- 2.- Nishiyabu, R., Kubo, Y., James, T. D., & Fossey, J. S. (2011). Boronic acid building blocks: tools for self assembly. *Chemical Communications*, 47(4), 1124-1150.
- 3.- Steiner, T. (2002). The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(1), 48-76.
- 4.- Eppel, S., & Bernstein, J. (2009). Statistics-based design of multicomponent molecular crystals with the three-center hydrogen bond. *Crystal Growth and Design*, 9(4), 1683-1691.
- 5.- Taylor, R., Kennard, O., & Versichel, W. (1984). Geometry of the nitrogen-hydrogen... oxygen-carbon (NH... O: C) hydrogen bond. 2. Three-center (bifurcated) and four-center (trifurcated) bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 106(1), 244-248.
- 6.- Jeffrey, G. A., & Jeffrey, G. A. (1997). *An introduction to hydrogen bonding* (Vol. 12, p. 228). New York: Oxford university press.
- 7.- Rodriguez-Cuamatzi, P., Luna-Garcia, R., Torres-Huerta, A., Bernal-Uruchurtu, M. I., Barba, V., & Höpfl, H. (2009). On the organizing role of water molecules in the assembly of boronic acids and 4, 4'-bipyridine: 1D, 2D and 3D hydrogen-bonded architectures containing cyclophane-type motifs. *Crystal Growth and Design*, 9(3), 1575-1583.
- 8.- Matteson, D. S. (2012). *Stereodirected synthesis with organoboranes* (Vol. 32). Springer Science & Business Media.
- 9.- Braga, D., Polito, M., Braccacini, M., D'Addario, D., Tagliavini, E., Sturba, L., & Grepioni, F. (2003). Novel organometallic building blocks for molecular crystal engineering. 2. Synthesis and characterization of pyridyl and pyrimidyl derivatives of

diboronic acid, [Fe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-B (OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], and of pyridyl boronic acid, [Fe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-B (OH)<sub>2</sub>)]. *Organometallics*, 22(10), 2142-2150.

**10.-** Campillo-Alvarado, G., Brannan, A. D., Swenson, D. C., & MacGillivray, L. R. (2018). Exploiting the hydrogen-bonding capacity of organoboronic acids to direct covalent bond formation in the solid state: templation and catalysis of the [2+ 2] photodimerization. *Organic letters*, 20(17), 5490-5492.

**11.-** Kutyla, S. E., Stepien, D. K., Jarzemska, K. N., Kamiński, R., Dobrzycki, Ł., Ciesielski, A., ... & Cyrański, M. K. (2016). Structural and stability studies of a series of para-phenylenediboronic and para-hydroxyphenylboronic acid cocrystals with selected aromatic N-Oxides. *Crystal Growth & Design*, 16(12), 7037-7050.

**12.-** Shinkai, S., & James, T. D. (2001). Molecular recognition events controllable by photochemical triggers or readable by photochemical outputs. *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, 7, 429-456.

**13.-** Larkin, J. D., Frimat, K. A., Fyles, T. M., Flower, S. E., & James, T. D. (2010). Boronic acid based photoinduced electron transfer (PET) fluorescence sensors for saccharides. *New Journal of Chemistry*, 34(12), 2922-2931.

**14.-** Bull, S. D., Davidson, M. G., Van den Elsen, J. M., Fossey, J. S., Jenkins, A. T. A., Jiang, Y. B., ... & James, T. D. (2013). Exploiting the reversible covalent bonding of boronic acids: recognition, sensing, and assembly. *Accounts of chemical research*, 46(2), 312-326.

**15.-** Reetz, M. T., Niemeyer, C. M., & Harms, K. (1991). Heterotopic host molecules for binding two different guests. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30(11), 1474-1476.

**16.-** Reetz, M. T., Niemeyer, C. M., Hermes, M., & Goddard, R. (1992). Molecular Recognition of Primary Amines by Three-Point Binding with Boron-Containing Host Molecules. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(8), 1017-1019.

**17.-** Reetz, M. T., Huff, J., & Goddard, R. (1994). Borylated lyxofuranosides as selective host molecules for amines. *Tetrahedron letters*, 35(16), 2521-2524.

