



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS**

“Síntesis de imino ésteres de boro. Análisis estructural, reactividad y  
evaluación como sensores de cationes metálicos 2+”

# **T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

**M. en C. PAOLA ELIZABETH SÁNCHEZ PORTILLO**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. VICTOR BARBA LÓPEZ**

CUERNAVACA, MORELOS

NOVIEMBRE, 2019



El presente trabajo se realizó en laboratorio 225 de Química Inorgánica y Supramolecular del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la dirección del Dr. Victor Barba López y con el apoyo de una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. De becario 277815).

## Publicaciones y presentaciones en congresos

*Parte de este trabajo de investigación se publicó en:*

Sánchez-Portillo P., Barba V., Bis-Imine Boronic Esters Obtained by One-Step Multicomponent Reactions. Synthesis and X-Ray Diffraction Structural Analysis, *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 11265-11272.

Sánchez-Portillo P., Hernández-Sirio A., Godoy Alcantar C., Agarwal V., Farfán N., Barba V., Colorimetric metal sensors based in imine boronic esters functionalized with pyridine, *Manuscrito*, **2019**.

*El contenido de esta tesis se ha presentado en los siguientes congresos:*

- Sánchez-Portillo P. E., Barba V. Análisis de la formación de interacciones no covalentes en estado sólido de bis-imino ésteres de boro funcionalizados con derivados de piridina. XV Jornada de Química (presentación cartel). Cuernavaca, Morelos, México. 26 y 27 de mayo del 2016.
- Sánchez-Portillo P. E., Barba V. Análisis de las interacciones no covalentes en bis-imino ésteres de boro, y su utilización como bloques de construcción en sistemas macrocíclicos. III Simposio Mexicano de Química Supramolecular (presentación oral). San Carlos, Nuevo Guaymas, Sonora, México. 27-29 de octubre del 2016.
- Sánchez-Portillo P. E., Barba V. Morales-Morales D. Estudio de la reactividad de imino-ésteres de boro en la formación de complejos metal-orgánicos. 8° Encuentro de Química Inorgánica (presentación cartel). Hermosillo, Sonora, México. 5-8 de septiembre del 2017.
- Sánchez-Portillo P. E., Barba V., Godoy-Alcántar Carolina. Sensor colorimétrico para cationes metálicos basado en un imino-éster borónico funcionalizado con piridina. 9° Encuentro de Química Inorgánica (presentación oral). Orizaba, Veracruz, México. 25-28 de junio del 2019.

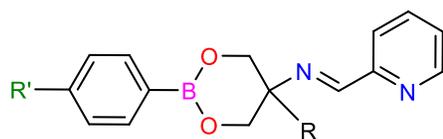
# ÍNDICE GENERAL

LISTA DE COMPUESTOS	I
GLOSARIO DE TÉRMINOS	II
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	10
<b>2. ANTECEDENTES</b>	12
<b>Química supramolecular. Autoensamblaje e interacciones no-covalentes</b>	12
2.1 Ácidos borónicos en la formación de especies supramoleculares	13
2.1.1 Macrociclos	17
2.1.2 Calixarenos y Hemicarcerandos	19
2.1.3 Cajas moleculares	21
2.1.4 Polímeros	23
2.2 Ácidos borónicos en la formación de especies metal-orgánicas	25
2.3 Bases de Schiff en ligantes N-donadores para la formación de especies metal-orgánicas	31
2.4 Interacciones no-covalentes	37
2.4.1 Enlaces de hidrógeno	37
2.4.2 Interacciones aromáticas	40
<b>Bases de Schiff como sensores colorimétricos de metales de transición</b>	41
<b>3. JUSTIFICACIÓN</b>	47
<b>4. HIPÓTESIS</b>	48
<b>5. OBJETIVOS</b>	51
Objetivo general	51
Objetivos específicos	51
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	
<b>Capítulo 1. Síntesis, caracterización y estudio como sensores colorimétricos de mono-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina 1a-1c</b>	53
6.1 Caracterización mediante espectroscopía IR para los compuestos <b>1a-1c</b>	55
6.2 Caracterización mediante espectrometría de masas para los compuestos <b>1a-1c</b>	55
6.3 Caracterización mediante RMN para los compuestos <b>1a-1c</b>	56
6.4 Difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos <b>1a-1c</b>	59
6.5 Análisis de interacciones no-covalentes de los compuestos <b>1a-1c</b> en estado sólido	62
6.6 Análisis de las superficies de Hirshfield de los compuestos <b>1a-1c</b>	65
6.7 Análisis como receptor de cationes metálicos del compuesto <b>1a</b>	67

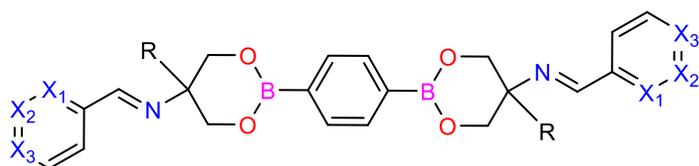
6.7.1	Análisis como sensor colorimétrico del compuesto <b>1a</b>	67
6.7.2	Análisis como sensor de cationes mediante espectroscopía UV-Vis del compuesto <b>1a</b>	68
6.7.3	Determinación de la estequiometría <b>1a-Fe</b> , <b>1a-Co</b> , <b>1a-Cu</b>	70
6.7.4	Calculo de límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) de <b>1a-Fe</b> , <b>1a-Co</b> y <b>1a-Cu</b> mediante espectroscopía UV-Vis	73
6.7.5	Calculo de límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) de <b>1a-Fe</b> , <b>1a-Co</b> y <b>1a-Cu</b> mediante fluorescencia	74
6.7.6	Análisis de estabilidad de <b>1a-Fe</b> mediante espectroscopía UV- Vis	76
<b>Capítulo 2. Bis-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina 2a-2c y 3a-3c</b>		78
6.8	Caracterización mediante espectroscopía IR para los compuestos <b>2a-2c</b> y <b>3a-3c</b>	79
6.9	Caracterización mediante espectrometría de masas para los compuestos <b>2a-2c</b> y <b>3a-3c</b>	79
6.10	Caracterización mediante RMN para los compuestos <b>2a-2c</b> y <b>3a-3c</b>	80
6.11	Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos <b>2a-2c</b> y <b>3a-3c</b>	83
6.12	Análisis de las interacciones no-covalentes de los compuestos <b>2a-2c</b> y <b>3a-3d</b>	92
6.13	Análisis de las superficies de Hirshfield de los compuestos <b>2a-2c</b> y <b>3a-3c</b>	97
6.14	Análisis como receptor de cationes metálicos del compuesto <b>2a</b>	98
6.14.1	Análisis como sensor colorimétrico del compuesto <b>2a</b>	99
6.14.2	Análisis como sensor de cationes mediante espectroscopía UV-Vis del compuesto <b>2a</b>	99
6.14.3	Determinación de la estequiometría de <b>2a-Fe</b> , <b>2a-Co</b> y <b>2a-Cu</b>	101
6.14.4	Calculo de límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) de <b>2a-Fe</b> , <b>2a-Co</b> y <b>2a-Cu</b> mediante espectroscopía UV-Vis	104
6.14.5	Calculo de límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) de <b>2a-Fe</b> , <b>2a-Co</b> y <b>2a-Cu</b> mediante Fluorescencia	105
6.14.6	Análisis de selectividad de <b>1a</b> y <b>2a</b> hacia $Fe^{2+}/Fe^{3+}$	107
6.15	Análisis de reactividad de bis-imino ésteres de boro con sales metálicas	108
6.15.1	Reactividad de los compuestos <b>2a</b> y <b>3a</b> hacia $ZnCl_2$	110
6.15.2	Caracterización mediante espectroscopía de IR de los compuestos <b>4a</b> y <b>4b</b>	111
6.15.3	Caracterización mediante RMN de los compuestos <b>4a</b> y <b>4b</b>	112

6.15.4 Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos <b>4a</b> y <b>4b</b>	113
6.15.5 Análisis de las interacciones no-covalentes de los compuestos <b>4a</b> y <b>4b</b>	116
6.16 Formación de Bis-oxazolidinas	117
6.17 Reactividad de los compuestos <b>2a</b> hacia CuCl <sub>2</sub>	126
<b>Capítulo 3. Síntesis y caracterización de bis-imino ésteres de boro derivados del salicilaldehído y reactividad hacia compuestos de estaño</b>	128
6.18 Caracterización mediante espectroscopía IR para los compuestos <b>6a-6c</b>	129
6.19 Caracterización mediante RMN para los compuestos <b>6a-6c</b>	130
6.20 Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal para los compuestos <b>6a</b> y <b>6b</b>	132
6.21 Análisis de las interacciones no-covalentes y superficies de Hirshfeld de los compuestos <b>6a</b> y <b>6b</b>	134
6.22 Análisis de reactividad de bis-imino ésteres de boro con compuestos de órgano estaño	137
6.22.1 Caracterización mediante RMN del compuesto <b>7a</b>	139
6.22.2 Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal del compuesto <b>7a</b>	141
6.22.3 Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal del compuesto <b>7b</b>	143
<b>7. CONCLUSIONES</b>	146
<b>8. PERSPECTIVAS</b>	149
<b>9. METODOLOGÍA</b>	151
<b>Reactivos y disolventes</b>	151
<b>Instrumentación</b>	151
<b>Procedimientos</b>	152
<b>10. PARTE EXPERIMENTAL</b>	155
<b>Método general para la síntesis de imino ésteres de boro</b>	155
<b>Preparación de los compuestos 1a-1c, 2a-2c, 3a-3c, 4a-4c, 6a-6c y 7a</b>	155
<b>11. BIBLIOGRAFÍA</b>	166
<b>12. ANEXOS</b>	172

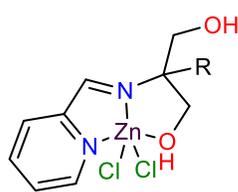
# LISTA DE COMPUESTOS



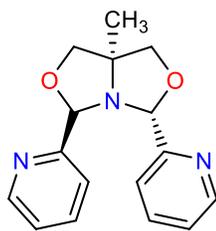
	R	R'
<b>1a</b>	H	CF <sub>3</sub>
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
<b>1c</b>	CH <sub>3</sub>	Br



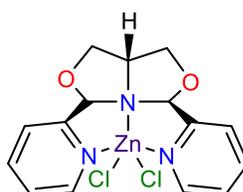
	R	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
<b>2a</b>	H	N	C	C
<b>2b</b>	H	C	N	C
<b>2c</b>	H	C	C	N
<b>3a</b>	CH <sub>3</sub>	N	C	C
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	C	N	C
<b>3c</b>	CH <sub>3</sub>	C	C	N



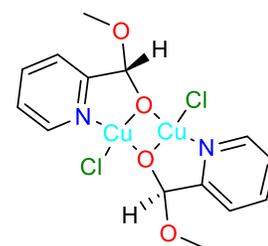
	R
<b>4a</b>	H
<b>4b</b>	CH <sub>3</sub>



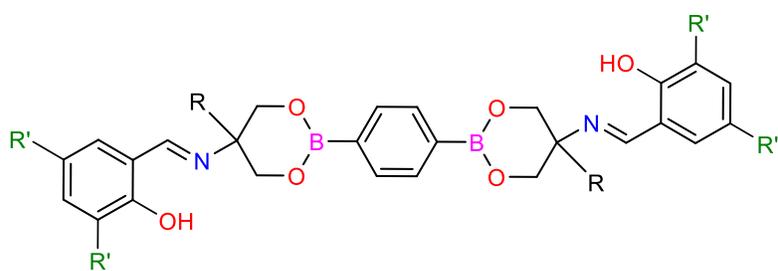
**4c**



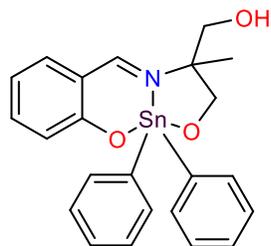
**4d**



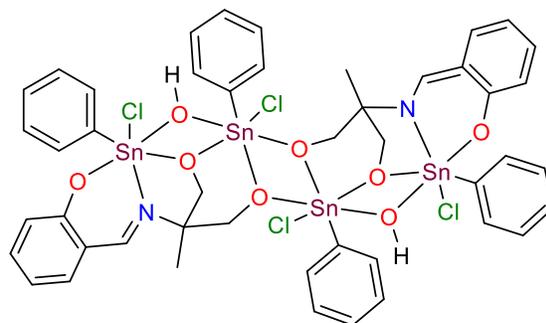
**5a**



	R	R'
<b>6a</b>	H	H
<b>6b</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>6c</b>	CH <sub>3</sub>	I



**7a**



**7b**

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

Abs, A: Absorbancia

ADN: Ácido desoxirribonucleico

ATR: Reflectancia

Å: Angstrom ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10}\text{m}$ )

°C: Grados Celsius

C<sub>g</sub>: Centro de gravedad del anillo aromático

DMSO-d<sub>6</sub>: Dimetil sulfoxido deuterado

EM-EI: Espectrometría de masas-Impacto electrónico

EM-FAB: Espectrometría de masas-Bombardeo rápido de átomos

ε: Coeficiente de absortividad molar

F. M.: Formula mínima molecular

HR: Alta resolución

IR: Infrarrojo

LOD: Limite de detección (Limit of detection)

LOQ: Limite de cuantificación (Limit of quantification)

λ : Lambda

M: Molaridad

mM: Milimolar ( $1\text{mM} = 1^{-3}\text{M}$ )

μM: Micromolar ( $1 \mu\text{M} = 1^{-6}\text{M}$ )

Me: Metilo

mL: Mililitro

nm: Nanometros ( $1\text{nm} = 1^{-9}\text{m}$ )

P. M.: Peso molecular

Ph: Fenilo

ppm: Partes por millón

Pr: Propilo

π: pi

T. A. :Temperatura ambiente

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

1D: Unidimensional

2D: Bidimensional

3D: Tridimensional

### **Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

COSY: Correlación Homonuclear

*c* : Señal cuádruple

*d* : Señal doble

*dd* : Señal doble de dobles

*ddd* : Doble de doble de dobles

$\delta$ : Desplazamiento

HSQC: Coherencia Cuántica Simple Heteronuclear

Hz: Hertz

$h_{1/2}$ : Anchura media

*J* : Constante de acoplamiento en Hertz

*m* : Señal múltiple

*q* : Señal quintuple

RMN de  $^1\text{H}$  : Resonancia magnética nuclear de protón

RMN de  $^{11}\text{B}$  : Resonancia magnética nuclear de  $^{11}\text{B}$

RMN de  $^{13}\text{C}$  : Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$

RMN de  $^{119}\text{Sn}$  : Resonancia magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$

*s* : Señal simple

*t* : Señal triple

TMS: Tetrametil silano [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ]

### **Bandas en espectros de IR**

*a* : Banda ancha

*d* : Banda débil

*f* : Banda fuerte

## RESUMEN

El presente trabajo describe la síntesis mediante el método multicomponentes, así como la reactividad de imino ésteres de boro funcionalizados con grupos piridilos y fenoles. Los imino ésteres obtenidos poseen átomos de boro tricoordinados que pueden formar enlaces  $N \rightarrow B$  con los grupos piridilo, de manera que el autoensamble de estructuras podría permitir la formación de macrociclos y/o polímeros. Sin embargo, en este trabajo esta interacción no fue observada lo cual es atribuido a factores estéricos y electrónicos, no obstante se obtuvieron redes poliméricas en 2D y 3D mediante enlaces de hidrógeno e interacciones  $\pi$ . Dado que los compuestos incluyen en su estructura grupos imino y piridilo, pueden actuar como ligantes N-donadores por lo que fueron probados como sensores para cationes metálicos, analizando además su reactividad hacia sales metálicas (2+). Por otro lado, la modificación del grupo piridilo por un sustituyente fenol cambia las propiedades coordinantes y permitió analizar la reactividad hacia compuestos de órgano estaño (IV). El análisis de resultados se encuentra dividido en tres capítulos, que corresponden a mono-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina (Capítulo 1), bis-imino ésteres funcionalizados con piridina (Capítulo 2) y bis-imino ésteres de boro funcionalizados con fenol (Capítulo 3).

El capítulo 1 muestra la condensación de ácidos halo -fenil borónicos con aminodoles y 2-carboxilpiridina dando lugar a la formación de mono-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina. Los compuestos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas así como difracción de rayos-X de monocristal, observando enlaces de hidrógeno e interacciones tipo  $\pi$ , que dan lugar a la formación de redes poliméricas en 2D. La adición de soluciones incluyendo cationes metálicos a soluciones del ligante **1a** mostraron cambios significativos de color para  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  (de incoloro a morado, naranja y verde respectivamente), mientras que para los cationes de  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  no se observaron cambios. La sensibilidad del compuesto **1a** frente a  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  fue confirmada mediante espectroscopía UV-Vis en donde la presencia de  $Fe^{2+}$  produce nuevas bandas a 360 y 564 nm, mientras que para  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  se observó un incremento notable en la banda a 290 nm y nuevas bandas a 330 y 450 nm respectivamente. La estequiometría de interacción de los complejos formados en solución **1a-Fe**, **1a-Co**, **1a-Cu** determinada mediante gráficos

de JOB resultó ser 1:3 (metal:ligante), mientras que los límites de detección se encuentran en el intervalo de mM (determinados por UV-Vis) y  $\mu\text{M}$  (determinados por fluorescencia).

El capítulo 2 muestra que empleando el ácido 1,4-bencendiborónico en la condensación con aminodioles y caboxilpiridinas, se obtienen bis-imino ésteres de boro. Los compuestos preparados se caracterizaron mediante técnicas de IR, espectrometría masas y RMN, además la difracción de rayos-X de monocristal complemento el análisis. Los bis-imino ésteres también tienen los elementos necesarios para formar enlaces  $\text{N}\rightarrow\text{B}$ , sin embargo, a pesar de incrementar el número de sitios ácidos y básicos, la interacción no se ve favorecida, en su lugar se observaron interacciones no-covalentes de enlace de hidrógeno e interacciones tipo  $\pi$  que dieron lugar a estructuras poliméricas en 2D y 3D en el empaquetamiento cristalino. En estado sólido, los compuestos mostraron que existe un efecto directo entre el sustituyente del aminodiol ( $-\text{H}$  y  $-\text{CH}_3$ ) y la conformación, cuando el sustituyente es  $-\text{H}$  poseen una conformación lineal mientras que cuando el sustituyente es  $-\text{CH}_3$  este adquiere una conformación de tipo *zig-zag*. Para llevar a cabo el análisis como sensores de cationes metálicos, se seleccionó el compuesto **2a**, que posee el átomo de nitrógeno del grupo piridilo en la posición *orto*, debido a que en combinación con el grupo piridilo pueden formar quelatos de 5 miembros al coordinarse a centros metálicos. El ligante mostró un comportamiento similar al observado por el compuesto **1a**, dando lugar cambios de color al adicionar los cationes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . Dado que el sistema es bis-bidentado, se obtuvo una estequiometría de interacción 2:3 (metal-ligante) y sus límites de detección calculados mediante UV-Vis y fluorescencia se encuentran en el intervalo mM. Se estudió la reactividad de los ligantes hacia sales metálicas observando cambios solo para iones Zn y Cu. Cuando se utilizó  $\text{ZnCl}_2$  se observó la hidrólisis del éster de boro, no obstante se mantiene el grupo imino y piridilo los cuales se coordinan al átomo de Zn obteniendo un complejo metal orgánico. El uso de  $\text{CuCl}_2$  conduce a la hidrólisis completa del éster de boro y del grupo imino obteniendo un complejo di-nuclear de cobre en donde la 2-carboxilpiridina forma el anión 2-piridinmetanolato el cual se coordina al átomo de cobre. Por otro lado, se encontró que la reacción entre la 2-carboxilpiridina y el amino diol conduce a la formación de compuestos bis-oxazolidinas.

En el capítulo 3 se empleó salicilaldehído en lugar de la 2-carboxilpiridina para conducir a la formación de bis-imino ésteres de boro funcionalizados con grupos -OH. La presencia del grupo -OH modifica la reactividad del ligante, en este caso se emplearon derivados de diorganoestaño para la formación del complejo metal-orgánico. Cuando el ligante reacciona con en el óxido de difenilestaño, se observó la hidrólisis del éster de boro, mientras que el grupo imino e hidroxilo se coordinan al átomo de estaño. Por otro lado si se sintetiza el ligante en presencia de dicloruro de difenilestaño, se obtiene una estructura tetranuclear a partir de la coordinación de grupos imino e hidroxilo. La obtención de estructuras macrocíclicas y/o poliméricas a través del uso de este tipo de ligantes no es favorecida, dada la hidrólisis del éster de boro, sin embargo se obtuvieron estructuras metal-orgánicas que en estado sólido forman redes poliméricas tridimensionales mediante enlaces de hidrógeno e interacciones  $\pi$ .

## ABSTRACT

The present work describes the synthesis by the multicomponent method, as well as the reactivity of imine boronic esters functionalized with pyridyl and phenol groups. The imine esters obtained include tricoordinated boron atoms which can form N→B bonds with the pyridyl groups, this self-assembly of the structures could allow the formation of macrocyclic and/or polymers compounds. However, in this work this interaction was not observed being attributed to steric and electronic factors, nevertheless 2D and 3D polymeric networks were obtained by hydrogen bonds and  $\pi$  interactions. In other hand compounds can act as N-donor ligands since they include imine and pyridyl groups at structure, and were analyzed as sensors for metal cations, as well as the reactivity to metal salts 2+.

Modifying the pyridyl group by a phenol substituent change the coordinating properties of compounds and allow to analyze the reactivity towards organo tin (IV) compounds. Results were divided into three chapters; chapter 1 corresponds to mono-imine boronic esters functionalized with pyridine, chapter 2 shows the bis-imine boronic esters functionalized with pyridine, and chapter 3 describes the bis-imine boronic esters functionalized with phenol.

At chapter 1, the condensation of halo-phenyl boronic acids with aminodiols and 2-carboxypyridine resulted in the formation of mono-imine boronic esters functionalized with pyridine. The compounds were characterized by spectroscopic techniques as well as single-crystal X-ray diffraction, hydrogen bonds and  $\pi$  interactions give rise to the formation of 2D polymer networks. The addition of metal cations solutions to ligand **1a** solutions showed significant color changes for Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> (from colorless to purple, orange and green, respectively), while for Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> cations no changes were observed. The sensitivity of compound **1a** against Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> was confirmed by UV-Vis spectroscopy where the presence of Fe<sup>2+</sup> produces new bands at 360 and 564 nm, while for Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> a remarkable intensity increase was observed in the band at 290 nm together new bands at 330 and 450 nm, respectively. The stoichiometry of the complexes **1a-Fe**, **1a-Co**, **1a-Cu** was determined by JOB plots being 1:3 ratio (metal:ligand), the detection limits were in the range of mM (determined by UV-Vis) and  $\mu$ M (determined by Fluorescence).

Chapter 2 shows the use of 1,4-benzendiboronic acid in the condensation with aminodiols and caboxypyridines, giving place to bis-imine boronic esters formation. Compounds were characterized by IR, mass and NMR techniques. In addition, X-ray monocrystal diffraction complete the analysis. The bis-imine boronic esters also have nitrogen and boron atom to form N→B bonds. However, in spite of increasing the acid and basic sites, the above interaction is not favored, instead hydrogen bonds and  $\pi$  interactions allows 2D and 3D structures formation at crystal packing. In the solid state, a direct effect between the substituent of the aminodiol (-H and -CH<sub>3</sub>) and the whole conformation is observed, if the substituent is -H a linear conformation is observed, whereas when the substituent is -CH<sub>3</sub> a conformation of zig-zag type is showed.

Compound **2a** was selected to carry out the analysis as metal cation sensors, the nitrogen atom of the pyridyl group in the *ortho* position and in combination with the imine group can form five-membered chelates by coordination with metal centers. A similar behavior for compound **1a** was observed having color changes by adding the Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> cations. Since the system is bis-bidentate, the stoichiometry of interaction is 2:3 (metal-ligand) and the detection limits calculated by UV-Vis and fluorescence are in the mM range.

The reactivity of the ligands to metal salts was studied observing changes only for Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions. When ZnCl<sub>2</sub> was used, the hydrolysis of the boronic ester was observed, however, the imino and pyridyl group are maintained, and coordinated to the Zn atom obtaining an organic metal complex. The use of CuCl<sub>2</sub> leads to the complete hydrolysis of the boronic ester and the imino group obtaining a di-nuclear copper complex, in which the 2-carboxypyridine forms the 2-pyridine methanolate anion that coordinated to the copper atom. On the other hand, it was found that reaction between the 2-carboxypyridine and the amino diol leads to the formation of bis-oxazolidine compounds.

Chapter 3, the salicylaldehyde was used insted of 2-carboxypyridine to give the formation of bis-imino boronic esters functionalized with -OH groups. The presence of the -OH group changes the reactivity of the ligand. In this case, diorganotin derivatives were used for the formation of the metal-organic complex. When the ligand reacts with the diphenyltin oxide, the hydrolysis of the boronic ester was observed, nonetheless the imino and hydroxyl group are coordinated to the tin atom. On the other hand, if the ligand is synthesized in the

presence of diphenyltin dichloride, a tetranuclear structure is obtained with the coordination of imino and hydroxyl groups to tin atoms. The synthesis of macrocyclic and/or polymeric structures through the use of these type of ligands are not favored, always the hydrolysis of the boronic ester was observed. Metal-organic structures were obtained wick in solid state form 2D and 3D polymeric networks by hydrogen bonds and  $\pi$  interactions.

## 1. INTRODUCCIÓN

La química supramolecular definida por Jean Marie Lehn como *la química más allá de la molécula*, surge a partir del estudio de procesos biológicos tales como el reconocimiento enzima-sustrato, el superenrollamiento del ADN, la liberación de fármacos a determinadas dianas; en donde interacciones no-covalentes altamente selectivas controlan dichos procesos.<sup>1,2,3</sup>

La química supramolecular está dividida en dos grandes áreas 1) química huésped-anfitrión: en donde el anfitrión es una molécula de mayor tamaño y posee sitios de interacción específicos, mientras que el huésped es de menor tamaño y puede interactuar con el anfitrión a través de sitios de interacción complementarios, formando ensamblajes supramoleculares estables; 2) Autoensamble molecular: asociación espontánea de varios componentes, dando como resultado agregados moleculares de mayor complejidad y con características específicas dependientes de la naturaleza de sus componentes.<sup>4</sup>

El autoensamble de sistemas funcionales análogos a los sistemas biológicos requiere un entendimiento y control de las interacciones no-covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, coordinación metal-ligante, interacciones aromáticas, así como interacciones hidrofóbicas, iónicas y de van der Waals. Por lo que la construcción de nuevas especies supramoleculares con arreglos espaciales y funcionalidad única ha recibido especial atención en los últimos años.<sup>5</sup>

Diversos bloques de construcción han sido utilizados en este ramo, dentro de los cuales se encuentran los ácidos borónicos. Los ácidos borónicos reportados por primera vez en 1860 poseen un importante rol en la química supramolecular,<sup>6</sup> debido a que han sido utilizados como bloques versátiles de construcción en el autoensamble y el reconocimiento molecular.<sup>7</sup> La reactividad de los ácidos borónicos con 1,2 y 1,3 dioles, da lugar a la formación de ésteres de boro cíclicos de 5 y 6 miembros respectivamente, en donde el átomo de boro se encuentra tricoordinado con una geometría trigonal plana lo que le confiere la característica de ser un ácido de Lewis capaz de formar aductos  $N \rightarrow B$  con bases de Lewis tales como aminas, cambiando su número de coordinación a tetracoordinado con geometría tetraédrica.<sup>8</sup> La estabilidad de los aductos  $N \rightarrow B$  puede ser modificada mediante factores

estéricos y electrónicos así como la naturaleza del disolvente.<sup>9</sup> Lo cual ha permitido la formación de especies de diversa naturaleza tales como macrociclos,<sup>10</sup> cajas moleculares,<sup>11</sup> calixarenos,<sup>12</sup> hemicarcerandos<sup>13</sup> y especies poliméricas.<sup>14</sup>

Debido a la versatilidad de los ácidos borónicos, recientemente se han utilizado para la síntesis de nuevos ligantes que poseen a su vez grupos funcionales donadores como bases de Schiff y grupos piridilos para la formación de especies metal-orgánicas en 2 y 3 dimensiones.<sup>15</sup>

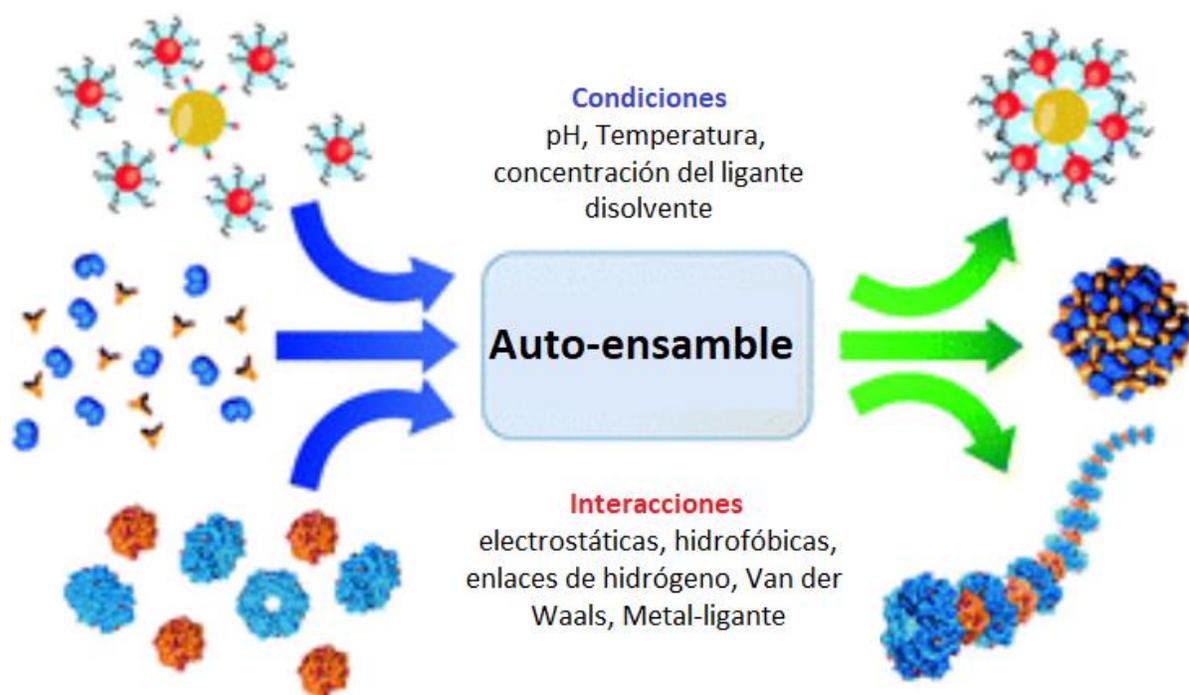
Por otro lado el diseño y síntesis de ligantes con alta selectividad y sensibilidad hacia metales de transición ha recibido una notable atención debido a sus importantes aplicaciones en procesos biológicos y ambientales. Un importante tipo de sensores químicos son los sensores colorimétricos, debido a que la interacción con el analito puede ser detectada a simple vista, sin utilizarse equipos complejos y costosos. Las bases de Schiff son uno de los principales grupos funcionales para el diseño de sensores de cationes metálicos debido a que pueden formar enlaces de coordinación  $N \rightarrow M$ .<sup>16,17</sup>

En el presente manuscrito se reporta la síntesis de mono y bis-imino ésteres de boro funcionalizados con grupos donadores de imino, piridilo y fenoles. Se describe un análisis estructural de los mismos en solución y estado sólido. Además, se realizó un estudio de reactividad hacia metales de transición y su estudio como sensores de cationes metálicos.

## 2. ANTECEDENTES

### Química supramolecular. Autoensamble e interacciones no-covalentes

La química supramolecular es una ciencia multidisciplinaria encargada del estudio de sistemas que involucran la agregación y reconocimiento de moléculas o iones que interactúan entre sí 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 espontánea entre dos o más moléculas las cuales fueron previamente sintetizadas covalentemente y forman agregados supramoleculares en un orden bien establecido y de mayor complejidad.<sup>18</sup> El autoensamble puede ser regulado y modificado mediante diversos factores como el pH, temperatura, la concentración del ligante y el disolvente (Figura 1).



**Figura 1.** Agregados moleculares mediante el autoensamble así como las condiciones e interacciones que intervienen en ello.

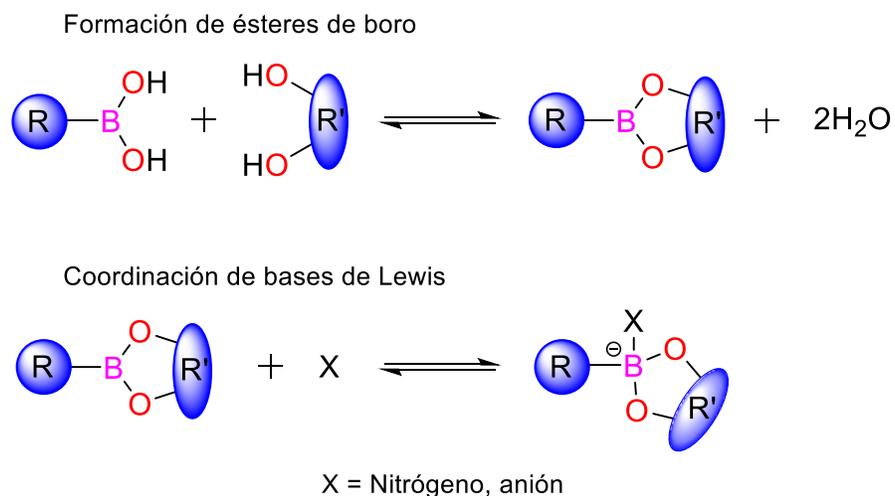
El autoensamble molecular está regido por las interacciones no-covalentes que se pueden formar entre las subunidades, dichas interacciones no-covalentes son más débiles que los enlaces covalentes. Sin embargo, el efecto cooperativo que se da por la suma de todas las interacciones en un agregado molecular hace posible la existencia del mismo. En la Tabla 1 se encuentran ejemplo de interacciones no-covalentes y la fuerza de dichas interacciones.

**Tabla 1.** Fuerza de las interacciones no-covalentes.<sup>18</sup>

<i>Interacción</i>	<i>Fuerza (kj/mol)</i>
<b>Ión-ión</b>	200-300
<b>Ión-dipolo</b>	50-200
<b>Dipolo-dipolo</b>	5-50
<b>Enlace de hidrógeno</b>	5-120
<b>Catión-<math>\pi</math></b>	5-80
$\pi$ - $\pi$	0-50
<b>van der Waals</b>	<5

## 2.1 Ácidos borónicos en la formación de especies supramoleculares

Los ácidos borónicos se condensan fácilmente con 1,2 y 1,3 dioles para dar lugar a la formación de ésteres de boro heterocíclicos de 5 y 6 miembros respectivamente. De este modo, se tienen sistemas tricoordinados en donde el átomo de boro posee una geometría  $sp^2$  trigonal plana con un orbital  $p$  vacío perpendicular al plano de la molécula, lo que le confiere la característica de ser un ácido de Lewis. Dicha acidez de Lewis puede ser compensada mediante la interacción con especies nucleofílicas tales como aminas y grupos hidroxilo, dando lugar a un átomo de boro tetraédrico con hibridación  $sp^3$  (Esquema 1).<sup>8,19</sup>



**Esquema 1.** Reactividad de ácidos borónicos con dioles y bases de Lewis.<sup>8</sup>

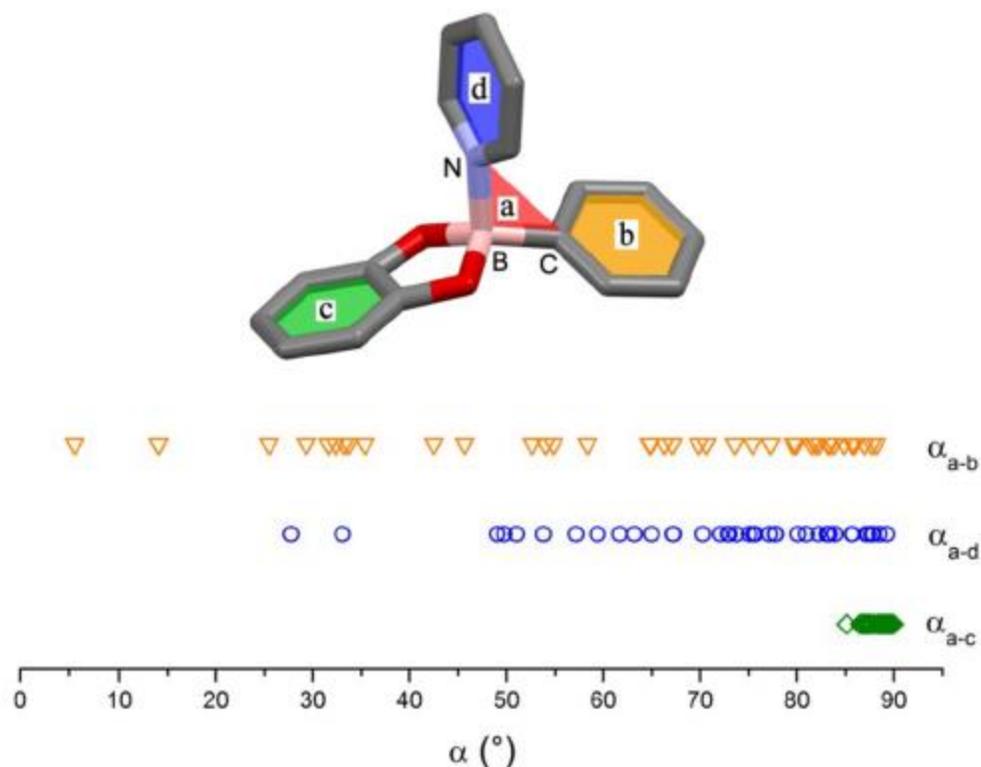
Dada la característica de los ésteres de boro de ser ácidos de Lewis al tener un átomo de boro tricoordinado, es conocido que reaccionan con ligantes que incluyen el átomo de nitrógeno tales como piridinas, formando enlaces dativos  $\text{N} \rightarrow \text{B}$  con la consecuente formación de estructuras de mayor tamaño.

En 1999 Höpfl estableció las características principales para determinar la geometría del enlace  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ .<sup>9</sup>

- La fuerza del enlace depende de los sustituyentes de ambos átomos, por ejemplo la acidez de Lewis del átomo de boro es mayor en presencia de grupo electroattractores tales como flúor, mientras que la basicidad del átomo de nitrógeno puede ser modificada al incorporarse grupos electrodonadores, tales como grupos alquilo. Así mismo el factor estérico brindado por los sustituyentes de ambos grupos, es determinante, ya que sustituyentes voluminosos dificultan la interacción.
- La distancia de enlace  $\text{N} \rightarrow \text{B}$  varía en un rango de 1.57 a 2.91 Å, lo que indica que la interacción puede ser desde covalente hasta del tipo de van der Waals.

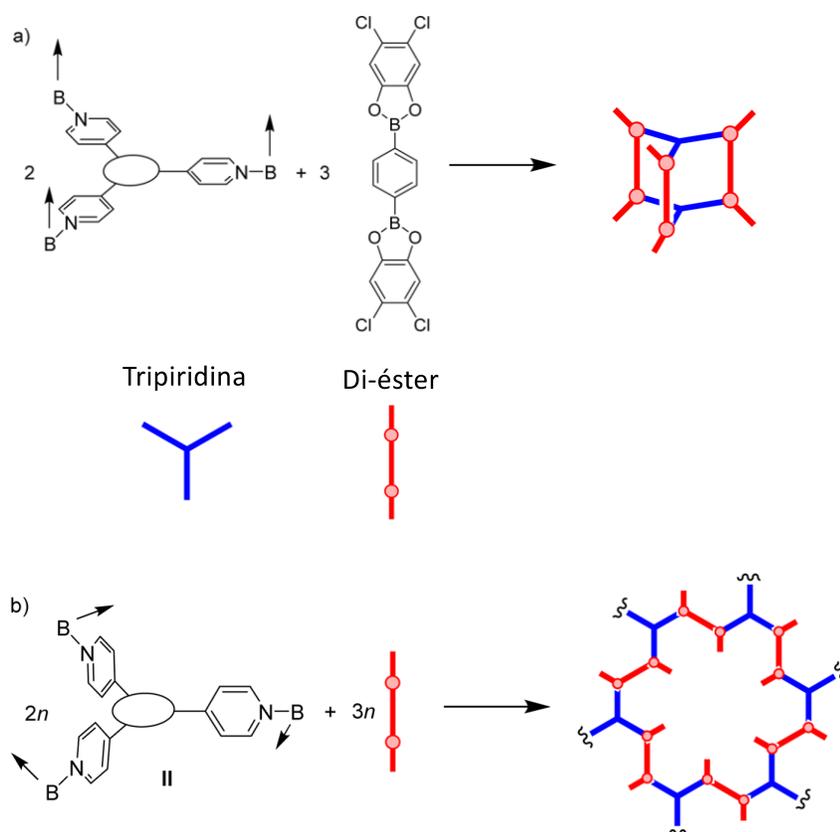
Con el objetivo de obtener mayor información acerca de la formación de aductos  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ , en el año 2016 Severin y colaboradores, reportaron un análisis en estado sólido de estructuras que involucran dichas interacciones. Utilizando la base de datos de Cambridge realizaron una

compilación de estructuras del tipo I que se muestra en la Figura 2, un ligante piridilo unido un éster de boro derivado del catecol y ácidos arilborónicos. Con ello se calcularon los ángulos de los planos definidos por los tres grupos aromáticos (planos *b*, *c* y *d*) con respecto al plano definido N-B-C (plano *a*).<sup>20</sup>



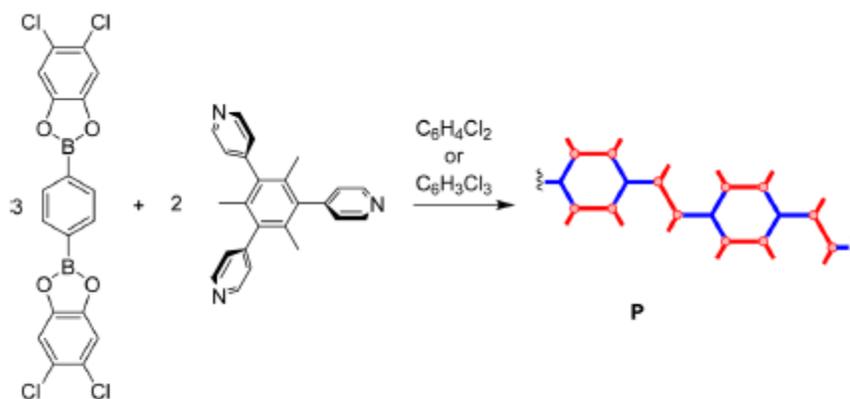
**Figura 2.** Ángulo entre los planos definidos por los grupos aromáticos del éster de boro (naranja, *b*), ligante piridilo (azul, *d*) y el grupo derivado del catecol (verde, *c*) con respecto al plano de referencia definido por los átomos adyacentes N-B-C (rojo, *a*).<sup>20</sup>

El plano derivado del catecol *c*, en todos los casos es ortogonal al plano *a*, mientras que los planos *d* y *a* muestran una preferencia a un acomodo ortogonal con ángulos entre 70 y 90°. Lo anterior representa un criterio importante a ser considerado para el diseño estructural de aductos N→B. Por ejemplo para ligantes del tipo de tripiridinas y ésteres diborónicos, si los planos *d* y *a* mostraran un arreglo coplanar, la formación de especies macrocíclicas se vería favorecida y por otro lado, si los planos *d* y *a* muestran un arreglo ortogonal, la formación de polímeros se favorece (Esquema 2).



**Esquema 2.** Ligantes tripiridina y ésteres diborónicos (rojo) que pueden formar cajas o polímeros mediante enlaces  $N \rightarrow B$ .<sup>20</sup>

Lo anterior fue comprobado mediante la preparación del polímero **P**, a través de la utilización de ésteres diborónicos y tripiridina, el cual fue caracterizado mediante difracción de rayos-X de monocristal (Esquema 3).

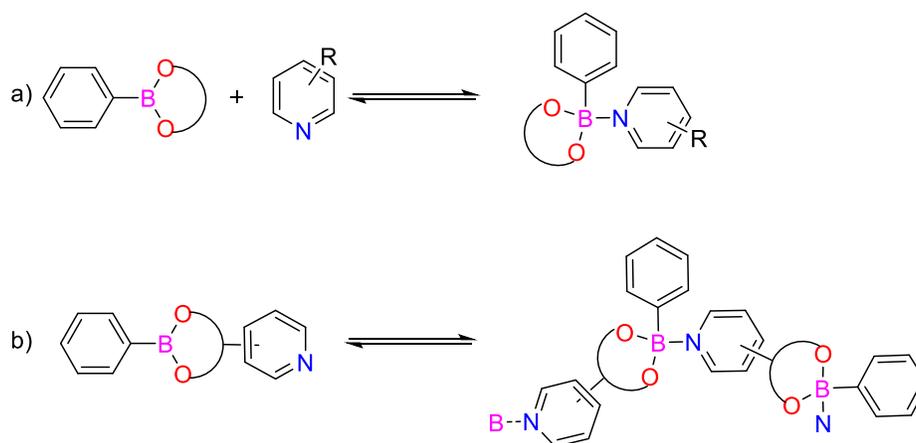


**Esquema 3.** Síntesis de polímero cristalino mediante enlaces  $N \rightarrow B$ .<sup>20</sup>

La formación de agregados mediante enlaces  $N \rightarrow B$  ha sido ampliamente utilizada como estrategia para el autoensamble de bloques de construcción en la formación de numerosas especies de diversos tipos tales como estructuras monómericas, macrociclos, calixarenos, hemicarcerandos, cajas moleculares así como especies poliméricas; a continuación se mencionan algunos ejemplos de ello.

### 2.1.1 Macrociclos

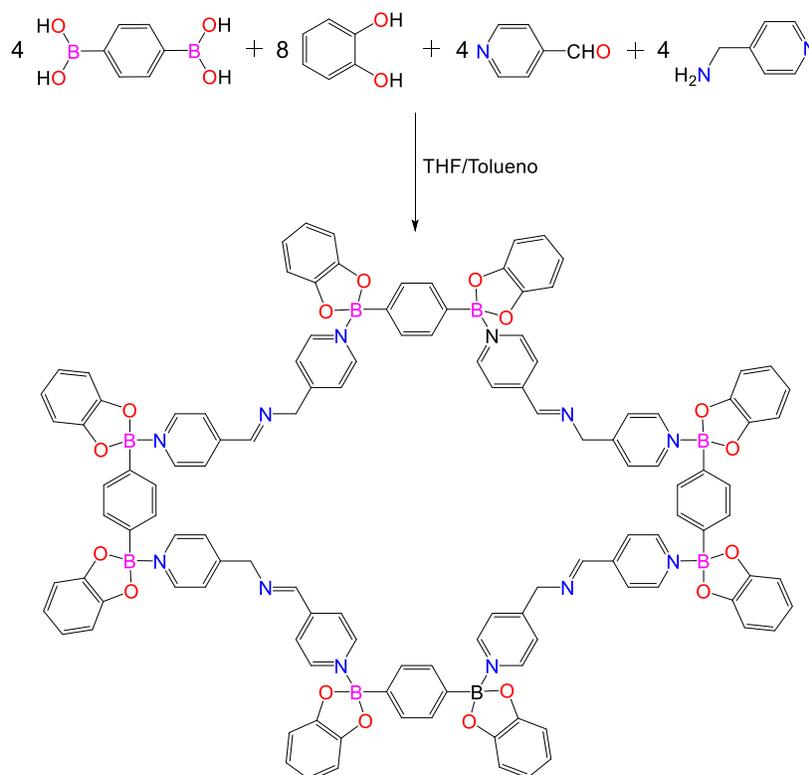
Las reacciones multicomponentes representan una buena estrategia para la formación de agregados macrocíclicos, la cual ha sido utilizada por diversos grupos de investigación para favorecer el autoensamble mediante interacciones  $N \rightarrow B$ .<sup>21,22</sup> La utilización de reacciones de multicomponentes para la formación de especies supramoleculares mediante enlaces  $N \rightarrow B$ , emplea dos métodos sintéticos: a) la combinación de ésteres borónicos en heterociclos de 5 y 6 miembros con diversos grupos donadores como ligantes piridilos, y b) el autoensamble de ésteres borónicos que contienen en su estructura grupos N-donadores (Esquema 4).<sup>23,24</sup>



**Esquema 4.** Estrategias sintéticas para la formación de agregados moleculares mediante interacciones  $N \rightarrow B$ .<sup>23</sup>

El primer método puede ser descrito en la investigación de Severin en el año 2012, mediante el autoensamble de multicomponentes, quien publicó la síntesis de macrociclos y

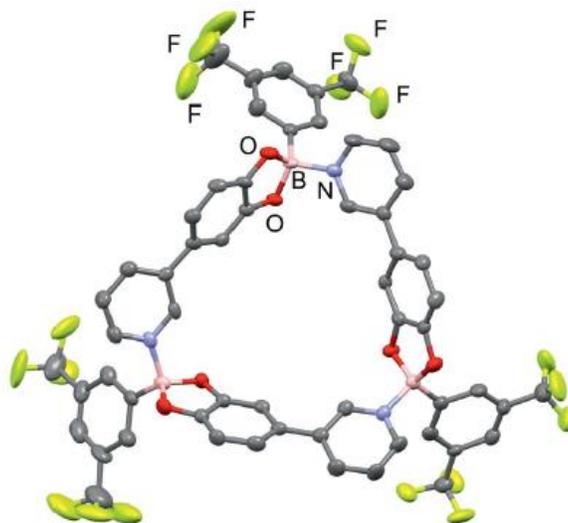
polímeros por coordinación de ligantes piridilo y ésteres de boro. Realizó la formación de ésteres de boro y grupos imino de manera simultánea, con lo que se obtuvo una estructura macrocíclica con cuatro unidades de bis-ésteres de boro y 4 ligantes dipiridilos, la caracterización mediante difracción de Rayos-X de monocristal mostró simetría  $S_4$  y distancias promedio B-N y B-O de 1.646 y 1.533 Å respectivamente (Esquema 5).<sup>11</sup>



**Esquema 5.** Formación de una especie macrocíclica mediante interacciones  $N \rightarrow B$ .<sup>11</sup>

Como ejemplo del segundo método, se reportó la síntesis de una estructura macrocíclica trimérica a partir de la condensación de 4-(3-piridil)catecol y el ácido [3,5-bis(trifluorometil)fenilborónico (Figura 3). Cabe mencionar que en dicha investigación se evaluó la formación de esta especie, en donde se utilizaron como bloques de construcción 1,2 dioles y 1,3 dioles, así como la utilización de grupos electroattractores en los ácidos borónicos empleados, de lo anterior se observó que la ausencia de grupos electroattractores, no favorece la formación de los enlaces  $N \rightarrow B$ , lo que implica que al átomo de boro no posee la suficiente acidez, por otro lado el uso de 1,3 dioles en combinación con grupos

electroattractores dio lugar a la formación de especies poliméricas, a diferencia de los 1,2-dioles que favorecieron la formación de macrociclos.<sup>25</sup>



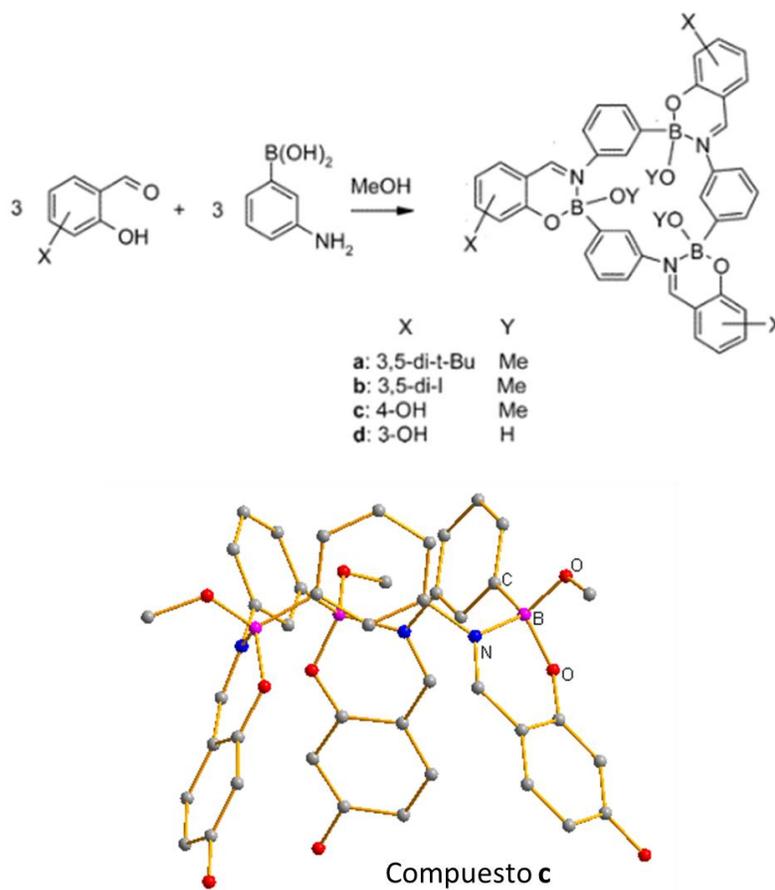
**Figura 3.** Estructura macrocíclica obtenida por el autoensamble de ésteres de boro funcionalizados con piridina.<sup>25</sup>

### 2.1.2 Calixarenos y hemicarcerandos

Los calixarenos son compuestos que estructuralmente poseen formas similares a los “vasos” (caliz), por lo que han sido utilizados como especies anfitriones para diversos compuestos de menor tamaño. La incorporación de diversos grupos funcionales brinda versatilidad en su función como receptor molecular. Los enlaces  $N \rightarrow B$  han sido empleados para la formación de este tipo de compuestos, ya que constituyen una herramienta versátil que requiere menor esfuerzo sintético, en comparación con los calixarenos obtenidos mediante múltiples reacciones orgánicas que se ven reflejadas en rendimientos menores.