- 18.-** Nozaki, K., Tsutsumi, T., & Takaya, H. (1995). Selective Binding of Diamines to a Chiral Lewis Acid with Two Boron Centers. *The Journal of Organic Chemistry*, 60(21), 6668-6669.
- 19.-** James, T. D., Samankumara Sandanayake, K. R. A., & Shinkai, S. (1995). Chiral discrimination of monosaccharides using a fluorescent molecular sensor. *Nature*, 374(6520), 345-347.
- 20.-** James, T. D., Sandanayake, K. S., & Shinkai, S. (1996). Saccharide sensing with molecular receptors based on boronic acid. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(17), 1910-1922.
- 21.-** Sugasaki, A., Sugiyasu, K., Ikeda, M., Takeuchi, M., & Shinkai, S. (2001). First successful molecular design of an artificial Lewis oligosaccharide binding system utilizing positive homotropic allostereism. *Journal of the American Chemical Society*, 123(42), 10239-10244.
- 22.-** Rohovec, J., Maschmeyer, T., Aime, S., & Peters, J. A. (2003). The structure of the sugar residue in glycated human serum albumin and its molecular recognition by phenylboronate. *Chemistry—A European Journal*, 9(10), 2193-2199.
- 23.-** Kim, Y., & Gabbaï, F. P. (2009). Cationic boranes for the complexation of fluoride ions in water below the 4 ppm maximum contaminant level. *Journal of the American Chemical Society*, 131(9), 3363-3369.;
- 24.-** Song, K. C., Lee, K. M., Kim, H., Lee, Y. S., Lee, M. H., & Do, Y. (2012). Turn-on colorimetric sensing of fluoride ions by a cationic triarylborane bearing benzothiazolium. *Journal of Organometallic Chemistry*, 713, 89-95.;
- 25.-** Nonaka, A., Horie, S., James, T. D., & Kubo, Y. (2008). Pyrophosphate-induced reorganization of a reporter–receptor assembly via boronate esterification; a new strategy for the turn-on fluorescent detection of multi-phosphates in aqueous solution. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 6(19), 3621-3625.
- 26.-** Li, C., Campillo-Alvarado, G., Swenson, D. C., & MacGillivray, L. R. (2021). Photoreactive salt cocrystal: N+–H··· N hydrogen bond and cation–π interactions

support a cascade-like photodimerization of a 4-stilbazole. *CrystEngComm*, 23(5), 1071-1074.

**27.-** For recent reports see (a) Plaut, DJ, Lund, KM y Ward, MD (2000). Redes de enlaces de hidrógeno de baja densidad en cristales y en la interfaz aire/agua. *Comunicaciones Químicas*, (9), 769-770.

**28.-** Mak, TC y Xue, F. (2000). Cinta de roseta supramolecular construida a partir de iones de guanidinio y carbonato de hidrógeno en la ingeniería cristalina de redes de enlaces de hidrógeno. *Revista de la Sociedad Química Estadounidense*, 122 (40), 9860-9861.

**29.-** Babb, JE, Burke, NJ, Burrows, AD, Mahon, MF y Slade, DM (2003). Hexadas de tiourea lineales enlazadas con hidrógeno en compuestos de inclusión de tereftalato de tetra-n-butilamonio. *CrystEngComm*, 5 (39), 226-230.

**30.-** MacLean, E. J., Teat, S. J., Farrell, D. M., Ferguson, G., & Glidewell, C. (2002). The salt-type 1: 2 adduct of meso-5, 5, 7, 12, 12, 14-hexa-C-methyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane (tet-a) and 5-nitroisophthalic acid forms a hydrogen-bonded sheet structure containing two configurational isomers of [(tet-a) H<sub>2</sub>] 2+. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 58(8), o470-o473.

**31.-** Matteson, D. S. (1989).. alpha-Halo boronic esters: intermediates for stereodirected synthesis. *Chemical Reviews*, 89(7), 1535-1551.

**32.-** Miyaura, N., & Suzuki, A. (1995). Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chemical reviews*, 95(7), 2457-2483.

**33.-** Sánchez, M., Höpfl, H., Ochoa, M. E., Farfán, N., Santillan, R., & Rojas-Lima, S. (2002). Facile preparation of [4.4] metacyclophane-and [5.5] paracyclophane-type macrocycles from arylboronic acids and salicylideneaminoaryl alcohols. *Chemistry–A European Journal*, 8(3), 612-621.