En el grupo de investigación de Barba y colaboradores se llevó a cabo la síntesis de dichos compuestos, así como su utilización como anfitriones de especies nitrogenadas.<sup>12,26,27</sup> En el Esquema 6 se muestra la síntesis de una serie de derivados, a partir de la condensación de salicilaldehído y el ácido 3-aminofenil borónico. Los compuestos fueron caracterizados mediante RMN y rayos-X de monocristal, por lo que se logró observar que están formados

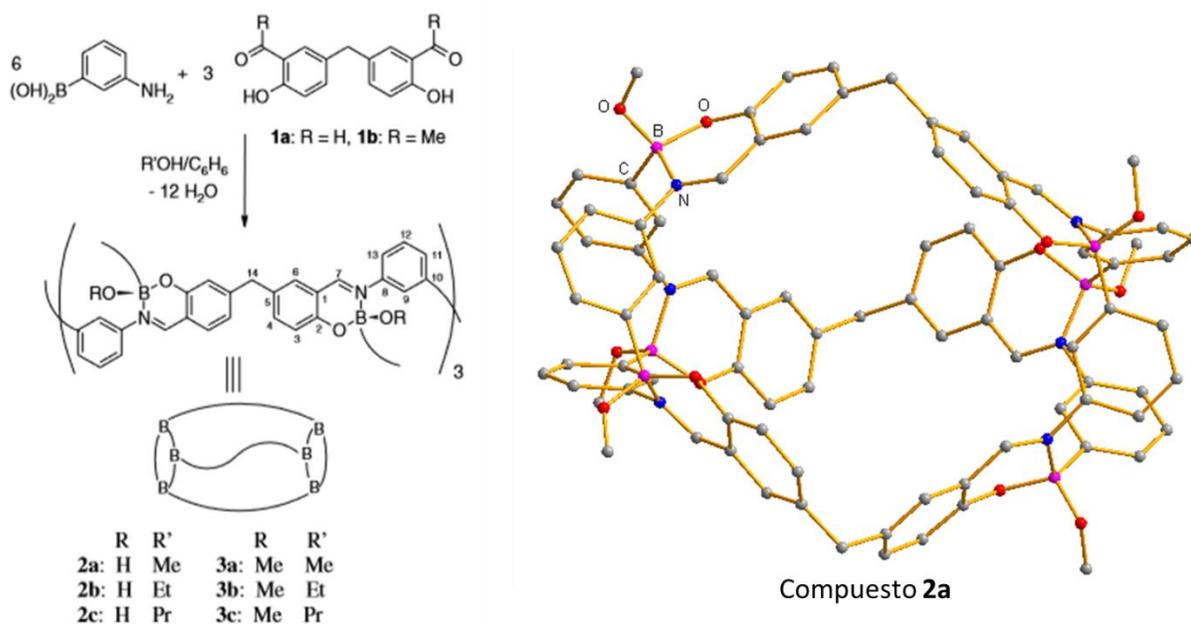
por un anillo macrocíclico de 15 miembros y poseen simetría  $C_3$ . Posteriormente se evaluaron sus propiedades como receptor molecular para aminas y cationes amonio mediante espectroscopia UV-Vis, comprobándose que los compuestos poseen una cavidad lo suficientemente grande para alojar dichos huéspedes.



**Esquema 6.** Estrategia sintética para la formación de calixarenos y estructura de rayos-X obtenida del compuesto **c**.<sup>12</sup>

Las moléculas con cavidades, se han empleado para la inclusión de huéspedes, en las cuales mediante la modulación electrónica y tamaño, se puede obtener selectividad hacia determinadas especies. En el grupo de investigación se han sintetizado especies tipo hemicarcerandos, los cuales se obtienen tras el acoplamiento de dos unidades de calixareno.<sup>13,28</sup> Un ejemplo de lo anterior fue reportado en el año 2007, en donde se llevó a cabo la síntesis de seis hemicarcerandos a través de la condensación del ácido 3-aminofenil

borónico y derivados del 5,5'-metilen-bis(2-hidroxibencarbonilo) (Esquema 7). Los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas comunes, así como difracción de rayos-X de monocristal para uno de ellos (compuesto **2a**), comprobando su formación, además de observarse una conformación de *doble cono* con grupos metileno como puentes. La cavidad del compuesto obtenido mostró tener espacio suficiente para incluir dos moléculas de benceno en su interior, dichas moléculas interactúan mediante interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$ .<sup>13</sup>

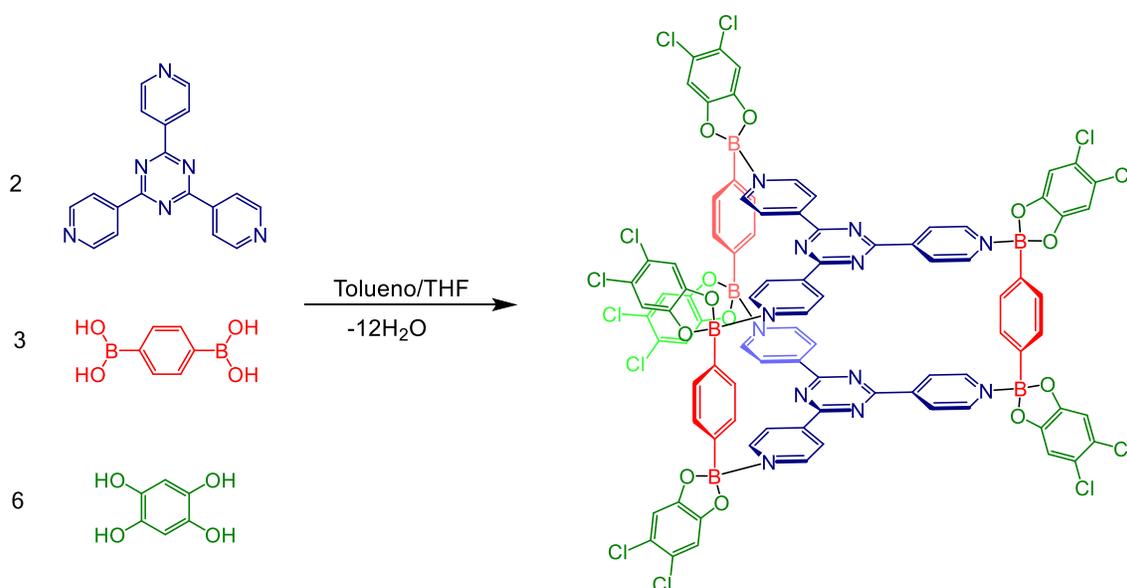


**Esquema 7.** Estrategia sintética para la formación de hemicarcerandos y la estructura de rayos-X del compuesto **2a**.<sup>13</sup>

### 2.1.3 Cajas moleculares

El uso del enlace  $N \rightarrow B$  para la formación de cajas moleculares ha sido reportada por diversos grupos de investigación, en donde utilizan la técnica de multicomponentes para la obtención de las mismas.<sup>11,28</sup> Severin y colaboradores reportaron la síntesis de cajas con geometría de prisma trigonal en buenos rendimientos mediante la reacción entre el ácido 1,4-bencendiborónico, 4,5-diclorocatecol y 2,4,6-tri (4-piridil)-1,3,5-triazina (tpt) (Esquema 8). El ácido borónico se condensa con el derivado de catecol formando los ésteres de boro (los cuales se ubican en las aristas laterales del prisma) que a su vez forman enlaces  $N \rightarrow B$  con el

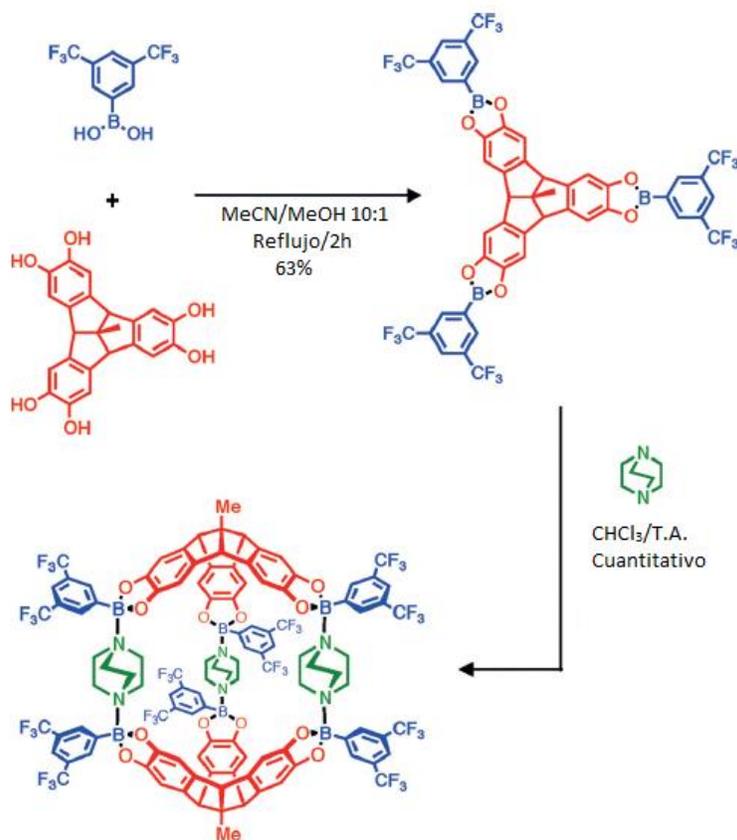
derivado de triazona (el cual se ubica en las tapas del prisma), la caja forma 6 enlaces dativos los cuales son fundamentales para la formación de la estructura. Cabe mencionar que el compuesto macrocíclico fue analizado como receptor de moléculas poliaromáticas, observándose que puede encapsular moléculas de trifenileno y coroneno.<sup>11</sup>



**Esquema 8.** Formación de una caja trigonal mediante reacción multicomponentes.<sup>11</sup>

Los enlaces  $N \rightarrow B$  tienen una fuerza de enlace similar a la energía de los puentes de hidrógeno, por lo que en algunos compuestos, la fuerza del enlace no es suficientemente fuerte para ser observada en solución, por lo que su caracterización se ve limitada al estado sólido. Sin embargo se ha reportado que mediante la incorporación de grupos electroattractores en el éster de boro y electrodonadores en el grupo dativo, es posible observar los enlaces  $N \rightarrow B$  en solución. Beurle publicó la síntesis de la primera caja formada mediante enlaces  $N \rightarrow B$  la cual es estable en solución. Primero se llevó a cabo la síntesis del tri-éster de boro a través de la condensación del ácido 3,5-bis-trifluorometilfenil borónico y un triol derivado del tribenzotriquinaceno, posteriormente se adicionó 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano como componente bifuncional para el autoensamble, lo anterior dio lugar a la formación de una caja molecular del tipo prisma triangular bicapado en las caras triangulares (Esquema 9).

La cual fue caracterizada mediante Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y DOSY, en donde se logró determinar la estabilidad de la caja molecular en solución así como la temperatura a la cual se mantenía su estructura.<sup>30</sup>

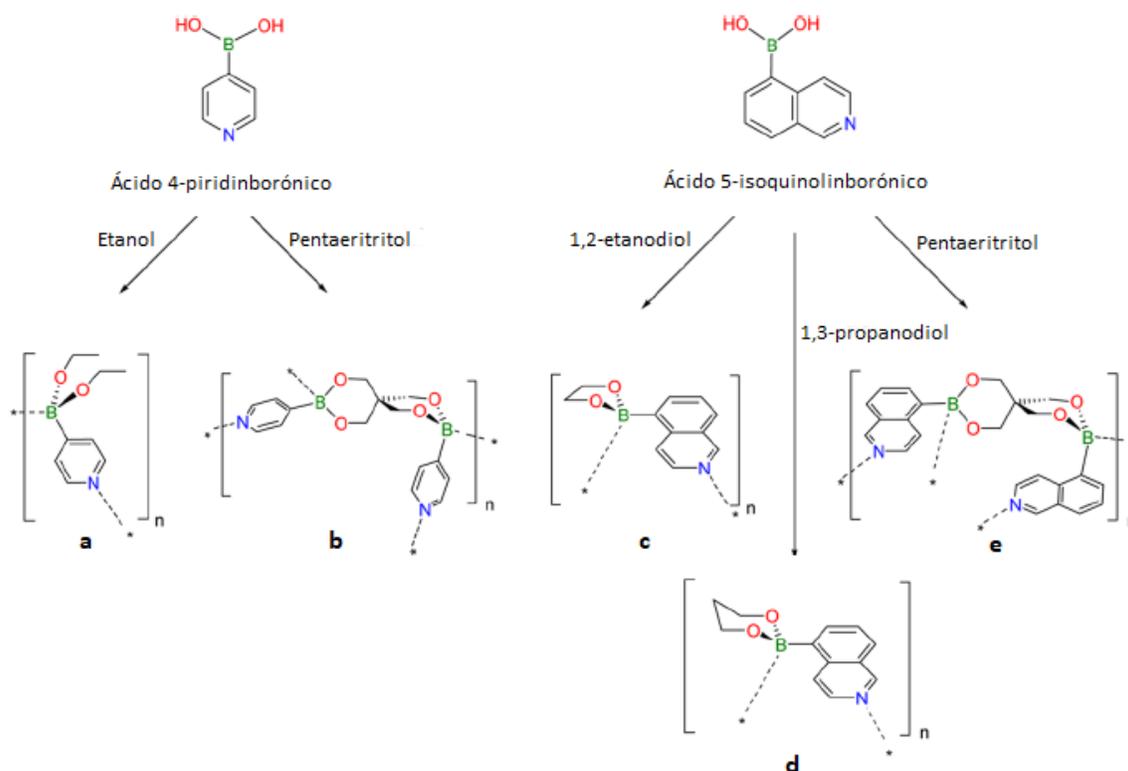


**Esquema 9.** Estrategia sintética para la formación de una caja molecular derivada de un triéster de boro y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.<sup>30</sup>

#### 2.1.4 Polímeros

Como se mencionó anteriormente los ácidos borónicos han sido utilizados para la formación de especies discretas como macrociclos y cajas moleculares, así mismo pueden ser utilizados para la formación de agregados infinitos de 1D, 2D y 3D.<sup>31-33</sup> Höpfl y colaboradores reportaron el estudio del autoensamble de ácidos piridinborónicos e isoquinolin borónicos en presencia de diversos alcoholes. Los cuales mostraron la formación del éster a través de la condensación de los ácidos borónicos y alcoholes, simultáneamente

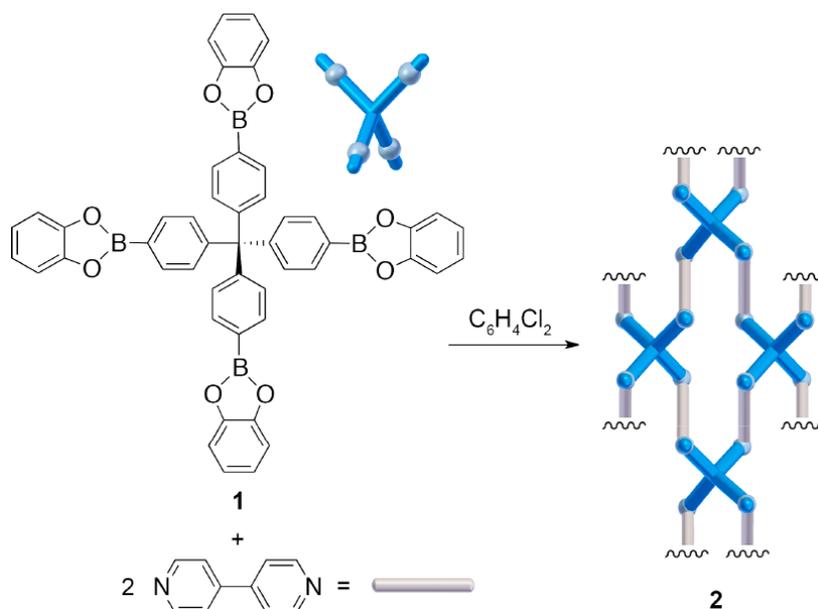
con la formación de enlaces  $N \rightarrow B$ , obteniéndose una serie de polímeros unidimensionales en estado sólido (Esquema 10).<sup>34</sup>



**Esquema 10.** Formación de polímeros a partir de los ácidos piridin- e isoquinolin borónicos y alcoholes.<sup>34</sup>

La síntesis de materiales poliméricos ha recibido especial atención a partir del descubrimiento de materiales porosos MOF's (Metal-Organic Frameworks) y COF's (Covalent-Organic Frameworks), debido a sus múltiples aplicaciones en el almacenamiento de especies, sin embargo la fuerza de los enlaces formados entre sus bloques de construcción, generan en su mayoría materiales insolubles, por lo que la síntesis de materiales porosos a través de enlaces de naturaleza más débil, podrían brindar una interesante alternativa, debido a que las interacciones supramoleculares presentan un alto grado de reversibilidad, permitiendo procesos de disociación y autoensamble. En este campo diferentes clases de interacciones no-covalentes han sido utilizadas tales como enlaces de hidrógeno e interacciones  $\pi$ - $\pi$ , y más recientemente interacciones  $N \rightarrow B$ . Severin y colaboradores en la

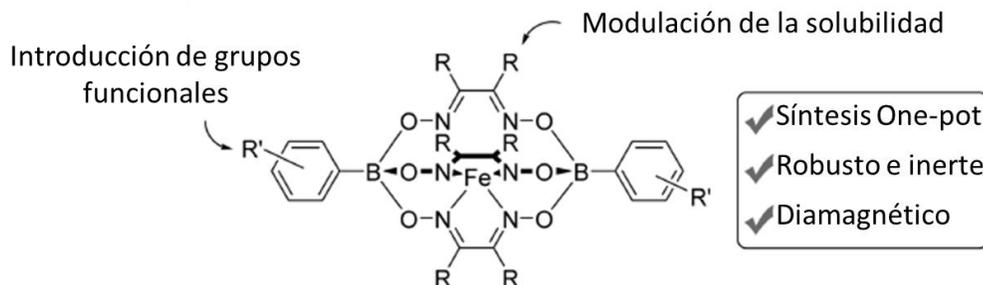
búsqueda de sintetizar materiales porosos mediante de la utilización de ligantes N-donadores y ésteres de boro, llevaron a cabo el autoensamble de dichos bloques de construcción; sin embargo dada su flexibilidad favorecieron el empaquetamiento intermolecular y la interpenetración en el estado sólido obteniendo un material no poroso (Esquema 11).<sup>35</sup>



**Esquema 11.** Síntesis de red molecular 2D a partir de éster de boro tetraedra y 4,4'-bipiridina.<sup>35</sup>

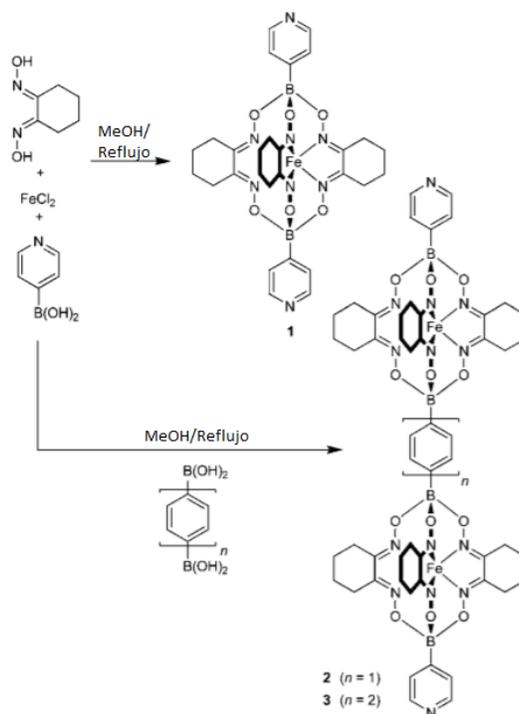
## 2.2 Ácidos borónicos en la formación de especies metal-orgánicas

Kay Severin ha utilizado los ácidos borónicos para la síntesis de metalo-ligandos clatroquelados, los cuales se obtienen en reacciones one-pot a partir de ligandos dioxima,  $\text{FeCl}_2$  y ácidos borónicos. Además presentan las características de ser estables al aire, son diamagnéticos y pueden ser purificados mediante cromatografía. La solubilidad así como la longitud del ligando puede ser modificada a través de variaciones en la dioxima, mientras que los grupos funcionales de la periferia del ligando pueden ser introducidos utilizando el ácido borónico adecuado (Esquema 12).<sup>15,36-39</sup>



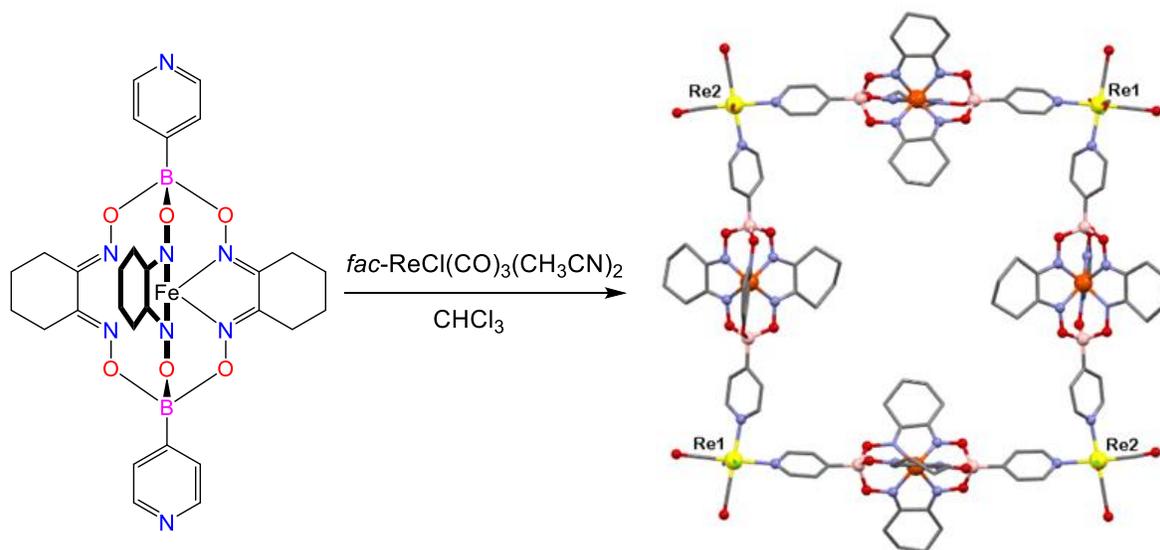
**Esquema 12.** Estructura y características generales de metalo-ligantes<sup>15</sup>

En el año 2013 se llevó a cabo la síntesis de ligantes con dichas características a partir de la reacción entre  $\text{FeCl}_2$ , 1,2-ciclohexanodiona dioxima y el ácido piridin-4-il-borónico (Esquema 13) el cual mediante difracción de rayos-X de monocristal mostró una distancia  $\text{N}\cdots\text{N}$  (piridina-piridina) de 1.5 nm, así mismo con el objetivo de obtener ligantes de mayor longitud, se utilizaron ácidos diborónicos con lo que se obtuvieron ligantes con distancias  $\text{N}\cdots\text{N}$  de 2.7 y 3.2 nm.<sup>15</sup>



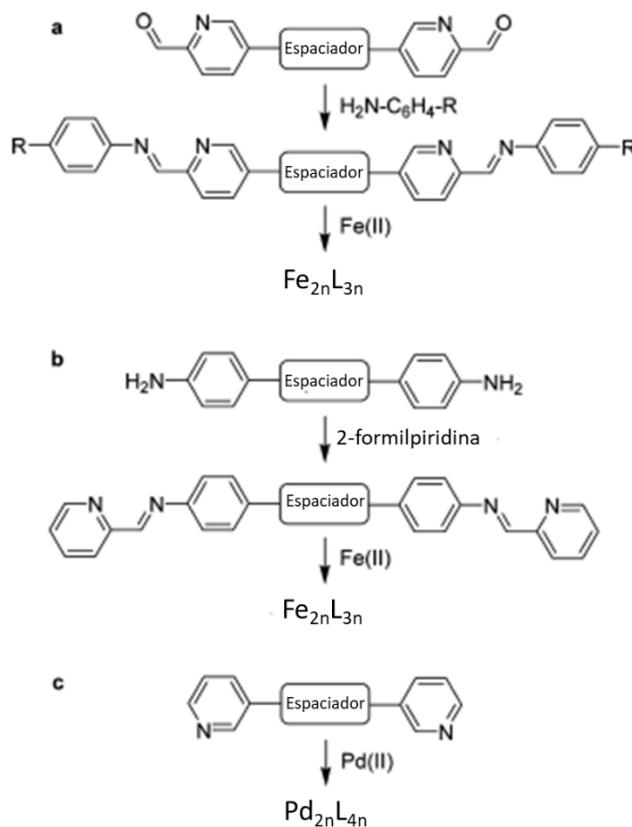
**Esquema 13.** Estrategia sintética para la obtención de metalo-ligantes.<sup>15</sup>

Con el objetivo de explorar la reactividad de los ligantes bipyridilos como bloques de construcción de estructuras metal-orgánicas, se llevó a cabo la síntesis en buen rendimiento de una estructura cuadrada utilizando *fac*-ReCl(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>, el cual fue caracterizado mediante RMN de <sup>1</sup>H y difracción de rayos-X de monocristal (Figura 4).



**Figura 4.** Estructura molecular del complejo de renio en estado sólido, obtenido mediante difracción de rayos-X de monocristal. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad. Código de color: N: azul, O: rojo, B: verde, C: gris, Fe: anaranjado, Re: amarillo.<sup>15</sup>

Debido a la versatilidad de los metalo-ligandos clatroquelados para ser modificados, más tarde reportaron la síntesis de nuevos derivados metal-orgánicos a través de la modulación de la longitud y el tamaño lateral de los ligandos así como el centro metálico. Estudiaron que la proporción de largo/ancho del ligante puede ser utilizada para controlar las geometrías de las cajas metal-orgánicas obtenidas. Para ello sintetizaron tres tipos de ligandos (**a**, **b**, **c**) que pueden formar cajas metal-orgánicas del tipo Fe<sub>2n</sub>L<sub>3n</sub> y Pd<sub>2n</sub>L<sub>4n</sub> (Esquema 14).<sup>40</sup>



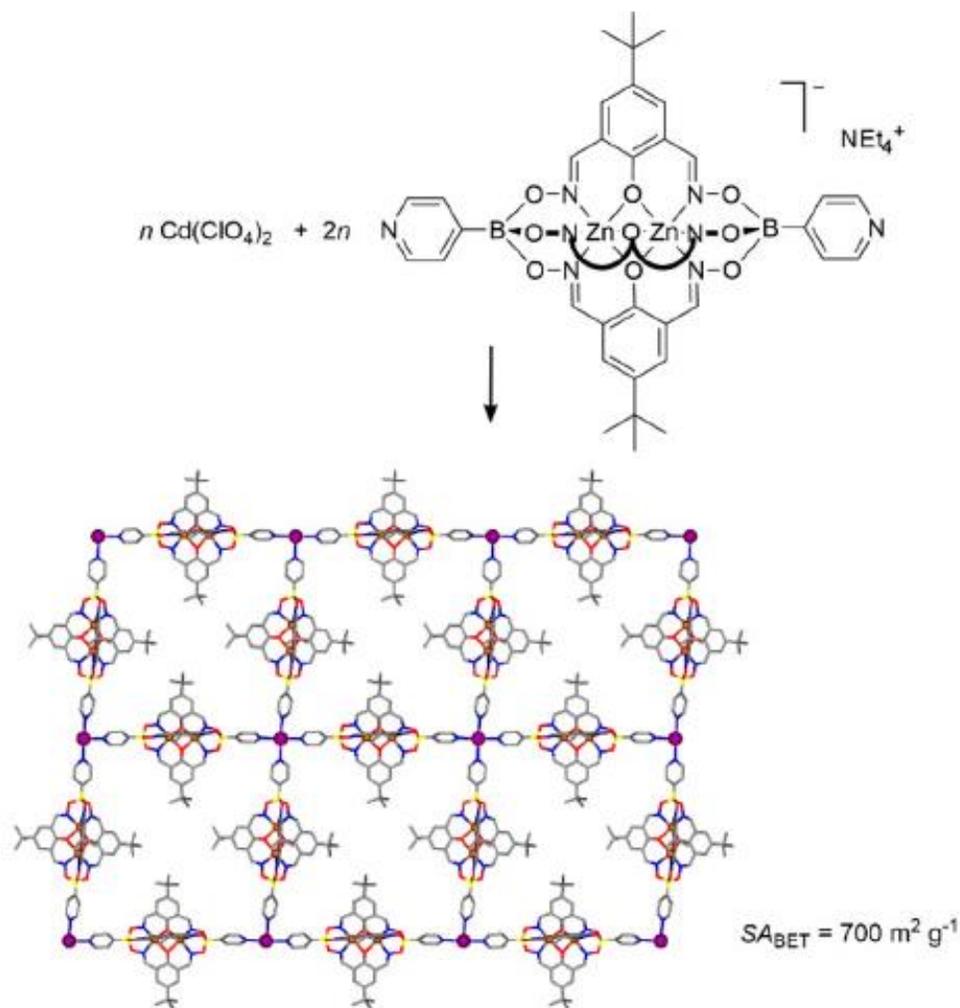
**Esquema 14.** Estrategia sintética para la obtención de cajas de coordinación utilizando Fe(II) y Pd(II) con ligantes lineales.<sup>40</sup>

Los ligantes **a** y **b** poseen los grupos funcionales de bases de Schiff y grupos piridilos, los cuales forman quelatos de 5 miembros al coordinarse a centros metálicos, esta estrategia fue empleada para la formación de complejos del tipo tetraédricos y cúbicos a través del uso de  $\text{Fe}^{2+}$  como centro metálico. La formación de una especie poliédrica sobre otra está basada en el tamaño del ligante, es decir si el ligante lineal tiene un tamaño lateral corto, favorece estructuras tetraédricas, por otro lado si el tamaño lateral es más largo, este favorece la formación de estructuras cúbicas (Esquema 15).<sup>40</sup>



**Esquema 15.** Síntesis de cajas de coordinación mediante el uso de ligantes con grupos piridilos e iminos.<sup>40</sup>

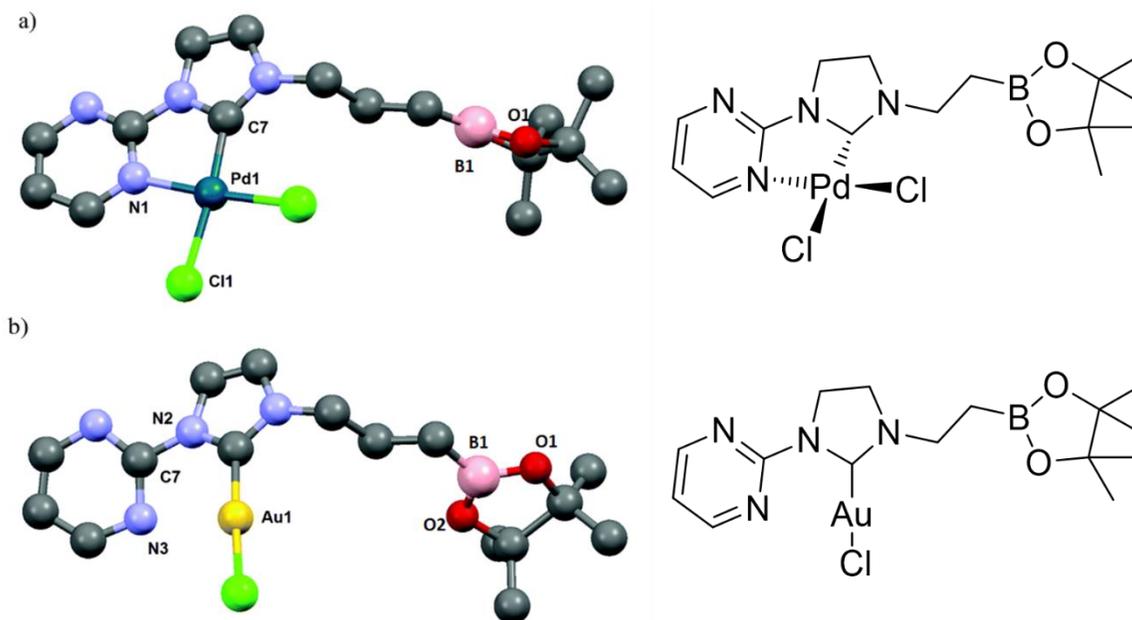
El uso de este tipo de metalo-ligantes ha llevado a la síntesis de diversas especies tales como poliedros de gran tamaño (3 nm),<sup>41</sup> y más recientemente en química de materiales, se ha publicadó la formación de materiales porosos MOF's con áreas superficiales de 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Esquema 16).<sup>42</sup>



**Esquema 16.** Síntesis de MOF bidimensional utilizando ligantes mononucleares con grupos piridilos en las posiciones apicales.<sup>42</sup>

Como se mencionó anteriormente existen varios reportes del uso de ácidos borónicos en la formación de ligantes N-donadores, en donde el átomo de boro se encuentra en un ambiente tetracoordinado, sin embargo ligantes que incorporen átomos de boro tricoordinados ha sido poco explorada. En el año 2015 Parrain y colaboradores reportaron los primeros complejos metálicos con ligantes N-donadores y grupos con átomos de boro trivalentes. Llevaron a cabo la síntesis y caracterización de complejos bifuncionales NHC-

éster de boro de plata, paladio, rodio, rutenio y oro. En el Esquema 17 se muestran dos ejemplos de dichos complejos.<sup>43</sup>



**Esquema 17.** Estructura molecular y de rayos-X de complejos de Pd y Au con ésteres de boro.<sup>43</sup>

### 2.3 Bases de Schiff en ligantes N-donadores para la formación de especies metal-orgánicas

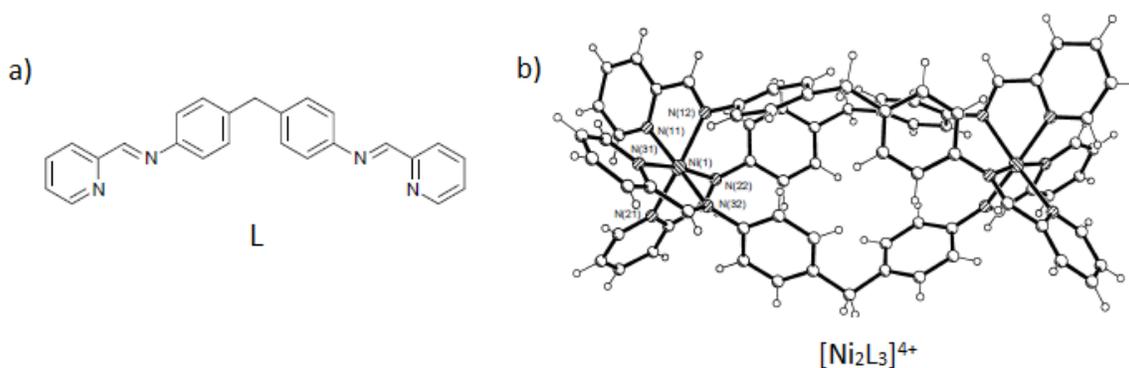
Actualmente existe un gran número de compuestos macrocíclicos en 2 dimensiones (poligonales) y 3 dimensiones (poliédricos) a partir de la utilización de iones metálicos y ligantes bis(bidentados) que incluyen átomos de nitrógeno como donadores. De estas, las especies poliédricas son las más estudiadas las cuales han sido utilizadas para el reconocimiento de huéspedes así como para el almacenamiento de gases.

El diseño de estructuras poliédricas a partir de ligantes bis(bidentados) es regido por diversos factores,<sup>44</sup>

- La geometría del ion metálico. Geometrías octaédricas favorecen la formación de estructuras tridimensionales.

- La estabilidad de enlaces  $N \rightarrow M$ . Los enlaces metal-ligante deben ser lo suficientemente lábiles para permitir que los productos cinéticos se rearreglen en los productos termodinámicamente más estables.
- Las características estructurales del ligante. El ligante debe tener determinada geometría y conformación para el complejo deseado.
- La estequiometría metal-ligante. La relación metal-ligante debe satisfacer los requerimientos de enlace tanto del metal como del ligante por lo que se busca una relación que se adecue a ambos.

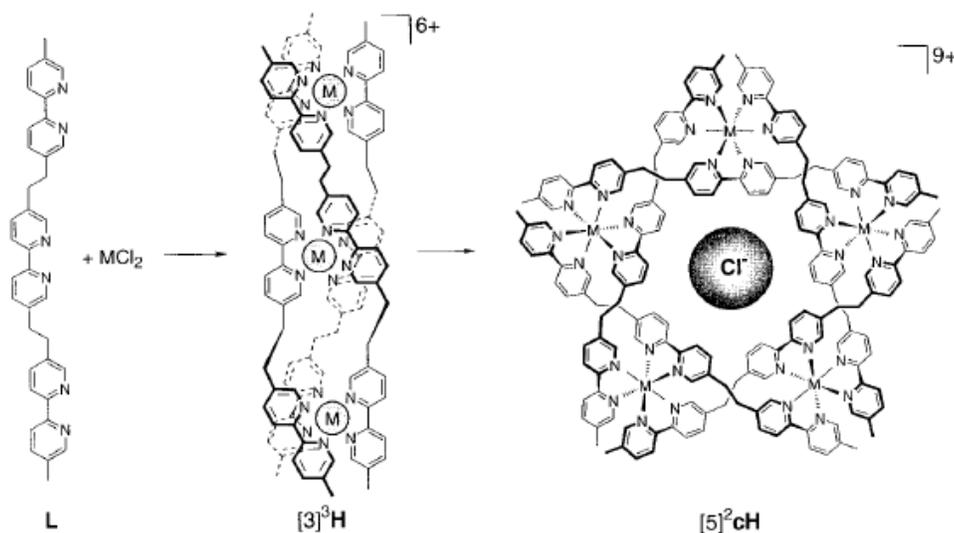
Teniendo en cuenta lo anterior, Michael J. Hannon<sup>45</sup> con el objetivo de obtener complejos de una manera simple, introdujo grupos funcionales iminos y piridilos como especies quelantes. En una primera aproximación llevo a cabo la síntesis del ligante **L** el cual incorpora dos sitios de unión piridil-iminos separados por un grupo espaciador. La elección del espaciador incorpora grupos fenilos que estéricamente previenen que dos sitios coordinantes se enlacen a un mismo centro metálico, mientras que la unidad de metileno brinda suficiente flexibilidad al ligante, permitiendo la formación del helicato (Esquema 18).



**Esquema 18.** Formación del Helicato  $[Ni_2L_3]^{4+}$ .<sup>45</sup>

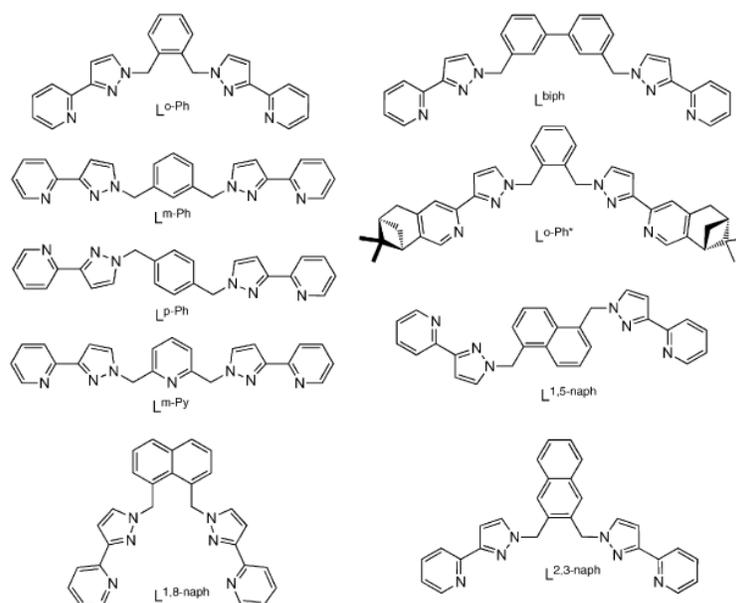
Existe un gran interés en la construcción de complejos con cavidades de tamaños y formas bien definidas a partir de la utilización de ligandos orgánicos bis(bidentados) con átomos de nitrógeno como donadores que pueden coordinarse a iones metálicos formando diversas estructuras poliédricas. Como grupos funcionales de los ligandos se han utilizado bipyridilos, que al coordinarse con centros metálicos forman quelatos de 5 miembros y a su vez

estructuras macrocíclicas. En ese contexto, el grupo de investigación de Lehn llevó a cabo la síntesis de estructuras macrocíclicas del tipo de helicatos a partir de ligantes con grupos piridilo y metales como  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , obteniendo de esta manera helicatos lineales y helicatos circulares (Esquema 19).<sup>44</sup>



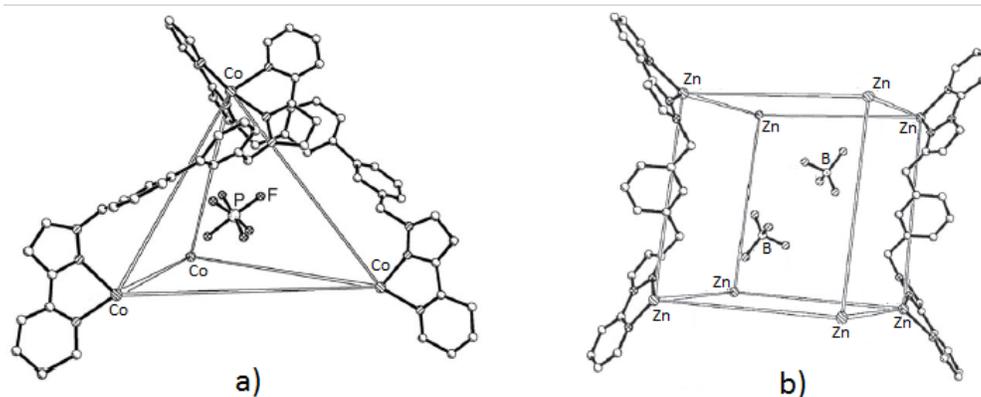
**Esquema 19.** Síntesis de Helicatos lineales y circulares.<sup>44</sup>

Más tarde el grupo de investigación de Ward llevó a cabo la síntesis de diversos ligantes incluyendo grupos funcionales del tipo pirazolil-piridina con el objetivo de obtener estructuras poliédricas.<sup>46</sup> En el Esquema 20 se muestran diversos ligantes que fueron reportados por dicho grupo de investigación y que muestran como principal característica estructural alta flexibilidad dada por la presencia de grupos metileno espaciadores entre los grupos pirazolil-piridina y los grupos aromáticos.



**Esquema 20.** Ligantes bis(bidentados) con grupos pirazolil-piridina.<sup>46</sup>

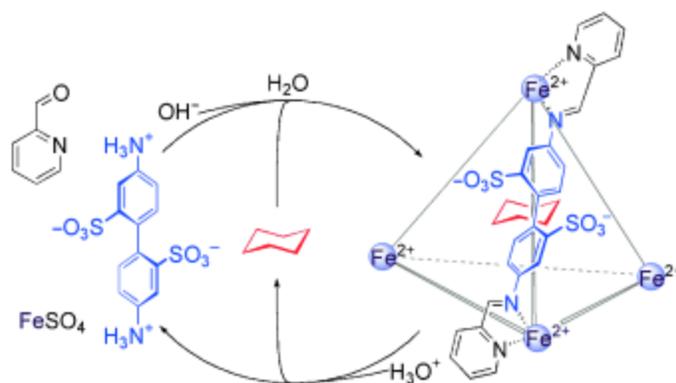
La reacción entre ligantes bis-bidentados, que contienen 2 unidades quelantes de pirazolil-piridina conectadas por un grupo aromático espaciador, con metales de transición octaédricos resultó en el autoensamble de diversos complejos poliédricos. Los complejos obtenidos son del tipo de poliedros tetraédricos  $M_4L_6$  (Esquema 21a), cúbicos  $M_8L_{12}$  (Esquema 21b), tetraedros truncados  $M_{16}L_{24}$  y tetraedros truncados capados  $M_{16}L_{24}$ . Las cajas obtenidas han mostrado diversas propiedades tales como efectos de hormado por aniones y química huésped-anfitrión.<sup>45</sup>



**Esquema 21.** a) Poliedro tetraédrico, b) poliedro cúbico.<sup>45</sup>

Uno de los más recientes descubrimientos es la utilización del autoensamble de subcomponentes introducido por Nitschke en donde las estructuras se generan *in situ* a partir de simples subcomponentes para dar lugar a la formación de estructuras fascinantes y con propiedades únicas.

En el 2008 Nitschke publicó la síntesis de un complejo tetraédrico metal-orgánico utilizando la técnica del autoensamble de subcomponentes. El complejo fue obtenido mediante la utilización de la 2-formilpiridina, el ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfónico y sulfato de Hierro(II) en presencia de ciclohexano. La caja tetraédrica obtenida presenta la característica de tener grupos  $-\text{SO}_3^-$  los cuales se orientan hacia el exterior de la cavidad y le brindan solubilidad, además de tener una cavidad hidrofóbica que resultó ser selectiva hacia ciclohexano, sin embargo el complejo no resultó selectivo para la complejación de huéspedes del tipo de alcoholes y aniones (Esquema 22).<sup>47</sup>



**Esquema 22.** Formación de una estructura tetraédrica.<sup>47</sup>

Nitschke describe al poliedro como un complejo que comparte las características de dos tipos de moléculas contenedoras: poliedros metal-orgánicos y cajas covalentes-dinámicas; lo anterior debido a la presencia de un enlace covalente dinámico ( $\text{C}=\text{N}$ ) y uno coordinativo ( $\text{N}\rightarrow\text{Fe}$ ).

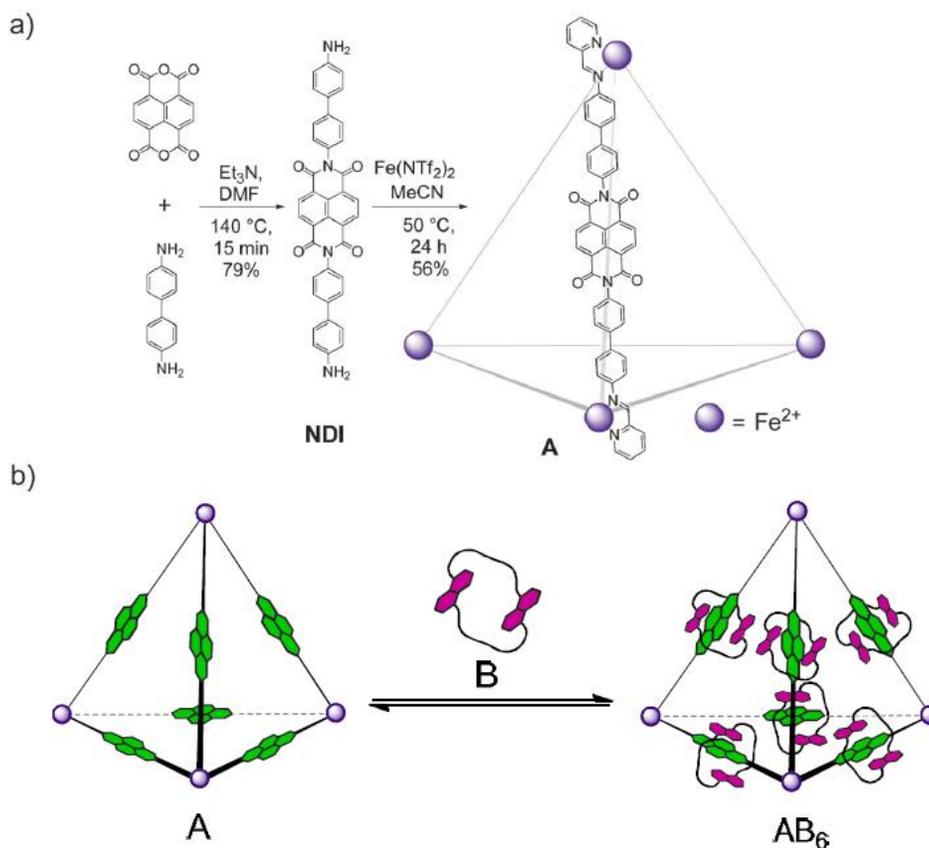
Más tarde en el año 2009, se realizó un estudio utilizando la caja antes mencionada sobre la estabilidad de especies reactivas por lo que se utilizó el complejo como receptor de otra especie hidrofóbica, el  $\text{P}_4$  blanco, el cual es pirofórico, el tetraedro resultó ser capaz de encapsular al  $\text{P}_4$ , haciéndolo soluble en agua y estable al aire, demostrando así que se pueden

obtener complejos poliédricos con cavidades bien definidas que mediante la incorporación de grupos hidrófilos sean solubles en agua, y la utilización de grupos hidrofóbicos permite el encapsulamiento y estabilización de especies hidrofóbicas.<sup>48</sup>

Utilizando dicha estrategia sintética se han obtenido diversos complejos metal-orgánicos poliédricos, en donde se han hecho variaciones estructurales mediante la incorporación de grupos funcionales en los ligantes para obtener cajas con características específicas para el reconocimiento selectivo de huéspedes.<sup>49-51</sup> Así como el diseño específico de los ligantes para la formación de poliedros de mayor complejidad tales como icosaedros,<sup>52</sup> además se ha estudiado el efecto del metal y el contraión en la formación selectiva de determinado poliedro.<sup>53,54</sup>

Las cajas poliédricas obtenidas por el método del autoensamble de subcomponentes presentan electro-deficiencia debido a la presencia de cationes metálicos ubicados en las aristas, lo que les brinda la característica de ser receptores de aniones.

Por otro lado en los vértices o las caras presentan alta densidad electrónica e hidrofobicidad dada por la utilización de grupos aromáticos en los ligantes, lo que les confiere la capacidad receptora hacia especies hidrofóbicas. Sin embargo existen pocos reportes de complejos con cavidades electro-deficientes, un ejemplo de esto es el tetraedro publicado en el 2013 por Nitschke, en donde se utilizan grupos 1,4,5,8-naftalentetracarboxil diimida (**NDI**) en los ligantes. Dichos grupos tienen la característica de tener una superficie plana deficiente de electrones capaz de formar interacciones del tipo  $\pi$ -stacking con grupos aromáticos ricos en densidad electrónica, en el trabajo se utilizó dicha deficiencia electrónica en el tetraedro para formar polycatenanos a través del autoensamble con éteres corona (Esquema 23).<sup>55</sup>



**Esquema 23.** a) Formación de complejo metal-orgánico tetraédrico con grupos electrodeficientes; b) formación de policatenanos.<sup>55</sup>

## 2.4 Interacciones no-covalentes

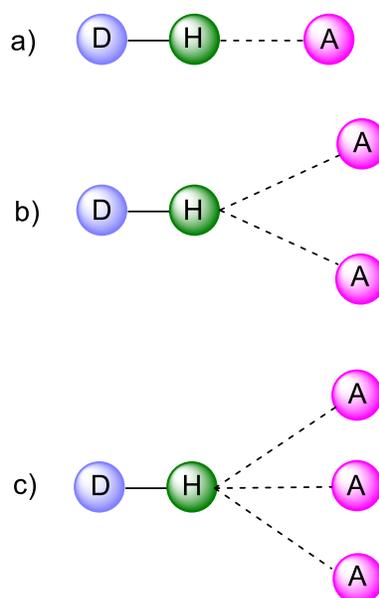
### 2.4.1 Enlaces de hidrógeno

Los enlaces de hidrógeno han sido estudiados debido a su gran importancia en diversas áreas tales como la biología, química orgánica, inorgánica y supramolecular.

Es un tipo específico de interacción polar que se establece entre dos átomos significativamente electronegativos, generalmente oxígeno ó nitrógeno, y un átomo de hidrógeno, unido covalentemente a uno de los dos átomos electronegativos, la interacción se

denota  $D-H\cdots A$ , en donde D es el átomo electronegativo donador de hidrógeno, mientras que A es el átomo electronegativo aceptor de hidrógeno. Cabe mencionar que actualmente la definición ha sido ampliada dado que el átomo donador no tiene que presentar alta electronegatividad, basta que exista una pequeña diferencia en electronegatividad entre el átomo donador y el hidrógeno; por lo que se incluyen los grupos C-H y P-H.<sup>56</sup>

Existen diversos tipos de enlaces de hidrógeno, en el caso más simple, el donador de hidrógeno interactúa con un átomo aceptor de hidrógeno (Figura 5a). Debido a que los enlaces de hidrógeno son de largo alcance un donador puede interactuar con 2 o 3 aceptores simultáneamente denominadas bifurcadas y trifurcadas respectivamente (Figura 5b y 5c).<sup>57,58</sup>



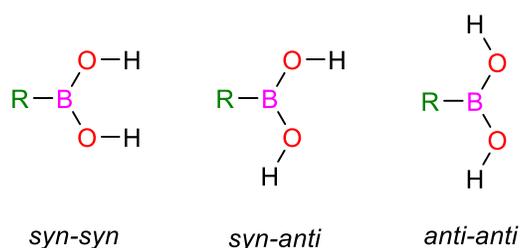
**Figura 5.** Tipos de enlace de hidrógeno, sencillo (a), bifurcado (b) y trifurcado (c).

Por otro lado los enlaces de hidrógeno pueden ser clasificados como fuertes, moderados y débiles según su fuerza de enlace y direccionalidad según sus distancias y ángulos de enlace. En la Tabla 2 se encuentran dicha clasificación según su distancia y sus ángulos de enlace.<sup>59</sup>

**Tabla 2.** Clasificación de los enlaces de hidrógeno.<sup>59</sup>

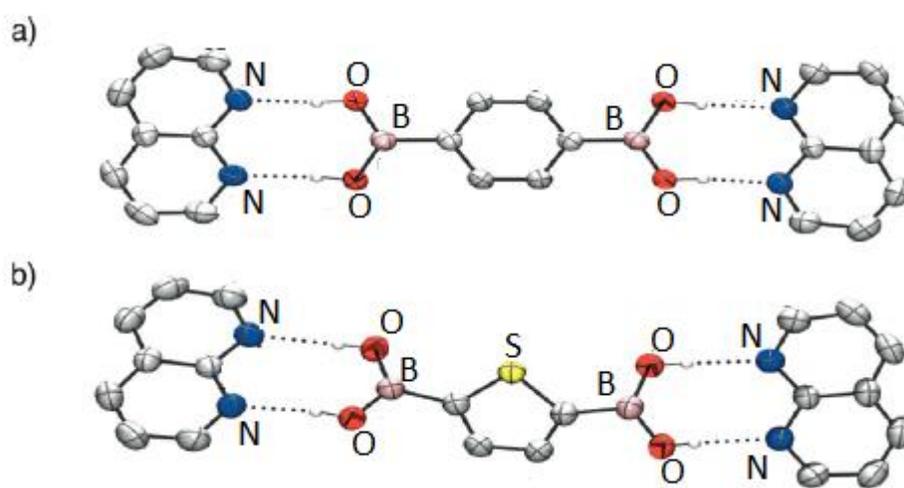
	Fuerte	Moderada	Débil
Distancia de enlace (Å) H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	>2.2
Distancia de enlace (Å) D-H	0.08-0.25	0.02-0.08	<0.02
D-H vs H...A	D-H $\approx$ H...A	D-H < H...A	D-H $\ll$ H...A
Distancia de enlace (Å) D...A	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
Ángulos de enlace (°)	170-180	>130	>90
Energía de enlace (kJ/mol)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

Los ácidos borónicos presentan aplicaciones en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki,<sup>60</sup> reconocimiento de azúcares<sup>61</sup> y química supramolecular, por mencionar algunas. Además, se conoce que los ácidos borónicos presentan grupos hidroxilo 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 posean o con las características de la especie con la que formen los enlaces de hidrógeno (Esquema 24).<sup>62-64</sup>



**Esquema 24.** Representación estructural de las conformaciones de adoptan los ácidos borónicos  $\text{RB}(\text{OH})_2$  al formar enlaces de hidrógeno.<sup>64</sup>

Bonifazi y colaboradores evaluaron la habilidad de derivados de ácidos arilborónicos de formar enlaces de hidrógeno con especies nitrogenadas, así como las conformaciones que adoptan los grupos hidroxilos en la formación de dichos agregados. Como ejemplo de ello en la Figura 6 se muestran las estructuras de dos agregados moleculares, obtenidos a partir del autoensamble por enlaces de hidrógeno de ácidos diborónicos y 1,8-naftiridina, en donde los grupos hidroxilo de los ácidos borónicos presentan conformaciones *syn-syn*, además de formar interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los sustituyente aromáticos.<sup>65</sup>



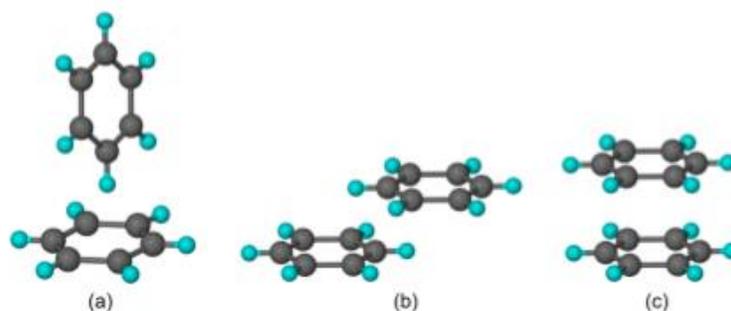
**Figura 6.** Estructuras cristalinas de ácidos diborónicos y 1,8-naftiridina.<sup>65</sup>

#### 2.4.2 Interacciones aromáticas

Las interacciones aromáticas o tipo  $\pi$  son interacciones no covalentes entre compuestos orgánicos que contienen grupos aromáticos, participan en procesos químicos y biológicos tales como la estructura terciaria de las proteínas y la estructura de doble hélice del ADN.

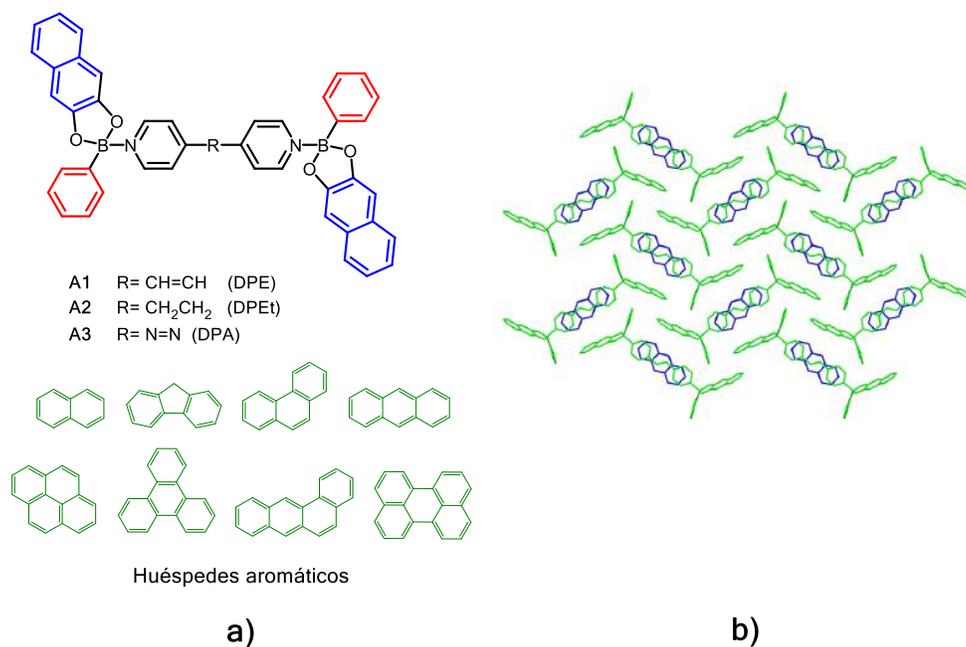
Para el entendimiento de la naturaleza de este tipo de interacciones, Hunter y Sanders reportaron un *modelo electrostático*, en donde se explican los requerimientos geométricos

para que las interacciones aromáticas sean favorables. Lo anterior en términos del momento cuadrupolar con potencial electrostático parcialmente negativo en las caras del anillo aromático y un potencial electrostático parcialmente negativo en la periferia del anillo aromático. En el modelo muestran que la proximidad de dos momentos cuadrupolares prefieren las geometrías *borde-cara* y *cara-cara desfazada* (geometrías atractivas), a diferencia de la geometría *cara-cara apilada* la cual resulta repulsiva (Figura 7).<sup>66</sup>



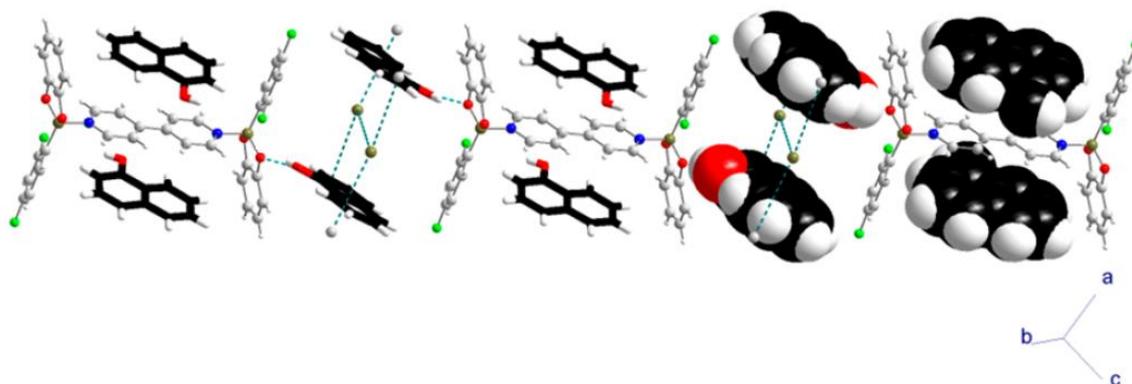
**Figura 7.** Geometrías de interacción de grupos aromáticos, (a) *borde-cara*, (b) *cara-cara desfazada* y (c) *cara-cara apilada*.<sup>66</sup>

El modelo de Hunter y Sanders ha sido ampliamente estudiado para explicar las interacciones entre sistemas aromáticos, sin embargo en los últimos años se han realizado numerosos estudios teóricos y experimentales para el entendimiento de los mismos. De los cuales se destaca la incorporación de grupos electroattractores a los anillos aromáticos, lo que se refleja en un efecto inverso de polarización en donde el momento cuadrupolar con carga parcial positiva se encuentra en las caras del anillo aromático. Mientras que la carga parcial negativa se encuentra sobre la periferia favoreciéndose la interacción del tipo *cara-cara apilada*.<sup>67-71</sup> En este contexto, los ésteres de boro han sido incorporados en ligantes acíclicos como clatratos orgánicos, que llevan a cabo procesos de reconocimiento de especies aromáticas como naftaleno y antraceno en solución y en estado sólido mediante interacciones aromáticas  $\pi \cdots \pi$  y  $C-H \cdots \pi$ . El primer ejemplo de ello se reportó en el año 2015 en donde se sintetizaron aductos  $N \rightarrow B$  entre ésteres de boro y diaminas, los cuales fueron utilizados como anfitriones de especies aromáticas. En la Figura 8a se muestran los aductos sintetizados así como las especies aromáticas analizadas como posibles huéspedes, la Figura 8b muestra la estructura de rayos-X del aducto **A1** como receptor de antraceno.<sup>72</sup>



**Figura 8.** a) Estructura molecular de aductos N→B con los huéspedes aromáticos analizados, b) estructura de rayos-X del aducto **A1** con antraceno.<sup>72</sup>

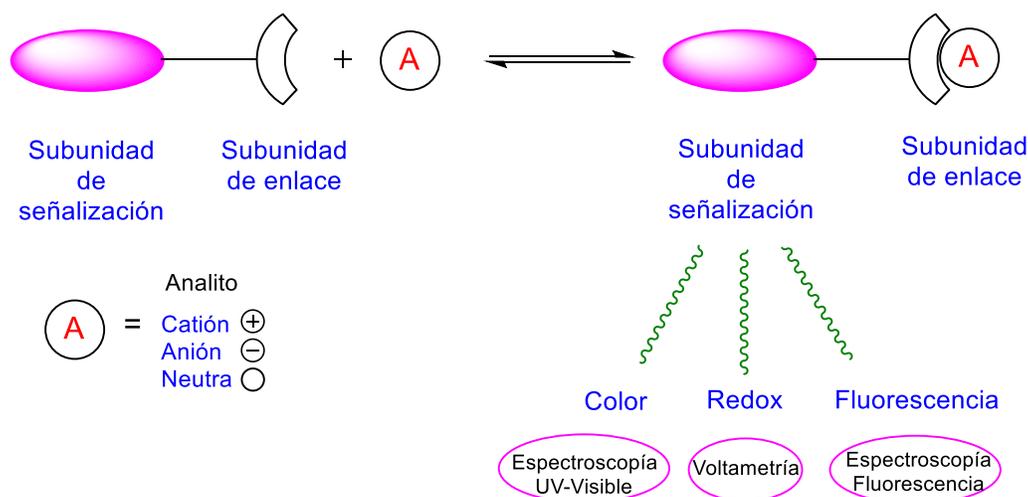
Posteriormente se reportaron una serie de aductos N→B similares entre ésteres arilborónicos fluorados y 4,4-bipiridina, los cuales fueron analizados como receptores de moléculas poliaromáticas. Dando como resultado la formación de complejos de inclusión mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$ , como ejemplo de ello en la Figura 9 se muestra el complejo formado entre un aducto y 1-naftol.<sup>73</sup>



**Figura 9.** Cadena unidimensional formada por complejos tipo sandwich entre un aducto N→B y 1-naftol.<sup>73</sup>

## Bases de Schiff como Sensores colorimétricos de metales de transición

Los sensores moleculares son moléculas que pueden unirse selectivamente y reversiblemente con un analito, teniendo como resultado cambios en una o más propiedades del sistema, tales como cambios de color (sensores colorimétricos), fluorescencia (sensores fluorescentes) o potenciales redox (sensores electroquímicos). En la Figura 10 se muestra de manera general el funcionamiento de un sensor químico, el cual debe poseer en su estructura una subunidad de señalización o subunidad de respuesta y una subunidad de enlace, la cual es responsable de enlazarse con el analito, el analito puede ser una especie catiónica, aniónica o neutra; al unirse el sensor con el analito, este emite una señal respuesta de distinta naturaleza.<sup>74</sup>

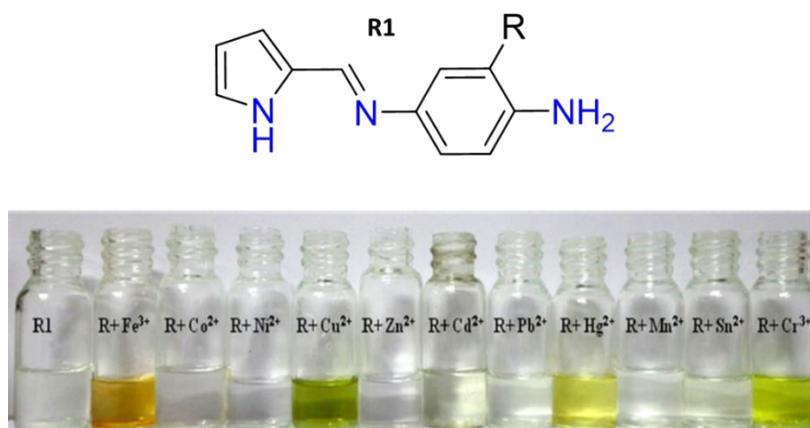


**Figura 10.** Representación esquemática de la interacción de sensor químico con un analito.<sup>74</sup>

Los sensores colorimétricos han recibido especial atención, debido a que su interacción con el analito puede ser determinada a simple vista, sin el uso que equipos costosos. En los sensores colorimétricos, desplazamientos batocrómicos e hipsocrómicos son observados en el espectro de absorción, así mismo se pueden observar cambios de color debido a que la densidad electrónica del cromóforo se ve afectada.

Por otro lado las bases de Schiff representan a uno de los grupos funcionales más utilizado en la síntesis de sensores químicos, debido a que se obtienen fácilmente a través de la condensación de aldehídos y aminas.

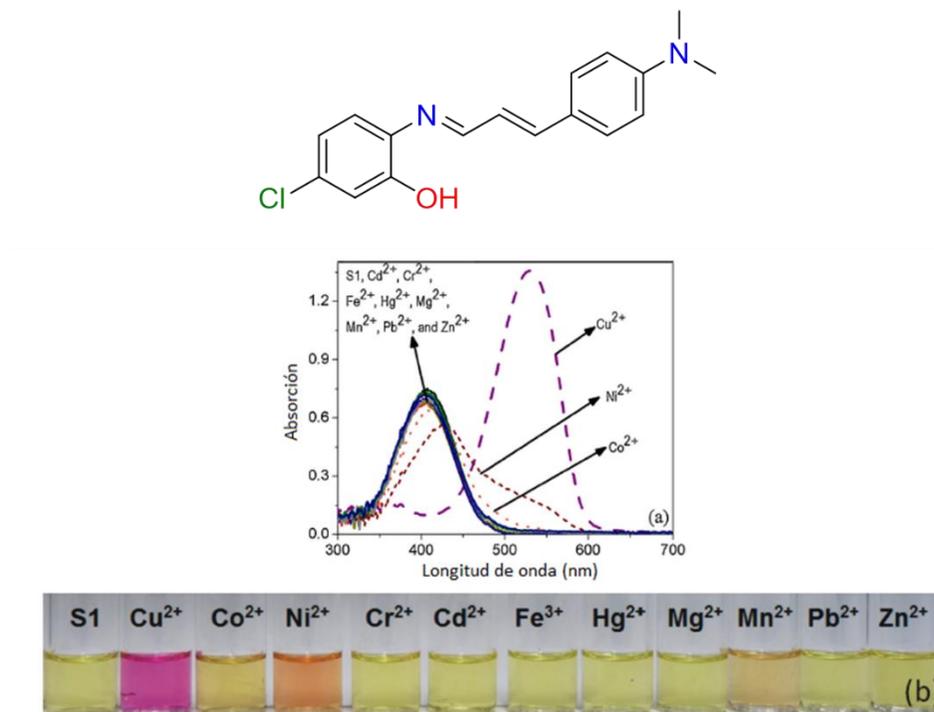
En el año 2014 se publicó la síntesis de receptores moleculares basados en los grupos funcionales de derivados de pirroles y bases de Schiff, los cuales fueron selectivos hacia los cationes metálicos de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ , mostrando altas constantes de asociación y estequiometría 2:1, además de tener límites de detección en el orden micromolar. En la Figura 11 se muestran los cambios de color observados del compuesto **R1** tras la adición de diversos cationes metálicos; las soluciones cambian de incoloro a naranja para  $\text{Fe}^{3+}$ , verde olivo para  $\text{Cu}^{2+}$ , amarillo para  $\text{Hg}^{2+}$  y verde para  $\text{Cr}^{3+}$ . Lo cual representa un ejemplo de sensores moleculares que pueden detectar múltiples iones metálicos mediante la formación de complejos de distintos colores.<sup>75</sup>



**Figura 11.** Estructura molecular del compuesto **R1** y fotografía de las soluciones de **R1** con cationes metálicos.<sup>75</sup>

De manera análoga la incorporación de grupos hidroxilo a sensores con bases de Schiff representa un gran grupo de compuestos utilizados para el reconocimiento molecular de cationes metálicos y aniones. Como ejemplo de ello Rodríguez y colaboradores reportaron la síntesis de un sensor químico, el cual se obtiene de manera fácil tras la condensación del 4-cloro-2-aminofenol y 4-dimetilaminocinamaldehído usando metanol como disolvente. El ligante fue estudiado como sensor colorimétrico para diversos cationes metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) en soluciones acuosas, mostrando

selectividad hacia  $\text{Cu}^{2+}$ . La interacción del ligante con  $\text{Cu}^{2+}$  muestra cambios de color de amarillo a rosa, así como cambios espectrales de la banda correspondiente al ligante libre determinados mediante UV-Vis con un límite de detección de  $1.25 \times 10^{-7}$  M (Figura 12).<sup>76</sup>

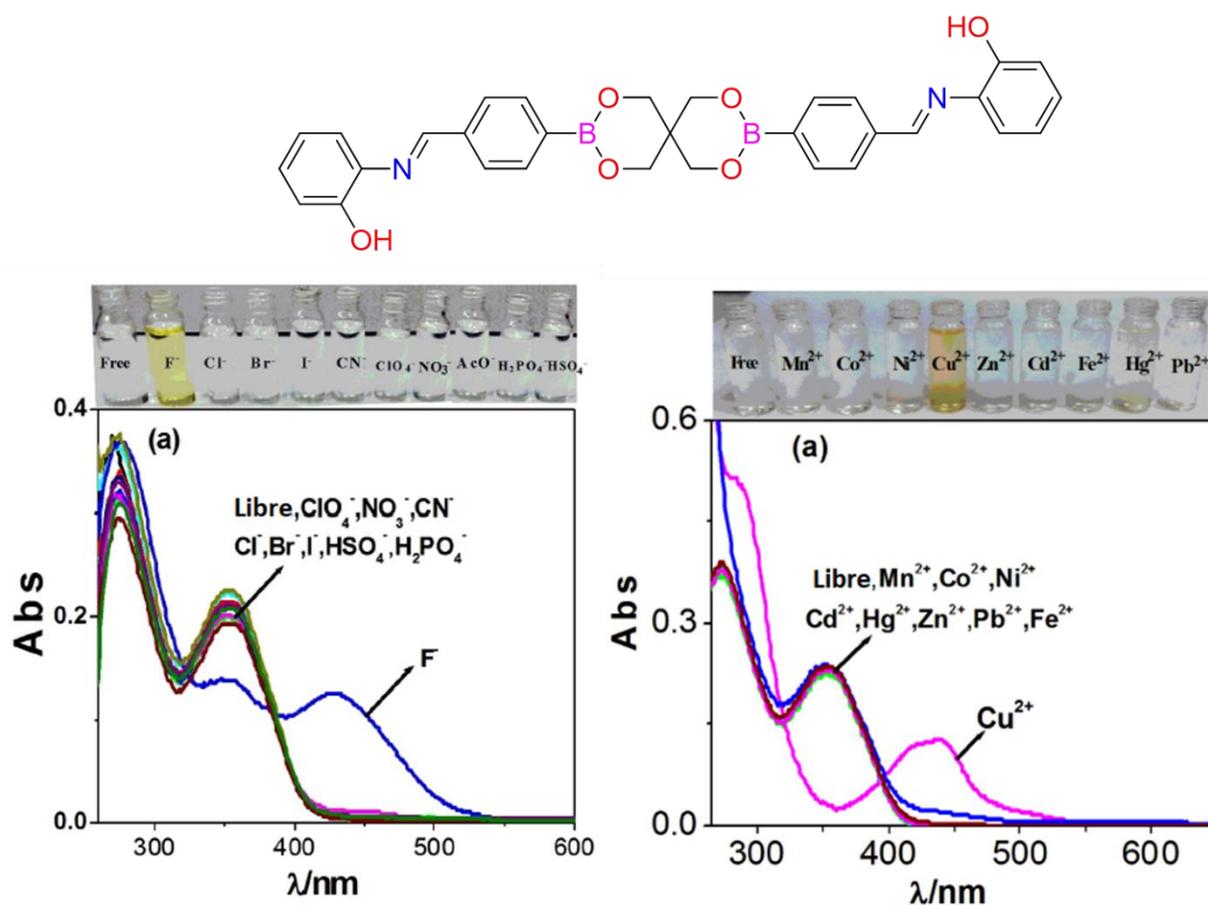


**Figura 12.** Cambios espectrales observados del ligante base de Schiff en presencia de cationes metálicos, así como los cambios colorimétricos.<sup>76</sup>

Recientemente, el diseño y síntesis de nuevas moléculas que puedan ser utilizadas como sensores químicos que muestren alta selectividad y sensibilidad hacia especies catiónicas y aniónicas ha recibido especial atención debido a sus aplicaciones en procesos analíticos, biomédicos y ambientales. Sin embargo, el diseño de ligandos colorimétricos que puedan detectar ambas especies (cationes y aniones) ha sido menos estudiado.

Mohanta y colaboradores utilizaron las características electrónicas de los ésteres de boro, bases de Schiff y grupos hidroxilo (grupos coordinantes hacia cationes metálicos) para la síntesis de un sensor colorimétrico para aniones (principalmente  $\text{F}^-$ ) y cationes, mediante la condensación del *orto*-aminofenol, ácido 4-formilfenilborónico y pentaeritritol. Primeramente se evaluó la capacidad del ligante como sensor hacia aniones en solución, en

donde se observó un cambio de coloración en presencia de  $F^-$ , acompañados de cambios espectrales mediante espectroscopía UV-Vis y fluorescencia. Posteriormente se evaluó su capacidad como receptor de cationes mostrando selectividad hacia  $Cu^{2+}$ ; comprobando así que el compuesto puede ser utilizado como sensor ditópico para  $F^-$  y  $Cu^{2+}$  (Figura 13).<sup>77</sup>



**Figura 13.** Estructura molecular de un ligante derivado de ésteres de boro. Cambios de coloración y espectrales observados posterior a la adición de aniones y cationes metálicos.<sup>77</sup>

### 3. JUSTIFICACIÓN

Los ácidos borónicos son utilizados en diversas áreas de la química tales como la química analítica (como sensores químicos) y la química supramolecular como bloques de construcción, siendo esta la más explorada en los últimos años.

Los ácidos borónicos se condensan fácilmente con dioles para dar lugar a la formación de ésteres de boro, dicha reactividad ha sido utilizada para la síntesis de numerosas especies supramoleculares las cuales han convergido en diversas aplicaciones como el reconocimiento de especies y almacenamiento de gases. Así mismo los grupos imino representan otro grupo importante en la química supramolecular debido a que se obtienen de manera fácil a partir de la condensación de aminas y aldehídos. La obtención de éstas de manera simultánea a los ésteres de boro, a través de reacciones multicomponentes, dan como resultado especies de mayor complejidad tales como macrociclos y cajas moleculares. Es importante mencionar que los ésteres de boro contienen átomos de boro tricoordinados los cuales tienen la características de ser ácidos de Lewis que pueden reaccionar con bases de Lewis tales como aminas a través de la formación de enlaces  $N \rightarrow B$ , característica utilizada para la formación de especies macrocíclicas y poliméricas.

Actualmente resulta interesante hacer uso de dicha reactividad, para la síntesis de nuevos derivados del tipo metal-orgánico, en donde se busca la síntesis de nuevos ligantes, los cuales son el componente decisivo para las características estructurales y funcionales en los complejos. En la mayoría de los casos la síntesis de ligantes involucra numerosos pasos de reacción los cuales se ven reflejados en bajos rendimientos y altos costos, por lo que la utilización de ésteres de boro e iminas como grupos funcionales brinda la ventaja de obtener ligantes en un solo paso con buenos rendimientos. Adicionalmente, la incorporación de ésteres de boro (ácidos de Lewis) proporciona sitios deficientes de electrones en la formación de especies metal-orgánicas, lo cual ha sido poco explorado.

Por otro lado, la síntesis de sensores químicos para el reconocimiento de metales ha recibido especial atención debido a sus aplicaciones biológicas y ambientales, sin embargo la mayoría de los sensores metálicos involucran procesos electroquímicos en donde el analito es determinado a través de cambios en la corriente eléctrica lo que implica análisis de mayor

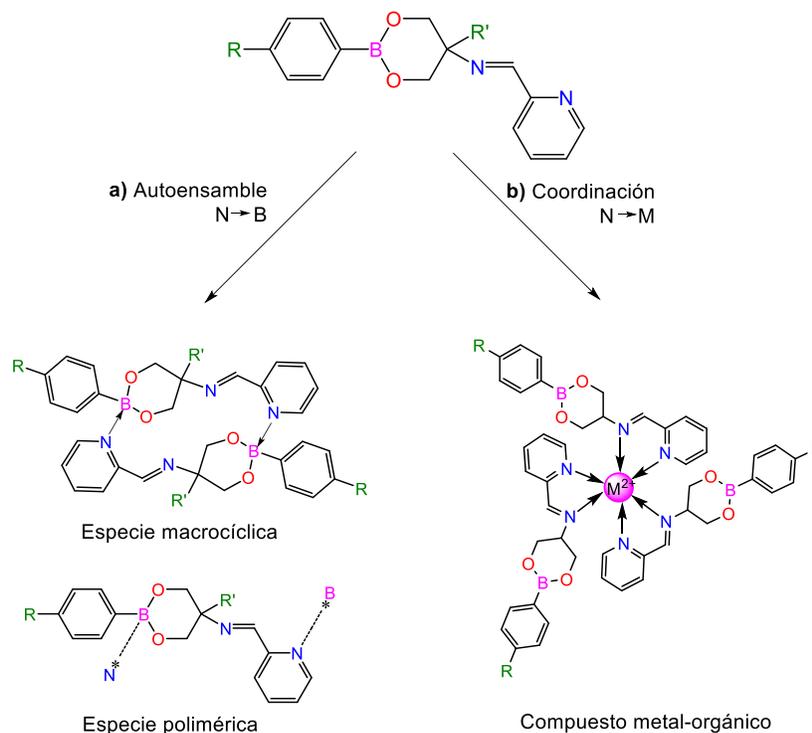
costo, por lo que actualmente se busca la síntesis de nuevos sensores que se obtengan fácilmente y puedan llevar a cabo el reconocimiento de especies mediante procesos fotofísicos como UV-Vis y fluorescencia, así como a simple vista. El uso de ácidos borónicos para la síntesis de sensores químicos para cationes metálicos ha sido poco explorada, por lo que en este contexto resulta interesante la utilización de los mismos para llevar a cabo la síntesis de nuevos derivados.

#### 4. HIPÓTESIS

El autoensamble de estructuras supramoleculares ha recibido especial atención debido a que pueden ser utilizadas en diversos campos tales como el reconocimiento molecular, almacenamiento de gases y estabilización de especies reactivas. Las características estructurales y electrónicas de los agregados esta modulada principal entente por las características de los ligantes, por lo que en este contexto se propone la síntesis de nuevos ligantes que posean grupos coordinantes y grupos deficientes de densidad electrónica que puedan llevar a cabo procesos de autoensamble.

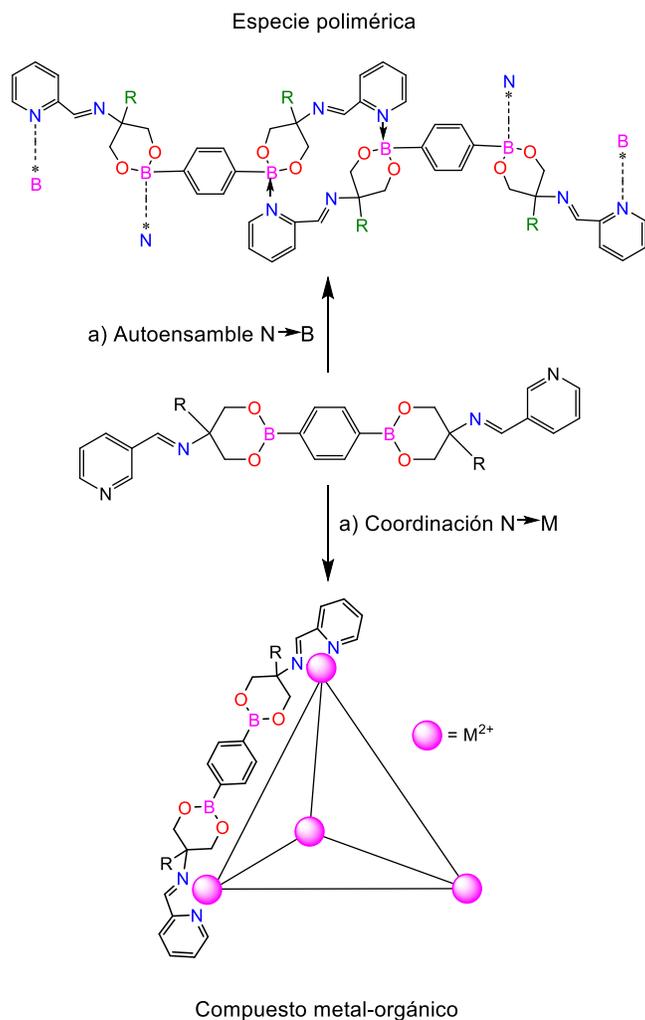
En el primer capítulo se propone la síntesis de mono-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina, que posean grupos deficientes de densidad electrónica (ésteres de boro) y grupos donadores de densidad electrónica (grupos imino y piridilo). Al presentar tales grupos funcionales los ligantes pueden presentar diversa reactividad:

- 1) Formación de especies supramoleculares mediante enlaces dativos  $N \rightarrow B$  (Esquema 25a).
- 2) Formación de especies metal orgánicas a través de enlaces de coordinación  $N \rightarrow M$  (Esquema 25b). Así mismo los ligantes pueden ser utilizados como sensores moleculares hacia cationes metálicos, debido a que pueden presentar cambios de color por la formación de compuestos metal-orgánicos además de mostrar cambios espectrales mediante las técnicas de UV-Vis y fluorescencia.



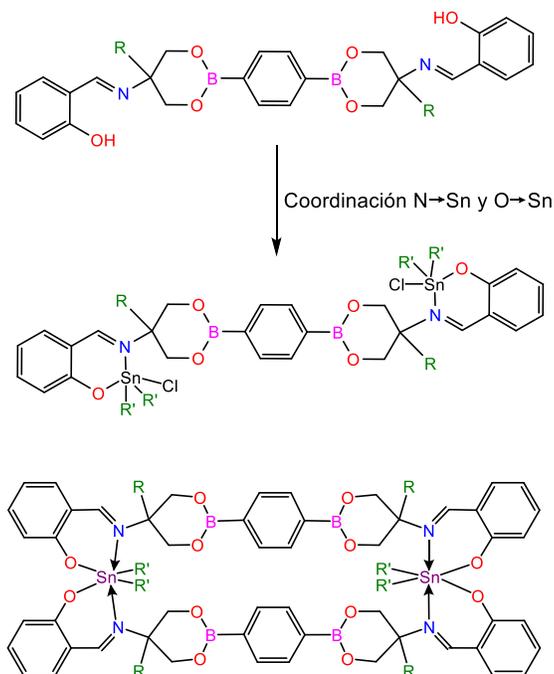
**Esquema 25.** Reactividad propuesta para mono-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina así como las posibles estructuras que podrían formar.

En el segundo capítulo se propone el incremento de sitios reactivos en los ligantes (grupos deficientes y donadores de densidad electrónica) a través de la síntesis de bis-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina. En dicho contexto se espera que al incrementar los sitios ácidos y básicos de los sistemas, la formación de enlaces  $N \rightarrow B$  sea favorecida y así dar lugar a la formación de especies macrocíclicas y/o poliméricas. Además se propone hacer variaciones en la posición del átomo de nitrógeno del grupo piridilo (posiciones -2, -3 y-4) para observar cambios de reactividad en los ligantes (Esquema 26a). Por otro lado la incorporación de dos grupos  $N \wedge N'$  donadores puede dar lugar a la formación de especies poliédricas mediante la formación de enlaces  $N \rightarrow M$  (Esquema 26b). Como se mencionó anteriormente los ligantes pueden ser utilizados como sensores de cationes metálicos, en donde se espera que el ligante interactúe con dos cationes metálicos.



**Esquema 26.** Reactividad propuesta para bis-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina así como las posibles estructuras que podrían formar.

Los imino ésteres de boro muestran la versatilidad de ser modificados estructuralmente, mediante el intercambio de las materias primas. Se propone el intercambio del sustituyente piridilo por un grupo fenol, lo cual le conferiría diferente reactividad a los ligantes. Los grupos imino y fenol han mostrado ser buenos grupos coordinante hacia compuestos de órgano estaño (IV) por lo que se espera formen enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$  y  $O \rightarrow Sn$  y a su vez estructuras metal-orgánicas (Esquema 27).



**Esquema 27.** Reactividad propuesta para bis-imino ésteres de boro funcionalizados con fenol hacia compuestos de órgano estaño, así como las posibles estructuras que podrían formar.

## 5. OBJETIVOS:

### Objetivo general:

Estudio de la reactividad de imino ésteres de boro funcionalizados con grupos piridilos y fenoles hacia la formación de especies supramoleculares mediante enlaces dativos  $N \rightarrow B$ , así como la formación de especies metal orgánicas a través de enlaces  $N \rightarrow M$  y  $O \rightarrow M$ . Análisis de imino ésteres de boro como sensores moleculares de cationes metálicos.

### Objetivos específicos

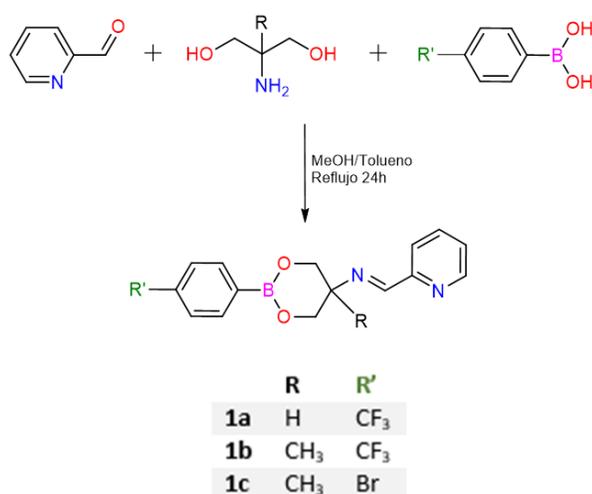
- Síntesis y análisis estructural de mono-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina, en solución y estado sólido; así como la reactividad hacia la formación de especies supramoleculares mediante enlaces  $N \rightarrow B$ .

- Análisis de un imino éster de boro funcionalizado con piridina como sensor de cationes metálicos  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  en solución.
- Síntesis y análisis estructural de bis-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina, en solución y estado sólido; así como la reactividad hacia la formación de especies supramoleculares mediante enlaces  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ .
- Análisis y estudio de un bis-imino ésteres de boro funcionalizado con piridina como sensor de cationes metálicos  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  en solución.
- Análisis de reactividad de bis-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina hacia las sales metálicas de  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$ .
- Síntesis y análisis estructural de bis-imino ésteres de boro derivados del salicilaldehído, en solución y estado sólido.
- Análisis de reactividad de bis-imino ésteres de boro funcionalizados con fenoles hacia compuestos de estaño (IV).

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

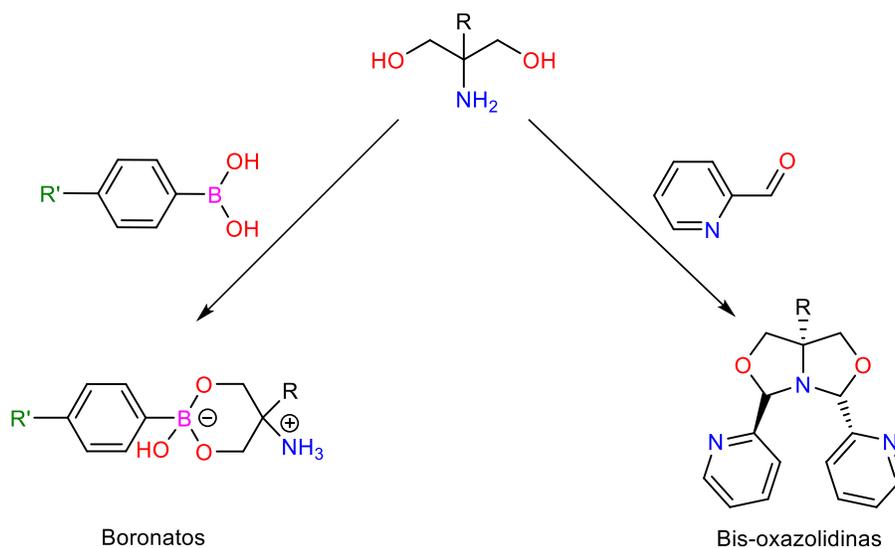
### Capítulo 1. Síntesis, caracterización y estudio como sensores colorimétricos de mono-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina **1a-1c**

En el presente capítulo se llevó a cabo la síntesis de 3 imino ésteres de boro funcionalizados con piridina (**1a-1c**) a partir de la condensación de ácidos halo (-CF<sub>3</sub> y Br) fenil-borónicos, aminodiolos (serinol y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol) y 2-carboxilpiridina, utilizando la técnica de multicomponentes reportada previamente en el grupo de investigación.<sup>78</sup> Se realizaron cambios en el sustituyente R' del ácido fenilborónico con el objetivo de hacer variaciones en la acidez del átomo de boro, así mismo el sustituyente R fue variado por -H y -CH<sub>3</sub>, para analizar las conformaciones de los sistemas. Se espera que el ácido borónico se condense con los grupos hidroxilo del aminodiol para dar lugar a la formación del éster de boro y simultáneamente el grupo amino se condense con el grupo aldehído para dar lugar a la formación del grupo imino (Esquema 28). Las reacciones se llevaron a cabo bajo reflujo de una mezcla metanol/tolueno obteniendo sólidos en rendimientos moderados (34-55%) con puntos de fusión entre 145-204 °C y solubles en disolventes orgánicos tales como cloroformo y metanol.



**Esquema 28.** Estrategia sintética para la obtención de los compuestos **1a-1c**.

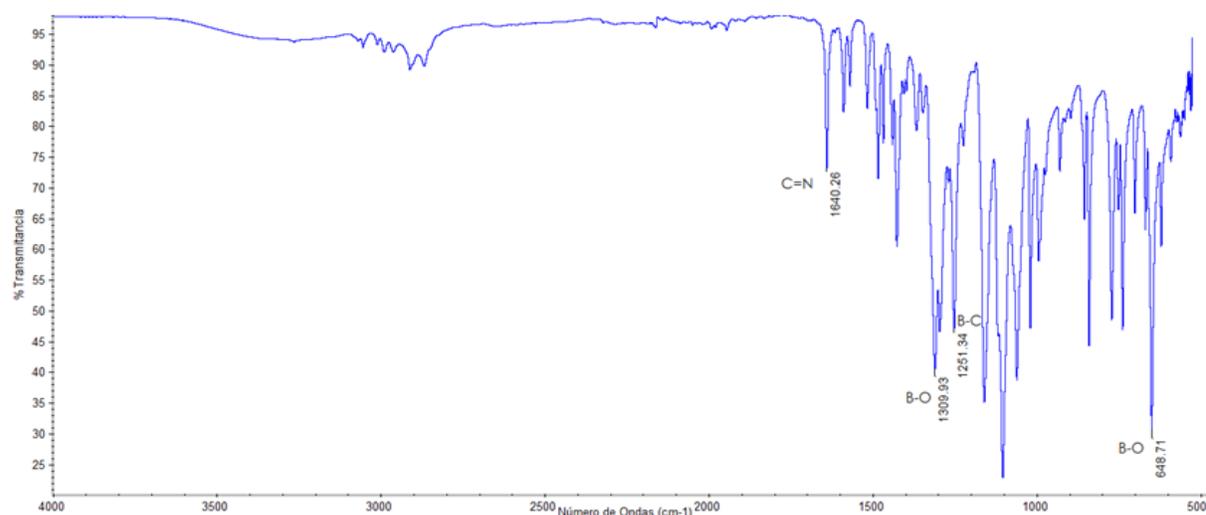
Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ , espectrometría de masas, así como difracción de rayos-X de monocristal. Estos compuestos presentan buena estabilidad en condiciones ambientales normales, pueden ser almacenados por más de 15 días en disolución utilizando  $\text{CDCl}_3$  o tolueno como disolventes. Es importante resaltar el empleo de la reacción de multicomponentes para la obtención de estos compuestos. En el caso de realizar la reacción por pasos se pueden obtener otros compuestos. Por ejemplo la reacción entre el aminodiol y el 2-piridincarboxaldehído, da lugar a la formación de compuestos bicyclícos pertenecientes a la familia de las oxazolidinas; por otro lado los ácidos borónicos reaccionan con el aminodiol para la formación de boronatos en forma de sales switteriónicas de alta estabilidad y baja solubilidad (Esquema 29).<sup>79-81</sup> Por lo que el orden de adición de las materias primas y el disolvente juegan un importante papel en la formación de los compuestos deseados.



**Esquema 29.** Reactividad de amino-dioles con ácidos borónicos y carboxilpiridinas.

## 6.1 Caracterización mediante espectroscopía de IR para los compuestos **1a-1c**

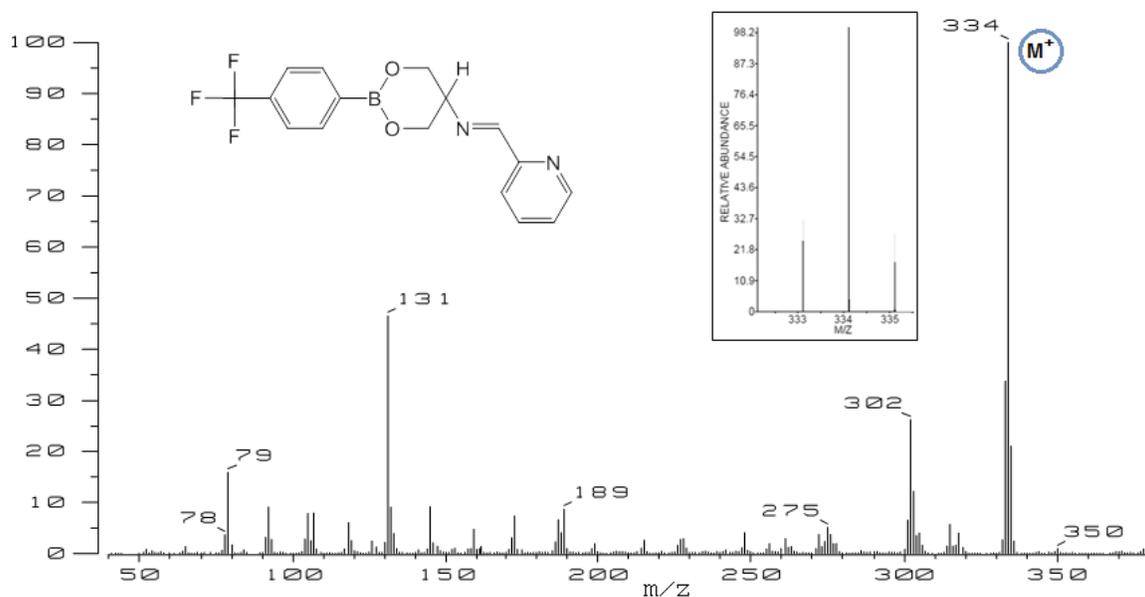
La primera evidencia de la formación de los imino ésteres de boro fue observada mediante espectroscopia de IR, en donde para los tres compuestos se observó una banda en 1640, 1637 y 1636  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es característica para el enlace imínico  $\text{-C=N-}$ .<sup>78,82</sup> Además de que no se observan las bandas correspondientes de los grupos  $\text{-OH}$  del ácido borónico y el amino diol, lo cual es congruente con la formación de éster de boro, en la Figura 14, se muestra el espectro de IR obtenido para el compuesto **1a**.



**Figura 14.** Espectro de IR del compuesto **1a**

## 6.2 Caracterización mediante espectrometría de masas para los compuestos **1a-1c**

Utilizando espectrometría de masas mediante la técnica de impacto electrónico  $\text{IE}^+$ , se logró observar el pico  $m/z$  correspondiente al ion molecular de cada compuesto (**1a-1c**) en  $m/z = 334, 348$  y  $358$  respectivamente. Además se obtuvieron los espectros de alta resolución en donde la distribución isotópica calculada muestra buena correlación con la obtenida experimentalmente. En la Figura 15 se muestra el espectro de masas obtenido para el compuesto **1a**, así como la distribución isotópica calculada para el ion molecular.