- 34.-** Höpfl, H. (2002). Structure and Bonding in Boron-Containing Macrocycles and Cages—Comparison to Related Structures with Other Elements Including Organic Molecules. *Group 13 Chemistry I: Fundamental New Developments*, 1-56.
- 35.-** Braga, D., Polito, M., Braccacini, M., D'Addario, D., Tagliavini, E., Sturba, L., & Grepioni, F. (2003). Novel organometallic building blocks for molecular crystal engineering. 2. Synthesis and characterization of pyridyl and pyrimidyl derivatives of diboronic acid,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-B}(\text{OH})_2)_2]$ , and of pyridyl boronic acid,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-4-C}_5\text{H}_4\text{N})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-B}(\text{OH})_2)]$ . *Organometallics*, 22(10), 2142-2150.
- 36.-** (b) Pedireddi, V. R., & SeethaLekshmi, N. (2004). Boronic acids in the design and synthesis of supramolecular assemblies. *Tetrahedron letters*, 45(9), 1903-1906.
- 37.-** Rettig, S. J., & Trotter, J. (1977). Crystal and molecular structure of phenylboronic acid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ . *Canadian Journal of Chemistry*, 55(17), 3071-3075.
- 38.-** Soundararajan, S., Duesler, E. N., & Hageman, J. H. (1993). Structure of 4-carboxy-2-nitrobenzeneboronic acid. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 49(4), 690-693.
- 39.-** Scouten, W. H., Liu, X. C., Khangin, N., Mullica, D. F., & Sappenfield, E. L. (1994). Synthesis and X-ray crystal structure investigation of a potential boronate affinity chromatography ligand o-boronobenzalmethoxyamine. *Journal of chemical crystallography*, 24, 621-626.
- 40.-** Pilkington, M., Wallis, J. D., & Larsen, S. (1995). An alkyne group with a pair of hydrogen bonds: the crystal structure of 2, 2'-ethynylenedibenzeneboronic acid at 122 K. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (15), 1499-1500.
- 41.-** Gainsford, G. J., Meinhold, R. H., & Woolhouse, A. D. (1995). Styrylboronic acid. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 51(12), 2694-2696.

- 42.-** Goodwin, N. J., Henderson, W., Nicholson, B. K., Fawcett, J., & Russell, D. R. (1999). (Ferrocenylmethyl) phosphine, an air-stable primary phosphine. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), 1785-1794.
- 43.-** Schilling, B., Kaufmann, D. E., & Kaiser, V. (1997). Synthesis and Structure of 2, 2'-Boryl-, Germyl-Silyl-, and Stannyl-Substituted 1, 1'-Binaphthyl Systems. *Chemische Berichte*, 130(7), 923-932.
- 44.-** Akita, T., & Kobayashi, K. (1997). Magnetic properties of nitronyl nitroxide radicals substituted in phenylboronic acid the BOH...O hydrogen bond as a constituent unit of a one-dimensional suprastructure exhibiting a ferromagnetic spin interaction. *Advanced Materials*, 9(4), 346-349.
- 45.-** Zheng, C., Spielvogel, B. F., Smith, R. Y., & Hosmane, N. S. (2001). Crystal structure of 4-methylphenylboronic acid, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>BO<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 216(1-4), 363-364.
- 46.-** Norrild, J. C., & Søtofte, I. (2001). Crystal structures of 2-(N, N-dimethylaminoalkyl) ferroceneboronic acids and their diol derivatives. The quest for a B-N intramolecular bond in the solid state. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5), 727-732.
- 47.-** Parry, P. R., Wang, C., Batsanov, A. S., Bryce, M. R., & Tarbit, B. (2002). Functionalized pyridylboronic acids and their Suzuki cross-coupling reactions to yield novel heteroarylpyridines. *The Journal of Organic Chemistry*, 67(21), 7541-7543.
- 48.-** Stoddard, J. M., & Shea, K. J. (2003). Isolation and characterization of borane complexes of dimethylsulfoxonium methylide. *Organometallics*, 22(5), 1124-1131.
- 49.-** Fournier, J. H., Maris, T., Wuest, J. D., Guo, W., & Galoppini, E. (2003). Molecular tectonics. Use of the hydrogen bonding of boronic acids to direct supramolecular construction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(4), 1002-1006.