**Figura 15.** Espectro de masas del compuesto **1a** y distribución isotópica calculada para el ion molecular.

### 6.3 Caracterización mediante RMN para los compuestos **1a-1c**

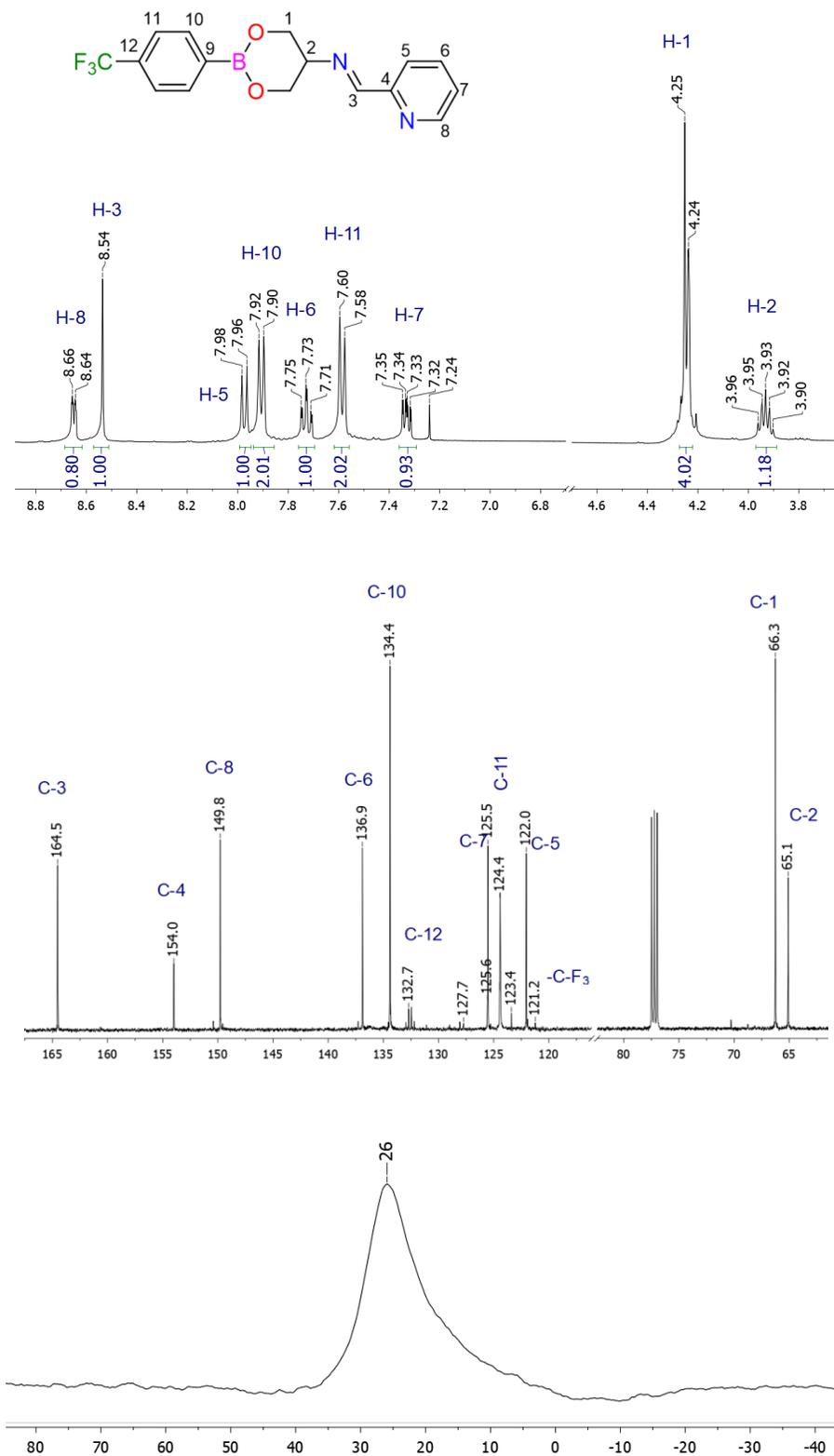
**RMN de  $^1\text{H}$**  - Se llevó a cabo el análisis de los compuestos mediante RMN de  $^1\text{H}$ , en donde se observó una señal característica del hidrógeno imínico en  $\delta = 8.53, 8.52$  y  $8.51$  ppm para **1a-1c**, respectivamente; la cual se encuentra dentro de los desplazamientos ya reportados,<sup>78,82,83</sup> además a campo bajo ( $\delta = 7-9$  ppm) las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos fenilo y piridilo; mientras que a campo alto se observan las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos metilos y metilenos. Los hidrógenos de metileno se encuentran en un heterociclo de seis miembros el cual posee una conformación tipo sobre por lo que dichos hidrógenos poseen una orientación axial y ecuatorial. Para el compuesto **1a** los hidrógenos de metileno se hacen equivalentes por lo que se observa un señal doble, mientras cuando el sustituyen es  $-\text{CH}_3$  (**1b** y **1c**), los hidrógenos de los metilenos tienen un señal tipo *AB* debido a que el grupo  $-\text{CH}_3$  restringe el movimiento conformacional del heterociclo en donde están contenidos los metilenos, confiriendo diferente ambiente químico a los hidrógenos en las posiciones axial y ecuatorial. Además, el desplazamiento de

los hidrógenos *orto* al halógeno (H-11) de los compuestos, se ve afectado por el sustituyente halogenado que posee, a mayor efecto electroattractor del sustituyente los hidrógenos se desprotegen desplazándose a campo bajo.

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  - Mediante esta técnica se observaron las señales correspondientes a los carbonos, entre las más importantes esta la del grupo imínico a  $\delta=164.6$ ,  $160.8$  y  $160.7$  ppm para **1a-1c** respectivamente, los cuales se encuentran en el rango de compuestos ya reportados,<sup>78,82,83</sup> confirmando así la formación del grupo imínico ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ). Así mismo se observaron las señales pertenecientes a los carbonos aromáticos y alifáticos de la molécula con excepción de los carbonos C-9 debido al ensanchamiento de la señal por el efecto cuadrupolar del átomo de boro que provoca tiempos de relajación largos del carbono.

**RMN de  $^{11}\text{B}$**  - La RMN de  $^{11}\text{B}$  nos permite conocer el ambiente químico del átomo de boro, si el átomo de boro se encuentra tricoordinado se observa una señal entre  $\delta= 15-30$  ppm, mientras que si este es tetracoordinado la señal tiene un desplazamiento entre  $\delta= 0$  y  $15$  ppm. Para los compuestos **1a-1c** se observaron señales alrededor de  $26$  ppm indicando que los compuestos poseen átomos de boro tricoordinados lo que sugiere que la interacción  $\text{N}\rightarrow\text{B}$  no se favorecida en solución, lo cual ha sido observado en compuestos análogos reportados en la literatura.<sup>25,78,85</sup>

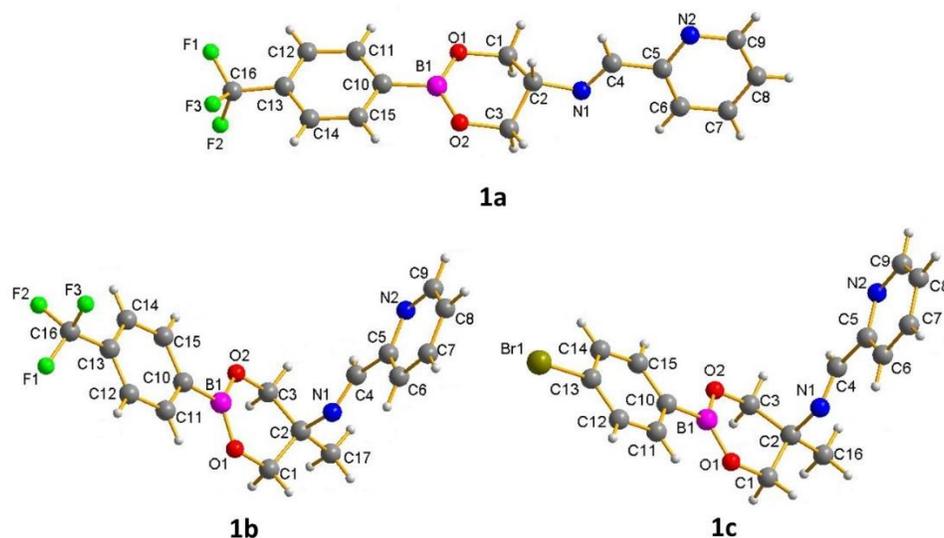
Como ejemplo de lo anterior en la Figura 16 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$  del compuesto **1a**.



**Figura 16.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (superior),  $^{13}\text{C}$  (medio) y  $^{11}\text{B}$  (inferior) del compuesto **1a** en  $\text{CDCl}_3$ .

## 6.4 Difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos **1a-1c**

Se obtuvieron cristales adecuados de los tres compuestos para su análisis mediante difracción de rayos-X de monocristal a través de la evaporación lenta de soluciones saturadas en cloroformo de los tres compuestos. En la Figura 17 se muestran las estructuras moleculares obtenidas, mientras que en la Tabla 3 se encuentran las distancias y ángulos más representativos. La Tabla 4 muestra los datos cristalográficos.



**Figura 17.** Estructuras moleculares obtenidas mediante difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos **1a-1c**.

Las estructuras de rayos-X confirman la formación de los ésteres de boro y los grupos imino. Los tres compuestos muestran átomos de boro tricoordinados con ángulos alrededor del mismo O-B-C, O-B-O y O-B-C cercanos a  $120^\circ$  correspondientes a la geometría trigonal plana distorsionada, siendo los ángulos O-B-O ( $123.7$ - $124.2^\circ$ ) los más grandes, evitando así tensión estérica en el sistema. Las distancias B-O se encuentran en un intervalo de  $1.358$  y  $1.362 \text{ \AA}$ , distancia menor a la suma de sus radios covalentes ( $1.55 \text{ \AA}$ ) lo cual indica que existe un efecto de retro donación dado por la interacción entre el orbital  $p$  vacío del átomo de boro con los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno adyacentes. Dichos

resultados reflejan que a pesar de que los compuestos poseen grupos de ácidos de Lewis (ésteres de boro) y bases de Lewis (grupos piridilo e imino), la interacción  $N \rightarrow B$  no se ve favorecida, lo cual es atribuido a efectos electrónicos y estéricos observados en compuestos similares previamente reportados en el grupo de investigación. Se ha observado que cuando el éster de boro está contenido en un heterociclo de 6 miembros, el átomo de boro presenta menor acidez en comparación de heterociclos de 5 miembros, en donde la interacción se favorece.<sup>15</sup>

Adicionalmente se observa que el heterociclo de seis miembros mantiene una conformación de sobre donde el fragmento COBOC está en el plano con valores de Rms de 0.0997, 0.0665 y 0.0476 Å para **1a**, **1b**, y **1c** respectivamente mientras que el carbono base del grupo imina está fuera del plano. Así mismo es interesante mencionar que la conformación de los compuestos es dependiente del sustituyente proveniente del amino-diol, cuando el sustituyente es solo hidrógeno (**1a**) el compuesto adquiere una conformación lineal, mientras que cuando el sustituyente es reemplazado por un grupo  $-CH_3$  adquiere una conformación tipo “L” (**1b** y **1c**).

**Tabla 3.** Distancias, ángulos y ángulos de torsión selectos para los compuestos **1a-1c**.

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
B1-O1	1.358(2)	1.362(3)	1.362(3)
B1-O2	1.358(2)	1.361(3)	1.357(3)
B1-C10	1.571(2)	1.578(3)	1.568(3)
N1-C2	1.4639(18)	1.487(3)	1.486(2)
N1-C4	1.267(2)	1.264(3)	1.246(3)
O1-B1-C10	118.16(13)	118.04(19)	118.37(17)
O1-B1-O2	123.72(14)	124.20(2)	123.7(2)
O2-B1-C10	118.02(13)	117.68(19)	117.92(17)
C2-N1-C4	116.34(12)	117.99(18)	119.15(17)
C11-C10-B1-O1	5.9(2)	2.6(3)	1.9(3)
C10-B1-O1-C1	-173.1(1)	179.0(2)	179.3(2)
B1-O1-C1-C2	-29.6(2)	24.8(2)	26.1(2)
O1-C1-C2-N1	172.2(1)	69.2(2)	69.5(2)
C1-C2-N1-C4	100.6(2)	-169.1(2)	170.0(2)
C2-N1-C4-C5	178.3(1)	179.6(2)	-179.3(2)
N1-C4-C5-C6	-5.1(2)	8.7(3)	7.4(3)

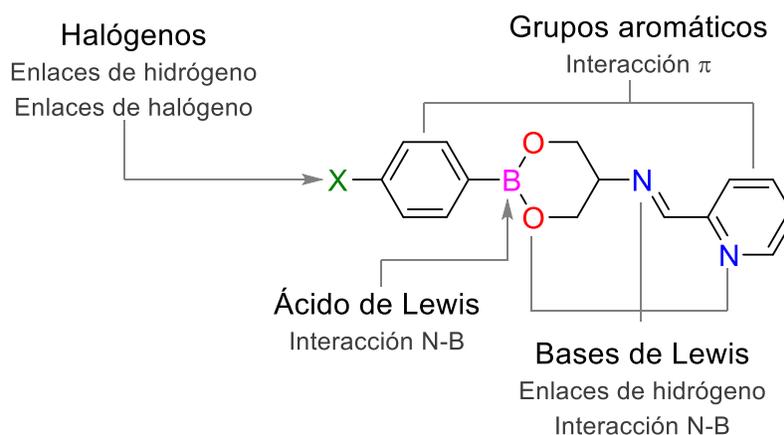
**Tabla 4.** Datos cristalográficos selectos para los compuestos **1a-1c**.

Compuesto	1a	1b	1c
Formula empírica	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> BF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> BF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> BBrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	334.10	348.13	359.03
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.22 x 0.12 x 0.08	0.28 x 0.16 x 0.12	0.26 X 0.14 X 0.12
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Temp. (K)	99.98	100.1	293
Parámetros de celda			
a [Å]	8.9366(8)	6.6530(3)	6.63819(13)
b [Å]	9.4794(8)	9.8202(5)	9.7342(2)
c [Å]	9.7470(7)	24.317(2)	24.1639(5)
α [°]	73.290(7)	90	90
β [°]	87.498(6)	93.859(5)	92.8341(17)
γ [°]	73.545(8)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	757.81(11)	1585.16(17)	1559.51(5)
Z	2	4	4
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.464	1.459	1.525
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.039	0.119	3.654
Reflexiones colectadas	4728	7408	5184
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	2912	3603	3028
Reflexiones observadas [I > 2σ (I)]	2578	3024	2743
F(000)	344	720	724
R [I > 2σ (I)] R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0.0424/0.1174	0.0641/0.1697	0.0386/0.1035
R (todos los datos) R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0.0472/0.1228	0.0745/0.1688	0.0416/0.1069
GOOF	1.034	1.028	1.041

## 6.5 Análisis de las interacciones no-covalentes de los compuestos **1a-1c** en estado sólido

Mediante las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos-X de monocristal se llevó a cabo el estudio de las interacciones no covalentes presentes en los compuestos **1a-1c**.

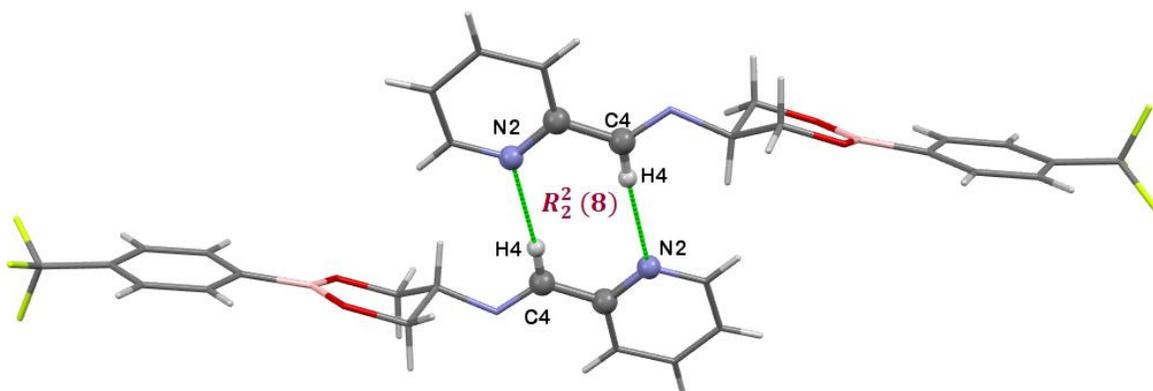
Los imino ésteres de boro poseen diversos grupos funcionales capaces de formar interacciones no-covalentes de distintos tipos, tales como, interacciones de enlace de hidrógeno e interacciones tipo  $\pi$ . En el Esquema 30, se muestra el análisis estructural que describe las características electrónicas de este tipo de moléculas y las interacciones secundarias que pueden formar.



**Esquema 30.** Principales grupos funcionales de los imino ésteres de boro así como las interacciones secundarias que pueden formar.

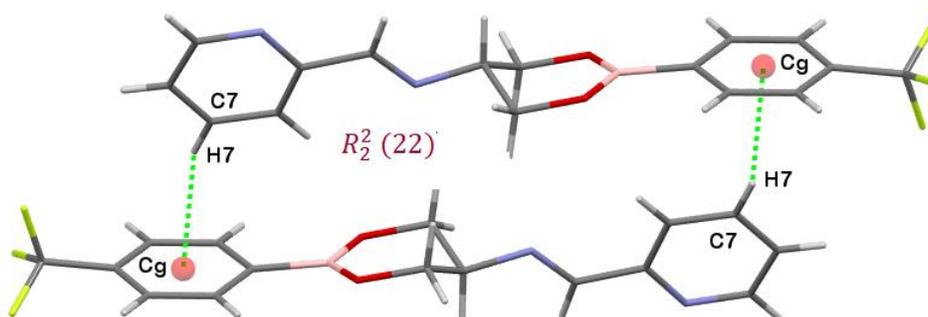
En los compuestos se observaron interacciones por enlace de hidrógeno del tipo C-H $\cdots$ F, C-H $\cdots$ N, C-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$  $\pi$  y en el caso del compuesto **1c** se observó además una interacción electrostática C-F $\cdots$ B (distancia = 4.197 Å).

Como ejemplo de lo anterior, la Figura 18 muestra interacciones de enlaces de hidrógeno C-H $\cdots$ N (distancia H $\cdots$ N= 2.662 y 2.667 Å) para **1a**, en donde las distancias H $\cdots$ A son menores a la suma de los radios de van der Waals, las cuales dan lugar a la formación de ciclos supramoleculares de 8 miembros  $R_2^2(8)$ .



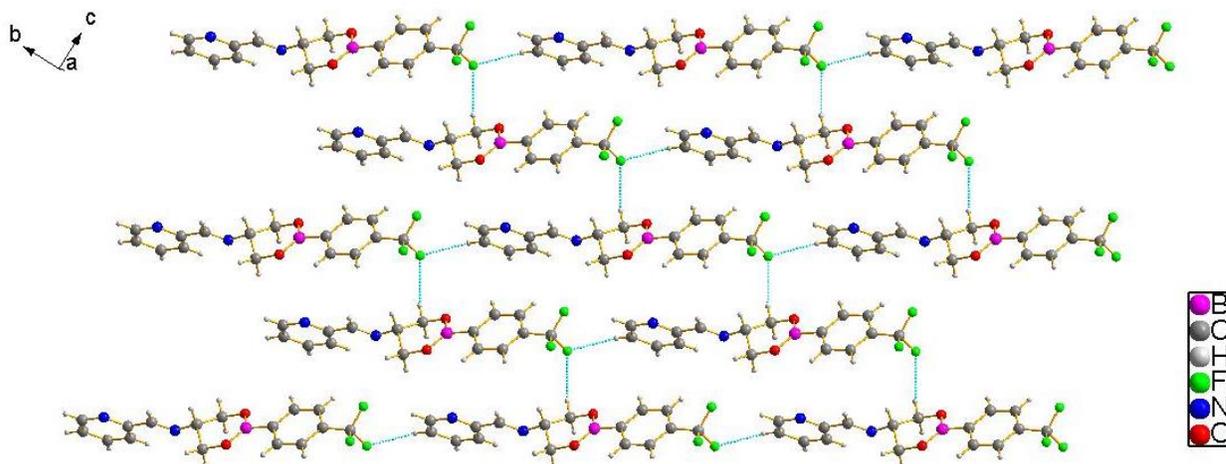
**Figura 18.** Interacciones de enlace de hidrógeno del compuesto **1a**  
(Códigos de simetría  $-x,4-y,-z$ )

Adicionalmente se observó la formación de dímeros supramoleculares (Figura 19) soportados por interacciones de tipo  $C-H\cdots\pi$  entre el H(7) y el centroide ( $C_g$ : C10, C11, C12, C13, C14, C15) del sustituyente fenilo del éster de boro, a una distancia  $C_g\cdots H$  de 2.64 Å y un ángulo de 153.0 °, distancia y ángulo que se encuentra dentro del intervalo de interacciones ya reportadas; las cuales forman un ciclo supramolecular de 20 miembros  $R_2^2(20)$ .



**Figura 19.** Dímero soportado por interacciones  $C-H\cdots\pi$  observadas en el compuesto **1a**  
(Códigos de simetría  $1-x,3-y,-z$ ).

Además se observó que mediante interacciones  $C-H\cdots F$  se favorece la formación de una red polimérica tridimensional en 2D sobre el eje  $a$  mediante la formación de ciclos supramoleculares de 38 miembros  $R_4^3(38)$ , como se muestra en la Figura 20.



**Figura 20.** Polímero bidimensional formado mediante interacciones C-H...F del compuesto **1a**.

Los compuestos **1b** y **1c** muestran interacciones similares de enlaces de hidrógeno, en general, los enlaces más cortos son H...O y H...F, seguido de los enlaces H...N y los más largos son de tipo H- $\pi$ . En la Tabla 5 se resumen las distancias, ángulos y códigos de simetría de las interacciones presentes para los tres compuestos.

**Tabla 5.** Principales interacciones no-covalentes encontradas para los compuestos **1a-1c**.

Compuesto	Interacción	Distancia (Å)		Ángulo (°)	Códigos de simetría
		D-H...A	H...A		
<b>1a</b>	C(3)-H(3B)...F(2)	3.287	2.550	132.7	X,-1+y,z
	C(8)-H(8)...F(2)	3.388	2.521	155.1	X,2+y,1+z
	C(12)-H(12)...N(2)	3.539	2.662	157.5	-x,3-y,-z
	C(4)-H(4)...N(2)	3.587	2.667	170.4	-x,4-y,-z
	C(1)-H(1A)...O(1)	3.440	2.580	147.8	-x,3-y,-z
	C(7)-H(7)...C <sub>g</sub> <sup>1</sup>	3.502	2.643	153.9	1-x,3-y,-z
<b>1b</b>	C(3)-H(3A)...F(1)	3.068	2.609	109.2	-x,-1/2+y,1/2-z
	C(12)-H(12)...F(3)	3.338	2.628	133.6	-1-x,-1/2+y,1/2-z
	C(3)-H(3A)...N(2)	3.586	2.743	145.7	1-x,1-y,1-z
	C(16)-F(3)...B(1)	4.197	3.288	126.0	-1+x,y,z
<b>1c</b>	C(11)-H(11)...C <sub>g</sub> <sup>2</sup>	4.293	3.474	148.3	3-x,1/2+y,1.5-z
	C(7)-H(7)...O(1)	3.467	2.611	153.2	3-x,-y,2-z

C<sub>g</sub><sup>1</sup>: C10, C11,C12, C13, C14, C15, C<sub>g</sub><sup>2</sup>: C10, C11,C12, C13, C14, C15

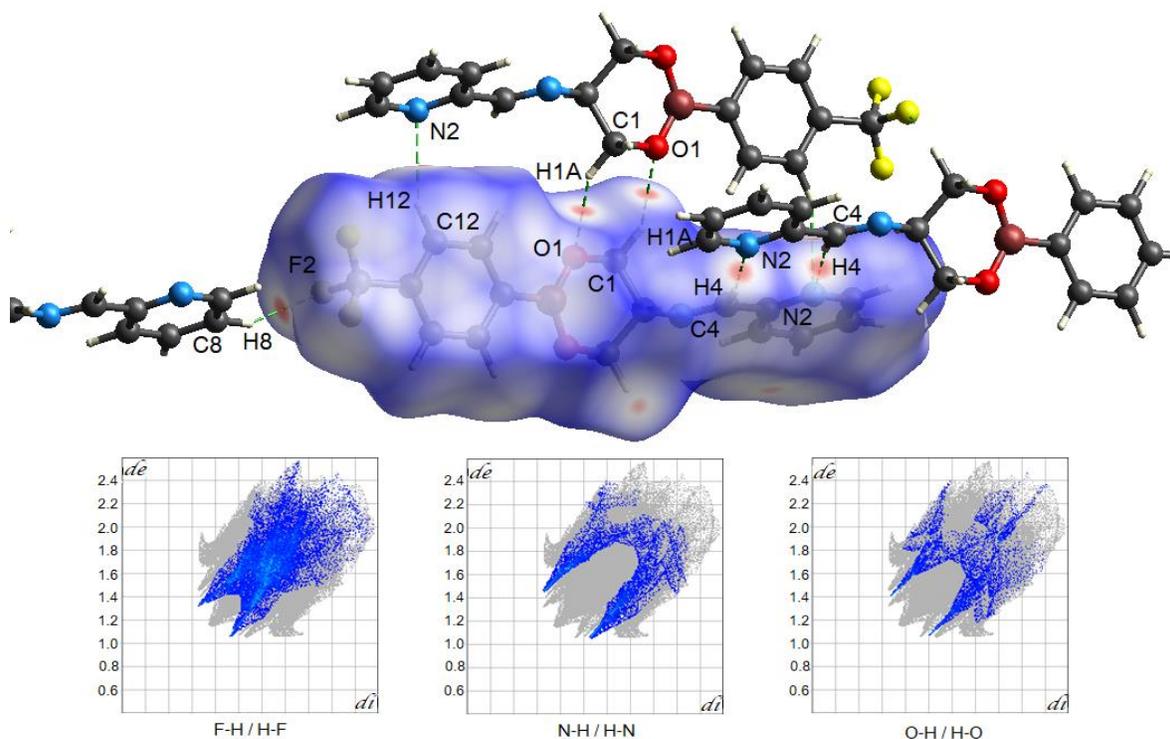
## 6.6 Análisis de las superficies de Hirshfeld de los compuestos **1a-1c**

Las superficies de Hirshfeld son una herramienta útil para el análisis de las interacciones intermoleculares presentes en estructuras cristalinas. Las superficies reflejan las interacciones intermoleculares de manera visual, ofreciendo una imagen de la forma molecular en el ambiente cristalino.<sup>86-91</sup> Por lo que se realizó el análisis de las superficies de Hirshfeld para los tres compuestos con el objetivo de obtener mayor información de las interacciones no-covalentes.

Las superficies fueron calculadas mediante el software CrystalExplorer3.1 basándose en los estudios de rayos-X de monocristal en el formato CIF. Las superficies fueron generadas mediante la función  $d_{\text{norm}}$ . Las superficies son determinadas mediante la utilización de un código de colores (rojo, azul y blanco), en donde las regiones rojas muestran los contactos más cortos a la suma de los radios de van der Waals, mientras que las regiones azules muestran que la suma de los radios de van der Waals es mayor. En la Figura 21 se muestra el diagrama de la superficie calculada para el compuesto **1a** en donde se observa que las regiones rojas se encuentran localizadas en los átomos de oxígeno, los átomos de nitrógeno y en átomos de flúor correspondientes al grupo  $-\text{CF}_3$  los cuales forman interacciones de enlaces de hidrógeno.

Derivado de la superficie de Hirshfeld calculada se pueden obtener gráficos en dos dimensiones llamados *fingerprints* los cuales son una herramienta para el análisis de las contribuciones de cada interacción intermolecular presente en el cristal. Estas representaciones bidimensionales resumen cada combinación de  $d_e$  (distancia de la superficie al átomo más cercano exterior) y  $d_i$  (distancia de la superficie al átomo más cercano interior) a través de la superficie de la molécula indicando tanto las interacciones presentes como el área relativa de cada una de ellas.<sup>92</sup> En la Figura 22 se muestran los *fingerprints* más representativos del compuesto **1a** que corresponden a las interacciones del tipo enlace de hidrógeno C-H $\cdots$ F, C-H $\cdots$ N y C-H $\cdots$ O. Cabe resaltar que la interacción dominante de dicho compuesto es la interacción H-H seguida de la interacción F-H/H-F (observada también para el compuesto **1b**) por lo que se sugiere es la responsable del empaquetamiento cristalino. Mientras que para el compuesto **1c** la segunda interacción más dominante es la interacción C-H/H-C debido a la presencia de interacciones C-H $\cdots$  $\pi$ . En la Tabla 6 se encuentran

resumidas las contribuciones relativas (%) de las interacciones representativas de los compuestos (**1a-1c**).



**Figura 21.** Superficie de Hirshfeld del compuesto **1a** y *fingerprints* representativos.

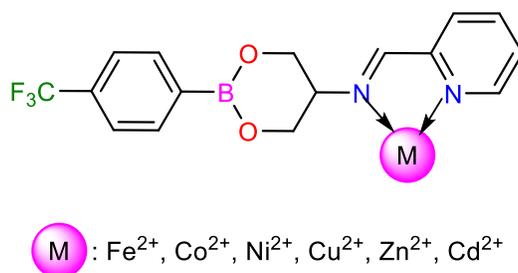
**Tabla 6.** Contribuciones relativas (%) para los compuestos **1a-1c**.

	Compuesto		
	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
<b>C-H/H-C (%)</b>	19.4	16.5	11.8
<b>H-H (%)</b>	31.0	37.7	44.6
<b>H-X/X-H (%)</b>	22.4	18.7	9.9
<b>H-N/N-H (%)</b>	8.6	6.4	6.7
<b>H-O/O-H (%)</b>	6.2	7.3	8.1

X = F para **1a** y **1b**; X = Br para **1c**

## 6.7 Análisis como sensor de cationes metálicos del compuesto **1a**

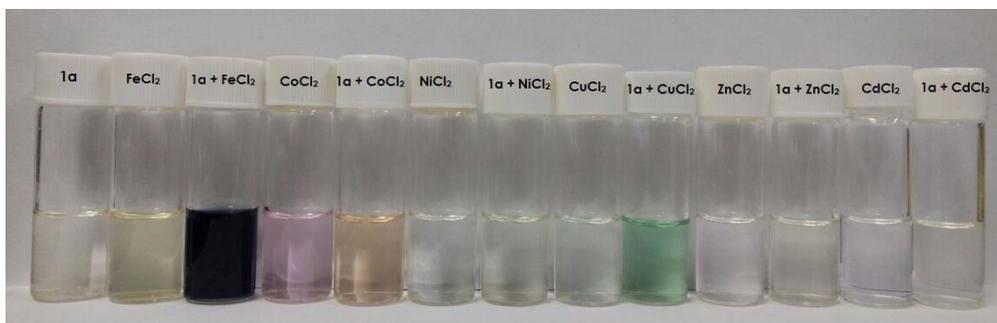
Como se mencionó anteriormente, los compuestos **1a-1c** poseen grupos N-donadores (grupos piridilo e imino), los cuales pueden formar enlaces de coordinación con centros metálicos formando de esta manera quelatos de 5 miembros los cuales brindan estabilidad a los complejos formados (Esquema 31). Por lo que se llevó a cabo el estudio de sensibilidad del compuesto **1a** hacia metales de transición con estado de oxidación II teniendo aniones cloruro como contraión.



**Esquema 31.** Interacción del compuesto **1a** con cationes metálicos.

### 6.7.1 Análisis como sensor colorimétrico del compuesto **1a**

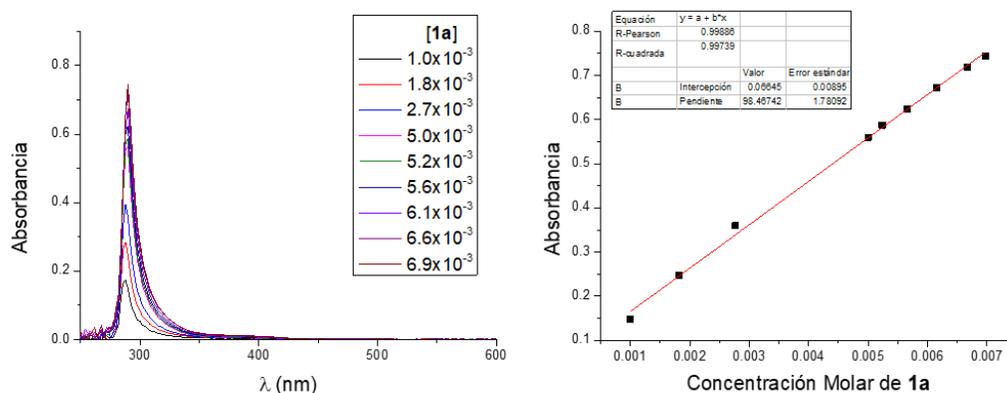
Primero se llevó a cabo un experimento de adición directa con el objetivo de observar cambios de coloración a simple vista en el ligante **1a** tras la adición de cationes metálicos. Para el experimento se prepararon soluciones individuales  $1 \times 10^{-2}$  M del compuesto **1a** y de las sales metálicas de FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> y CdCl<sub>2</sub> utilizando metanol como disolvente. Posteriormente, en viales de vidrio de 5 mL se prepararon soluciones de las mezclas del compuesto **1a** con cada sal metálica en una relación 1:1. En la Figura 22 se muestra la fotografía de las soluciones, en donde se puede observar que existen cambios de color tras adicionar FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> y CuCl<sub>2</sub>. La solución del ligante **1a** cambia de incolora a morado, naranja y verde respectivamente, de manera que el compuesto **1a** puede ser empleado como sensor colorimétrico para Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>. Para las otras sales metálicas no hay cambio de color. Para complementar el estudio se llevó a cabo el análisis mediante espectroscopia UV-Vis.



**Figura 22.** Selectividad mostrada por el compuesto **1a** hacia los cationes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 6.7.2 Análisis como sensor de cationes mediante espectroscopía UV-Vis del compuesto **1a**

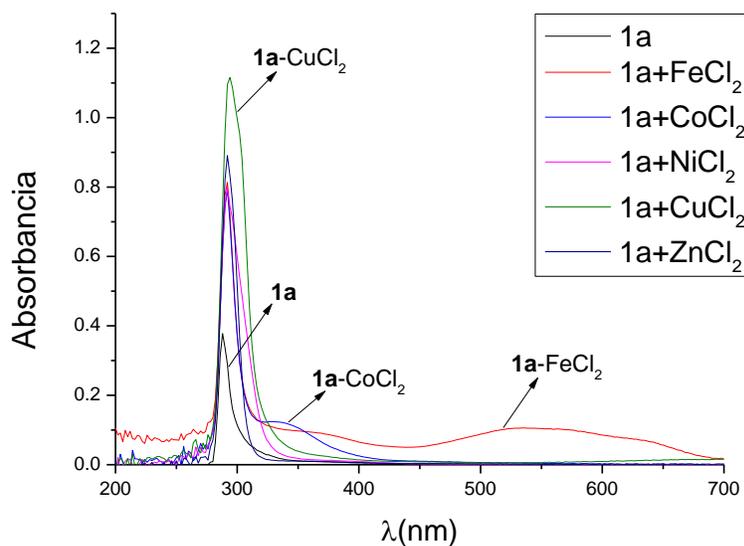
Para el estudio por UV-Vis primero se determinó el coeficiente de absortividad molar, con el objetivo de observar si el compuesto absorbe en el rango del ultravioleta-visible y si tiene el comportamiento que corresponde a la ley de Lamber Beer. Para ello se preparó una solución concentrada  $1 \times 10^{-2}$  M de la cual se fueron tomando alícuotas para variar la concentración de **1a** en un rango de  $1 \times 10^{-3}$  a  $6.9 \times 10^{-3}$  M. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 23. Observando una banda con un máximo de absorción a 290 nm atribuida a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ , la cual incrementa al aumentar la concentración, comportamiento que es congruente con la Ley de Lamber Beer.



**Figura 23.** Cambios de absorción del compuesto **1a** al variar la concentración utilizando como disolvente metanol (izquierda) y ajuste lineal a 290 nm (derecha).

Con los valores obtenidos se realizó un ajuste lineal a 290 nm, con lo que se determinó el coeficiente de absorptividad molar de  $98.46 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Figura 24).

Una vez determinado el comportamiento del ligante **1a** mediante UV-Vis, se realizó el estudio de la sensibilidad hacia los cationes metálicos  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , para ello se prepararon soluciones individuales del compuesto **1a** y cada sal metálica a una concentración  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  utilizando metanol como disolvente. Posteriormente se prepararon soluciones de las mezclas de la solución de **1a** con cada solución de las sales metálicas en una relación 1:1, obteniéndose los espectros que se encuentran en la Figura 24. En donde se puede observar que los cambios más representativos se obtienen tras adicionar  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , y  $\text{CuCl}_2$ , lo cual es congruente con los cambios de coloración observados a simple vista. Al adicionar  $\text{FeCl}_2$ , se observa un incremento en la banda a 290 nm, así mismo se observan dos nuevas bandas a 360 y 564 nm, mientras que para los cationes  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , la banda a 290 nm incrementa y aparecen nuevas bandas a 330 y 450 nm respectivamente. La aparición de nuevas bandas a longitudes de onda mayor es atribuida a transiciones de transferencia de carga entre el ligante y el centro metálico.

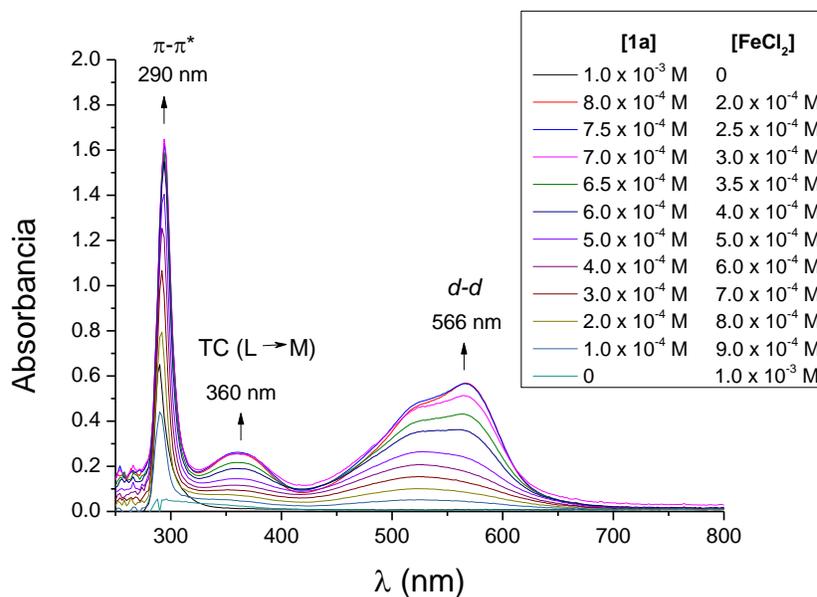


**Figura 24.** Cambios espectrales de **1a**, tras la adición de sales metálicas en metanol.

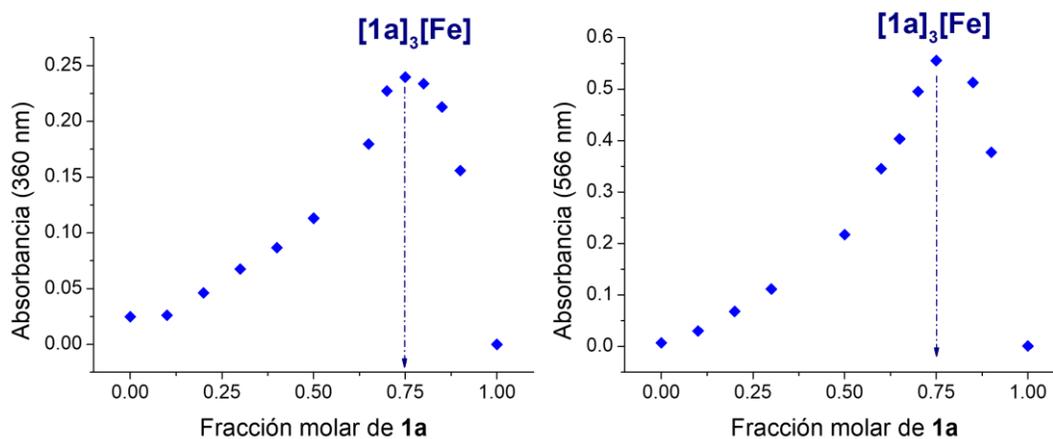
### 6.7.3 Determinación de la estequiometría **1a-Fe**, **1a-Co**, **1a-Cu**

El método de variaciones continuas o gráfico de JOB es utilizado para determinar la estequiometría en compuestos ligante/metal, la interacción del ADN con pigmentos fluorescentes así como la asociación de anfitriones orgánicos a diversos huéspedes. En este método se parte de la premisa que una especie (A) interactúa con una segunda especie (B) para la formación de un compuesto del tipo  $A_nB_m$ . En este método la suma de las fracciones molares de ambos componentes se mantiene constante pero las fracciones molares de cada especie son variables. La medición de parámetros proporcionales a la concentración (Absorbancia en UV-Vis o la integral de una señal en RMN) es utilizada para graficarse contra la fracción molar de una especie (A o B), siendo el punto máximo graficado el correspondiente a la estequiometría del compuesto formado ( $A_nB_m$ ).<sup>93-95</sup> Para un complejo 1:1 se observa una curva de JOB con un máximo en una fracción molar de 0.5, para una estequiometría 2:1 se observa un máximo a 0.66, mientras que para una estequiometría 3:1 se observa un máximo de fracción molar 0.75.

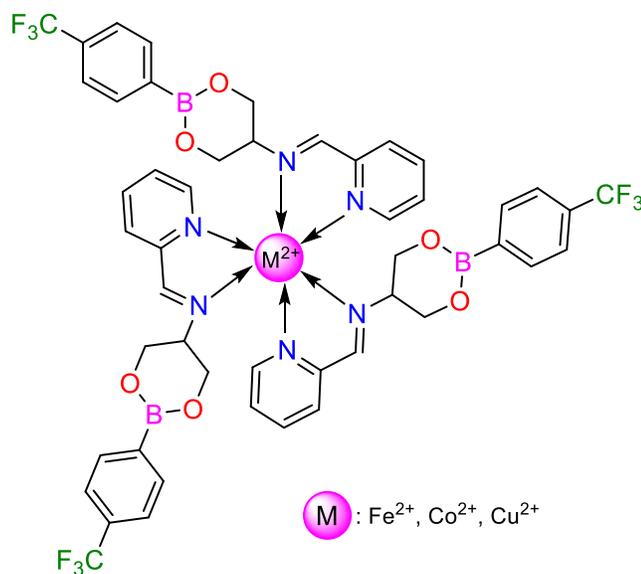
Con el objetivo de determinar la estequiometría de interacción se utilizó el método de las variaciones continuas se obtuvieron los gráficos de JOB para los complejos formados en solución **1a-Fe**, **1a-Co** y **1a-Cu** en diversas longitudes de onda y variando la fracción molar tanto del compuesto **1a** así como de las diferentes sales. En la Figura 25 se muestran los cambios espectrales tras variar la proporción de los componentes, en donde se observa un incremento en la banda a 290 nm dada por transiciones  $\pi-\pi^*$ , una nueva banda a 360 nm debido a la transferencia de carga ligante-metal y una nueva banda a 566 nm por la presencia de transiciones  $d-d$  del centro metálico, lo que sugiere la formación de la especie metal-orgánica. En la Figura 26 se observa los gráficos de JOB a las longitudes de onda de 360 y 566 nm, las cuales muestran un máximo a 0.75 lo que corresponde a una estequiometría 3:1 (ligante-metal), esto sugiere que tres ligantes **1a** se coordinan de manera bidentada a un centro  $Fe^{2+}$  dando como resultado un centro hexacoordinado (Esquema 33).



**Figura 25.** Cambios espectrales observados para la variación del compuesto **1a** y FeCl<sub>2</sub>, utilizando metanol como disolvente.

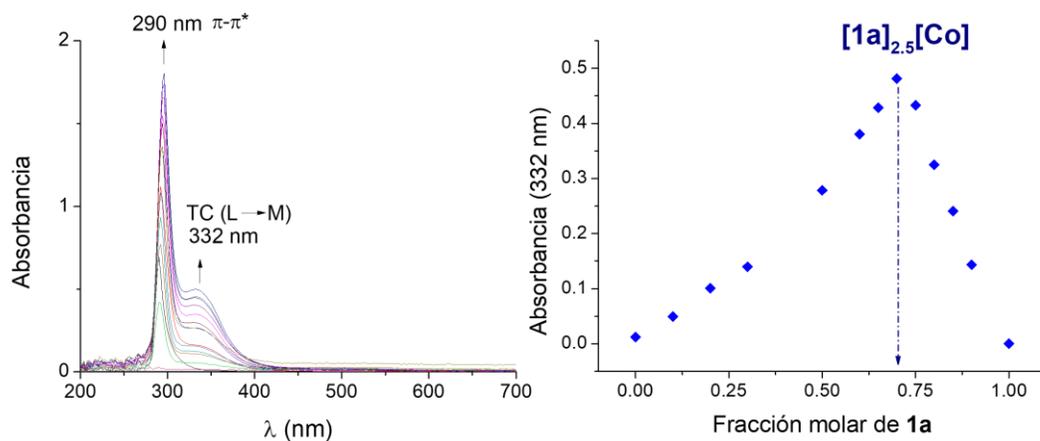


**Figura 26.** Gráficos de JOB para el complejo **1a**-Fe a las longitudes de onda de 360 y 566 nm.

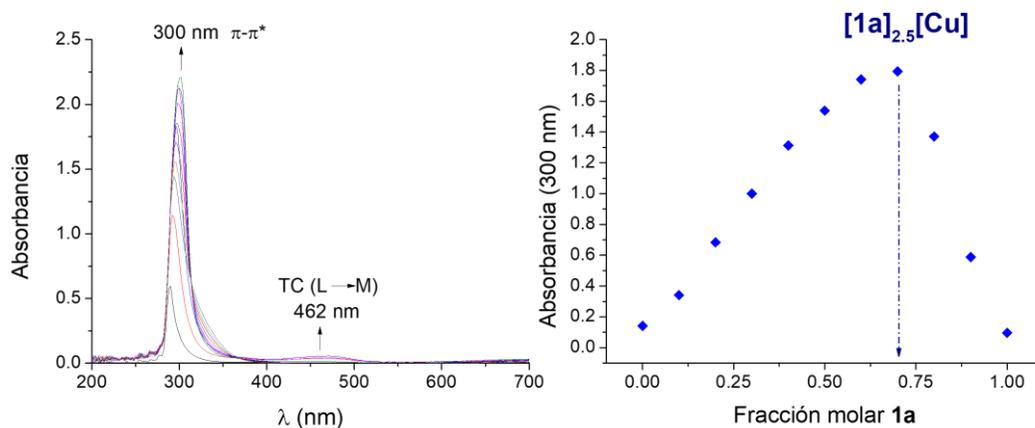


**Esquema 32.** Modo de interacción entre los ligandos y el centro metálico (3:1)

Para el compuesto **1a-Co** y **1a-Cu** se observaron las bandas a 290 nm (transiciones  $\pi-\pi^*$ ), 332 y 462 nm (transferencia de carga ligante-metal). Mientras que los gráficos de JOB muestran para ambos casos un máximo cercano a 0.7 en longitudes de onda de 332 y 300 nm, respectivamente, esto sugiere una estequiometría intermedia entre 2:1 y 3:1 (Figuras 27 y 28).



**Figura 27.** Cambios espectrales obtenidos de la variación de **1a** y  $CoCl_2$  y el gráfico de JOB obtenido a 332 nm.



**Figura 28.** Cambios espectrales obtenidos de la variación de **1a** y  $\text{CuCl}_2$  y el gráfico de JOB obtenido a 300 nm.

#### 6.7.4 Calculo de límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) de **1a-Fe**, **1a-Co** y **1a-Cu** mediante espectroscopía UV-Vis

El límite de detección se encuentra definido como la mínima concentración en el que un analito puede ser detectado por una muestra, pero no necesariamente cuantificado, mientras que el límite de cuantificación se define como la mínima concentración en el que un analito puede ser determinado por una muestra con buena precisión y exactitud de acuerdo con las condiciones del experimento.<sup>96</sup> En el presente trabajo, para la determinaron dichos parámetros se empleó la desviación estándar de la muestra y la pendiente de acuerdo a la siguientes fórmulas matemáticas.

$$LOD = 3.3\sigma/s$$

$$LOQ = 10\sigma/s$$

En donde:  $\sigma$  = Desviación estándar de la muestra.  
 $s$  = Pendiente de la curva de calibración.

Se realizó la curva de calibración **1a-Fe** en donde se llevaron a cabo mediciones manteniendo la concentración constante de **1a** y variando la concentración de  $\text{FeCl}_2$ , de lo anterior se realizaron los ajustes lineales de la concentración de  $\text{FeCl}_2$  contra las absorbancias

obtenidas a 290, 360 y 566 nm, de las cuales se calculó la pendiente de cada una de ellas para obtener los valores de LOD y LOQ (Anexo-1), los cuales se resumen en la Tabla 7 así como los gráficos correspondientes a los cambios espectrales y los ajustes lineales. Los valores de LOD muestran un límite de detección y cuantificación menor a 290 nm, debido a que a dicha longitud de onda el cambio espectral es mayor. Los límites de detección obtenidos son mayores a los reportados mediante espectroscopía UV/Vis (1.45 nM-14.4  $\mu$ M)<sup>97-100</sup> lo que puede ser atribuido a la inestabilidad de los complejos formados.

**Tabla 7.** Valores obtenidos de LOD y LOQ de **1a-Fe** obtenidos a las longitudes de onda de 290, 360 y 566 nm.

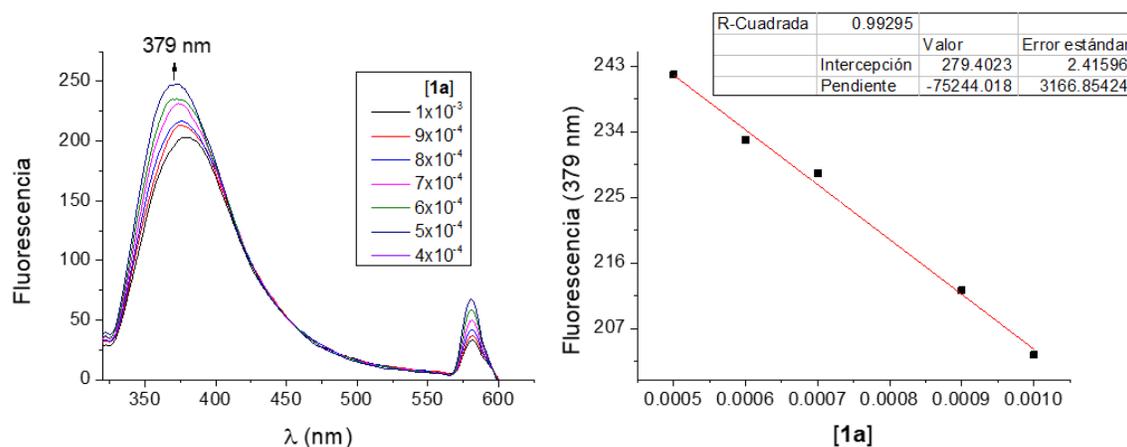
	Longitud de Onda		
	290nm	360nm	566nm
<b>LOD 1a-Fe</b>	0.48mM	1.7mM	0.80mM
<b>LOQ 1a-Fe</b>	1.45mM	5.3mM	2.43mM

Para **1a-Co** se llevó a cabo el experimento correspondiente, obteniéndose los ajustes lineales a 290 y 332 nm, de lo cual se obtuvieron los límites de detección y cuantificación (LOD/LOQ) de 0.94 mM / 2.86 mM y 2.99 mM / 9.06 mM respectivamente (Anexo-2). Mientras que para **1a-Cu** los ajustes lineales mostraron valores de límite de detección y cuantificación de 0.85 mM y 2.58 mM respectivamente (Anexo-3).

#### 6.7.5 Cálculo de límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) de **1a-Fe**, **1a-Co** y **1a-Cu** mediante fluorescencia

Se analizó el compuesto **1a** mediante fluorescencia utilizando metanol como disolvente y excitando la muestra en su máximo de absorción a 290 nm, lo cual emite a una longitud de onda máxima de 379 nm. En la Figura 29 se muestra la curva de calibración para el compuesto **1a**, observándose que al disminuir la concentración aumenta la fluorescencia, esto sugiere que en solución existen interacciones no-covalentes del tipo  $\pi$ - $\pi$  en solución que

disminuyen la fluorescencia, por lo que al disminuir la concentración, dichas interacciones disminuyen y con ello aumenta la fluorescencia.



**Figura 29.** Cambios espectrales al variar la concentración de **1a** mediante fluorescencia y ajuste lineal a 379 nm.

Una vez estudiado el compuesto **1a** en solución mediante fluorescencia, se llevó a cabo el análisis de la sensibilidad hacia  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . Al adicionar alícuotas de soluciones de los cationes metálicos de manera individual se observa que la fluorescencia del compuesto **1a** disminuye, lo que sugiere la formación de la especie metal-orgánica (Anexo-4).