- 50.-** Bresner, C., Aldridge, S., Fallis, I. A., & Ooi, L. L. **(2004)**. Hydrogen-bonding motifs in the solid-state structure of ferroceneboronic acid. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60(4), m441-m443.
- 51.-** Rodríguez-Cuamatzi, P., Vargas-Díaz, G., & Höpfl, H. **(2004)**. Modification of 2D water that contains hexameric units in chair and boat conformations—a contribution to the structural elucidation of bulk water. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(23), 3041-3044.
- 52.-** Rodríguez-Cuamatzi, P., Vargas-Díaz, G., Maris, T., Wuest, J. D., & Höpfl, H. **(2004)**. 1, 4-Phenylenediboronic acid. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60(8), o1316-o1318.
- 53.-** Seetha Lekshmi, N., & Pedireddi, V. R. **(2007)**. Solid-state structures of 4-carboxyphenylboronic acid and its hydrates. *Crystal growth & design*, 7(5), 944-949.
- 54.-** Rodríguez-Cuamatzi, P., Arillo-Flores, O. I., Bernal-Uruchurtu, M. I., & Höpfl, H. **(2005)**. Theoretical and experimental evaluation of homo-and heterodimeric hydrogen-bonded motifs containing boronic acids, carboxylic acids, and carboxylate anions: Application for the generation of highly stable hydrogen-bonded supramolecular systems. *Crystal growth & design*, 5(1), 167-175.
- 55.-** González-Hernández, A., Rivera-Segura, J., Lacroix, PG, & Barba, V. **(2019)**. Unexpected dicationic bisboronic acid obtained from the one-pot condensation reaction of 3-aminophenylboronic acid and 2,6-pyridinecarboxyaldehyde. *Chemistry Select*, 4 (30), 8822-8828.
- 56.-** Alam, M. M. **(2011)**. Template synthesis of new type of macrocyclic molecule derived from pyridine-2, 6-decarboxaldehyde and 1, 2-bis (2-Aminoethoxy) ethane. *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, 35(1), 61-65.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias  
Químicas e Ingeniería

**DRA. ELIA MARCELA LÓPEZ CARDOSO**  
**DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ**  
**DRA. PERLA ROMÁN BRAVO**  
**DR. RAÚL VILLAMIL RAMOS**  
**DRA. DIANA GABRIELA VARGAS PINEDA**  
**P R E S E N T E**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA**

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES, CACEI y CONACYT  
SGI certificado en la norma ISO 9001:2015 e ISO 21001:2018

**FORMA T-4A**  
**NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR**

Cuernavaca, Mor., a 19 de mayo de 2023

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de **TESIS**

Titulado:

**ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS ÁCIDO BORÓNICO – ÁCIDO CARBOXÍLICO**

Que presenta la **C. DIANA LAURA DELGADO BARRERA**

Del programa educativo de: **QUÍMICO INDUSTRIAL** de la **FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**

Para obtener el grado académico de: **LICENCIATURA EN QUÍMICO INDUSTRIAL**

Dirigido por: **DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ**

**A T E N T A M E N T E**  
*Por una humanidad culta*

**DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ**  
**DIRECTORA**

**Se anexa firma electrónica**

**D I C T A M E N**

**DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ**  
**DIRECTORA DE LA FCQeI**  
**P R E S E N T E**

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

<b>VOTO</b>	<b>NOMBRE</b>	<b>FIRMA</b>
	<b>DRA. ELIA MARCELA LÓPEZ CARDOSO</b>	
	<b>DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ</b>	
	<b>DRA. PERLA ROMÁN BRAVO</b>	
	<b>DR. RAÚL VILLAMIL RAMOS</b>	
	<b>DRA. DIANA GABRIELA VARGAS PINEDA</b>	

**El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas**

VALH/dco  
Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209,  
Tel. (777) 329 7000, Ext. 7039, fcqei@uaem.mx



*Una universidad de excelencia*

**RECTORÍA**  
2017-2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ** | Fecha:2023-05-22 09:27:36 | Firmante

hLpnv7QyBwc+w1sGQgLrCxJD6a0zukYSLCgs+kR/+0KpYYcAD/P/a+7kLX3gRWA0mrWma2Hg+JANy4BCEtskixXJAJYH6eK5uRYUsZ3TAxA/Zrlvry2mw8uAjaQYIMU6H4PbWtd82D018TjzYWO6s4IFWwntfx8FxTGQeDTToHb5eb212saUKpW4UYObYHtLQgKKwbJ1LbkxBXuee/u+bzeNV22QX9SwrvQF1B9UoOp8ZBxJCCvADGTUPEcnpUKymk/XDW5solcoGtAkicHD/MxxXHUXIR+INGx6mYZlysKgZlhCOV9elOA1SymfhmeMjPPAIW76ERgGrxiTzLlMKQ==

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



**HKn9RCNI8**

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/i7igdNAHkpk4hLLNLcCOX1lo6jPSSOCD>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**RAUL VILLAMIL RAMOS | Fecha:2023-05-22 12:13:48 | Firmante**