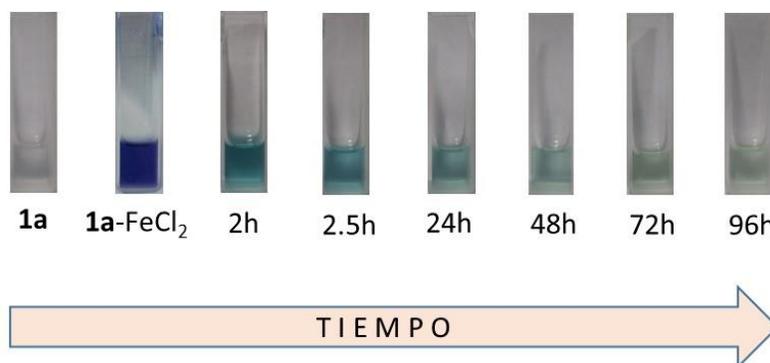
En la Tabla 8 se muestran los valores para la detección de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , en donde se observan valores menores de LOD y LOQ para **1a-Fe** lo cual es congruente con los valores obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis. Cabe mencionar que los valores obtenidos mediante fluorescencia se encuentran en el rango de micromolar, menores a los obtenidos mediante UV-Vis (milimolar) lo cual sugiere que el compuesto **1a** funciona mejor como sensor fluorométrico para  $\text{Fe}^{2+}$ . Por otro lado, los valores obtenidos de LOD para cobre son menores a los reportados en la literatura mediante la técnica de fluorescencia (1.25mM-0.01mM),<sup>101-106</sup> e interesantemente es menor que el valor máximo permitido en agua potable (<30 $\mu\text{M}$ ), por lo que este compuesto puede ser empleado para detectar  $\text{Cu}^{2+}$ .<sup>107,108</sup>

**Tabla 8.** Valores de LOD y LOQ para **1a-Fe**, **1a-Co** y **1a-Cu** mediante fluorescencia

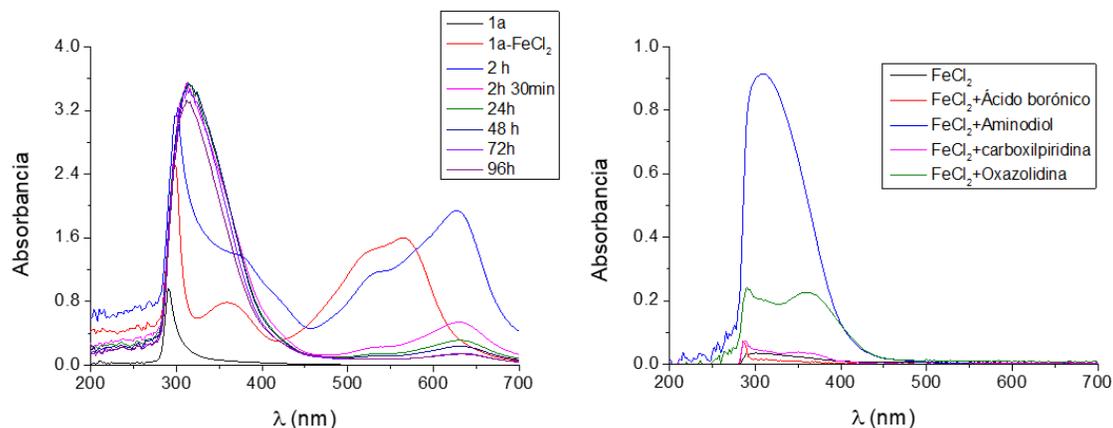
	<b>1a-Fe</b>	<b>1a-Co</b>	<b>1a-Cu</b>
<b>LOD</b>	2.66 $\mu\text{M}$	4.37 $\mu\text{M}$	2.89 $\mu\text{M}$
<b>LOQ</b>	8.07 $\mu\text{M}$	13.24 $\mu\text{M}$	8.78 $\mu\text{M}$

#### 6.7.6 Análisis de estabilidad de **1a-Fe** mediante espectroscopía UV- Vis

El compuesto obtenido en solución **1a-Fe** el cual presenta una coloración morada en solución, mostró inestabilidad en condiciones ambientales normales, observando cambios de color a través del tiempo. En la Figura 30 se muestran los cambios de color observados a diferente tiempo.

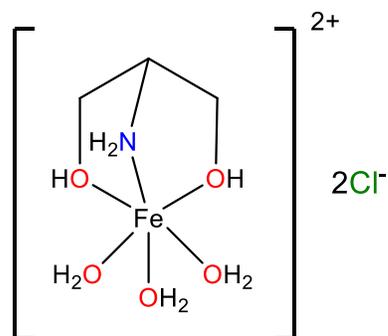
**Figura 30.** Cambios de color observados para **1a-Fe** a través del tiempo.

Se analizó la solución **1a-Fe** mediante UV-Vis, llevando a cabo un monitoreo hasta 96 horas, en donde se puede observar que cuando la solución cambia de morado a azul-verde las bandas a 566 nm se recorren hacia el rojo obteniendo su punto máximo después de 2h. Posteriormente la solución cambia a color verde desapareciendo las bandas a longitudes de onda mayores hasta observar la desaparición de las mismas y la banda alrededor de 300 nm se ensancha quedando la solución incolora (Figura 31).



**Figura 31.** Izquierda: cambios espectrales a través del tiempo de **1a-Fe**; Derecha: Espectros obtenidos de las materias primas con  $\text{FeCl}_2$  en metanol.

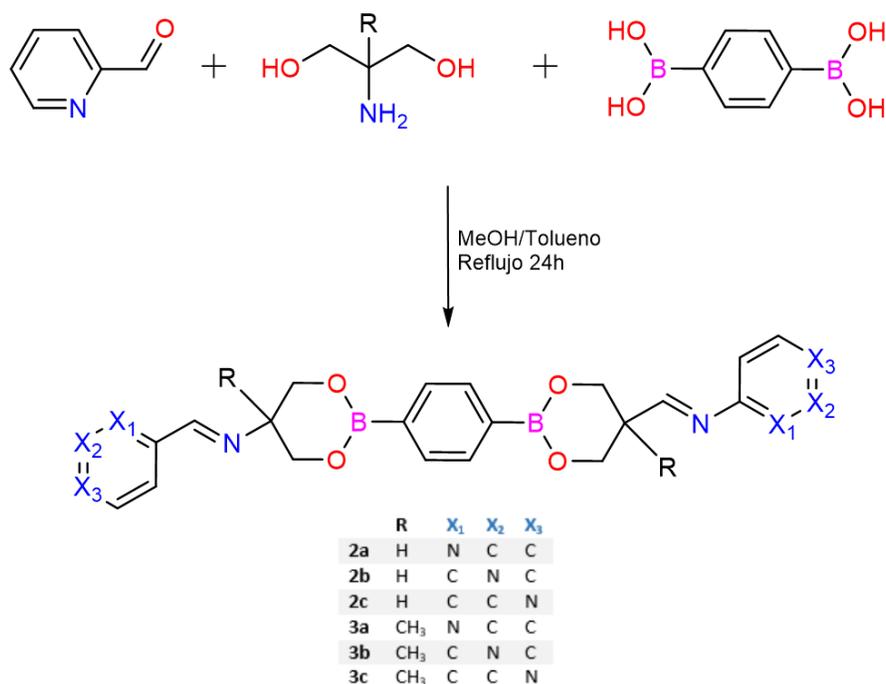
Con el objetivo de obtener mayor información de la posible especie en la que se descompone el compuesto **1a-Fe**, se comparó el espectro del producto de descomposición con los espectros obtenidos de la mezcla del  $\text{FeCl}_2$  con cada materia prima utilizada para la formación del compuesto **1a**, así como la bis-oxazolidina (compuesto bicíclico obtenido de la reacción entre el aminodiol y la 2-carboxilpiridina) Figura 36. El espectro obtenido de la mezcla del  $\text{FeCl}_2$  con el aminodiol muestra un comportamiento similar al observado para el producto final de la descomposición de **1a-Fe**, lo que sugiere que en solución el complejo metálico, los enlaces correspondientes a los grupos éster de boro e imínico se hidrolizan, dando como resultado las materias primas, de las cuales el aminodiol al tener más sitios de coordinación se coordina al centro metálico (Esquema 33).



**Esquema 33.** Interacción propuesta del serinol con  $\text{FeCl}_2$

## Capítulo 2. Bis-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina 2a-2c y 3a-3c

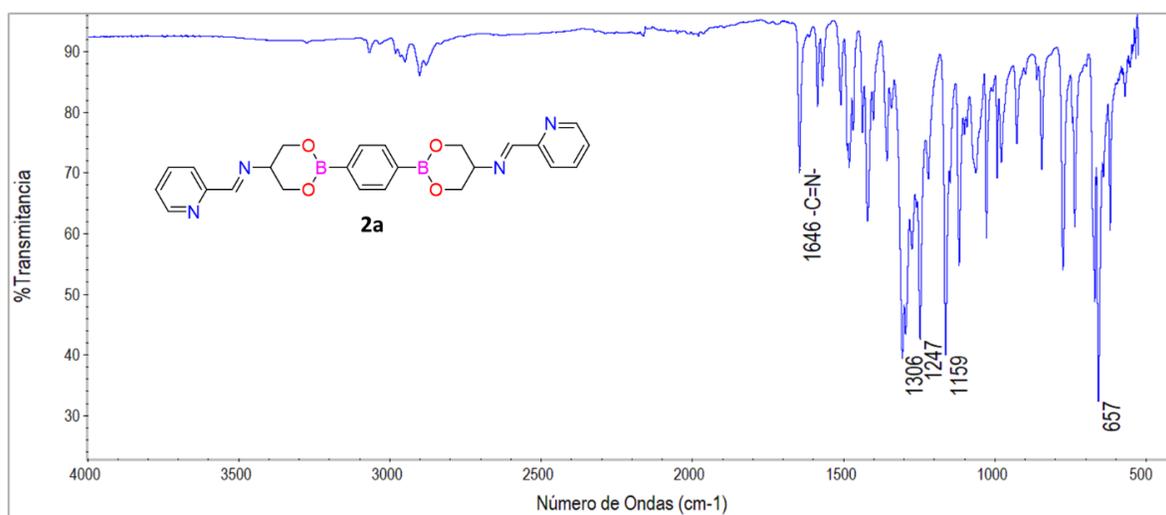
Para la síntesis de los compuestos **2a-2c** y **3a-3c** se utilizó la estequiometría 1:2:2 (ácido 1,4-bencediborónico : aminodiol : carboxilpiridina). Se empleó al técnica de multicomponentes utilizando como aminodiol al serinol (**2a-2c**) y el 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (**3a-3c**), así como la carboxilpiridina variando las posiciones *orto* (**2a, 3a**), *meta* (**2b, 3b**) y *para* (**2c, 3c**). Las reacciones se llevaron a cabo en una mezcla de disolventes metanol/tolueno a reflujo por 24 h utilizando una trampa Dean-Stark para eliminar el agua formada durante la reacción y así favorecer la formación del éster de boro (Esquema 34).<sup>78</sup> Los seis productos obtenidos fueron sólidos con coloraciones de blanco a amarillo claro en buenos rendimientos (62-88 %). Estos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas de IR, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>11</sup>B, espectrometría de masas y difracción de rayos-X de monocristal. Los compuestos obtenidos presentan estabilidad similar a los mono-imino ésteres de boro (**1a-1c**).



**Esquema 34.** Estrategia sintética para la obtención de bis-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina.

## 6.8 Caracterización mediante espectroscopía IR para los compuestos **2a-2c** y **3a-3c**

Una vez sintetizados los derivados se caracterizaron mediante espectroscopía IR, en donde se lograron observar las bandas pertenecientes a los enlaces C=N ( $1635\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ), B-O ( $1305\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ ) y B-C ( $1231\text{-}1247\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponden a los grupos funcionales más representativos del grupo imino y éster de boro, mientras que la banda correspondiente al grupo carbonilo y grupos -OH de la materia primas no fueron observadas. El espectro de IR obtenido para el compuesto **2a** se muestra en la Figura 32, donde se indican las bandas de los principales grupos funcionales.

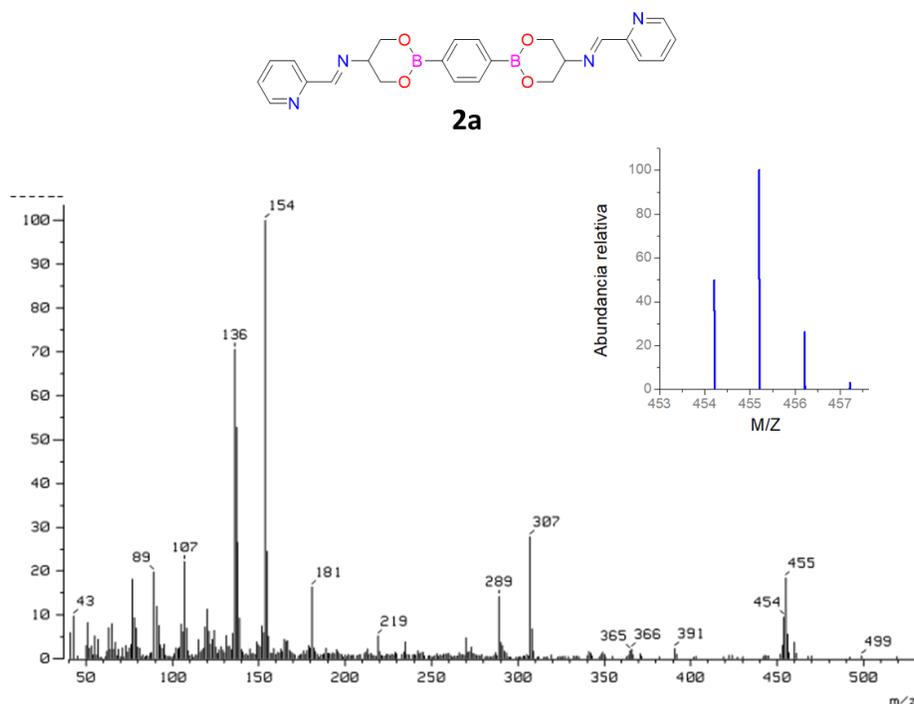


**Figura 32.** Espectro de IR obtenido para el compuesto **2a**.

## 6.9 Caracterización mediante espectrometría de masas para los compuestos **2a-2c** y **3a-3c**

Los compuestos también fueron caracterizados mediante espectrometría de masas utilizando la técnica FAB<sup>+</sup>, en donde se logra observar para todos los compuestos el pico  $m/z$  correspondiente al ion molecular  $[M+1]^+$ , en el cual se comparó la distribución isotópica experimental contra la calculada mostrando buena correlación. Además, los espectros de alta resolución muestran la composición del pico  $[M+1]^+$  de  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$  y  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$  para los compuestos **2a-2c** y **3a-3c** respectivamente. Como ejemplo de lo anterior se puede

observar en la Figura 33 el espectro de masas correspondiente al compuesto **2a**, así como la distribución isotópica del ion molecular.



**Figura 33.** Espectro de Masas obtenido por la técnica de FAB<sup>+</sup> para el compuesto **2a**.

### 6.10 Caracterización mediante RMN para los compuestos **2a-2c** y **3a-3c**

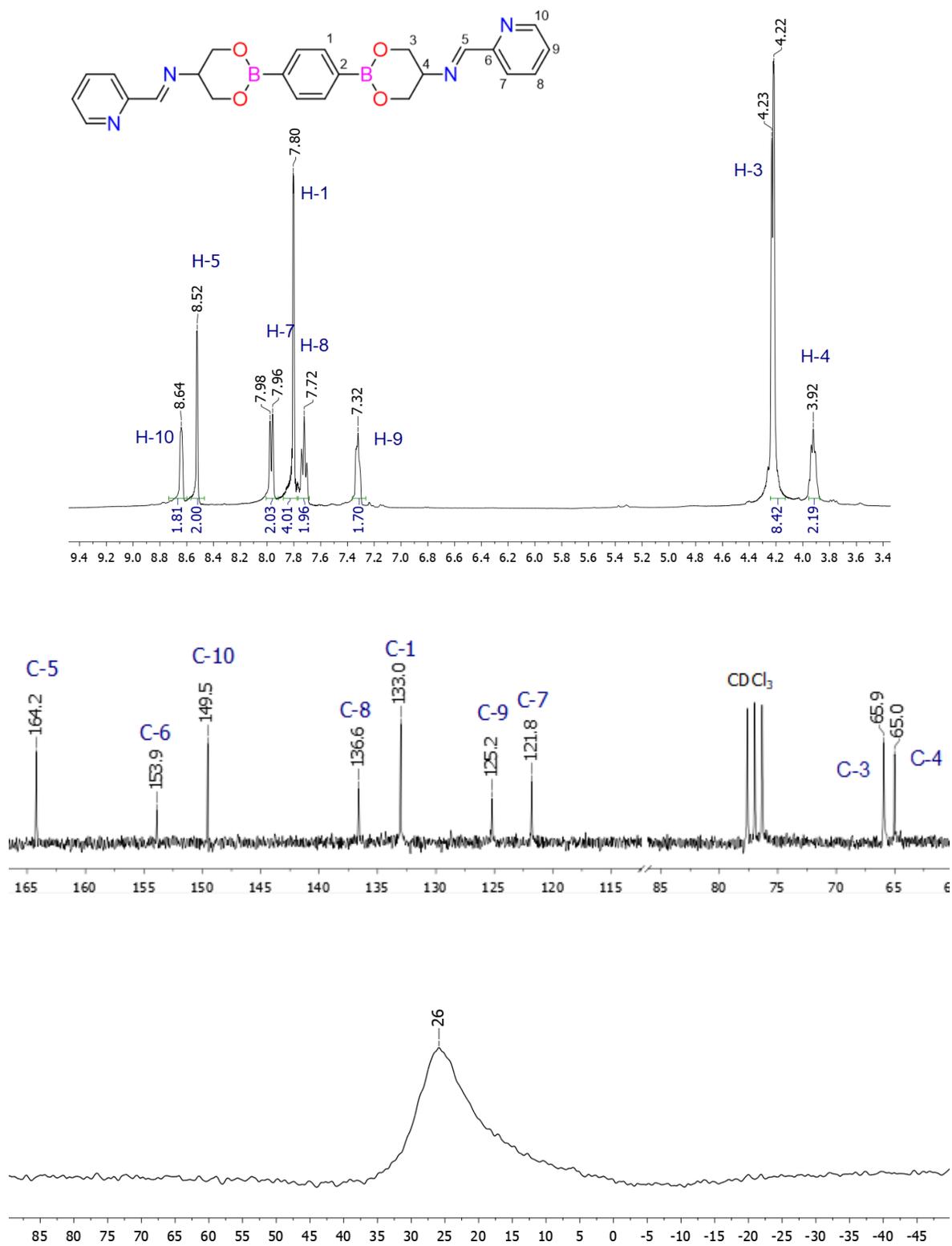
Los compuestos fueron caracterizados mediante espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>11</sup>B, mostrando en todos los casos la mitad de señales para cada uno debido a la simetría C<sub>2</sub> de las moléculas.

**RMN de <sup>1</sup>H** - Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H muestran las señales correspondientes para los grupos imino a campo bajo con desplazamientos entre  $\delta = 8.42$  y  $8.66$  ppm, mientras que las señales correspondientes a los grupos piridilo y bencilo fueron observadas entre  $\delta = 7.30$  y  $8.87$  ppm. Las señales correspondientes a los hidrógenos de metileno mantienen un comportamiento similar al observado para los compuestos del grupo 1 antes mencionados. Observándose una señal con multiplicidad de doble cuando el sustituyente R = -H y una señal tipo AB para R : -CH<sub>3</sub>.

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  – Mediante esta técnica se lograron observar las señales correspondientes a los carbonos del grupo imino con desplazamientos entre  $\delta=156.5$  y  $164.4$  ppm, siendo los compuestos **2a-2c** los que muestran desplazamiento a campo más bajo. Los desplazamientos observados para los carbonos imínicos se encuentran en el intervalo de compuestos anteriormente reportados,<sup>78,82,83</sup> además de mostrar desplazamientos correspondientes a los grupos, piridilo y fenilo a campo alto. Mientras que las señales correspondientes a los grupos metileno y metilo se encuentran desplazados a campo alto ( $\delta= 20-70$  ppm), y son similares a los compuestos **1a-1c**. Las señales correspondientes a los carbonos C-4 de los compuestos **3a-3c** ( $\delta= 59.3-59.7$  ppm) muestran desplazamientos a campo más alto respecto a los desplazamientos observados para los compuestos **2a-2c** ( $\delta= 65.3-65.7$  ppm), debido al efecto de protección del grupo  $-\text{CH}_3$ .

**RMN de  $^{11}\text{B}$**  - Para conocer el ambiente químico del átomo de boro en los compuestos se analizaron mediante RMN de  $^{11}\text{B}$  en donde se observaron para todos los compuestos señales anchas con desplazamientos entre  $\delta= 26$  y  $28$  ppm, señales que corresponden a átomos de boro tricoordinados, confirmando de esta manera la formación del éster de boro. Este hecho sugiere que al igual que los compuestos **1a-1c**, aunque se tienen grupos ácidos de Lewis (éster de boro) y bases de Lewis (grupos piridilo), la interacción  $\text{N}\rightarrow\text{B}$  no se ve favorecida, esto a pesar de aumentar los posibles sitios de interacción, así como la variación de la posición de los grupos piridilo y la conformación de los mismos modificada a través de los sustituyentes R ( $-\text{H}$  y  $-\text{CH}_3$ ).

Como ejemplo de lo anterior se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$  del compuesto **2a** en la Figura 34.



**Figura 34.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (superior), <sup>13</sup>C (medio) y <sup>11</sup>B (inferior) del compuesto **2a**.

En la Tabla 9 se encuentran resumidos los valores más representativos de la caracterización espectroscópica de los compuestos, en donde se muestra que sus puntos de fusión son cercanos (238-275 °C). La banda de IR correspondiente al enlace imínico mostró corrimientos para los 6 compuestos (1635-1646  $\text{cm}^{-1}$ ) y la señal correspondiente al átomo de boro en RMN de  $^{11}\text{B}$ , se encuentra en 26-28 ppm.

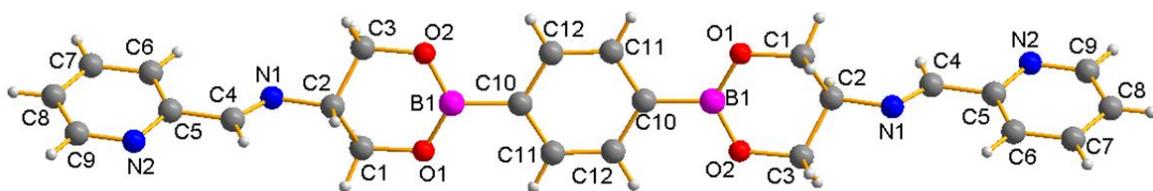
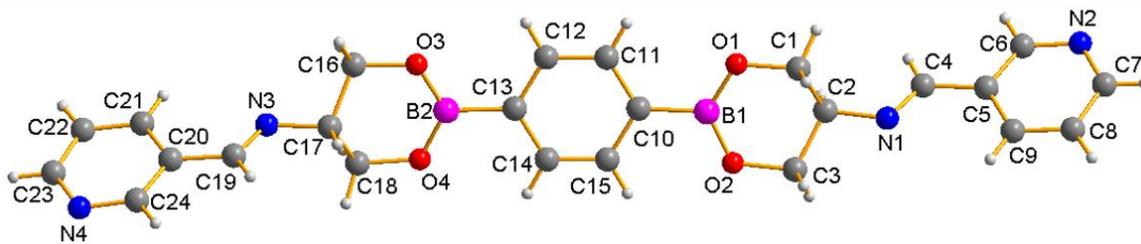
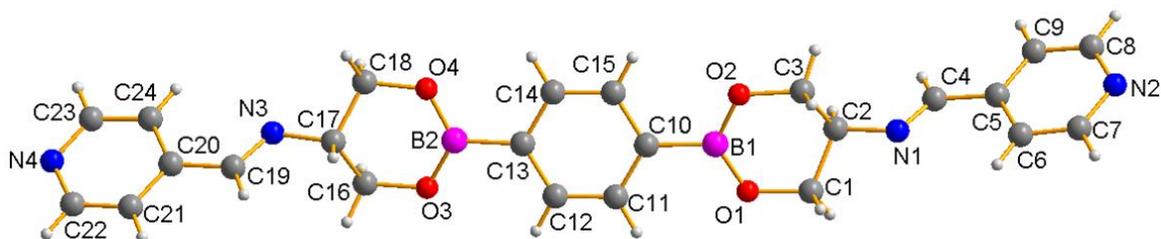
**Tabla 9.** Valores selectos de los compuestos **2a-2c** y **3a-3c** obtenidos de la caracterización espectroscópica y espectrométrica.

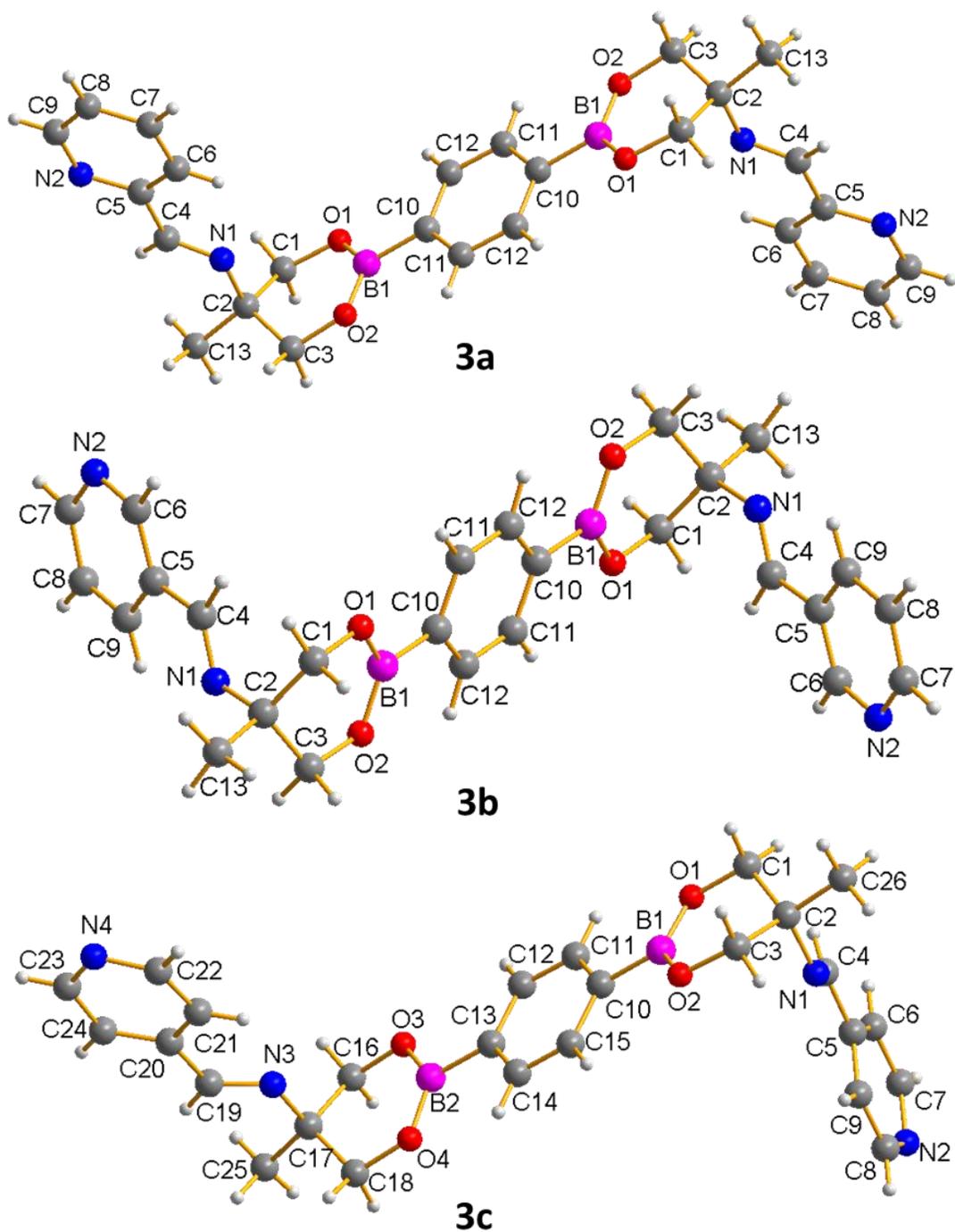
Compuesto	P.F. (°C)	IR	M/z	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^{11}\text{B}$ -RMN	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN
		C=N	[M+1]	HC=N	HC=N		(H-1)	(C-1)
<b>2a</b>	260-262	1646	455.2031	8.52	164.4	26	7.80	133.2
<b>2b</b>	250-250	1641	455.2051	8.66	160.6	28	7.82	133.3
<b>2c</b>	250-253	1650	455.2031	8.44	161.6	28	7.83	132.3
<b>3a</b>	238-240	1635	483.2426	8.54	160.5	26	7.78	133.2
<b>3b</b>	269-270	1640	483.2394	8.48	156.5	28	7.77	133.2
<b>3c</b>	274-275	1645	483.2426	8.42	157.5	28	7.77	133.2

\*Valores de IR en  $\text{cm}^{-1}$ , y valores de RMN en ppm

### 6.11 Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos **2a-2c** y **3a-3c**

Se obtuvieron cristales adecuados de los compuestos **2a-2c** y **3a-3c** para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal. Los cristales se obtuvieron mediante difusión lenta de éter diisopropílico a soluciones concentradas de cada compuesto, utilizando cloroformo para los compuestos **2a**, **2b** y **3a**; y tolueno para los compuestos **2c**, **3b** y **3c**. Las Figuras 35 (**2a-2c**) y 36 (**3a-3c**) muestran las estructuras obtenidas de los 6 compuestos. La Tabla 10 muestra los datos cristalográficos selectos en donde se puede observar que los compuestos cristalizan solo en dos grupos espaciales, monoclinico ( $P2_1/n$ ) y triclínico ( $P-1$ ), mientras que la Tabla 11 muestra distancias de enlace y ángulos más representativos de los compuestos.

**2a****2b****2c****Figura 35.** Estructuras de rayos-X obtenidas para los compuestos **2a-2c**.



**Figura 36.** Estructuras de rayos-X obtenidas para los compuestos **3a-3c**.

**Tabla 10.** Datos cristalográficos selectos para los compuestos **2a-2d, 3a-3c.**

Compuesto	2a	2b	2c	3a	3b	3c
<b>Formula empírica</b>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> B <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> B <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
<b>Peso molecular</b>	227.05	681.14	681.14	482.14	241.07	482.14
<b>Tamaño del cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.24 x 0.17 x 0.11	0.28 x 0.22 x 0.16	0.34 x 0.22 x 0.08	0.36 x 0.27 x 0.18	0.28 x 0.16 x 0.14	0.18 x 0.16 x 0.08
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
<b>Temp. (K)</b>	100	277	277	100	100	100
<b>Parámetros de celda</b>						
<b>a [Å]</b>	8.7060(2)	14.3863(2)	13.9337(5)	6.5263(4)	7.14774(14)	8.6287(8)
<b>b [Å]</b>	9.3555(2)	15.6835(2)	15.9948(4)	7.0678(4)	5.99539(12)	10.0096(9)
<b>c [Å]</b>	14.1159(4)	16.1218(2)	15.9667(5)	13.4148(5)	28.3763(6)	14.7699(12)
<b>α [°]</b>	90	90	90	78.170(4)	90	78.122(7)
<b>β [°]</b>	103.462(3)	112.8635(18)	110.073(4)	82.789(4)	92.4438(18)	77.570(8)
<b>γ [°]</b>	90	90	90	86.225(5)	90	79.361(8)
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	1118.14(5)	3351.48 (9)	3342.3(2)	600.32(5)	1214.92(4)	1205.89(19)
<b>Z</b>	4	4	4	1	4	2
<b>ρ<sub>calcd</sub> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.349	1.350	1.354	1.334	1.318	1.328
<b>μ [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.745	0.746	0.748	0.090	0.716	0.721
<b>Reflexiones colectadas</b>	3903	12711	12725	13098	3965	7668
<b>Reflexiones ind. (R<sub>int</sub>)</b>	2169 (0.0259)	6497 (0.0189)	6486 (0.0188)	2958 (0.0380)	2352 (0.0158)	4652 (0.0295)
<b>Reflexiones obs. [I &gt; 2σ (I)]</b>	1892	5786	5414	2511	2156	3613
<b>F(000)</b>	154	460	460	164	219	327
<b>R [I &gt; 2σ (I)]</b>	0.0464/	0.0359/	0.0489/	0.0495/	0.0352/	0.0660/
<b>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub></b>	0.1240	0.0907	0.1230	0.1148	0.0894	0.1795
<b>R (todos los datos)</b>	0.0526/	0.0408/	0.0592/	0.0602/	0.0382/	0.0821/
<b>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub></b>	0.1304	0.0948	0.1281	0.1199	0.0916	0.1936
<b>GOOF</b>	1.065	1.026	1.108	1.100	1.037	1.023

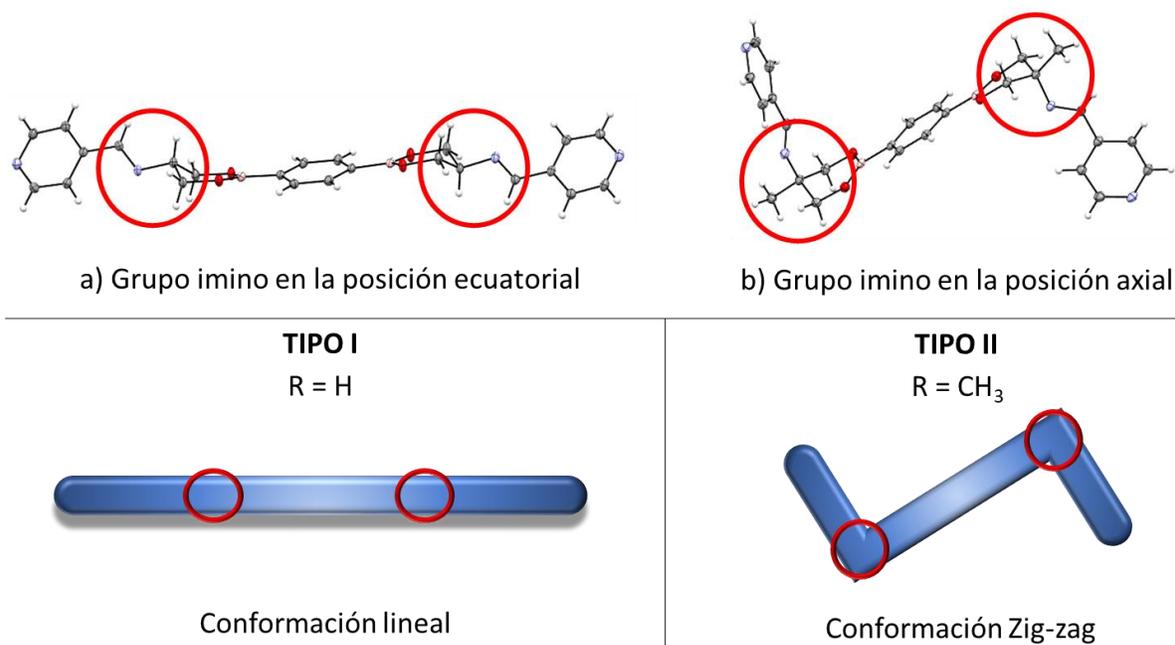
**Tabla 11.** Distancias selectas (Å) y ángulos (°) para los compuestos **2a-2d** and **3a-3c**.

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>
B1-O1	1.360(2)	1.3638(16)	1.359(3)	1.352(8)	1.3612(16)	1.362(3)
B1-O2	1.354(2)	1.3605(16)	1.364(3)	1.333(8)	1.3607(16)	1.361(3)
B1-C10 <sup>a</sup>	1.515(3)	1.5685(17)	1.570(3)	1.554(9)	1.5694(17)	1.575(3)
N1-C4	1.267(2)	1.2708(16)	1.268(3)	1.266(7)	1.2689(16)	1.235(4)
O1-C1	1.441(2)	1.4367(14)	1.442(2)	1.420(6)	1.4371(13)	1.435(3)
O2-C3	1.436(2)	1.4370(14)	1.440(2)	1.445(6)	1.4441(13)	1.432(3)
O1-B1-O2	124.13(17)	123.70(11)	123.95(19)	122.9(7)	123.87(11)	123.9(2)
O1-B1-C10 <sup>a</sup>	119.05(16)	119.43(11)	118.54(19)	118.8(7)	117.35(11)	117.1(2)
O2-B1-C10 <sup>a</sup>	116.72(16)	116.85(11)	117.48(19)	118.4(7)	118.78(11)	119.0(2)
C2-N1-C4	117.56(15)	116.48(11)	117.64(18)	118.0(6)	119.70(10)	120.9(2)
C11 <sup>b</sup> -C10 <sup>a</sup> -B1-O1	3.7(2)	-4.67(18)	-13.6(3)	3.27(6)	-0.17(16)	6.6(3)
C10 <sup>a</sup> -B1-O1-C1	172.68(14)	176.14(10)	-179.73(17)	171.01(6)	177.03(9)	-179.08(19)
B1-O1-C1-C2	-30.1(2)	-31.36(15)	29.4(3)	32.4(7)	-34.00(14)	-30.5(3)
O1-C1-C2-N1	-170.97(14)	-174.80(11)	170.26(16)	-172.43(6)	-60.38(13)	59.9(3)
C1-C2-N1-C4	109.91(18)	-94.37(12)	138.8(2)	-104-98(6)	22.30(15)	18.9(3)
C2-N1-C4-C5	-176.98(15)	-178.72(10)	-175.48(18)	-175.11(7)	-179.74(10)	178.1(2)
N1-C4-C5-C6	-7.9(3)	-172.51(11)	12.5(3)	4.28(6)	-175.22(11)	-168.8(2)

En las estructuras de rayos-X se puede confirmar la formación de los compuestos, al observarse el grupo imino y el éster de boro. Las estructuras muestran similitudes con las obtenidas de los compuestos de la serie anterior (**1a-1c**): a) los ésteres de boro forman parte de heterociclos de 6 miembros, lo cuales adquieren la conformación tipo sobre en donde el fragmento COBOC se encuentra en el mismo plano que el fenilo con valores de Rms de 0.0655, 0.0733, 0.1229, 0.0403, 0.0257, 0.0582 Å para **2a-2c** y **3a-3c** respectivamente; b) las distancias B-O se encuentran en el rango de 1.333(8) y 1.365(2) Å, distancia menor a la suma de sus radios covalentes (1.55 Å), lo cual indica que existe un efecto de retrodonación  $\pi$ ; c) el átomo de boro posee un geometría trigonal plana distorsionada con ángulos alrededor del átomo de boro cercanos a 120°, siendo el ángulo O1-B1-O2 el más grande, efecto atribuido a la tensión anular del heterociclo. Otra característica observada es que a pesar de la presencia de dos átomos de boro aceptores y cuatro átomos de nitrógeno donadores, la interacción N→B no se lleva a cabo, mostrando un comportamiento similar a los compuestos previamente descritos.<sup>78</sup>

La principal diferencia entre los seis compuestos es la conformación que adquieren, la cual es dependiente del sustituyente -R (-H o -CH<sub>3</sub>), el tipo I para los compuestos con

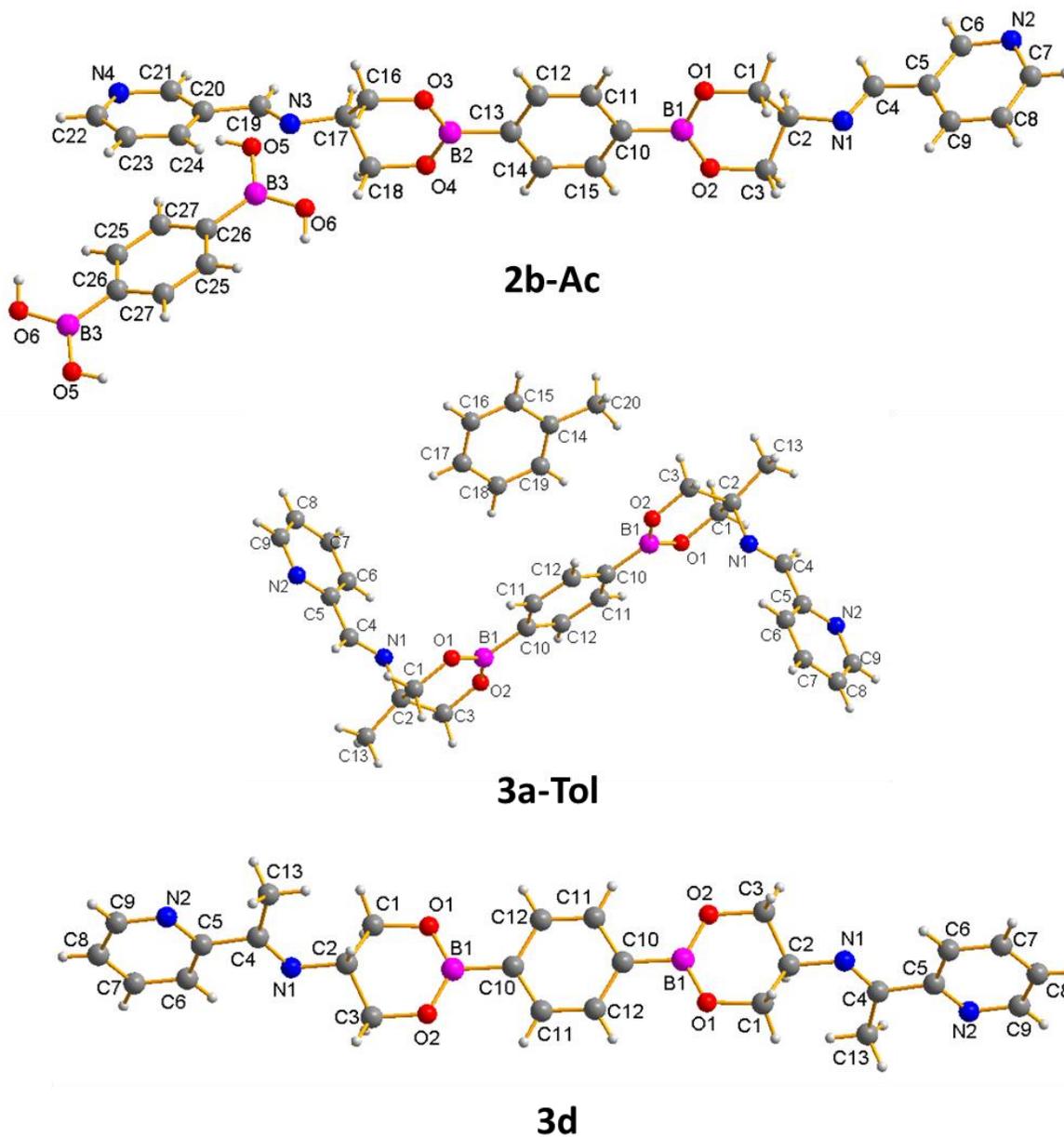
R : -H (**2a-2c**) y el tipo II para los compuestos con R : -CH<sub>3</sub> (**3a-3c**). Como se puede observar en la Figura 37 los compuestos de tipo I tienen el grupo imino localizado en la posición ecuatorial adquiriendo una conformación lineal ligeramente distorsionada; mientras que para los compuestos de tipo II el grupo imino se encuentra localizado en la posición axial brindándole al compuesto una conformación de *zig-zag*, con un ángulo entre los planos del grupo piridilo y el bencilo del éster de boro cercano a 80°. Lo anterior sugiere que el efecto estérico del sustituyente metilo es suficiente para modificar la conformación de los compuestos, mostrando que estas son independientes de la posición de los grupos piridilos.



**Figura 37.** Conformaciones lineal y *zig-zag* dependientes del sustituyente -R.

Adicionalmente el compuesto **2b** se obtuvo como co-cristal con una molécula del ácido 1,4-fenil diborónico (**2b-Ac**). Los cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos de la evaporación lenta de las aguas madres obtenidas de una reacción a reflujo durante 4 horas, por lo que el cristal es el resultado de la reacción incompleta de la formación del bis-imino éster de boro. El análisis cristalográfico revela que la conformación lineal se mantiene, y las unidades de ácidos

borónicos no se encuentran coordinados a los átomos de nitrógeno de los grupos piridilos (Figura 38 y Tabla 12).



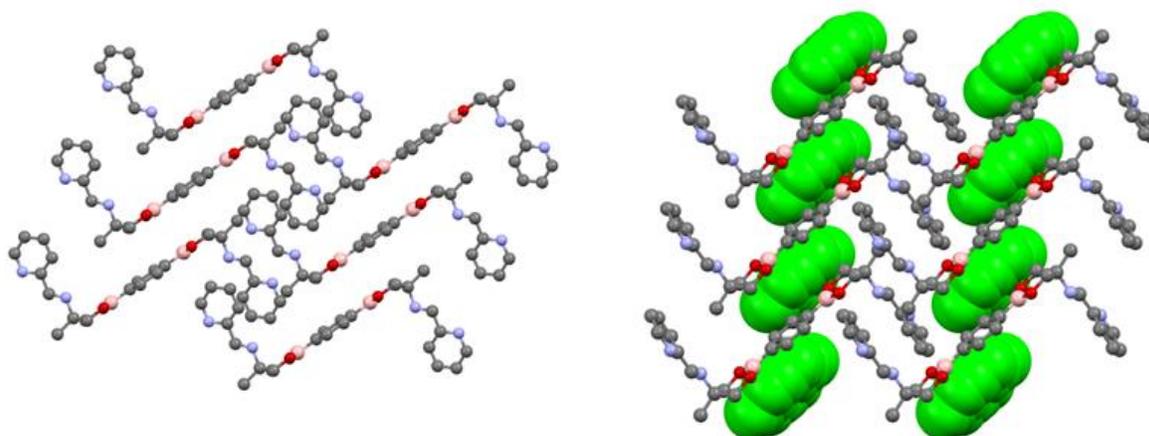
**Figura 38.** Estructuras de rayos-X de los compuestos **2a-Ac**, **3a-Tol** y **3d**.

**Tabla 12.** Datos cristalográficos selectos para los compuestos **2a-Ac**, **3a-Tol** y **3d**.

Compuesto	2b-Ac	3a-Tol	3d
Formula empírica	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> B <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	536.96	574.28	241.07
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.8 x 0.36 x 0.12	0.5 x 0.2 x 0.1	0.24 x 0.18 x 0.12
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
Temp. (K)	100	100	100
Parámetros de celda			
a [Å]	17.8813(3)	6.2391(3)	9.0894(6)
b [Å]	8.55072(13)	10.1117(4)	8.8945(5)
c [Å]	18.3788(3)	11.6301(5)	14.7977(10)
α [°]	90	101.663(4)	90
β [°]	109.702(2)	97.200(4)	96.694(6)
γ [°]	90	95.017(4)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2645.57(8)	729.64(6)	1118.18(13)
Z	4	1	4
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.348	1.307	1.348
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.769	0.683	0.091
Reflexiones colectadas	10239	10406	5318
Reflexiones ind. (R <sub>int</sub> )	5150 (0.0182)	2841 (0.0295)	2703 (0.0231)
Reflexiones obs. [I > 2σ (I)]	4616	2544	2145
F(000)	1124	304	164
R [I > 2σ (I)]	0.0486/	0.0412/	0.0519/
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0.1369	0.1096	0.1158
R (todos los datos) R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0.0537/	0.0463/	0.0681/
GOOF	1.031	1.045	1.042

Por otro lado, el compuesto **3a** también cristalizó en una mezcla de disolventes tolueno-éter diisopropílico, los cuales fueron analizados mediante difracción de rayos-X de monocristal (**3a-Tol**). Los datos cristalográficos muestran la inclusión de una molécula de tolueno desordenado en la celda unitaria (Figura 38, Tabla 13). A pesar de la presencia de

disolvente, la conformación de *zig-zag* se mantiene, lo que sugiere que la presencia de disolvente no afecta la conformación (Figura 39).



**Figura 39.** Comparación del empaquetamiento cristalino del compuesto **3a** sin disolvente (izquierda) y con moléculas de tolueno incluidas (**3a-Tol**) en el medio de los grupos de éster de boro (derecha).

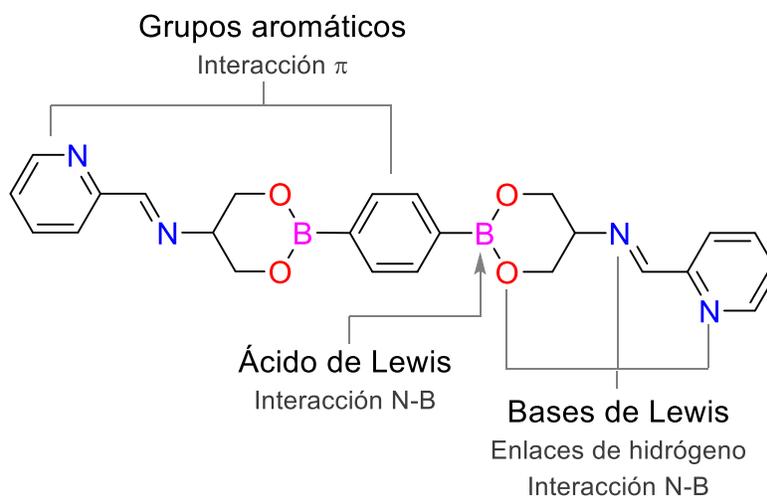
Además, se realizó una modificación estructural a los bis-imino ésteres de boro, incorporando un grupo metilo en el sustituyente imino. Para ello se llevó a cabo la reacción a partir de la condensación del ácido 1,4-bencendiborónico, 2-amino-1,3-propanodiol y 2-acetilpiridina en lugar de la 2-carboxil-piridina (**3d**). Sin embargo en este caso se obtuvo una mezcla de compuestos que no fue posible separar. La reacción se llevó a cabo bajo diferentes condiciones (cambios en temperatura, disolventes y tiempos de reacción) sin conseguir aislar el compuesto deseado, afortunadamente de la mezcla de reacción se obtuvo un par de cristales, los cuales fueron estudiados mediante difracción de rayos-X de monocristal. La estructura obtenida del compuesto **3d** se muestra en la Figura 38, mientras que los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 12 y en la Tabla 13 se observan las distancias y los ángulos selectos. El análisis estructural revela que la conformación lineal de **3d** es análoga a la conformación observada para los compuestos **2a-2c**, lo que sugiere que la incorporación de un grupo metilo en el sustituyente imino, no influye en la geometría de las estructuras.

**Tabla 13.** Distancias selectas (Å) y ángulos (°) para los compuestos **2a-Ac**, **3a-Tol** y **3d**.

	<b>2b-Ac</b>	<b>3a-Tol</b>	<b>3d</b>
B1-O1	1.3612(17)	1.362(2)	1.359(2)
B1-O2	1.3613(17)	1.357(2)	1.362(2)
B1-C10	1.575(2)	1.569(2)	1.566(3)
N1-C4	1.2679(17)	1.263(2)	1.282(2)
O1-C1	1.4380(15)	1.4307(19)	1.438(2)
O2-C3	1.4375(16)	1.4444(16)	1.439(2)
O1-B1-O2	123.76(12)	123.40(14)	123.97(16)
O1-B1-C10	117.71(12)	117.64(15)	117.65(16)
O2-B1-C10	118.52(12)	118.94(15)	118.38(16)
C2-N1-C4	122.13(12)	117.28(15)	119.95(15)
C11-C10-B1-O1	3.53(18)	-5.6(2)	-172.62(16)
C10-B1-O1-C1	173.79(10)	174.43(17)	175.80(15)
B1-O1-C1-C2	-30.58(15)	32.2(3)	32.2(2)
O1-C1-C2-N1	-64.70(13)	173.44(16)	-170.31(15)
C1-C2-N1-C4	-94.37(12)	199.41(19)	-90.7(2)
C2-N1-C4-C5	-178.72(10)	175.95(16)	178.56(15)
N1-C4-C5-C6	-172.51(11)	178.96(18)	-8.1(2)

## 6.12 Análisis de las interacciones no-covalentes de los compuestos **2a-2c** y **3a-3d**

Al igual que los compuestos de la serie **1a-1c**, los bis-imino ésteres de boro poseen diversos grupos funcionales capaces de formar interacciones no-covalentes de distinta naturaleza, tales como enlaces de hidrógeno e interacciones tipo  $\pi$ . En el Esquema 35 se muestra la estructura general de los compuestos así como las interacciones no-covalentes que pueden formar.