MoOazX7mEj3qfb1aetoP6rUhm2qycFrA08wyk4UBsBodp3x1s1ImSWwP1Wk1jvJsEe+9Td9QBaH+JL68qrvaKbKXcZEZsDaeSvzvHJOfvKzVscSOwYLPntpbYrJDBvYmySCy4/gGe+YoQ39X/RJb79qdFVEDvq33KzGez6RCAXvJfZXaxEaMqAwCyj0MUav4ZiYc54vffHv1TnD9ysaKzDQU116V7vrmLNQkYRqsNzEDtbVcvx8pXgU6QLO1a7WJSF8SpnRu33JnViH+BVlyXNsm1olgtCRJgu07ytU2jOT+wH4EOaAaUo2g1R5Dnx5FhDjc7XgrRTAMlaCjkg==

**PERLA PATRICIA ROMAN BRAVO | Fecha:2023-05-22 12:18:00 | Firmante**

fS2IEeCZAL3KsNO/PyMpk8MrkZV2g0siBooVwbGVcjp+S7V6TzKa9aYDi6mRHcwKG5h8ol8fdRgzSw5PjUqWsl3XFJ2TGVE832LUGBkO05smlDy7B76KcTmXLr8d39FOCc/kaWxNjagH8rVOUgnEAm+IO7RoTKjY70AYLGGQjzzi6rO30UsH2uBNaiCbpiHvgRQWJpwHAKf56me0/KW000SJK15G9W83t0orZsXeNiZRegb1Q/bBT7CCw0wUlyzeGKbGfN8qGYPybjAvf/soAY/3k6n9any+uqRWWTRSX717uG6qTiwVaaws7rDxcS9Ox5BrMoG6j+6Dvby75e4w==

**VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2023-05-22 13:30:15 | Firmante**

TG4xA9kgZSSFFNWSblsRRsmHT/6l3NfxwUrvVQJF5wr+SS3n6qNjbolQ9sULYgXUHdZ1FEWnd9hhywOympJBntYV8E31DsgCNmFNMxa8CkjDmDijVqIbZfct98XkCwBqvzFMYblNNnT/RcxODY61fD8qOuvvrk5MX2sBjkZCa/CViolXUnk/ZQZxtidillyHgpXFLcZ/RtIXAoxFc6oL2TW7R+LR71jcrGIAcCeS0uESrHOjY1WKehqAeySb16l8tWcac7Fnk9P6uWeSZSvG/uLTpYv7cRCiTKGv6hX6ncpYI6JG4exd8w3iQfjZf07v5P9vtnb8nmBSSlxtdBqYFbew==

**DIANA GABRIELA VARGAS PINEDA | Fecha:2023-05-23 11:01:39 | Firmante**

qQuiOrFHSr+oHbBFTLL2R8wJpsoP/tvHDESwsG9mPtFHA9PmZDS3A9fcGUAzOMIYptXagdRL0nvWHS470QjGMP8f1M4BnlZnomfa/NFI9xdtvU7ZaCqUiX10q1fgL+s2of3gdteYgSjULfYoSyeXOWCTIFQ9sHDpVYwVSMW6J9zPIbZdg1wie+LkXAKDpuQBINTCJ/1H5ZpKGHv8IHvhOgBXnEAdqI5CkpE9phLEb/PXdPkr+yA0RVmlKxVgmx3VJMpdFT32cfXHFZxnsKee8r3UfjkSxhJ6OGodfchKwF+czsUP7NXeNQSfHofdnGbKU9nyi6yO+Xn3Za8ovSA==

**ELIA MARCELA LOPEZ CARDOSO | Fecha:2023-05-23 12:01:45 | Firmante**

u+QejC4qTG3xb9Usaub5Ruawo+UTXNyOm7SMF/9WivryYqSHf3QgqT6Q8BzKJ/qAQn6qXW6BWWfhwKEKTzj45ueZJsiircmAevs07+GeJZof74OMUVru7pBtNj3GlpHaSzAWSNIxz/T8kAiofZuYsOk8j/nKbqekoK7irheg7s79MpmI3x2pzNkrGgLkkUSSN53oWCn0tcwxP1jsgtDntqcgPKUNOKG7Fg/vcw5RE2IJOplYZSTR6l/d8apw/yJ3W0lwVKWiyagQKn3rISIC/brGxvc49x+OVkvvdByQgNjPzYEhqeAnmx/DV7O+eBvqLhh8akVvM5ohPnt+UgNSvrw==

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



iOk65gqJY

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/4SjC1H50GwrZowjGn1RYhbRjE88nSCKg>