**Esquema 35.** Estructura general de bis-imino ésteres de boro y las interacciones no-covalentes que pueden formar.

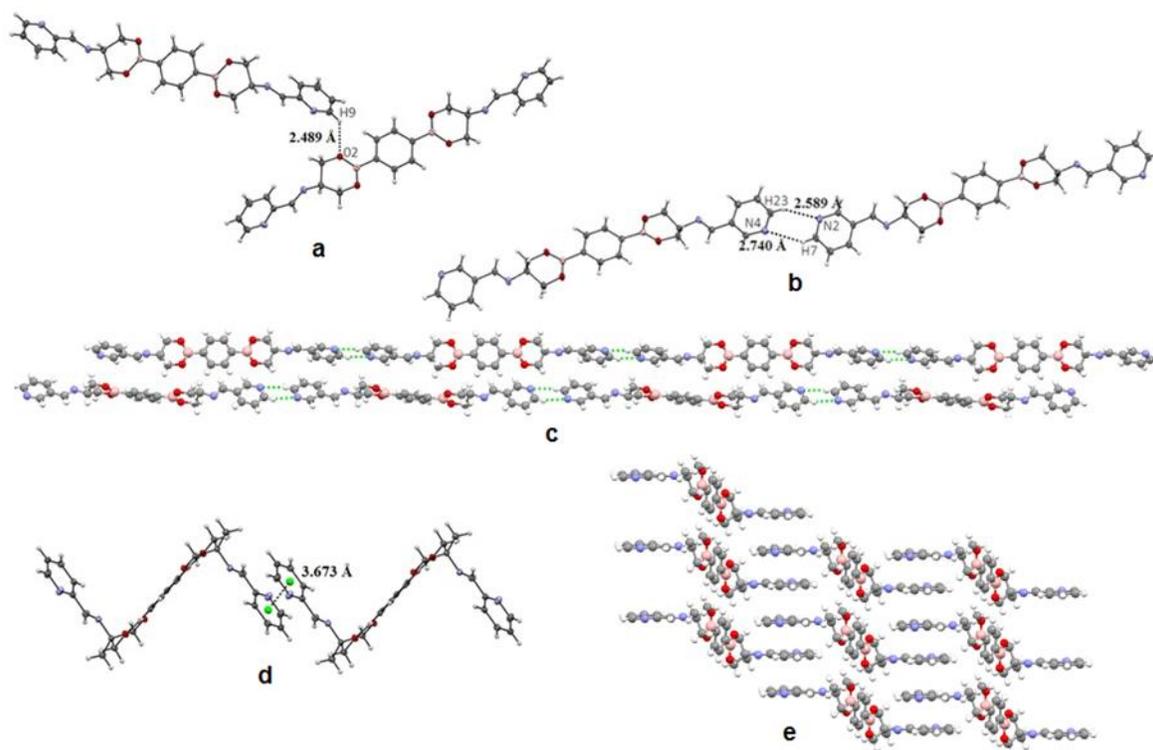
Las interacciones más observadas de los compuestos son enlaces de hidrógeno C-H $\cdots$ O y C-H $\cdots$ N así como interacciones de tipo  $\pi$ , C-H $\cdots\pi$  y apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , las cuales se encuentran resumidas en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Interacciones no-covalentes presentes en bis-imino ésteres de boro.

Compuesto	Interacción	Distancia (Å)		Angulo (°)	Códigos de simetría
		D-X...A	X...A		
<b>2a</b>	C(9)-H(9)⋯O(2)	3.213	2.489	134.84	-1/2-x,1/2+y,1/2-z
	C(7)-H(7)⋯C <sub>g</sub> <sup>1</sup>	3.464	2.648	146.79	-x,2-y,1-z
<b>2b</b>	C(7)-H(7)⋯N(4)	3.532	2.740	143.62	-2+x,y,-1+z
	C(23)-H(23)⋯N(2)	3.426	2.589	150.09	-2+x,y,-1+z
<b>2c</b>	C(22)-H(22)⋯N(2)	3.440	2.603	149.88	2+x,y,1+z
	C(7)-H(7)⋯N(3)	3.552	2.714	150.39	1.5+x,1/2-y,1/2+z
	C(31)-H(31)⋯N(6)	3.488	2.652	150.02	2-x,1-y,1-z
<b>3a</b>	C(18)-H(18B)⋯O(5)	3.492	2.598	153.56	1/2+x,1/2-y,1/2+z
	C <sub>g</sub> <sup>2</sup> ⋯C <sub>g</sub> <sup>2</sup>	ND	3.673	82.33	1-x,-y,1-z
	C(1)-H(1B)⋯C <sub>g</sub> <sup>3</sup>	3.630	2.669	171.03	1-x,1-y,-z
	C(8)-H(8)⋯O(1)	3.388	2.568	147.12	x,y,-1+z
<b>3b</b>	C(1)-H(1A)⋯O(2)	3.578	2.649	157.95	x,-1+y,z
	C(4)-H(4)⋯O(2)	3.415	2.476	159.90	x,-1+y,z
<b>3c</b>	C(7)-H(7)⋯N(2)	3.457	2.658	144.40	2-x,-y,-1-z
	C(3)-H(3B)⋯C <sub>g</sub> <sup>4</sup>	3.967	3.114	147.48	-x,-y,-z
<b>2b-Ac</b>	O(5)-H(5)⋯N(4)	2.762	2.108	150.68	X,1+y,z
	O(6)-H(6A)⋯N(2)	2.835	2.108	147.70	1-x,1/2+y,1.5-z
	C(8)-H(8)⋯O(5)	3.194	2.507	130.93	1-x,-1/2+y,1.5-z
	C(22)-H(22)⋯O(6)	3.365	2.532	149.30	-x,1/2+y,-1/2-z
	C(18)-H(18B)⋯O(6)	3.383	2.449	161.23	x,y,z

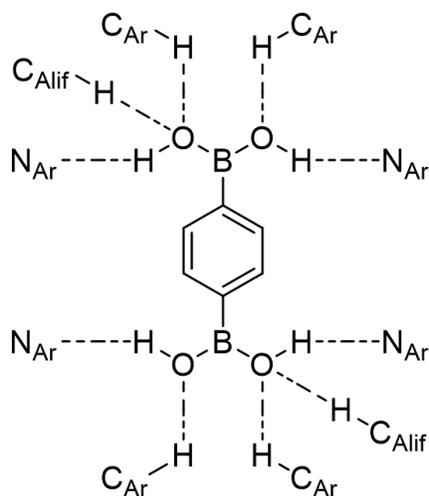
C<sub>g</sub><sup>1</sup>: C10, C11, C12; C<sub>g</sub><sup>2</sup>: N2, C5, C6, C7, C8, C9; C<sub>g</sub><sup>3</sup>: C10, C11, C12; C<sub>g</sub><sup>4</sup>: C10, C11, C12, C13, C14, C15; ND = No determinado

En la Figura 40 se encuentran algunos ejemplos de las interacciones más representativas observadas para los compuestos **2a-2c** y **3a-3d** de cada tipo de interacción, en donde en **a**) se puede observar la interacción C-H⋯O presente en el compuesto **2a** entre un átomo de hidrógeno perteneciente al grupo piridilo con un átomo de oxígeno perteneciente al éster de boro de una segunda molécula con una distancia de 2.489 Å, la cual es menor a la suma de sus radios de van der Waals, en **b**) se observa la interacción C-H⋯N entre dos grupos piridilos pertenecientes al compuesto **2b** con una distancia de 2.740 Å las cuales forman ciclos supramoleculares R<sub>2</sub><sup>2</sup>(6) y su vez cadenas poliméricas en una dimensión (c), mientras que en **d**) se muestran interacciones de tipo π-π de apilamiento entre dos grupos piridilo presentes en el compuesto **3a**, con una distancia entre los centroides de 3.673 Å, la cuales dan lugar a la formación de cadenas poliméricas en dos dimensiones (e).

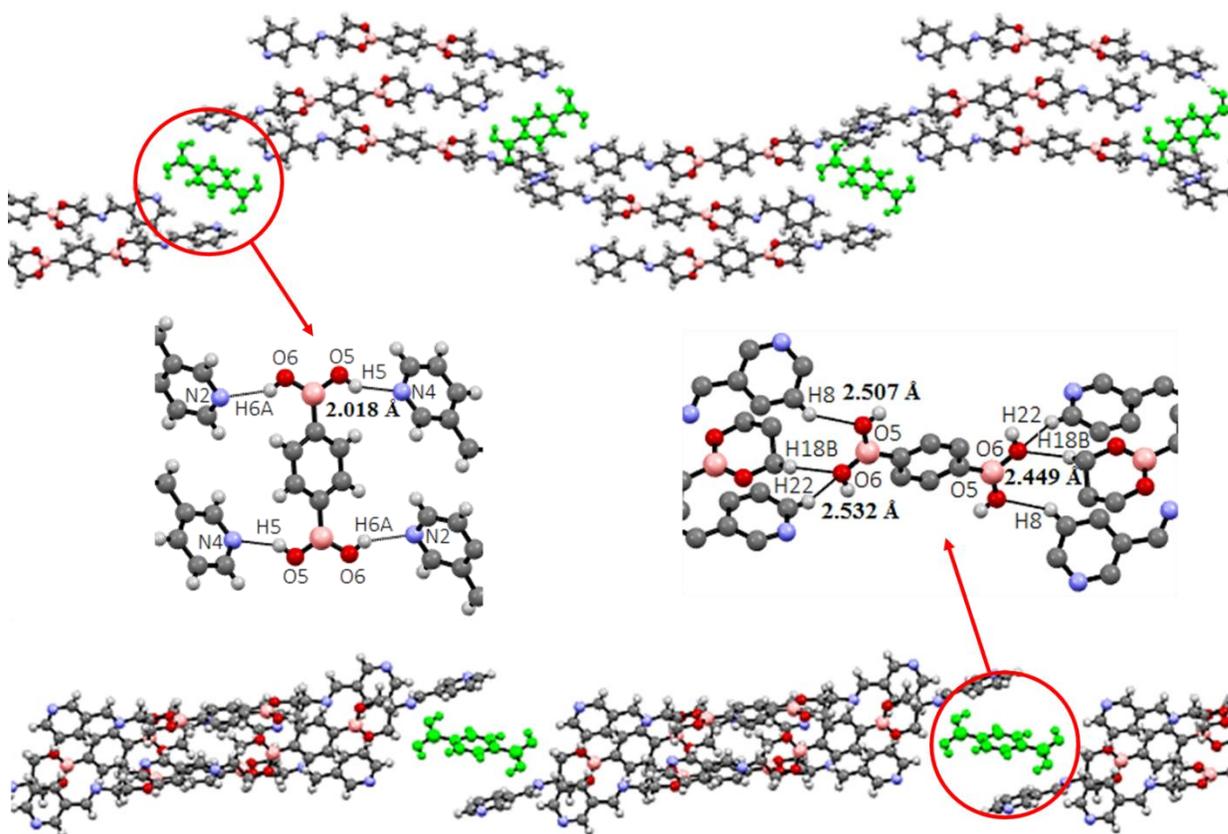


**Figura 40.** Interacciones no-covalentes a) C-H $\cdots$ O, b) C-H $\cdots$ N y d)  $\pi\cdots\pi$ , cadenas poliméricas en 1D (c) y 2D (e).

El análisis de rayos-X de monocristal de **2b-Ac** muestra la presencia de interacciones de enlace de hidrógeno del tipo O-H $\cdots$ N (distancia = 2.018 Å) y C-H $\cdots$ O (distancias = 2.449, 2.507 y 2.532 Å) entre el compuesto **2b** y el ácido 1,4-bencendiborónico, formadas por los grupos hidroxilo proveniente del ácido diborónico, en donde cada unidad de ácido diborónico forma 10 enlaces de hidrógeno (Esquema 36). Los enlaces de hidrógeno y el efecto de empaquetamiento influyen en la orientación *anti-anti* de los fragmentos B(OH)<sub>2</sub> la cual es la menos común en comparación de la orientación *cis-cis*.<sup>62</sup> Dichas interacciones secundarias dan lugar a la formación a redes poliméricas bidimensionales en donde las moléculas del ácido diborónico conectan las cadenas del bis-imino éster de boro (Figura 41).



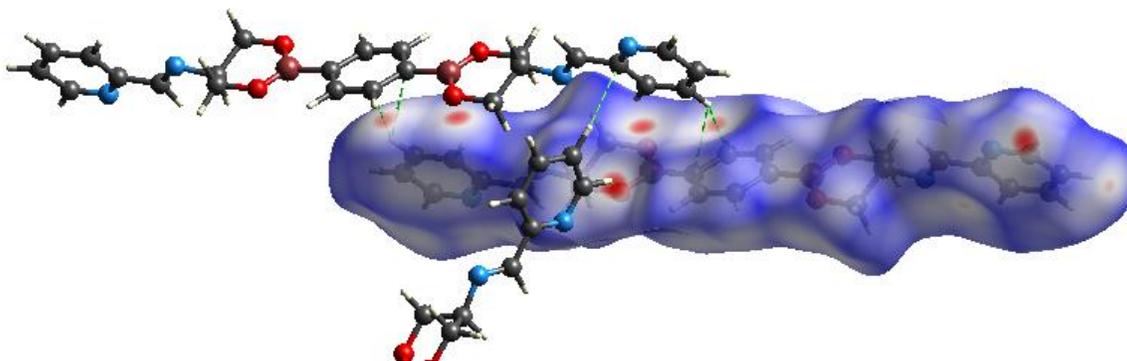
**Esquema 36.** Representación esquemática de los 10 enlaces de hidrógeno observados alrededor del ácido diborónico en el compuesto **2b-Ac**.



**Figura 41.** Interacciones O-H...N (arriba) y C-H...O (abajo) del ácido diborónico encontradas en **2b-Ac** y cadenas poliméricas bidimensionales formadas.

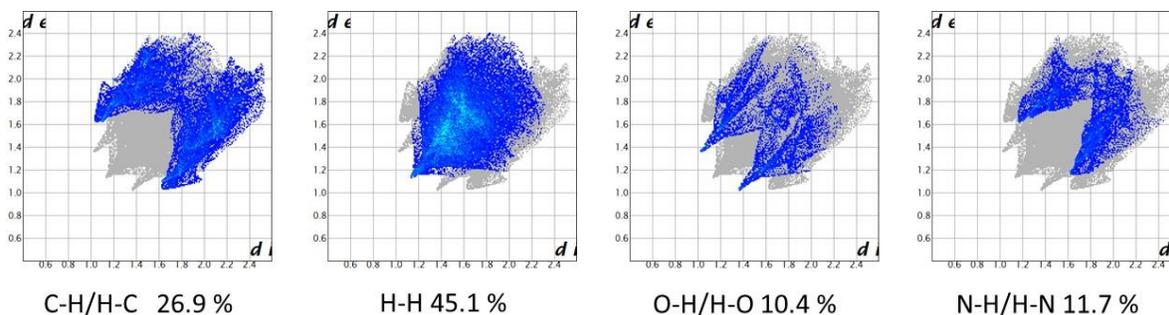
### 6.13 Análisis de las superficies de Hirshfeld de los compuestos **2a-2c** y **3a-3c**

Con el objetivo de obtener mayor información de las interacciones no-covalentes presentes en los compuestos, se llevó a cabo el análisis de las superficies de Hirshfeld, la que como se mencionó anteriormente, es una herramienta de visualización de las distancias de van der Waals para determinar los sitios de interacción. La superficie fue determinada mediante la función  $d_{\text{norm}}$ . Como ejemplo de lo anterior en la Figura 42 se muestra la superficie obtenida para el compuesto **2a**. En donde las regiones rojas se encuentran localizadas en los átomos de oxígeno del éster de boro y los átomos de nitrógeno de los grupos piridilo, debido a la formación de enlaces de hidrógeno, así como los grupos aromáticos dadas interacciones tipo  $\pi$ .



**Figura 42.** Superficie de Hirshfeld calculada para el compuesto **2a**.

Las superficies de Hirshfeld fueron reducidas a los histogramas en 2D (finger prints) para observar las contribuciones de las interacciones de cada compuesto. Los histogramas más representativos del compuesto **2a** se encuentran en la Figura 43 en donde se puede observar que las interacciones C-H/H-C, O-H/H-O y N-H/H-N son las interacciones más dominantes con un porcentaje de contribución en un rango de 10.4-26.9 % seguidos de la interacción H-H con un porcentaje de interacción del 45.1 %, resultados similares se obtuvieron para los demás compuestos, los cuales se encuentran resumidos en la Tabla 15.



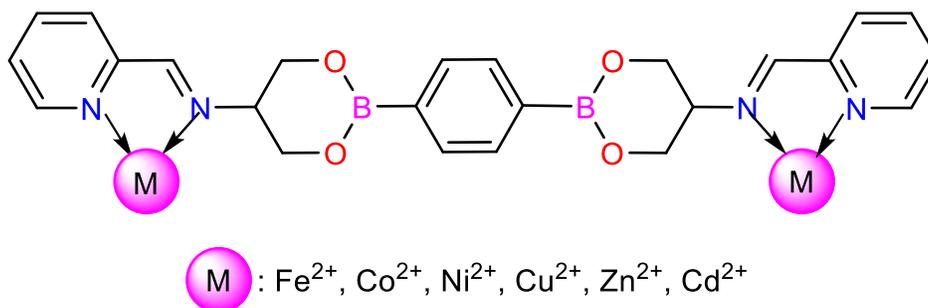
**Figura 43.** Finger prints más representativos para el compuesto **2a**.

**Tabla 15.** Contribuciones relativas de las interacciones intermoleculares (%) de los compuestos **2a-2d**, **3a-3c**, **2b-Ac**, **3a-Tol** and **3d**.

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>2b-Ac</b>	<b>3a-Tol</b>	<b>3d</b>
H-H	45.1	44.8	45.2	53.7	53.5	49.0	50.8	47.8	53.9	51.0
C-H/H-C	26.9	24.7	23.4	28.7	18.2	27.0	23.7	19.3	22.1	25.0
N-H/H-N	11.7	12.5	12.5	2.9	10.6	12.2	10.8	9.0	9.0	8.6
O-H/H-O	10.4	11.3	11.3	9.4	9.6	9.1	8.9	15.4	9.0	9.1

#### 6.14 Análisis como sensor de cationes metálicos del compuesto **2a**

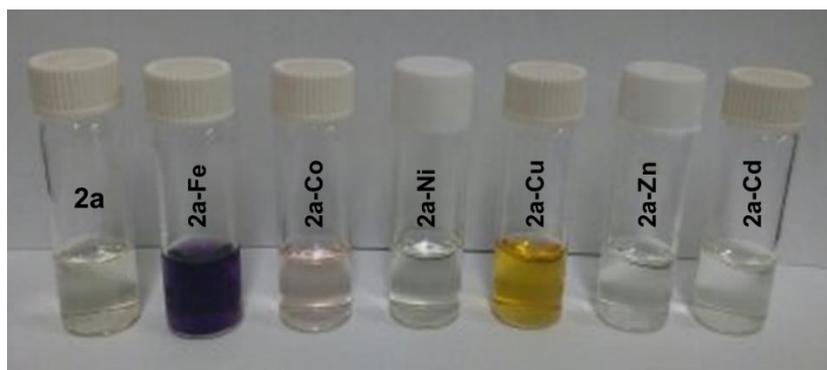
Al igual que los compuestos de la serie **1a-1c**, los bis-imino ésteres de boro, poseen grupos N-donadores, los cuales pueden formar enlaces de coordinación con los centros metálicos. Si el átomo de nitrógeno del grupo piridilo se encuentra en la posición 2, estos en combinación con los grupos imino pueden formar quelatos de 5 miembros al coordinarse a centros metálicos. Por lo que se eligió al compuesto **2a** para llevar a cabo su análisis como receptor de cationes metálicos con estados de oxidación +2 (Esquema 37).



**Esquema 37.** Reactividad del compuesto **2a** con cationes metálicos.

### 6.14.1 Análisis como sensor colorimétrico del compuesto **2a**

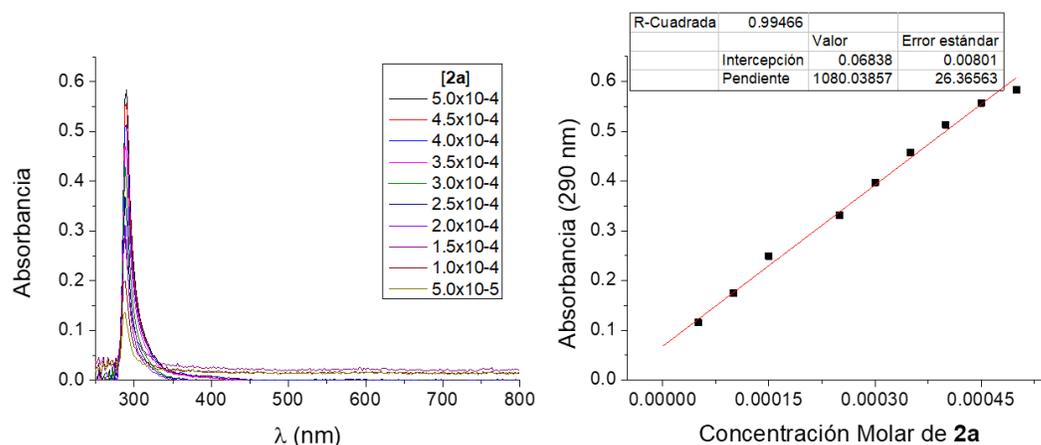
Se llevó a cabo el análisis para observar si existían cambios de color a simple vista en solución del ligante tras adicionar soluciones de las sales metálicas de  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{HgCl}_2$ . Se observó que de manera análoga con el compuesto **1a**, existe cambio de color tras adicionar sales de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  siendo más notorio para la sal de  $\text{Fe}^{2+}$ , los cambios de color observados son de incoloro a morado, naranja y amarillo respectivamente (Figura 44).



**Figura 44.** Selectividad mostrada por el compuesto **2a** hacia los cationes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .

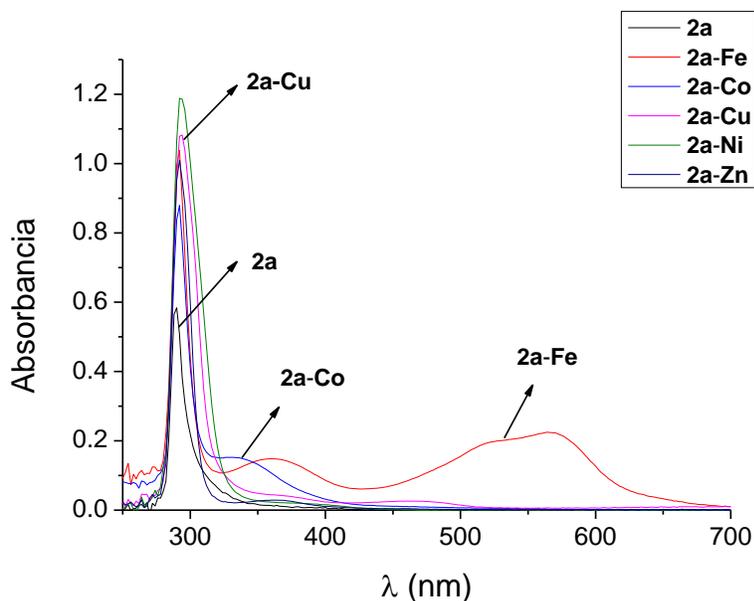
### 6.14.2 Análisis como sensor de cationes mediante espectroscopía UV-Vis del compuesto **2a**

El compuesto **2a** se analizó mediante UV-Vis para la determinación del coeficiente de absorptividad molar del mismo. El espectro de absorción del compuesto **2a** en metanol muestra una banda con una longitud máxima a 290 nm, banda atribuida a transiciones de tipo  $\pi$ - $\pi^*$ . Se llevó a cabo el ajuste lineal a 290 nm para obtener el coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) el cual fue de  $1080.03 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Figura 45).



**Figura 45.** Cambios de absorción del compuesto **2a** al variar la concentración utilizando metanol como disolvente y ajuste lineal a 290 nm.

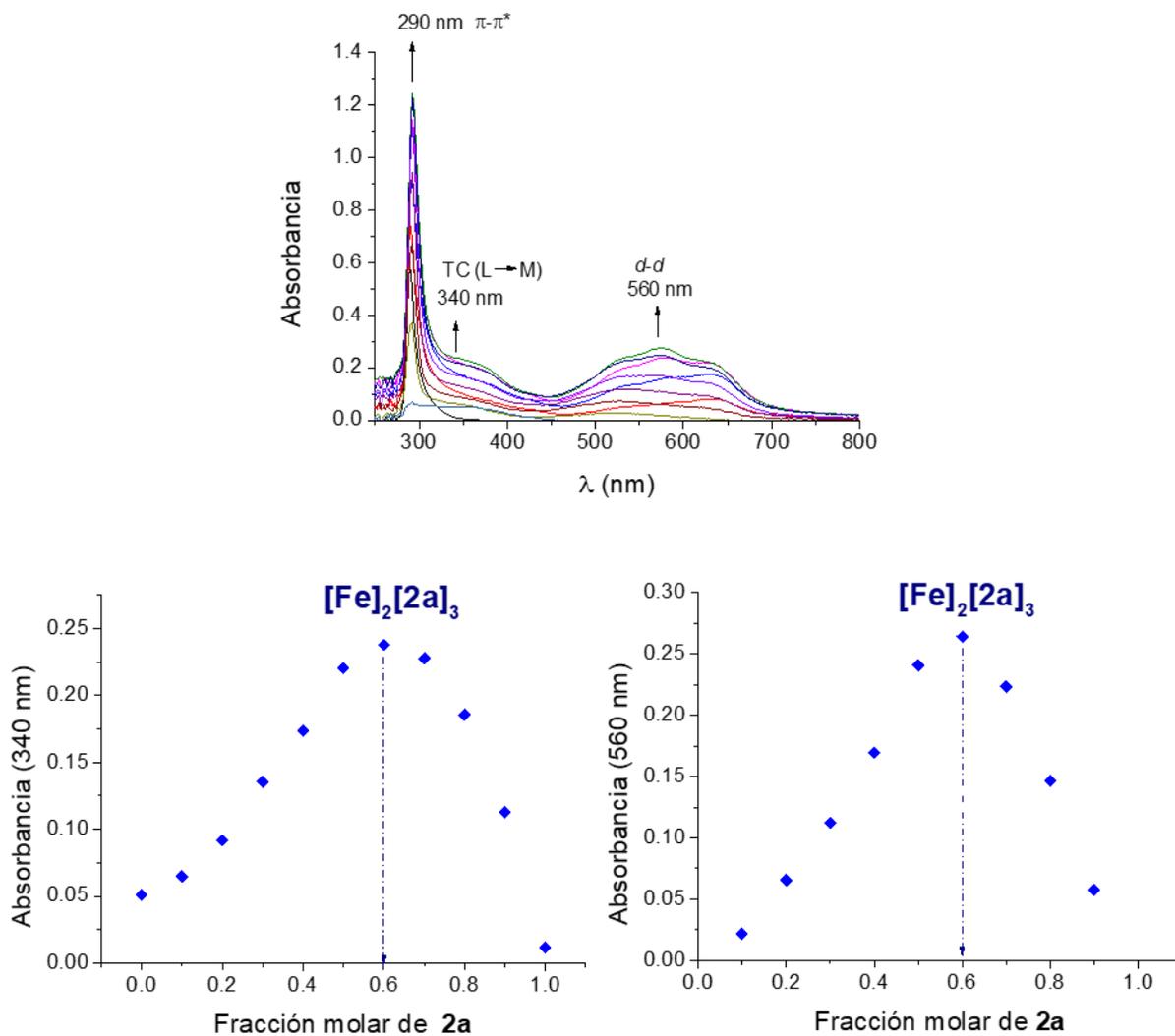
Posteriormente se llevó a cabo el estudio del reconocimiento de cationes metálicos, en donde se prepararon soluciones del compuesto **2a** con cada una de las sales metálicas en metanol a una concentración de  $5 \times 10^{-4}$  M en una relación equimolar, de las cuales se obtuvieron sus espectros de absorción. Los cambios espectrales tras la adición de las sales metálicas, resultaron más notorios con  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 46). Al adicionar  $\text{Fe}^{2+}$  se observa un incremento en la banda de 290 nm, así como la aparición de dos nuevas bandas a 340 y 360 nm atribuidas a la transferencia de carga del ligante hacia el metal, también se observó un incremento de la banda de 290 nm al adicionar  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , así como la aparición de una nueva banda a 340 nm para  $\text{Co}^{2+}$ . Por lo que el compuesto **2a** muestra sensibilidad a dichos cationes metálicos.



**Figura 46.** Cambios espectrales de **2a** tras la adición de sales metálicas  $M^{2+}$ .

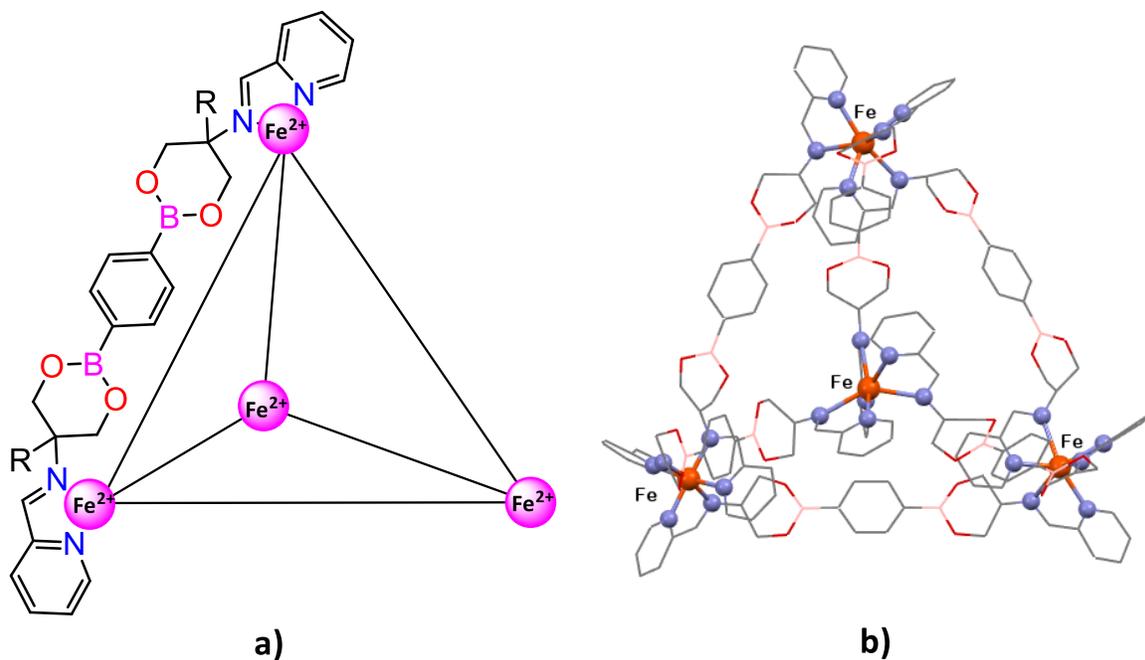
#### 6.14.3 Determinación de la estequiometría de **2a-Fe**, **2a-Co** y **2a-Cu**

Se obtuvieron los gráficos de JOB para las mezclas **2a-Fe**, **2a-Co** y **2a-Cu** con el objetivo de conocer la estequiometría de interacción entre el compuesto **2a** y el centro metálico. Se espera que cada ligante interactúe con dos centros metálicos, y a su vez cada centro metálico interactúe con 3 ligantes, esto para completar su esfera de coordinación hexacoordinada. En la Figura 47 se observan los cambios espectrales debidos a los cambios en las proporciones del compuesto **2a** y  $FeCl_2$ , de lo cual se observa el incremento de la banda a 290 nm (transición  $\pi-\pi^*$ ) y dos nuevas bandas a 340 y 560 nm (transferencia de carga metal-ligante y transiciones  $d-d$ ), las cuales han sido observadas en sistemas tetraédricos ya reportados.<sup>50</sup> Así mismo se observan los gráficos de JOB a las longitudes de onda de 340 y 560 nm en donde se observa un máximo a una fracción molar de **2a** de 0.6 en ambos casos, lo cual sugiere una estequiometría 2:3 (catión metálico:ligante).



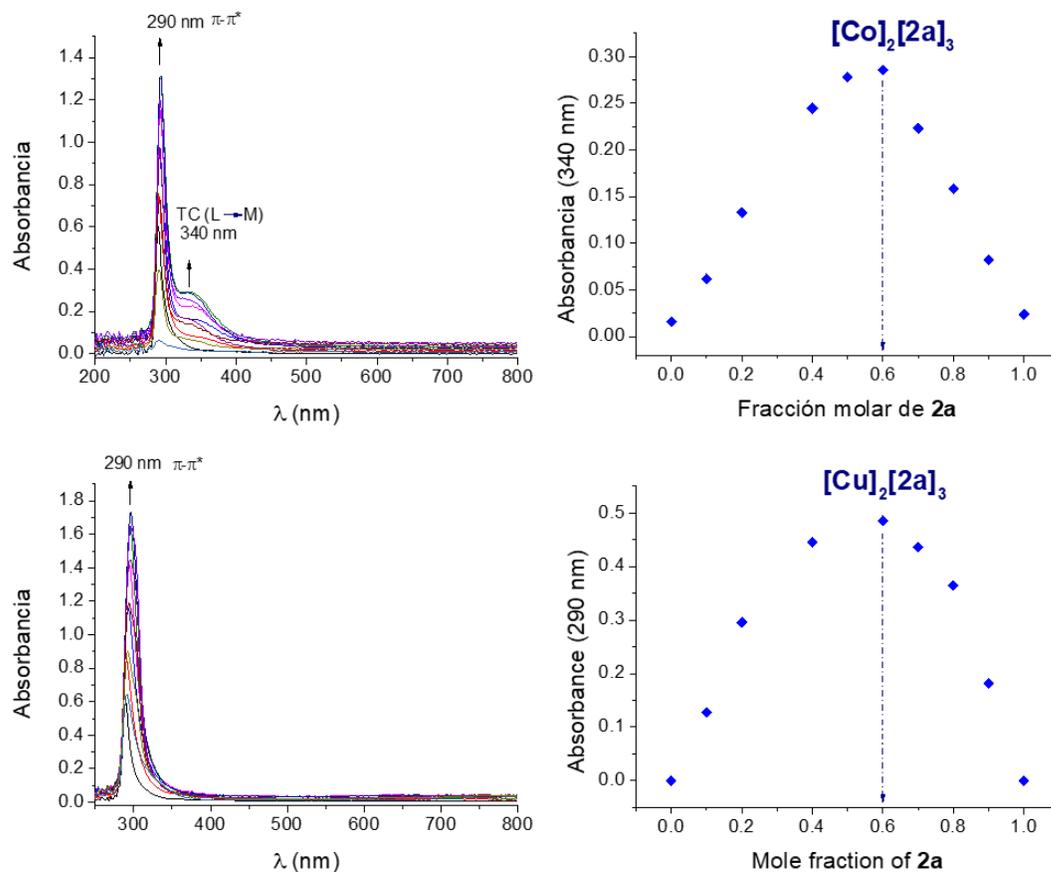
**Figura 47.** Cambios espectrales observados tras variar la proporción **2a** y FeCl<sub>2</sub> y gráficos de JOB calculados a 340 y 560 nm.

Esta estequiometría puede dar lugar a la formación de sistemas tetraédricos como la estructura propuesta en la Figura 48, en donde el ligante se situaría en las aristas del poliedro mientras que los centros metálicos en los vértices.



**Figura 48.** Estructura tetraédrica propuesta para la estequiometría 2:3 del complejo **2a-Fe**, **a)** representación gráfica de estructura tetraédrica en donde los ligandos se sitúan en las aristas y los centros metálicos en los vértices, **b)** modelo molecular calculado de la estructura tetraédrica.

De manera análoga se obtuvieron los gráficos de JOB para **2a-Co** y **2a-Cu**, observándose para ambos casos máximos en una fracción molar de **2a** a 0.6, igual a la observada para **2a-Fe** y que corresponde a la estequiometría 2:3 (Figura 49).



**Figura 49.** Cambios espectrales observados para **2a-Co** y gráfico de JOB (arriba), cambios espectrales para **2a-Cu** y gráfico de JOB (abajo).

#### 6.14.4 Cálculo de Límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) de **2a-Fe**, **2a-Co** y **2a-Cu** mediante espectroscopía UV-Vis

Se determinaron los límites de detección y cuantificación de **2a-Fe**, **2a-Co** y **2a-Cu**, mediante ajustes lineales de concentración del analito contra la respuesta observada mediante UV-Vis. Para **2a-Fe**, se llevaron a cabo los ajustes lineales a las longitudes de onda de 290, 340 y 560 nm (Anexo-5).

En la Tabla 16 se muestran los valores obtenidos de LOD y LOQ observándose que el límite de detección y cuantificación a 290 nm es menor que a las otras longitudes de onda, lo cual implica que a 290 nm es la longitud de onda donde se observa mayor respuesta del compuesto **2a** hacia  $\text{Fe}^{2+}$ . Mientras que para el catión  $\text{Co}^{2+}$  a 290 y 340 nm se obtuvieron

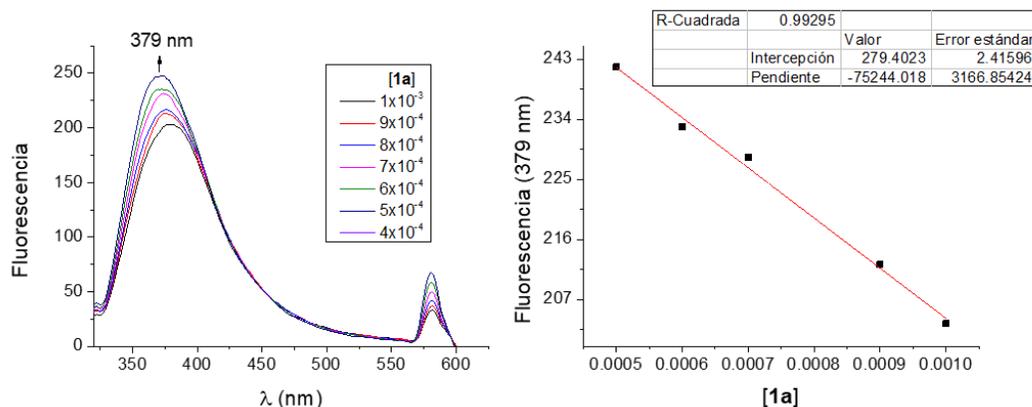
valores de LOD/LOQ de 0.67/2.04 mM y 2.46/7.44 mM respectivamente, siendo a 290 nm la longitud de onda más sensible para la detección (Anexo-6). Mientras que para **2a-Cu**, se calcularon LOD/LOQ a 290 nm, obteniéndose valores de 0.49/1.50 mM (Anexo-7).

**Tabla 16.** Valores de LOD y LOQ para **2a-Fe**, **2a-Co** y **2a-Cu** a las longitudes de onda de 290, 340 y 560 nm.

	Longitud de Onda		
	290nm	340nm	560nm
<b>LOD 2a-Fe</b>	0.72mM	2.79mM	1.89mM
<b>LOQ 2a-Fe</b>	2.18mM	8.48mM	5.75mM
<b>LOD 2a-Co</b>	0.67mM	2.46mM	--
<b>LOQ 2a-Co</b>	2.04mM	7.44mM	--
<b>LOD 2a-Cu</b>	0.49mM	--	--
<b>LOQ 2a-Cu</b>	1.50mM	--	--

#### 6.14.5 Calculo de límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) de **2a-Fe**, **2a-Co** y **2a-Cu** mediante Fluorescencia

Así mismo se estudió el compuesto **2a** mediante espectroscopía de fluorescencia observándose un máximo de emisión a 310 nm, el compuesto **2a** muestra un comportamiento similar que el compuesto **1a**, que al disminuir la concentración la intensidad de la banda de emisión aumenta (Figura 50).



**Figura 50.** Cambios espectrales observados para el compuesto **2a** mediante la técnica de fluorescencia y ajuste lineal a 310 nm.

Se calcularon los límites de detección y cuantificación a 310 nm, obteniéndose valores de 12.92/39.15  $\mu\text{M}$ , 15.49/46.92  $\mu\text{M}$  y 15.92/48.25  $\mu\text{M}$  para **2a-Fe**, **2a-Co** y **2a-Cu** respectivamente (Anexo-8).

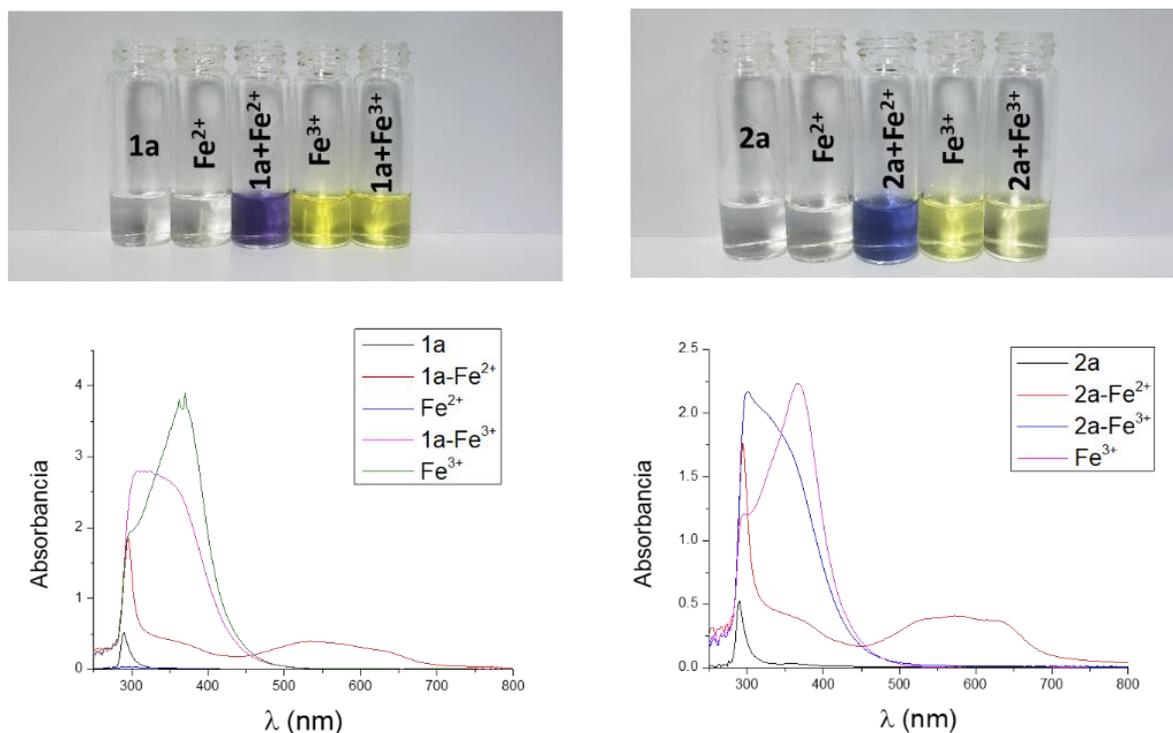
En la Tabla 17 se encuentran los valores de LOD y LOQ obtenidos para los compuestos **1a** y **2a**. Los valores obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis muestran que para el compuesto **1a** la sensibilidad hacia los cationes metálicos se encuentra en el orden  $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$  a diferencia del orden observado de  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$  para **2a**, lo anterior puede ser atribuido a que el bis-imino éster de boro al tener 2 sitios quelantes, favorece la formación de diversos isómeros y con ello el número de especies que puede formar, disminuyendo así la estabilidad del complejo metálico (Complejo con estequiometría 2:3). Por otro lado mediante la técnica de fluorescencia se observa para ambos compuestos la tendencia de sensibilidad hacia los centros metálicos  $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ , mostrando mejor sensibilidad el compuesto **1a**.

**Tabla 17.** Valores de LOD y LOQ obtenidos para los compuestos **1a** y **2a** mediante las técnicas de UV-Vis y fluorescencia.

<i>ESPECTROSCOPÍA UV-VIS</i>				
		<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>
<b>1a</b>	LOD (mM)	0.48	0.94	0.85
	LOQ(mM)	1.45	2.86	2.58
<b>2a</b>	LOD(mM)	0.72	0.67	0.49
	LOQ(mM)	2.18	2.04	1.50
<i>FLUORESCENCIA</i>				
<b>1a</b>	LOD (μM)	2.66	4.37	2.89
	LOQ (μM)	8.07	13.24	8.78
<b>2a</b>	LOD (μM)	12.92	15.49	15.92
	LOQ (μM)	39.15	46.92	48.25

#### 6.14.6 Análisis de selectividad de **1a** y **2a** hacia Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>

Los ligantes que son capaces de diferenciar selectivamente los iones Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> han recibido especial atención debido a las aplicaciones biológicas que pueden presentar, debido a ello se analizó la selectividad de los ligantes **1a** y **2a** hacia Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Primero se llevó a cabo el estudio a simple vista, para la cual se prepararon soluciones de los ligantes y FeCl<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub> en metanol, para posteriormente hacer las mezclas ligante/sal metálica en una proporción equimolar; una vez preparadas las soluciones se observaron cambios significativos de ambos ligantes. Tras la adición de Fe<sup>2+</sup>, la solución cambia de incolora a morada, mientras que para Fe<sup>3+</sup> se observa una solución amarilla que corresponde a la solución de Fe<sup>3+</sup> libre (Figura 51).



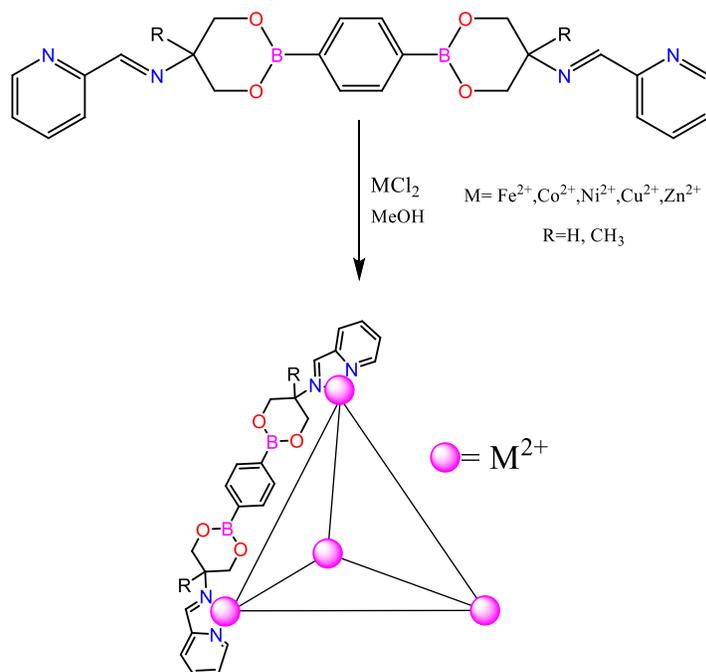
**Figura 51.** Cambios de color observados de los compuestos **1a** y **2a** después de la adición de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en metanol (arriba) y cambios espectrales obtenidos mediante UV-Vis (abajo).

Posteriormente, se realizó el análisis mediante espectroscopía UV-Vis, en donde se observaron para los compuestos **1a** y **2a** cambios espectrales significativos tras la adición de Fe<sup>2+</sup> (nuevas bandas a 350 y 550 nm, mientras que para Fe<sup>3+</sup> se observa una banda ancha a 350 nm misma que corresponde al Fe<sup>3+</sup> libre. Estos resultados sugieren que los ligandos **1a** y **2a** son selectivos hacia Fe<sup>2+</sup>.

### 6.15 Análisis de reactividad de bis-imino ésteres de boro con sales metálicas

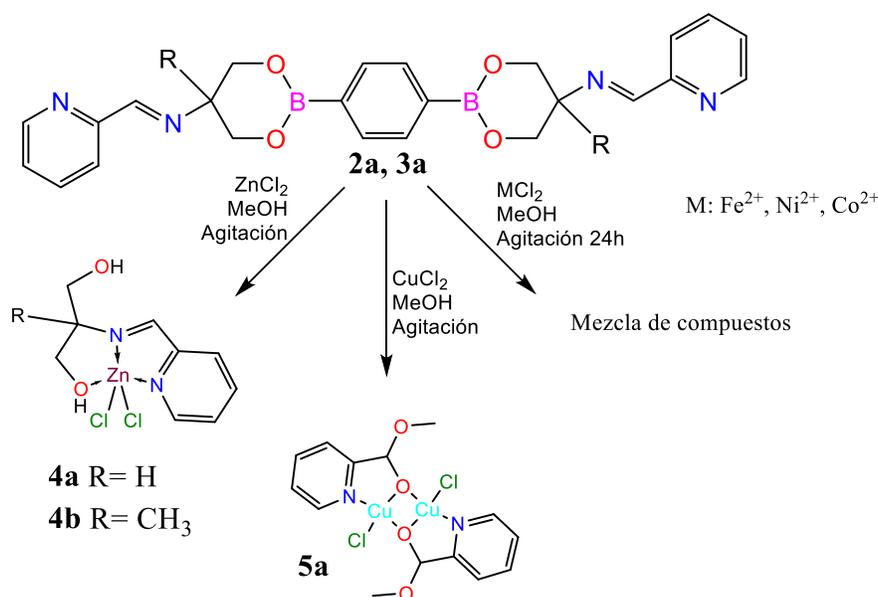
Los bis-imino ésteres de boro presentan la característica de ser ligandos bis(bidentados) con grupos piridilo e imino como donadores y grupos de ésteres de boro como espaciadores. El análisis de UV-Vis y fluorescencia mostró que la interacción de estos ligandos con metales 2+ puede dar lugar a la formación de compuestos metal-orgánicos en

una relación 2:3 con estructuras poliédricas y poligonales con cavidades deficientes de electrones. En el presente apartado se llevó a cabo un análisis de reactividad con diferentes sales metálicas  $2+$ , se espera que los ligantes al coordinarse con los centros metálicos den lugar a la formación de especies poliédricas de naturaleza metal-orgánica (Esquema 37).



**Esquema 37.** Estrategia sintética propuesta para la formación de especies metal-orgánicas.

Se estudió la reactividad de los bis-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina (**2a** y **3a**) hacia sales metálicas  $M^{2+}$  de Fe, Co, Ni, Cu y Zn. En el Esquema 38 se encuentra resumido el análisis, como se puede observar en presencia de los compuestos metálicos de  $FeCl_2$ ,  $CoCl_2$  y  $NiCl_2$  se obtuvieron mezclas de compuestos que no fue posible separar para su análisis espectroscópico además de presentar poca solubilidad en disolventes orgánicos polares y no polares. Sin embargo con  $CuCl_2$  y  $ZnCl_2$  se obtuvieron complejos metálicos que se aislaron y fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas así como difracción de rayos-X de monocristal.

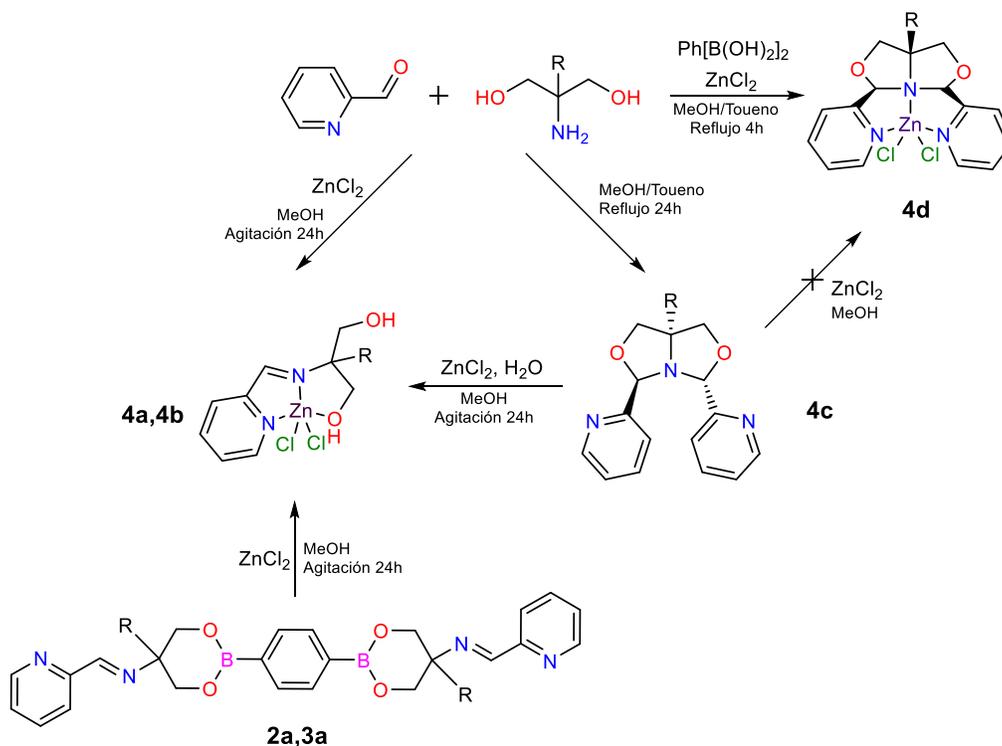


**Esquema 38.** Reactividad de bis-imino ésteres de boro funcionalizados con piridina hacia sales metálicas.

#### 6.15.1 Reactividad de los compuestos **2a** y **3a** hacia ZnCl<sub>2</sub>

Se llevó a cabo la reacción de los ligandos **2a** y **3a** con ZnCl<sub>2</sub> en metanol, para ambos casos se obtuvo una mezcla de compuestos de los cuales una parte cristaliza en el medio de reacción en un rendimiento aproximado de 36%. El producto restante resultó un aceite color marrón, el cual se analizó mediante RMN de <sup>1</sup>H observándose una mezcla de productos, los cuales no fue posible identificar. De la parte cristalina se realizó un análisis mediante difracción de rayos-X, el cual mostró que el grupo éster de boro se hidrolizaba, manteniéndose el grupo imino, el cual se coordina al centro metálico al igual que un grupo hidroxilo proveniente del amino diol de partida, esto ocurrió tanto en el compuesto **4a** como en el **4b** (Esquema 39). Se observó que los compuestos **4a** y **4b** se pueden obtener de manera directa a través de la condensación de la 2-piridincarboxaldehído y el amino diol correspondiente en presencia del ZnCl<sub>2</sub> con rendimientos del 45 y 58 % respectivamente. Los compuestos **4a** y **4b** fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas así como difracción de rayos-X de monocristal. Cabe mencionar que la reacción entre el 2-piridincarboxaldehído y el amino diol en ausencia de la sal metálica conduce a la formación de compuestos bicíclicos tipo bisoxazolidinas (**4c**). De hecho se logró aislar el compuesto **4d**

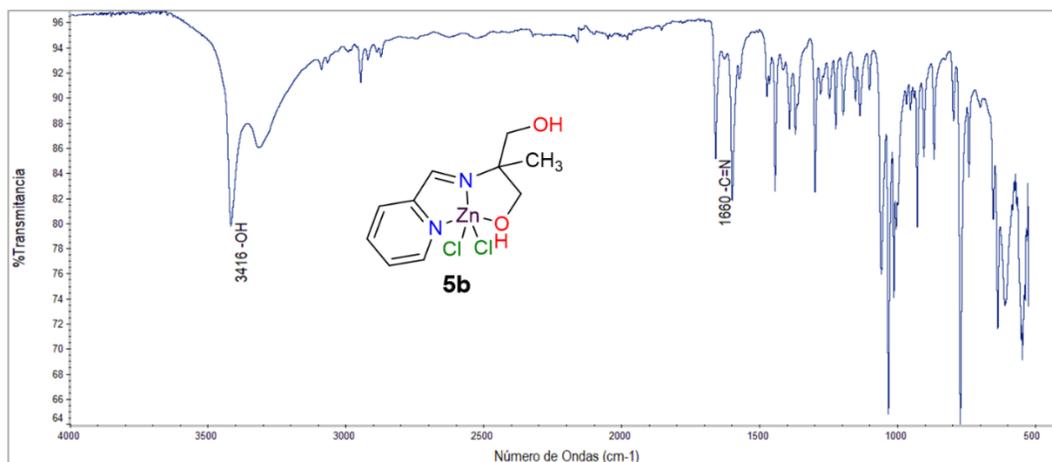
derivado de una reacción incompleta de multicomponentes entre el ácido di-borónico, la carboxilpiridina, el aminodiol y  $\text{ZnCl}_2$ . El compuesto **4d** no se logró obtener de manera directa a partir de la reacción de **4c** y  $\text{ZnCl}_2$ , en contra la reacción da como resultado el compuesto tipo imínico (**4a** y **4b**), lo que sugiere que dichos compuestos presentan mayor estabilidad cinética.



**Esquema 39.** Reactividad de bis-imino ésteres de boro hacia  $\text{ZnCl}_2$ .

### 6.15.2 Caracterización de los compuestos **4a** y **4b** mediante espectroscopía de IR

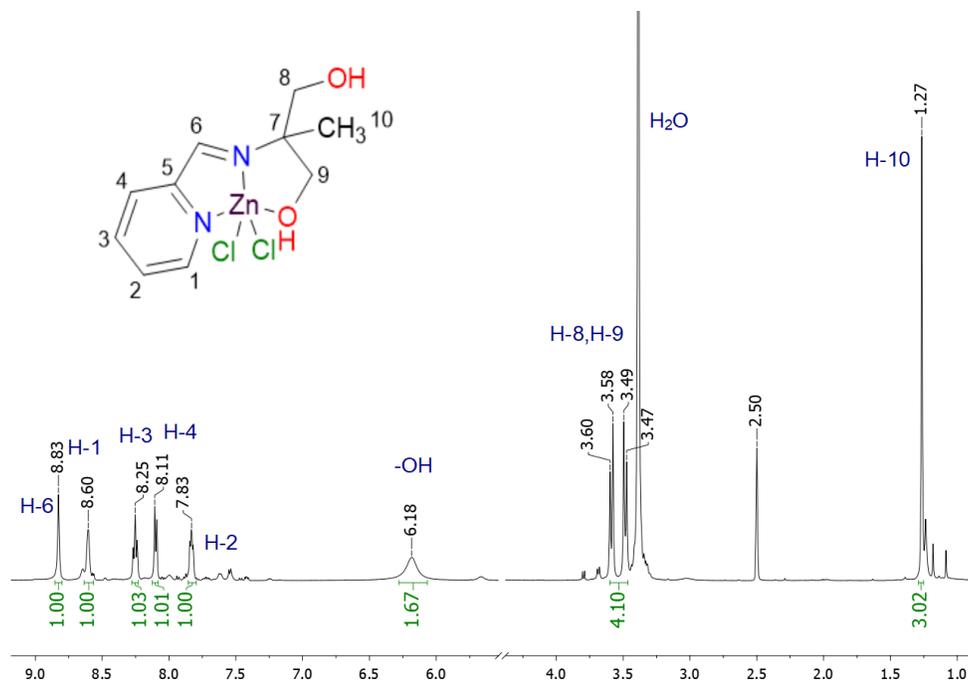
Mediante espectroscopía de IR se observaron las bandas correspondientes a los grupos funcionales característicos de los compuestos **4a** y **4b**. Se observó alrededor de  $3440\text{ cm}^{-1}$  la banda ancha debido a la presencia de los grupos hidroxilo, mientras que alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  se observa la correspondiente al grupo imino la cual se encuentra en el rango de compuestos analogos reportados indicando la formación del enlace  $\text{N}\rightarrow\text{Zn}$ .<sup>109</sup> En la Figura 52 se muestra el espectro de IR del compuesto **5b**, en donde se observan las bandas de los grupos  $\text{-OH}$  y  $\text{-C=N}$  a  $3416$  y  $1660\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.



**Figura 52.** Espectro de IR obtenido para el compuesto **4b**.

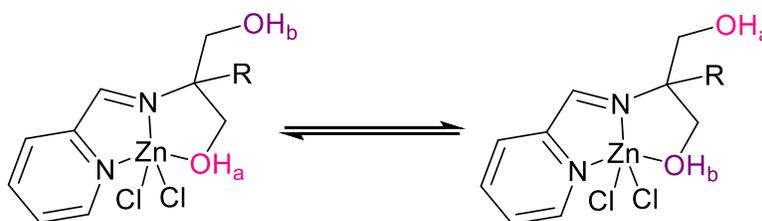
### 6.15.3 Caracterización mediante RMN de los compuestos **4a** y **4b**

En la Figura 53 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4b** con el cual se evidencia la formación del mismo.



**Figura 55.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenida para el compuesto **4b** en  $\text{DMSO-d}_6$ .

A campo bajo las señales correspondientes a los hidrógenos imínicos ( $\delta = 8.83$  ppm) y aromáticos ( $\delta = 8.60-7.83$  ppm) que corresponden a compuestos similares ya reportados,<sup>109,110</sup> sin embargo a campo alto se observa solo una señal tipo *AB* para los hidrógenos de metilenos H-8 y H-9 lo cual sugiere que en solución existe un equilibrio rápido de los dos grupos hidroxilo que se coordinan y descoordinan al átomo de zinc, formando el heterociclo de 5 miembros con el átomo de Zn, en la parte coordinada los hidrógenos axiales y ecuatoriales poseen diferente ambiente químico (Esquema 40). El compuesto **4a** muestra desplazamiento similares, sin embargo debido al traslape de las señales correspondientes a los hidrógenos de metilenos, no fue posible determinar la multiplicidad de dichas señales.



**Esquema 40.** Equilibrio propuesto del compuesto **4a** en solución.

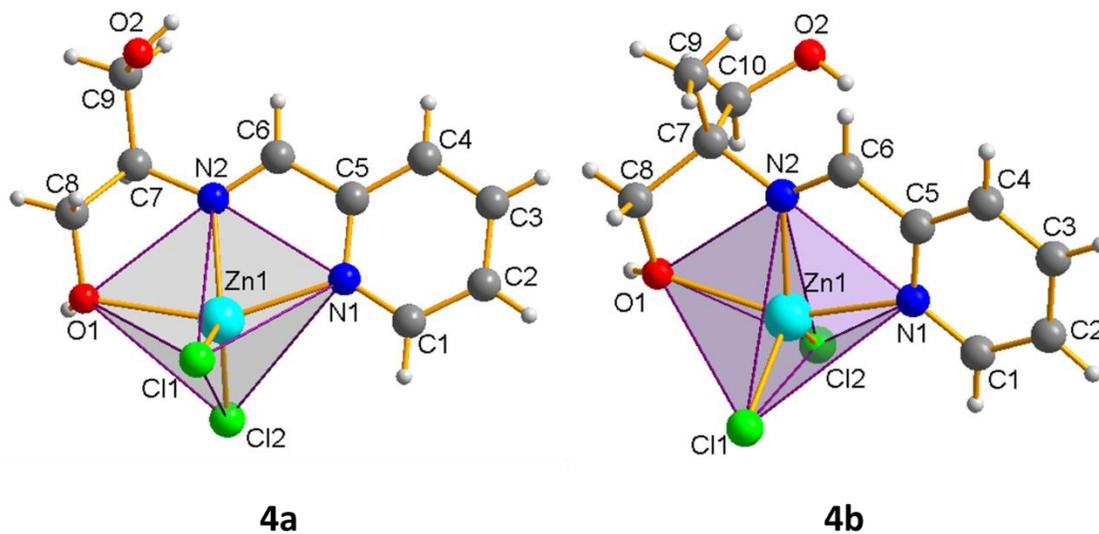
#### 6.15.4 Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos **4a** y **4b**

Como se mencionó anteriormente, de las aguas madres se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos **4a** y **4b**, comprobando así la formación de los mismos. El análisis mostró la hidrólisis del éster de boro, mientras que el grupo imino se mantiene y se coordina al átomo de Zn así como el grupo piridilo formando un quelato de 5 miembros. Una de las características observadas es que en estado sólido solo un grupo hidroxilo se coordina al átomo de Zinc formando un quelato, a diferencia de que en solución existe un equilibrio en el que ambos grupos hidroxilo forman enlaces de coordinación con el centro metálico.

**Tabla 18.** Datos cristalográficos selectos para los compuestos **4a** y **4b**

Compuesto	4a	4b
Formula empírica	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn
Peso molecular	316.48	330.50
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.2 x 0.16 x 0.08	0.24 x 0.18 x 0.16
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Temp. (K)	100	100
Parámetros de celda		
a [Å]	7.3320(5)	8.9791(8)
b [Å]	21.492(2)	9.5253(9)
c [Å]	7.6570(6)	15.4248(16)
α [°]	90	90
β [°]	93.480(7)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1204.40(17)	1319.3 (2)
Z	4	4
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.745	1.664
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.468	2.257
Reflexiones colectadas	5233	4736
Reflexiones ind. (R <sub>int</sub> )	2760 (0.0321)	2789 (0.0495)
Reflexiones obs. [I > 2σ (I)]	2357	2537
F(000)	640	672
R [I > 2σ (I)]	0.0405/	0.0509/
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0.0913	0.1208
R (todos los datos)	0.0405/	0.0570/
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0.0971	0.1270
GOOF	1.043	1.044

En la Figura 54 se muestran las estructuras de rayos-X obtenidas para los compuestos **4a** y **4b**, así mismo los datos cristalográficos, longitudes y ángulos de enlace selectos se encuentran en las Tablas 18 y 19 respectivamente.



**Figura 54.** Estructuras moleculares de los compuestos **4a** y **4b** obtenidas mediante difracción de rayos-X de monocristal.

**Tabla 19.** Distancias y ángulos selectos para los compuestos **4a** y **4b**.

	<b>4a</b>	<b>4b</b>
Zn(1)-O(1)	2.312(2)	2.249(4)
Zn(1)-N(1)	2.152(2)	2.208(5)
Zn(1)-N(2)	2.073(2)	2.064(5)
Zn(1)-Cl(1)	2.2659(8)	2.266(2)
Zn(1)-Cl(2)	2.2302(8)	2.251(2)
N(1)-Zn1-O1( $\beta$ )	152.84(8)	153.2(2)
N2-Zn1-Cl2( $\alpha$ )	122.76(7)	122.6(2)
Cl2-Zn1-Cl1	115.63(3)	115.92(7)
Cl1-Zn1-N2	120.35(7)	120.8(2)

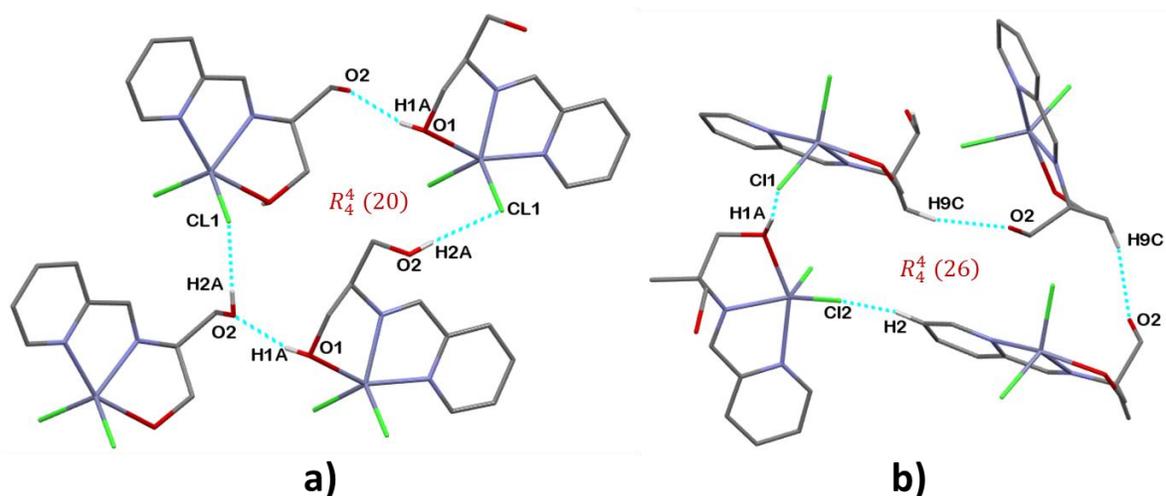
Las estructuras muestran que los iones Zn son pentacoordinados debido a la formación de enlaces de coordinación con el átomo de nitrógeno del grupo piridilo ( $N_{py}$ ), un átomo de nitrógeno del grupo imina ( $N_{imina}$ ), un átomo de oxígeno del grupo hidroxilo y dos aniones cloruro Cl<sup>-</sup>. Las distancias Zn-N se encuentran en un intervalo de 2.964-2.208 Å, siendo la distancia Zn- $N_{imina}$  la más corta que la distancia Zn- $N_{py}$ , comportamiento observado en sistemas análogos.<sup>111,112</sup>

Los sistemas pentacoordinados pueden presentar geometrías de pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal, por lo que para distinguir una sobre otra se realiza el cálculo del valor  $\tau$ , el cual está dado por la ecuación  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ , en donde  $\beta$  y  $\alpha$  son los ángulos mayores alrededor del átomo central. Para  $\tau=0$  y los ángulos  $\beta=\alpha=90^\circ$  corresponde a una geometría de pirámide de base cuadrada, mientras que para  $\tau=1$  y  $\alpha=120^\circ$  corresponde a una geometría de bipirámide trigonal ideal.<sup>113</sup> Para los compuestos **4a** y **4b** se obtuvieron valores de  $\tau=0.50$  con  $\alpha=122.76^\circ$  y  $\tau=0.51$  con  $\alpha=122.6^\circ$  lo que corresponde a geometrías de bipirámide trigonal distorsionada, en donde los 2 cloruros y el nitrógeno imínico se encuentran en las posiciones ecuatoriales mientras que en nitrógeno piridínico y el oxígeno del hidroxilo se encuentran en las posiciones apicales.

#### 6.15.5 Análisis de las interacciones no-covalentes de los compuestos **4a** y **4b**

Los compuestos **4a** y **4b** muestran diversas interacciones no covalentes en estado sólido principales de enlaces de hidrógeno (C-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$ Cl, O-H $\cdots$ O y O-H $\cdots$ Cl) las cuales se encuentran resumidas en la Tabla 20.

El compuesto **4a** muestra enlaces de hidrógeno O-H $\cdots$ Cl y O-H $\cdots$ O con distancias de 2.348 y 1.914 Å, distancia menor a la suma de sus radios de van der Waals, dichas interacciones forman tetrámeros y a su vez ciclos supramoleculares de 20 miembros  $R_4^4(20)$  en la red cristalina (Figura 55a). El compuesto **4b** forma enlaces de hidrógeno C-H $\cdots$ Cl y C-H $\cdots$ O con distancias de 2.843 y 2.529 Å formando ciclos supramoleculares de 26 miembros  $R_4^4(26)$  (Figura 55b), además de presentar interacciones Cl $\cdots$ O a una distancia de 3.136 Å, distancia menor a la suma de sus radios de van der Waals.



**Figura 55.** Interacciones no-covalentes presentes en los compuestos **4a** y **4b**.

**Tabla 20.** Interacciones no-covalentes presentes en estado sólido de los compuestos **4a** y **4b**.

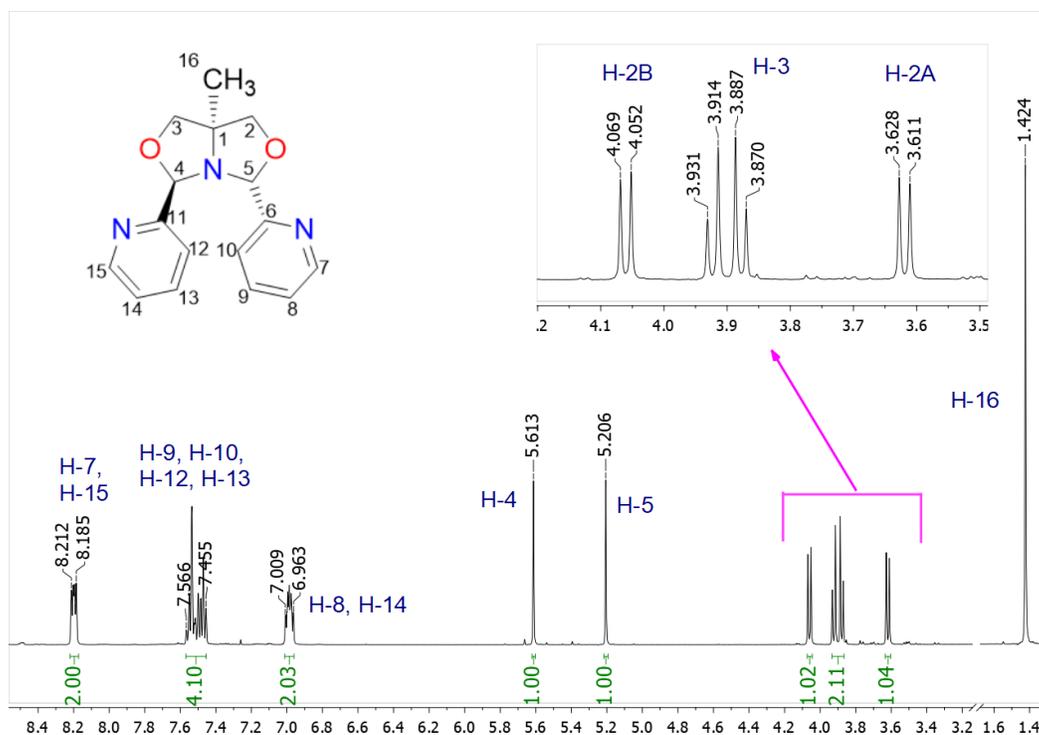
Compuesto	Interacción	Distancia (Å)	Distancia (Å)	Angulo (°)	Códigos de simetría
		D-X...A	X...A		
<b>4a</b>	O(2)-H(2A)···Cl(1)	3.092	2.348	175.33	-1+x,y,z
	O(1)-H(1A)···O(2)	2.691	1.914	164.58	-1/2x,1/2-y,1/2z
<b>4b</b>	C(2)-H(2)···Cl(2)	3.562	2.843	135.01	-1/2+x,-1/2-y,1-z
	O(1)-H(1A)···Cl(1)	3.103	2.261	165.49	-1/2+x,1/2-y,1-z
	C(9)-H(9C)···O(2)	3.463	2.529	164.48	1-x,1/2+y,1/2-z
	Zn(1)-Cl(2)···O(2)	ND	3.136	ND	1-x,-1/2+y,1/2-z

### 6.16 Formación de bis-oxazolidinas

Las bis-oxazolidinas son compuestos que contienen dos unidades de anillos de oxazolidinas, las cuales son heterociclos de 5 miembros que poseen tres átomos de carbono, un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno. Se obtienen a partir de la condensación de amino alcoholes y aldehídos.<sup>114</sup> En el presente trabajo se obtuvieron compuestos de este tipo a través de reacciones incompletas para la formación de los imino-ésteres de boro. Dichos

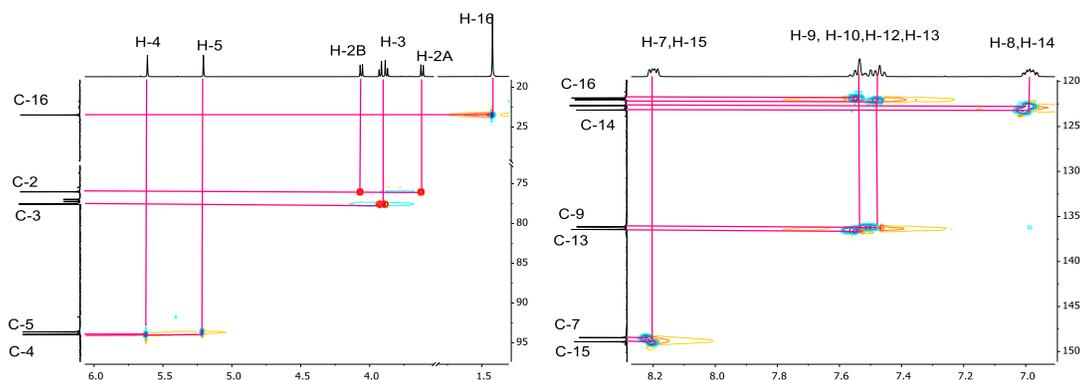
compuestos se obtuvieron a través de la condensación del amino-diol y carboxilpiridina. De lo anterior se obtuvieron los compuestos **4c** y **4e**; el compuesto **4c** fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas de IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mientras que **4e** además fue caracterizado mediante difracción de rayos-X de monocristal.

El compuesto **4c** se puede obtener de manera directa a través de la condensación del 2-amino-1,3-propanodiol y 2-carboxilpiridina en una estequiometría 1:2 utilizando una mezcla de disolventes MeOH/Tolueno. Se obtuvo un sólido color blanco con un rendimiento del 95 %, soluble en disolventes orgánicos como metanol y cloroformo. El compuesto fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas de IR y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y experimentos bidimensionales de COSY y HSQC para una asignación inequívoca. La molécula no presenta simetría por lo que en RMN  $^1\text{H}$  se observan las señales para cada uno de los hidrógenos. A campo alto se encuentran las señales pertenecientes a los hidrógenos de metileno, siendo los más característicos de este tipo de compuestos los hidrógenos H-4 y H-5 con  $\delta=5.61$  y  $5.21$  ppm respectivamente, cabe señalar que la diferencia en desplazamientos químicos así como la multiplicidad observada para H-2 y H-3 reflejan una relación *trans* entre H-5 y H-4; los hidrógenos H-2 y H-3 muestran diferentes acoplamientos, para los hidrógenos H-3 se observó una señal tipo AB ( $\delta=3.901$  ppm) debido a acoplamientos de los hidrógenos ecuatorial y axial, sin embargo para los hidrógenos H-2 se observaron dos dobletes asignados a los hidrógenos ecuatorial y axial (H-2A y H-2B), siendo el hidrógeno H-2A el que muestra un desplazamiento a campo bajo ( $\delta=4.061$  ppm) y el hidrógeno H-2B muestra un desplazamiento a campo alto ( $\delta=3.619$  ppm) debido a que al estar del mismo lado que los sustituyentes metilo y piridilo sufre un efecto de protección, la cual fue comprobado por difracción de rayos-X de monocristal (Figura 56).



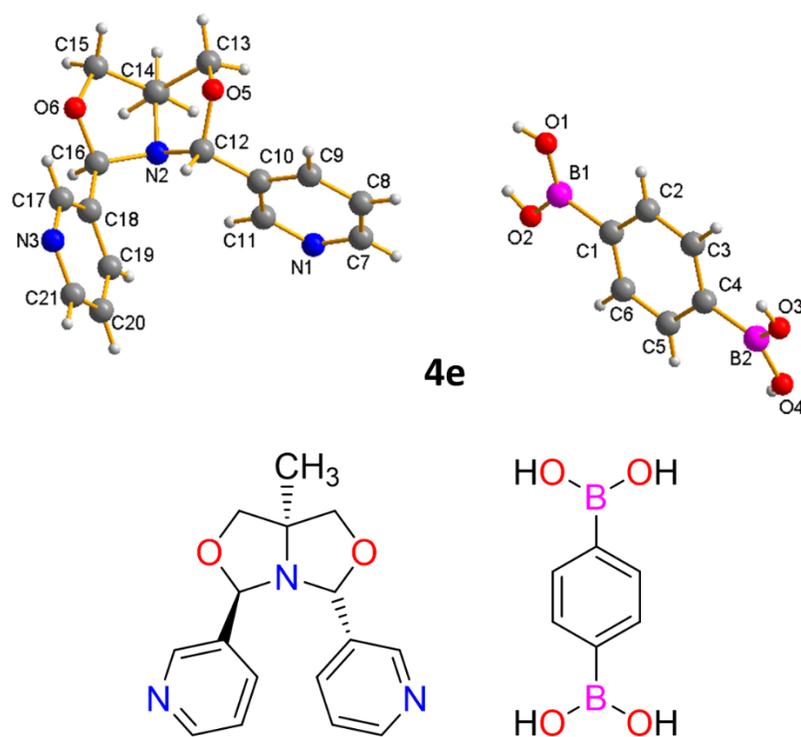
**Figura 56.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido para el compuesto **4c** en cloroformo.

En la Figura 57 se muestra el espectro bidimensional HSQC obtenido para el compuesto **4c** con el cual se asignaron las señales correspondientes a los carbonos de la molécula, siendo los más representativos los carbonos C-2 y C-3 en donde se observa la correlación con sus respectivos hidrógenos, mostrando desplazamientos a  $\delta = 76.0$  y  $77.4$  ppm respectivamente.



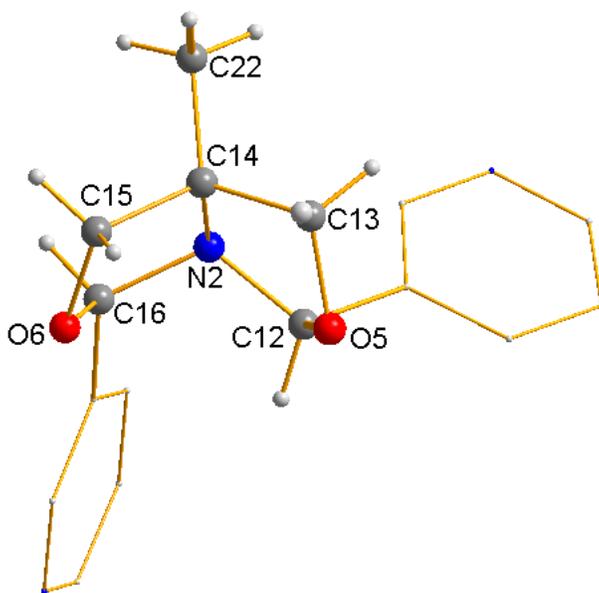
**Figura 57.** Espectro bidimensional HSQC obtenido para el compuesto **4c**.

Derivado de una reacción para obtención de un imino éster de boro con un tiempo de reacción de 4 horas, se obtuvo un cocrystal de una bisoxazolidina y el ácido 1,4-bencendiborónico, el cual fue caracterizado mediante difracción de rayos-X de monocristal. En la Figura 58 se muestra la estructura de rayos-X de monocristal del compuesto **4e**, mientras que los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 21.



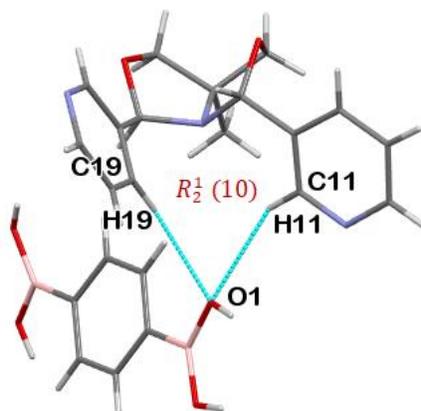
**Figura 58.** Estructura de rayos-X (arriba) y estructura molecular (abajo) del compuesto **4e**.

En la Figura 59 se observa que el biciclo adquiere una conformación tipo techo. Los dos grupos fenilo están en una disposición *trans*, uno endo y otro exo respecto del biciclo y el grupo metilo esta exo respecto del biciclo.



**Figura 59.** Estructura de rayos del compuesto **4e** en donde se observa la conformación tipo techo del biciclo.

Mediante la estructura de rayos- X obtenida se realizó un análisis de las interacciones no-covalentes presentes en estado sólido del compuesto **4e**, en donde se puede observar que la bis-oxazolidina interactúa con el ácido diborónico mediante interacciones de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del ácido diborónico y los hidrógenos piridínicos de la bis-oxazolidina con distancias C-H...O de 2.537 y 2.666 Å y a su vez ciclos supramoleculares  $R_2^1(10)$  (Figura 6).

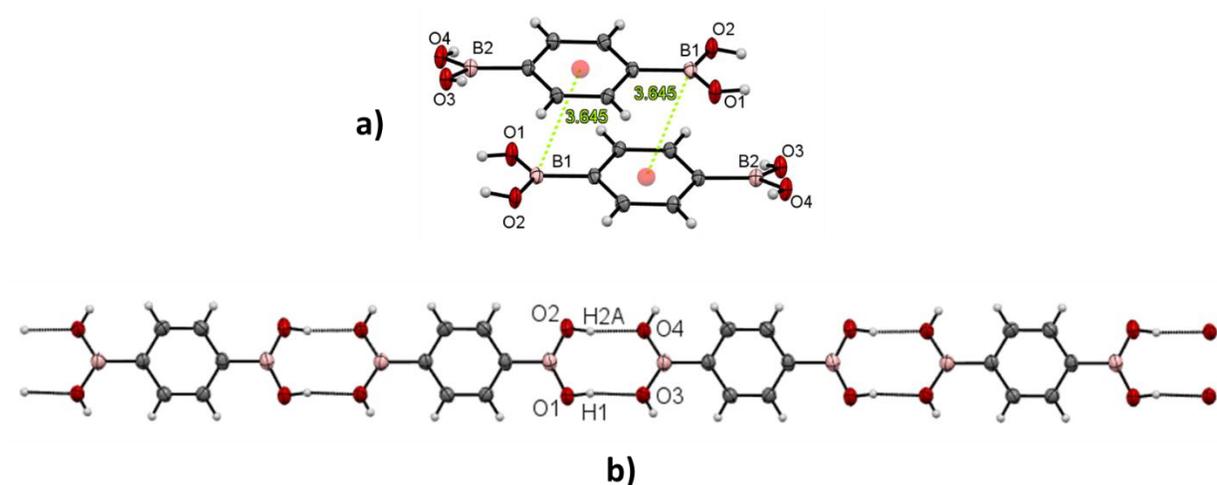


**Figura 60.** Interacciones de enlace de hidrógeno del compuesto **4e**.

**Tabla 21.** Datos cristalográficos selectos para los compuestos **4d** y **4e**.

Compuesto	4d	4e
<b>Formula empírica</b>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
<b>Peso molecular</b>	405.57	449.07
<b>Tamaño del cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.23 x 0.17 x 0.1	0.14 x 0.12 x 0.08
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	Ortorrómbico
<b>Grupo espacial</b>	P-1	Pbcn
<b>Temp. (K)</b>	100	100
<b>Parámetros de celda</b>		
<b>a [Å]</b>	8.6485(2)	26.0727(4)
<b>b [Å]</b>	9.9371(2)	10.05060(15)
<b>c [Å]</b>	10.1420(3)	16.6268
<b>α [°]</b>	107.071(2)	90
<b>β [°]</b>	100.665(2)	90
<b>γ [°]</b>	103.318(4)	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	780.31(4)	4357.00(12)
<b>Z</b>	2	8
<b>ρ<sub>calcd</sub> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.726	1.369
<b>μ [mm<sup>-1</sup>]</b>	5.448	0.812
<b>Reflexiones colectadas</b>	11150	10728
<b>Reflexiones ind. (R<sub>int</sub>)</b>	3055 (0.0191)	4247 (0.0239)
<b>Reflexiones obs. [I &gt; 2σ (I)]</b>	2999	3816
<b>F(000)</b>	412	1888.0
<b>R [I &gt; 2σ (I)]</b>	0.0209/	0.0406/
<b>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub></b>	0.0515	0.1055
<b>R (todos los datos)</b>	0.0205/	0.0455/
<b>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub></b>	0.0518	0.1095
<b>GOOF</b>	1.091	1.059

Las unidades del ácido diborónico presentes en el cristal forman interacciones del tipo  $B \cdots \pi$  con distancias de 3.645 Å, distancia que se encuentra en el rango de interacciones ya reportadas.<sup>115</sup> Los grupos hidroxilo forman enlaces de hidrógeno  $O-H \cdots O$  con distancias de 1.912 Å formando polímeros en 1D. Una unidad los grupos hidroxilo del ácido diborónico adquieren una conformación *anti-anti*, mientras que la segunda unidad adquiere una conformación *syn-syn* (Figura 61); a diferencia de las observadas en el ácido diborónico libre, en donde ambas unidades  $B(OH)_2$  poseen una conformación *syn-anti* formando enlaces de hidrógeno centrosimétricos.<sup>116</sup> En la Tabla 22 se encuentran resumidas las interacciones no-covalentes presentes en el compuesto.



**Figura 61.** Interacciones  $B \cdots \pi$  y enlaces de hidrógeno entre el ácido 1,4-bencediborónico presentes en el compuesto **4e**.

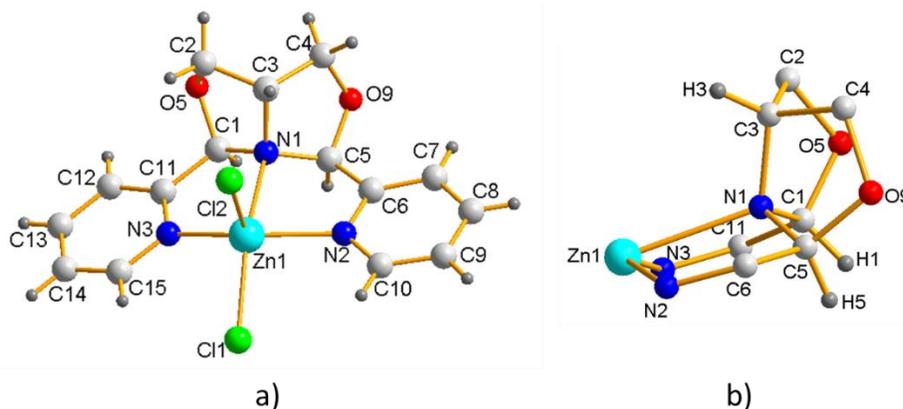
**Tabla 22.** Interacciones no-covalentes presentes en el estado sólido de los compuestos **4d** y **4e**.

Compuesto	Interacción	Distancia (Å) D-X...A	Distancia (Å) X...A	Angulo (°) D-X...A	Operación de simetría
<b>4d</b>	C(8)-H(8)⋯Cl(2)	3.645	2.922	135.50	-1+x,y,z
	C(9)-H(9)⋯Cl(2)	3.800	2.900	163.18	2-x,2-y,1-z
	C(1)-H(1)⋯Cl(1)	3.512	2.796	130.41	2-x,2-y,2-z
	C(5)-H(5)⋯Cl(1)	3.704	2.816	151.18	2-x,2-y,2-z
	C(12)-H(12)⋯O(9)	3.216	2.312	163.86	2-x,1-y,2-z
	C(1)-H(1)⋯O(5)	3.226	2.408	140.62	2-x,1-y,2-z

<b>4e</b>	C(11)-H(11)⋯O(1)	3.248	2.666	121.30	$x,1-y,1/2+z$
	C(19)-H(19)⋯O(1)	3.442	2.537	164.12	$x,1-y,1/2+z$
	C(21)-H(21)⋯O(5)	3.335	2.650	131.08	$1/2-x,1/2-y,-1/2+z$
	C(12)-H(12)⋯O(6)	3.252	2.444	139.44	$1/2-x,-1/2+y,z$
	O(3)-H(3A)⋯N(3)	2.766	2.004	165.94	$x,1-y,1/2+z$
	O(1)-H(1)⋯O(3)	2.724	1.912	170.23	$x,-1+y,z$
	O(2)-H(2A)⋯O(4)	2.710	1.896	171.77	$x,-1+y,z$
	B(1)⋯Cg	ND	3.645	ND	$1-x,2-y,-z$

Durante el proceso para obtener las especies metal-orgánicas mediante la técnica de multicomponentes, es decir llevar a cabo la formación del ligante en presencia de la sal metálica para la obtención de complejos metálicos, se logró aislar una bis-oxazolidina la cual formo enlaces de coordinación con  $Zn^{2+}$  obteniéndose así el compuesto **4d** caracterizado mediante difracción de rayos-X de monocristal.

El compuesto **4d** se obtuvo a partir de la reacción de multicomponentes entre el ácido 1,4-bencediborónico, 2-amino-1,3-propanodiol, 2-carboxilpiridina en una proporción 1:2:2 en presencia de  $ZnCl_2$ . Derivado de la reacción se obtuvo una mezcla de compuestos, de los cuales se logró obtener cristales de un componente de la mezcla, mientras que el resto resulto ser un aceite del cual el análisis por RMN de  $^1H$ , mostró una mezcla de compuestos difícil de separar. En la Figura 62, se muestra la estructura de rayos-X obtenida para el compuesto **4d** y en las Tablas 23 y 21 se encuentran las distancias y ángulos representativos así como los datos cristalográficos respectivamente.



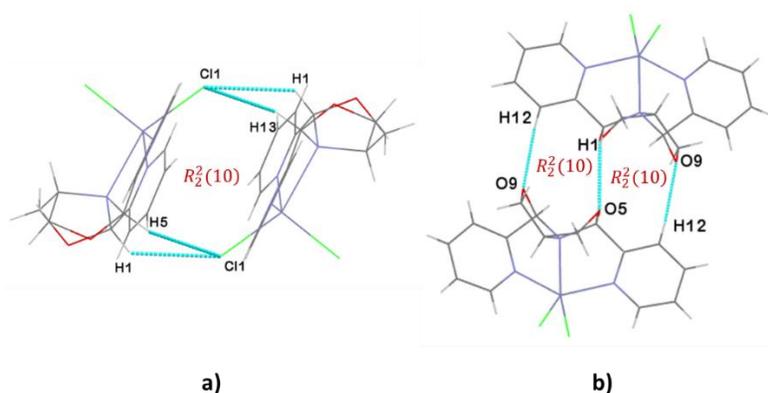
**Figura 62.** a) Estructura de rayos-X del compuesto **4d**; b) perspectiva de disposición de hidrógenos bicyclícos.

El análisis de rayos-X de mono cristal muestra la formación de la bis-oxazolidina **4d** la cual coordina al átomo de Zn para dar lugar a 4 heterociclos de cinco miembros en la parte central y forma enlaces de coordinación a través de 3 átomos de nitrógeno con el átomo de Zn. Las distancias Zn-N<sub>py</sub> son más cortas (2.0891(13) y 2.1016(13) Å) que la distancia Zn-N<sub>amina</sub> (2.3441(12) Å), lo cual puede ser atribuido a que los nitrógenos piridínicos son más básicos que el nitrógeno de la amina, y por lo tanto los enlaces son más cortos, dicho comportamiento ha sido observado en sistemas análogos.<sup>117</sup> En este caso los átomos de hidrógeno de los 3 carbonos base del N(1) se encuentran en disposición *cis* entre sí, lo que sugiere que el átomo de zinc actúa como platilla para la formación del mismo (Figura 62b). El átomo de zinc se encuentra pentacoordinado con una geometría de pirámide base cuadrada de acuerdo a los ángulos alrededor del átomo de zinc con valores de 75.65(5) a 99.57(3)° y el valor de  $\tau=0.28$ , en donde los 3 átomos de nitrógeno y un sustituyente cloruro se encuentran en las posiciones ecuatoriales mientras que el segundo sustituyente se encuentra en la posición apical de la conformación piramidal.

**Tabla 23.** Distancias y ángulos selectos para el compuesto **4d**.

Distancia (Å)		Angulo (°)	
Zn(1)-Cl(1)	2.3404(4)	Cl(2)-Zn(1)-Cl(1)	105.062(14)
Zn(1)-Cl(2)	2.2670(4)	Cl(2)-Zn(1)-N(1)	99.57(3)
Zn(1)-N(3)	2.0893(13)	N(3)-Zn(1)-Cl(1)	96.21(3)
Zn(1)-N(1)	2.3441(12)	N(3)-Zn(1)-N(1)	76.08(5)
Zn(1)-N(2)	2.1016(13)	N(2)-Zn(1)-N(1)	75.65(5)
		N(3)-Zn(1)-Cl(2)	111.29(4)
		N(3)-Zn(1)-N(2)	138.20(5)

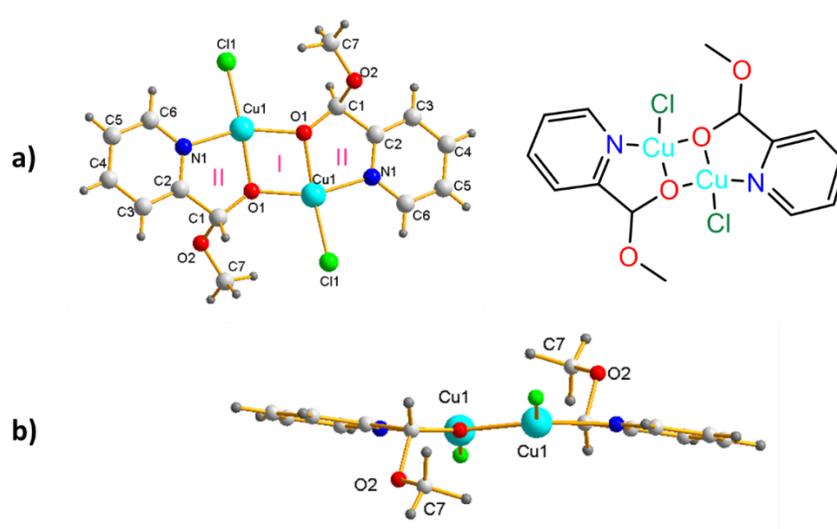
Se analizaron las interacciones no-covalentes presentes en la molécula, observando enlaces de hidrógeno de tipo C-H...Cl (2.796 y 2.816 Å) y C-H...O (2.312 y 2.408 Å), lo que da lugar a la formación de dímeros mediante ciclos supramoleculares  $R_2^2(10)$  en la red cristalina (Figura 63).



**Figura 63.** Interacciones no-covalentes del tipo C-H...Cl (a) y C-H...O (b) presentes en el compuesto **4d**.

### 6.17 Reactividad de los compuestos **2a** hacia $\text{CuCl}_2$

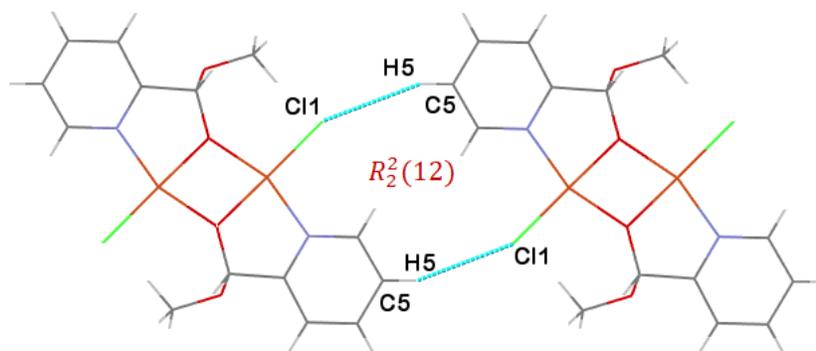
Se analizó la reactividad del compuesto **2a** con  $\text{CuCl}_2$ , se llevó a cabo la reacción en agitación y metanol durante 24 horas. Se obtuvo un sólido cristalino color verde, el cual fue analizado mediante difracción de rayos-X de monocristal. El análisis muestra la hidrólisis del ligante, en donde el aldehído que se utiliza como materia prima reacciona con una molécula del disolvente formando el anión 2-piridinmetanolato, el cual se coordina al  $\text{Cu}^{2+}$ , formándose una especie dimérica **5a** con simetría  $C_i$  (Figura 64).



**Figura 64.** a) Estructura de rayos-X vista sobre el eje *b* y estructura molecular del compuesto **5a**; b) Perspectiva sobre el eje *a* del compuesto **5a**.

La estructura es casi planar (Figura 64b) formada por 5 heterociclos de 6, 5 y 4 miembros, siendo la parte central constituida por tres heterociclos que incluyen al átomo de cobre. Cada átomo de cobre está unido a dos átomos de oxígeno, un átomo de nitrógeno y un átomo de cloro, así los átomos de Cu son tetracoordinados con ángulos alrededor del átomo de cobre cercanos a  $90^\circ$  ( $78.43(12)$ ,  $81.28(11)$ ,  $99.17(9)$  y  $102.25(9)^\circ$ ), por lo que posee una geometría de cuadrado plano distorsionada. Las distancias Cu-O tienen valores de 1.936 y 1.942 Å, lo cual indica que un enlace posee un carácter más covalente, mientras que el otro posee un carácter dativo, la distancia Cu-N es de 1.980(3) Å lo cual corresponde a un enlace de coordinación.

Así mismo se analizaron las interacciones no-covalentes presentes en la red cristalina, en donde se observaron interacciones de enlaces de hidrógeno C-H $\cdots$ Cl y C-H $\cdots$ O con distancias de 2.59 a 2.89 Å respectivamente (Figura 73), que son menores a la suma de sus radios de Van der Waals, cada molécula está rodeada por cuatro moléculas que se unen vía esta interacciones; cuatro del tipo C-H $\cdots$ Cl y dos del tipo C-H $\cdots$ O; en la Tabla 24 se encuentran resumidas dichas interacciones.



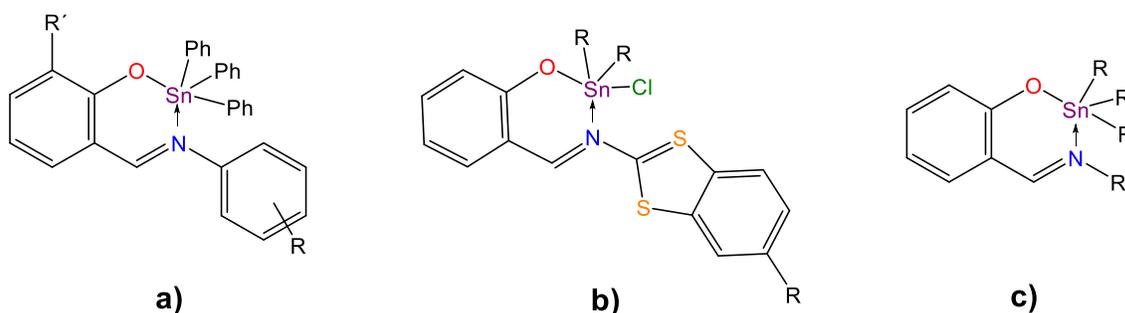
**Figura 65.** Interacciones no-covalentes observadas en el compuesto **5a**.

**Tabla 24.** Interacciones no-covalentes observadas para el compuesto **5a**.

Compuesto	Interacción	Distancia (Å)		Angulo (°)	Códigos de simetría
		D-X $\cdots$ A	X $\cdots$ A		
<b>5a</b>	C(5)-H(5) $\cdots$ Cl(1)	3.755	2.893	154.49	2-x,1-y,1-z
	C(1)-H(1) $\cdots$ O(2)	3.538	2.596	170.59	x,-1+y,z
	C(4)-H(4) $\cdots$ O(2)	3.506	2.636	156.18	-1/2+x,1/2-y,1/2+z

### Capítulo 3. Síntesis y caracterización de bis-imino ésteres de boro derivados del salicilaldehído y reactividad hacia compuestos de estaño

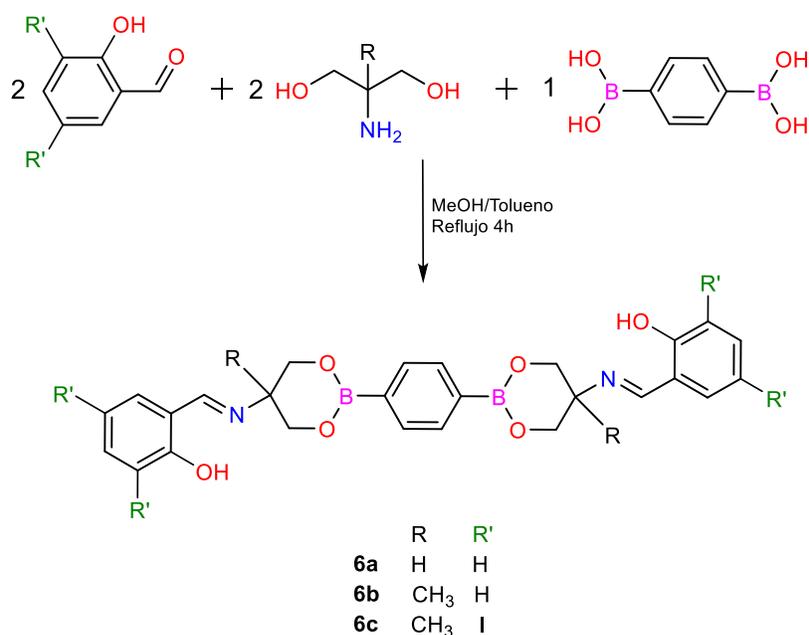
Debido a que los imino ésteres de boro funcionalizados con piridina se hidrolizan en presencia de cationes metálicos de la primera serie de transición de manera parcial o totalmente en las materias primas, en el presente capítulo se propone la síntesis de nuevos derivados imino ésteres de boro funcionalizados con fenoles, debido a que se ha observado que en conjunto con grupos imino pueden formar enlaces de coordinación con compuestos de órgano estaño (IV); en la Esquema 41 se muestran algunos ejemplos de complejos publicados anteriormente.<sup>118,119</sup> El estudio de complejos de órgano estaño ha recibido especial atención debido a que presentan actividades antimicrobianas,<sup>120,121</sup> antifúngicas,<sup>122</sup> citotóxicas,<sup>123</sup> cardiovasculares,<sup>124</sup> y antidiabéticas.<sup>125</sup>



**Esquema 41.** Complejos de órgano estaño (IV) sintetizados a partir de ligantes con grupos imino y fenoles, (a) R=2-CH<sub>3</sub>, 2-Cl, 4-Cl, 4-CH<sub>3</sub>, R'=H, OCH<sub>3</sub>; b) R= Ph, Bu, Me, et ;c) R=-Pr, -Bu, R' =Me, Et, Pr, Bu

La síntesis de nuevos ligantes con grupos imino y fenol (**6a-6c**) se llevó a cabo a partir de la condensación del ácido 1,4-bencediborónico, amino dioles y derivados del salicilaldehído (se empleó salicilaldehído para los compuestos **6a** y **6b**; 3,5-diiodosalicilaldehído para **6c**), utilizando la técnica de multicomponentes (Esquema 42). Lo anterior se realizó con el objetivo de realizar un cambio en los grupos donadores, de grupos piridinicos a fenoles. Se conoce que los grupos hidroxilo reaccionan con compuestos de organoestaño para dar lugar a la formación de especies metal-orgánicas,<sup>126,127</sup> por lo que se

espera que los ligantes derivados del salicilaldehído formen enlaces de coordinación con el átomo de estaño.

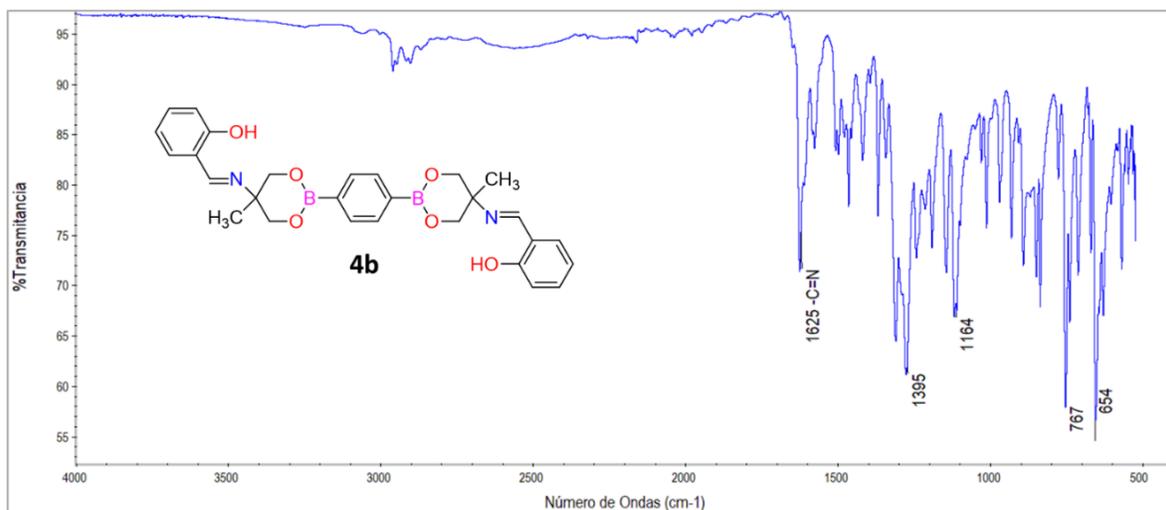


**Esquema 72.** Estrategia sintética para la obtención de bis-imino ésteres de boro derivados del salicilaldehído.

Se obtuvieron sólidos de color amarillo en buenos rendimientos (83, 88, 45 %) y solubles en disolventes orgánicos como benceno y cloroformo. Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía de IR, resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, así como experimentos bidimensionales COSY Y HSQC. Para los derivados **6a** y **6b** se obtuvieron cristales para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal.

### 6.18 Caracterización mediante espectroscopía IR para los compuestos **6a-6c**

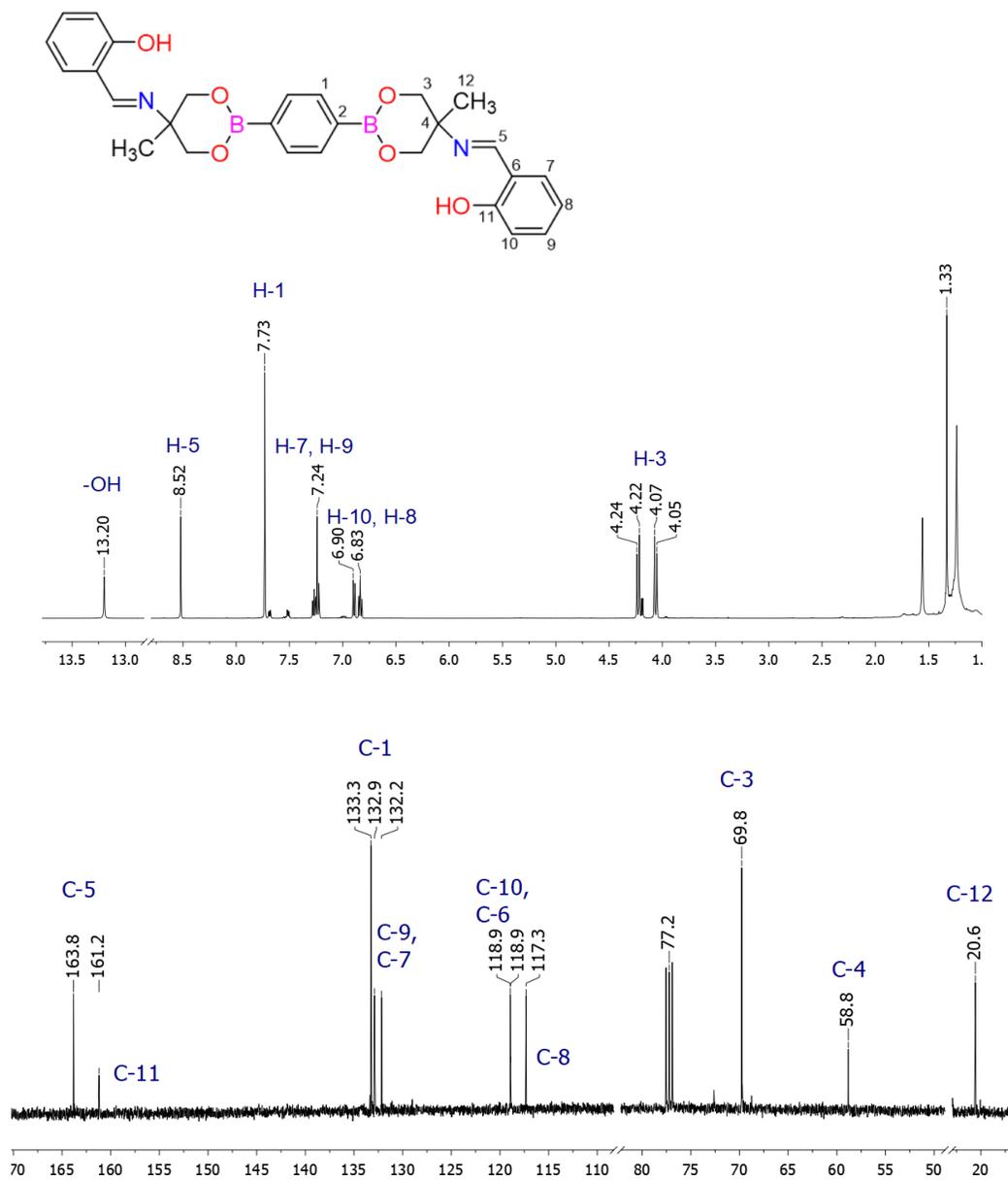
Los compuestos fueron caracterizados mediante espectroscopía de IR, en donde se observaron bandas alrededor de 1622-1627 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a los grupos imino, lo que sugiere la formación de los mismos. En la Figura 66 se muestra el espectro obtenido para el compuesto **6a**.



**Figura 66.** Espectro de IR obtenido para el compuesto **6a**.

### 6.19 Caracterización mediante RMN para los compuestos **6a-6c**

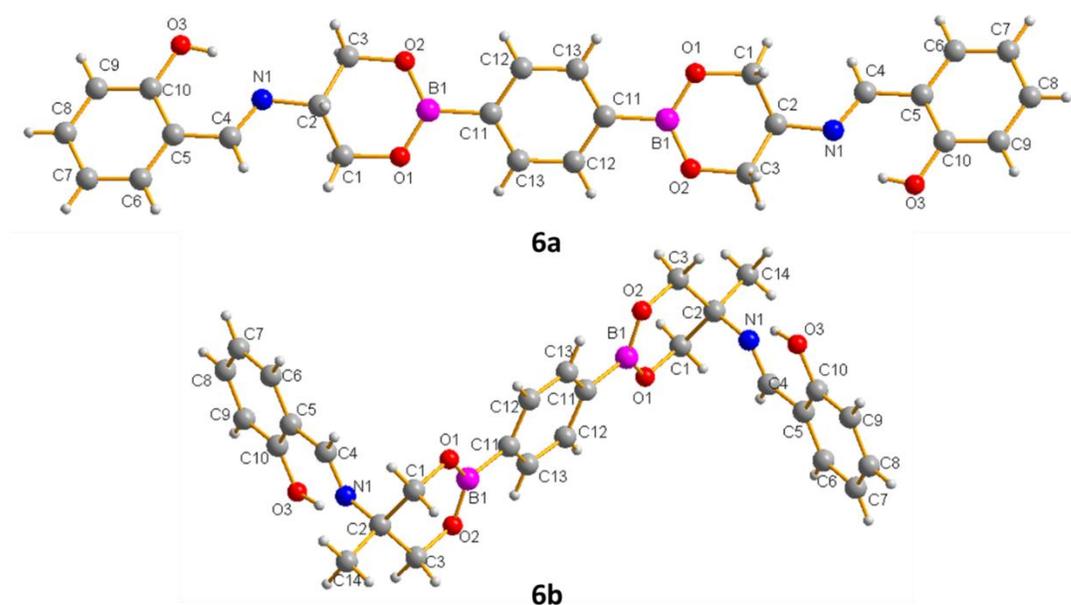
La RMN de  $^1\text{H}$  muestra que los compuestos poseen simetría  $C_2$  por lo que se observan las señales correspondientes a la mitad de la molécula, a campo alto se observan las señales para los hidrógenos de metilos y metilenos, de hecho el grupo  $\text{CH}_2$  se observa como un sistema  $AB$  en  $\delta = 4.14\text{-}4.24$  ppm, mientras que a campo bajo se observan las señales pertenecientes a los hidrógenos de los grupos aromáticos entre  $\delta = 6.80\text{-}7.73$  ppm, así como la señal característica para el grupo imino y el grupo hidróxido alrededor de  $\delta = 8.52$  y  $13.20$  ppm respectivamente. Como ejemplo de lo anterior en la Figura 67 se muestra el espectro obtenido para el compuesto **6b**. De igual manera la RMN de  $^{13}\text{C}$  muestra las señales correspondientes de los carbonos de la molécula, siendo el más representativo la señal perteneciente al carbono imínico que se muestra con un desplazamiento en  $\delta = 167.1, 163.8$  y  $161.7$  ppm para **6a-6c** respectivamente.



**Figura 67.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (arriba) y  $^{13}\text{C}$  para el compuesto **6b** en  $\text{CDCl}_3$  (abajo).

## 6.20 Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal para los compuestos **6a** y **6b**

Mediante evaporación lenta de una solución concentrada en tolueno se obtuvieron cristales adecuados de los compuestos **6a** y **6b** para su caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal, en donde se logró evidenciar la formación del éster de boro así como el grupo imino confirmando la formación de los mismos (Figura 68). En las Tablas 25 y 26 se muestran los datos cristalográficos y las distancias y ángulos selectos de los compuestos. Las distancias B-O (1.3618 y 1.368 Å), B-C (1.570 y 1.5682 Å) y ángulos O-B-O (123.56 y 123.70°) alrededor del átomo de boro son similares a los compuestos antes mencionados, mostrando el efecto de retrodonación entre el átomo de boro y los oxígenos adyacentes el, así como la geometría trigonal plana distorsionada del átomo de boro. El efecto del sustituyente-R prevalece, cuando R= -H el ligante posee una conformación lineal mientras que cuando R= -CH<sub>3</sub> adquiere una conformación tipo *zig-zag* con un ángulo de doblamiento entre planos de 81.35°.



**Figura 68.** Estructuras de rayos-X obtenidas para los compuestos **6a** y **6b**.

Tabla 25. Datos cristalográficos selectos para los compuestos **6a**, **6b**, **7a** y **7b**.

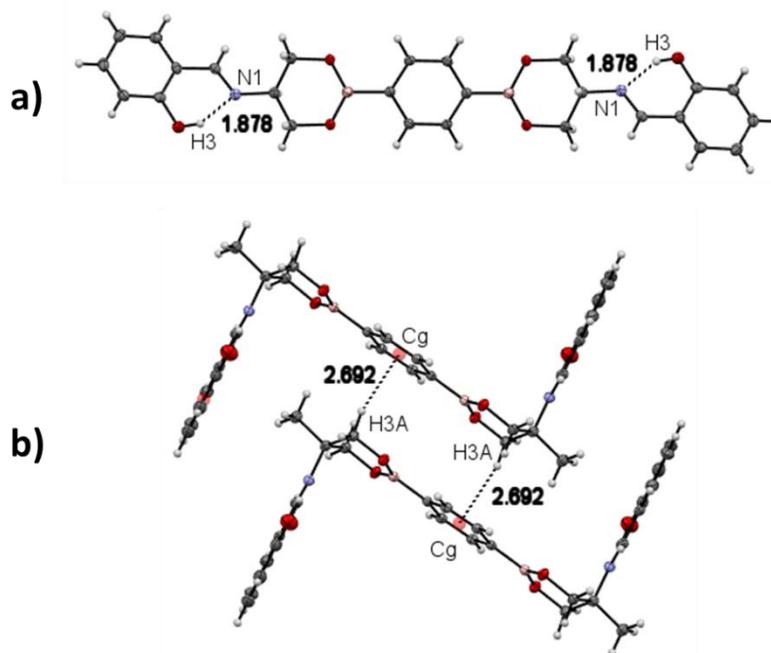
Compuesto	6a	6b	7a	7b
<b>Formula empírica</b>	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Sn	C <sub>53</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>
<b>Peso molecular</b>	484.11	512.16	480.11	1463.54
<b>Tamaño del cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.3 x 0.26 x 0.2	0.18 x 0.14 x 0.1	0.4 x 0.3 x 0.21	0.4 x 0.35 x 0.25
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1
<b>Temp. (K)</b>	100	100	297	293
<b>Parámetros de celda</b>				
<b>a [Å]</b>	6.05453(13)	6.0460(2)	8.7450(5)	10.7034(3)
<b>b [Å]</b>	8.4988(2)	37.1367(9)	9.1369(6)	11.3088(4)
<b>c [Å]</b>	22.5209(5)	6.4237(2)	15.1068(11)	11.6991(5)
<b>α [°]</b>	90	90	75.032(2)	93.513(3)
<b>β [°]</b>	92.2266(18)	115.614(4)	85.929(2)	109.247(3)
<b>γ [°]</b>	90	90	65.932(2)	93.005(3)
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	1157.97(4)	1300.55(8)	1063.92(12)	1330.46(9)
<b>Z</b>	2	2	2	1
<b>ρ<sub>calcd</sub> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.388	1.308	1.499	1.827
<b>μ [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.796	0.737	1.223	17.057
<b>Reflexiones colectadas</b>	4075	12269	4215	8724
<b>Reflexiones ind. (R<sub>int</sub>)</b>	2247 (0.0123)	2566 (0.0317)	3676 (0.0220)	5153 (0.0379)
<b>Reflexiones obs. [I &gt; 2σ (I)]</b>	2247	2370	3826	4662
<b>F(000)</b>	508	540	484	768
<b>R [I &gt; 2σ (I)]</b>	0.0390/	0.0463/	0.0348/	0.0387/
<b>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub></b>	0.1038	0.1160	0.0846	0.1008
<b>R (todos los datos) R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub></b>	0.0417/ 0.1061	0.0496/ 0.1178	0.0409/ 0.0930	0.0429/ 0.1053
<b>GOOF</b>	1.053	1.192	1.142	1.033

**Tabla 26.** Distancias y ángulos selectos para los compuestos **6a** y **6b**.

	<b>6a</b>	<b>6b</b>
B1-O1	1.3618(18)	1.3638(16)
B1-O2	1.3618(18)	1.3605(16)
B1-C11	1.570(2)	1.5685(17)
N1-C4	1.2732(18)	1.2708(16)
O1-C1	1.4356(16)	1.4367(14)
O2-C3	1.4362(16)	1.4370(14)
O1-B1-O2	123.56(13)	123.70(11)
O1-B1-C11	118.30(12)	119.43(11)
O2-B1-C11	118.14(12)	116.85(11)
C2-N1-C4	119.28(11)	116.48(11)
C12-C11-B1-O1	4.93(9)	-4.67(18)
C11-B1-O1-C1	-173.9(1)	176.14(10)
B1-O1-C1-C2	-26.0(2)	-31.36(15)
O1-C1-C2-N1	169.9(1)	-174.80(11)
C1-C2-N1-C4	55.7(2)	-94.37(12)
C2-N1-C4-C5	-177.4(1)	-178.72(10)
N1-C4-C5-C6	173.9(1)	-172.51(11)

## 6.21 Análisis de las interacciones no-covalentes y superficies de Hirshfeld de los compuestos **6a** y **6b**

Se realizó el análisis de las interacciones no-covalentes presentes en estado sólido de los compuestos **6a** y **6b**. Estos compuestos a diferencia de los antes mencionados forman enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los grupos hidroxilo e iminos con distancias de 1.878 y 1.632 Å y ángulos de 146.92 y 149.80° respectivamente, de esta manera los grupos coordinantes se encuentran en una conformación *syn*. Así mismo se observan interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno O-H $\cdots$ N (distancia=1.878 y 1.632 Å) e interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  intermoleculares (distancia= 3.162, 2.846 y 2.692 Å) que dan a estructuras organizadas  $\pi$  apiladas. En la Figura 68 se observa un ejemplo de cada una de ellas y en la Tabla 27 se encuentran resumidas las distancias y ángulos de las mismas.

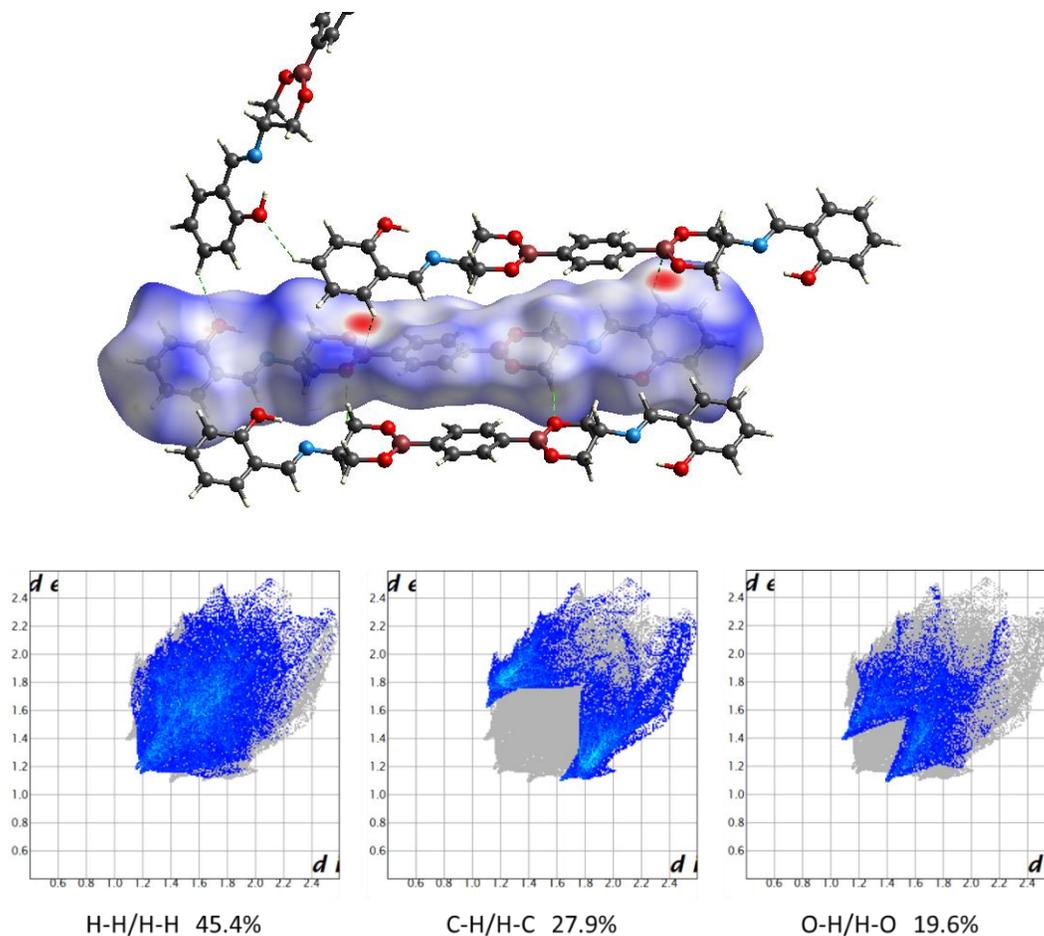


**Figura 68.** Interacciones no-covalentes presentes en los compuestos **6a** y **6b**: **a)** enlace de hidrógeno intermolecular observado en el compuesto **6a**; **b)** interacción C-H... $\pi$  observada en el compuesto **6b**.

**Tabla 27.** Interacciones no covalentes observadas en los compuestos **6a** y **6b**.

Compuesto	Interacción	Distancia (Å)		Ángulo (°)	Códigos de simetría
		D-X...A	X...A		
<b>6a</b>	O(3)-H(3)...N(1)	2.604	1.878	146.92	x,y,z
	C(8)-H(8)...O(3)	3.332	2.590	137.01	1-x,-y,1-z
	C(3)-H(3B)...O(1)	3.348	2.661	128.18	-1+x,y,z
	C(7)-H(7)... $\pi$	3.916	3.162	139.47	-1/2x,-1/2y,1/2z
	B(1)... $\pi$	ND	4.019	ND	x,-1+y,z
<b>6b</b>	O(3)-H(3)...N(1)	2.587	1.632	149.80	x,y,z
	C(14)-H(14A)...O(3)	3.469	2.556	157.35	-1+x,y,z
	C(8)-H(8)... $\pi$	3.698	2.846	153.10	2-x,-y,2-z
	C(3)-H(3A)... $\pi$	3.629	2.692	162.49	1-x,-y,1-z

Con el objetivo de tener mayor información de las interacciones no-covalentes, se obtuvieron las superficies de Hirshfeld para los compuestos **6a** y **6b**. Como ejemplo de lo anterior en la Figura 69 se muestra la superficie de Hirshfeld calculada para el compuesto **6a**, en donde se puede observar que las regiones rojas se encuentran localizadas en los átomos electronegativos (O y N) así como en los grupos aromáticos y átomos de boro debido a interacciones  $B \cdots \pi$ .



**Figura 69.** Superficies de Hirshfeld calculada para el compuesto **6a** y finger prints de las interacciones más representativas.

De las superficies calculadas se obtuvieron las huellas dactilares de cada interacción presente en el cristal, siendo las más representativas H-H, C-H/H-C y O-H/H-O, debido a interacciones de enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas. En la Tabla 28 se muestran

las contribuciones relativas más representativas obtenidas para los compuestos, de las cuales se destacan las interacciones O-H/H-O debido a la presencia de enlaces de hidrógeno.

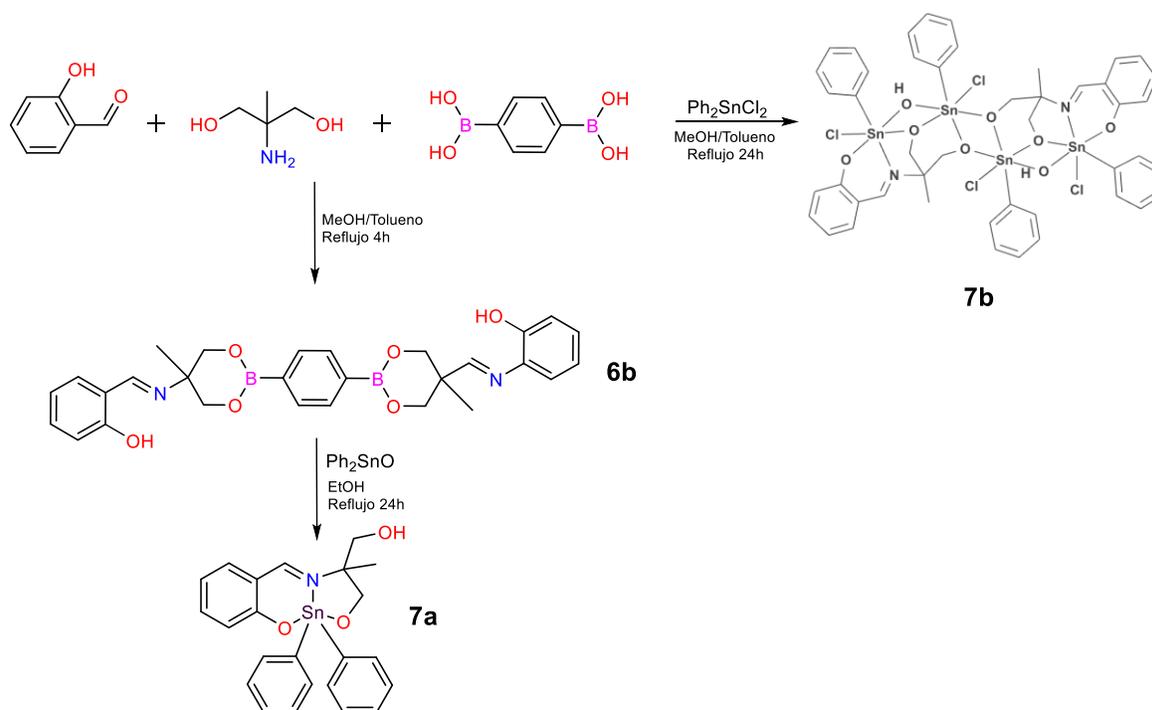
**Tabla 28.** Contribuciones relativas selectas de los compuestos **6a** y **6b**.

	H-H/H-H	C-H/H-C	O-H/H-O
<b>6a</b>	45.4 %	27.9%	19.6%
<b>6b</b>	49.5%	29.1%	17.8%

## 6.22 Análisis de reactividad de bis-imino ésteres de boro con compuestos de órgano estaño

Dado que los compuestos poseen grupos coordinantes (grupos hidroxilo e imino), pueden formar enlaces covalentes y de coordinación con estaño como se ha reportado en la literatura,<sup>128-131</sup> por lo que se estudió su reactividad hacia compuestos de órgano estaño (IV).

Se llevó a cabo la reacción entre el ligante **6b** con el óxido de difenil estaño utilizando etanol como disolvente, a reflujo por 24 h, se obtuvo un sólido amarillo que fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>119</sup>Sn así como difracción de rayos-X de monocristal (**7a**). Por otra lado, utilizando la técnica de multicomponentes, en donde se buscaba llevar a cabo la síntesis del ligante mezclando todos los componentes en presencia del compuesto de órgano estaño para la obtención de estructuras metal-orgánicas, la reacción se dejó a reflujo de una mezcla de disolventes metanol/tolueno por 24 h, se obtuvo un complejo tetranuclear derivado de la formación del grupo imino el cual se coordina al átomo de estaño (**7b**) (Esquema 43).



**Esquema 43.** Reactividad de imino-ésteres de boro hacia  $\text{Ph}_2\text{SnO}$  y  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ .

La reacción del ligante y  $\text{Ph}_2\text{SnO}$  conduce a la formación de un complejo pentacoordinado de Sn (IV), compuesto **7a**, derivado de la formación de dos enlaces Sn-O y la coordinación del grupo imino, en donde el éster de boro se hidroliza, comportamiento observado en los derivados de Zn. La reacción procedió a reflujo durante 24 h y utilizando etanol como disolvente. El compuesto se obtuvo como un sólido cristalino amarillo en un rendimiento del 28 % y soluble en disolventes orgánicos. Cabe mencionar que el mismo compuesto se puede obtener de manera directa a través de la condensación del 2-amino-2-metil-1,3propanodiol, 2-carboxilpiridina en presencia del compuesto de órgano-estaño.

Por otro lado, con el objetivo de llevar a cabo la formación del compuesto **6b** en presencia del compuesto de órgano estaño y así obtener complejos metal orgánicos en un solo paso, se llevó a cabo la reacción de multicomponentes empleando las tres materias primas para la formación del ligante en presencia del  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ , sin embargo no se observó la formación del bis-imino éster de boro esperado, en su lugar se observó un complejo tetranuclear de estaño que incluye la formación del grupo imino derivado de la condensación entre el salicilaldehído y el aminodiol; el cual actuó como ligante tridentado, formando dos

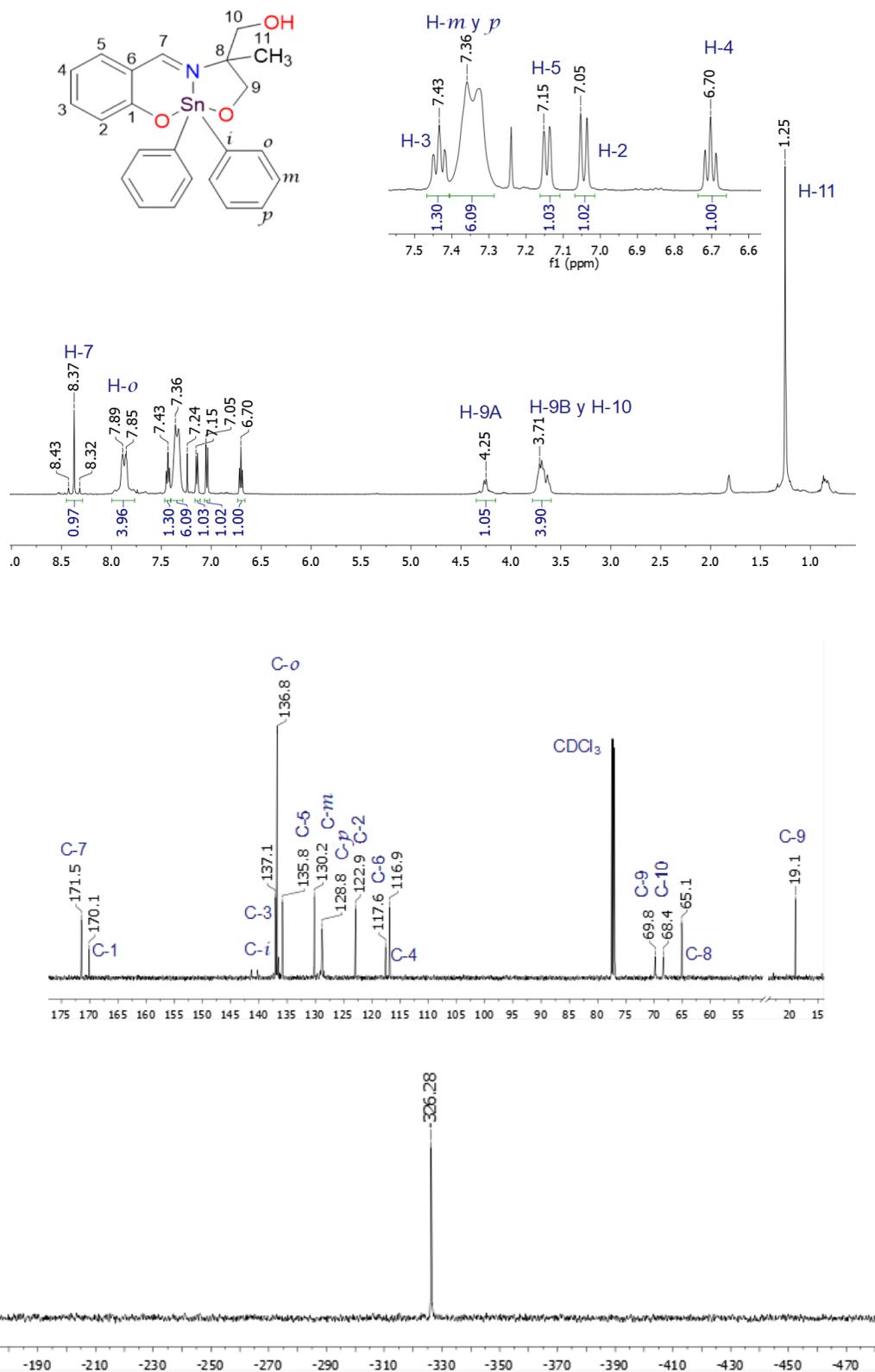
enlaces de coordinación Sn-O y uno de coordinación Sn-N<sub>imina</sub>, los cuales a su vez conducen a la formación de la estructura tetranuclear de Sn(IV), en donde cada átomo de estaño se encuentra hexacoordinado derivado de la formación de enlaces covalentes Sn-O y enlaces de coordinación Sn-N entre la imina formada y el compuesto de órgano estaño; mientras que la formación del éster de boro no se ve favorecida. El compuesto **7a** fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn, HSQC y COSY así como difracción de Rayos-X de monocristal, mientras que el compuesto **7b** fue caracterizado mediante difracción de rayos-X de monocristal.

#### 6.22.1 Caracterización mediante RMN del compuesto **7a**

El compuesto **7a** se analizó mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, además de obtener espectros bidimensionales de HSQC y COSY con el objetivo de realizar una asignación inequívoca.

Se llevó a cabo el análisis del compuesto **7a** mediante RMN de <sup>1</sup>H en donde a campo bajo se observan las señales correspondientes a los hidrógenos de los fenilos ( $\delta = 6.5-8.0$  ppm) así como el hidrógeno imínico ( $\delta = 8.37$  ppm), el cual muestra interacción con el átomo de estaño H-Sn con una constante de acoplamiento de 27.5 Hz. A campo alto se observan las señales correspondientes a los hidrógenos de metileno y metilo, en donde a diferencia de los compuestos **4a** y **4b**, los hidrógenos H-9A y H-9B se pueden diferenciar debido a que forman parte de un heterociclo de 5 miembros. El análisis mediante RMN de <sup>13</sup>C mostró la presencia de señales para cada átomo de carbono del compuesto, la señal correspondiente al carbono imínico que se observó a  $\delta = 171.5$  ppm y muy de esta en  $\delta = 170.1$  ppm se encontró la señal para el carbono base del fenol (C-1). La RMN de <sup>119</sup>Sn muestra una sola señal a -326.28 ppm, señal que corresponde a un átomo de estaño pentacoordinado y la cual se encuentra dentro del rango de compuestos similares ya reportados.<sup>126</sup>

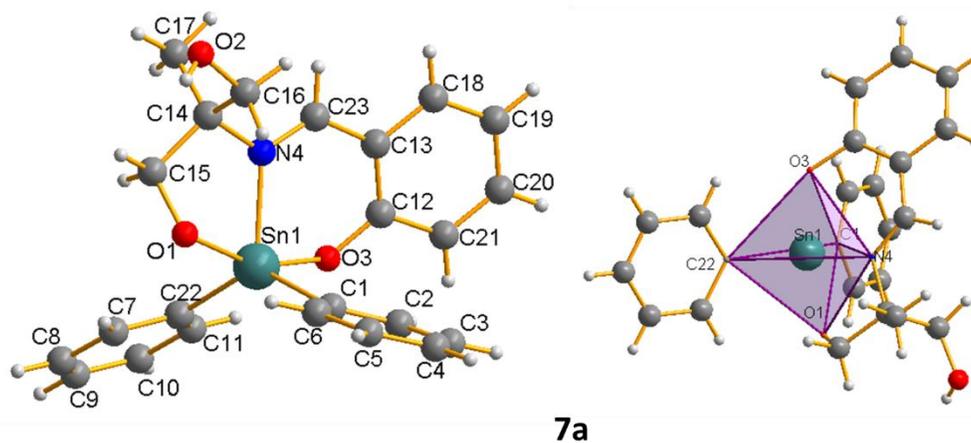
En la Figura 70 se muestran los espectros obtenidos para el compuesto **7a**.



**Figura 70.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>119</sup>Sn del compuesto **7a** en CDCl<sub>3</sub>.

6.22.2 Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal del compuesto **7a**

Por evaporación lenta de una disolución concentrada de metanol se obtuvieron cristales adecuados del compuesto **7a** para su análisis mediante difracción de rayos-X de monocristal, en donde se confirma la formación del compuesto (Figura 71). Los datos cristalográficos así como distancias y ángulos de enlace más representativos se encuentran en las Tablas 25 y 29 respectivamente. El análisis confirma la unión covalente del oxígeno del fenol y otro del oxígeno del alcohol, el grupo imino se coordina al átomo de Sn formando un biciclo de 5 y 6 miembros respectivamente mientras que un grupo OH del ligante permanece sin coordinar. El átomo de estaño se encuentra pentacoordinado lo cual es congruente con lo observado mediante RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , los valores de  $\tau=0.43$   $\alpha=132.40$  corresponden a una geometría de bipirámide trigonal distorsionada.

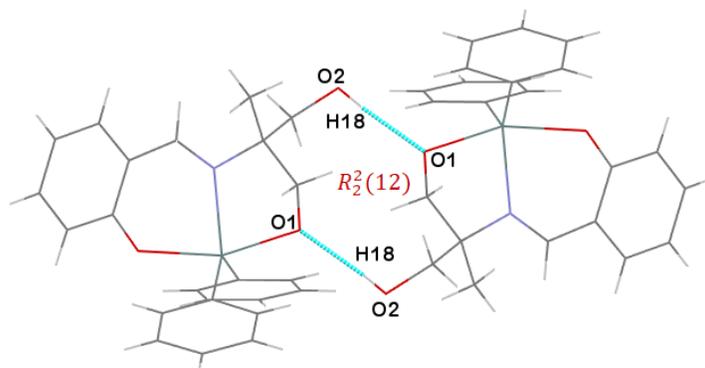


**Figura 71.** Estructura de rayos-X obtenida para el compuesto **7a** (izquierda) y geometría del átomo de estaño (derecha).

**Tabla 29.** Distancias y ángulos selectos de los compuestos **7a** y **7b**.

	Distancia (Å)		Angulo (°)	
<b>7a</b>	Sn1-O1	2.086(2)	O1-Sn1-O3	158.67(10)
	Sn1-O3	2.104(2)	O1-Sn1-C22	94.77(12)
	Sn1-N4	2.185(3)	O3-Sn1-C22	91.74(12)
	Sn1-C1	2.130(3)	O1-Sn1-C1	95.54(12)
	Sn1-C22	2.126(3)	O3-Sn1-C1	94.98(12)
			C22-Sn1-C1	132.40(13)
			O1-Sn1-N4	76.47(9)
			O3-Sn1-N4	82.43(10)
			C22-Sn1-N4	116.29(11)
			C1-Sn1-N4	111.31(11)
<b>7b</b>	Sn1-N1	2.175(4)	C8-Sn1-N1	175.33(16)
	Sn1-Cl1	2.4466(12)	O1-Sn1-Cl1	99.83(12)
	Sn1-O1	2.040(3)	O1-Sn1-O4	90.13(14)
	Sn1-O2	2.181(3)	O4-Sn1-O2	73.72(12)
	Sn1-O4	2.179(3)	O2-Sn1-Cl1	94.32(9)
	Sn1-C8	2.132(5)	O3-Sn2-C18	171.34(15)
	Sn2-Cl2	2.4529(11)	O2-Sn2-O4	76.23(12)
	Sn2-O2	2.123(3)	O3-Sn2-O4	88.72(12)
	Sn2-O3	2.100(3)	O3-Sn2-Cl2	93.87(9)
	Sn2-O4	2.115(3)	O2-Sn2-Cl2	95.67(9)
	Sn2-C18	2.137		

En la red cristalina se observaron enlaces de hidrógeno (O-H $\cdots$ O) a través del grupo OH con una distancia de 1.930 Å e interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  entre el grupo fenilo del estaño y un grupo fenolato proveniente del ligante con una distancia de 3.412 Å (Figura 72 y Tabla 30), mismas que dan lugar a la formación de dímeros en el empaquetamiento cristalino.

**Figura 72.** Formación de dímeros mediante interacciones O-H $\cdots$ O observadas en el compuesto **7a**.

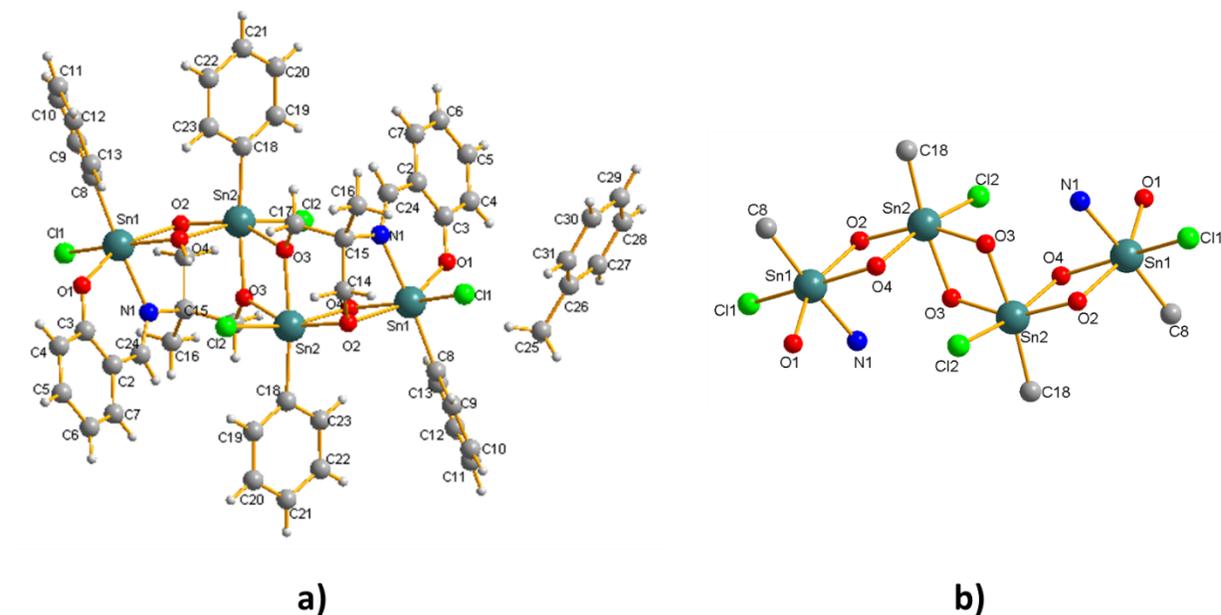
**Tabla 30.** Interacciones no-covalentes observadas en el compuesto **7a**.

Compuesto	Interacción	Distancia (Å) D-X...A	Distancia (Å) X...A	Ángulo (°) D-X...A	Códigos de simetría
<b>7a</b>	O(2)-H(18)···O(1)	2.671	1.930	171.88	1-x,-y,1-z
	C(3)-H(3)···C <sub>g</sub> <sup>1</sup>	4.264	3.412	153.19	x,-1+y,z
<b>7b</b>	C(31)-H(31)···Cl(1)	3.775	2.890	159.44	x,y,z
	C(17)-H(17A)···C <sub>g</sub> <sup>2</sup>	4.712	3.845	150.17	x,-1+y,z
	C(1AA)-H(1AA)- O(2)	3.485	2.662	147.78	1-x,y,z

C<sub>g</sub><sup>1</sup>:C(3), C(2),C(1), C(6), C(5), C(4); C<sub>g</sub><sup>2</sup>: C(8), C(9), C(11), C(10), C(12), C(13)

### 6.22.3 Caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal del compuesto **7b**

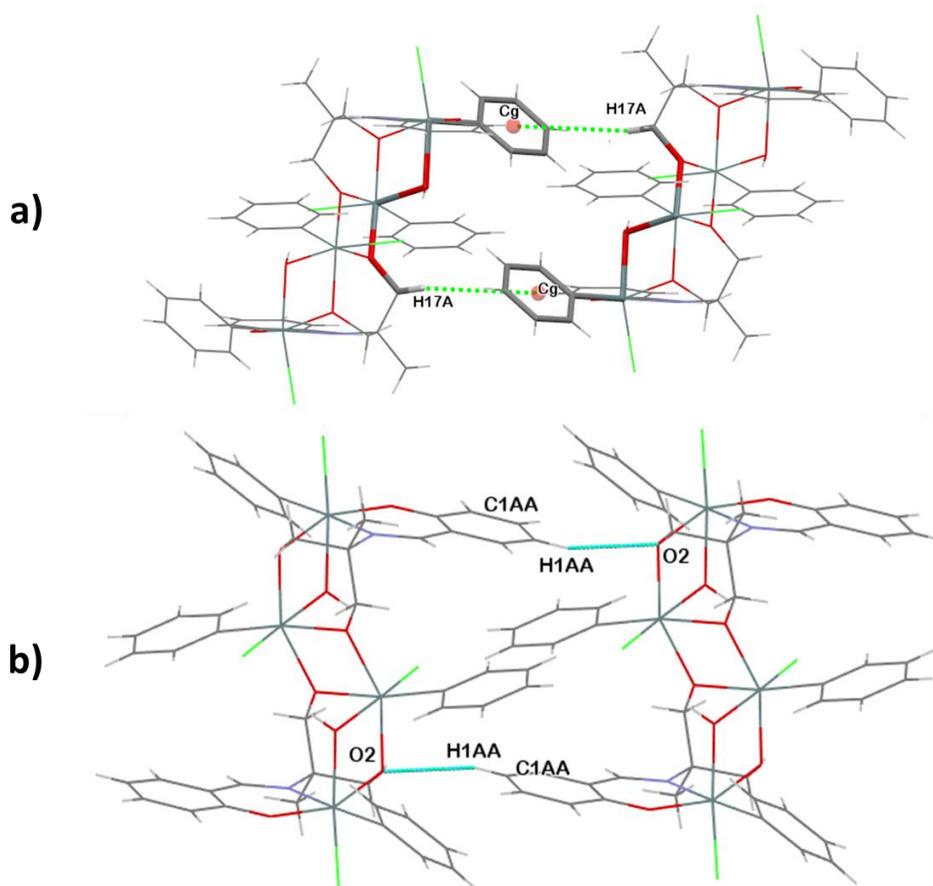
La reacción de multicomponentes para la obtención del ligante en presencia del Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, dio como resultado un complejo metal-orgánico tetranuclear **7b**, en donde los grupos imino e hidroxilos se coordinan al átomo de estaño, mientras que no se observa la formación del éster de boro. El complejo contiene dos unidades del ligante imínico unidos a 4 centros metálicos de estaño (IV) hexacoordinados con una geometría octaédrica distorsionada. Dada la simetría C<sub>i</sub> del compuesto, solo 2 átomos de estaño son diferentes, uno (Sn1) coordinado a 3 átomos de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de carbono y uno de cloro. El otro (Sn2) está coordinado a 4 átomos de oxígeno, uno de cloro y uno de carbono. Cada ligante forma dos enlaces covalentes Sn-O (provenientes del grupo fenol y un hidroxilo del ligante), un enlace de coordinación Sn-N (proveniente del grupo imino). Los átomos de estaño están conectados por dos enlaces covalentes Sn-O (provenientes de un hidroxilo del ligante y un hidroxilo del medio), formando rombos SnO<sub>2</sub>Sn.



**Figura 73.** a) Estructura de rayos-X obtenida para el compuesto **7b**; b) Vista de la parte de los heterociclos centrales fusionados.

En la Figura 73 se encuentra la estructura de rayos-X obtenida para el compuesto **7b**, mientras que sus datos cristalográficos y distancias y ángulos selectos se encuentran en las Tablas 25 y 29 respectivamente.

El compuesto **7b** muestra interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  a una distancia C<sub>g</sub> $\cdots$ H de 3.845 Å mediante las cuales forma ciclos supramoleculares de 17 miembros  $R_2^2(14)$ , (Figura 74a), así mismo muestra interacciones de enlace de hidrogeno C-H $\cdots$ O formando ciclos de 22 miembros  $R_2^2(22)$  (Figura 74b).



**Figura 74.** Interacciones no-covalentes observadas para el compuesto 7b.

La obtención de los compuestos **7a** y **7b** mostró que el ligante **6b** se hidroliza al igual que en el caso de los compuestos **2a-2c** y **3a-3c**, y no puede hasta el momento ser empleado en la síntesis de jaulas o cajas metal-orgánicas de boro.

## 7. CONCLUSIONES

Los imino ésteres de boro sintetizados constan tanto de átomos donadores (nitrógeno) como de átomos aceptores (boro), de manera que en principio interacciones Donador-Aceptor podría esperarse para la formación de estructuras macrocíclicas o poliméricas de mayor complejidad vía enlaces dativos  $N \rightarrow B$ ; sin embargo esta interacción no resultó favorable debido a factores estéricos y electrónicos.

El capítulo 1 muestra la síntesis de tres imino ésteres de boro funcionalizados con piridina mediante reacciones multicomponentes obteniendo compuestos sólidos en buenos rendimientos, los cuales fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas y difracción de rayos-X de monocristal. El análisis espectroscópico confirmó la formación de los mismos, no obstante se encontró que la interacción  $N \rightarrow B$  no se ve favorecida a pesar de poseer ácidos de Lewis (éster de boro) y bases de Lewis (piridilo) lo cual puede ser atribuido a factores estéricos. En estado sólido se observaron diversas interacciones no-covalentes de enlaces de hidrógeno e interacciones  $\pi$  formando agregados en 1D y 2D. Dado que los compuestos poseen en su estructura dos grupos nitrogenados coordinantes puede ser utilizado para formar complejos con centros metálicos mediante enlaces de coordinación, así el compuesto **1a** fue utilizado para el reconocimiento de cationes metálicos. El análisis mostró que la interacción con iones hierro, cobalto y cobre dan lugar a cambios de coloración en solución del ligante de incoloro a morado, naranja y verde respectivamente, de manera que el compuesto puede ser utilizado como sensor colorimétrico para la detección de iones  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . Empleando la técnica de espectroscopia UV-Vis y fluorescencia, se observaron cambios espectrales significativos en la titulación con dichos cationes, permitiendo así determinar los límites de detección y cuantificación, de las cuales se obtuvieron valores en el intervalo de mM y  $\mu$ M respectivamente.

El capítulo 2 muestra la síntesis de 6 bis-imino ésteres de boro utilizando reacciones multicomponentes. La formación de los grupos de éster de boro y el enlace imino fue evidenciado mediante técnicas espectroscópicas y difracción de rayos-X de monocristal. Los compuestos muestran conformaciones lineales o *zig-zag*, las cuales están en función del

sustituyente  $-R$  del aminodiol empleado. La conformación se mantiene cuando otras moléculas (ácido 1,4-bencendiborónico o tolueno) son incluidas en la celda unitaria. Adicionalmente, la formación de interacciones  $N \rightarrow B$  no se ve favorecida, a pesar de incrementar el número de ácidos de Lewis (éster de boro) y bases de Lewis (piridilos). Se observaron interacciones no-covalentes en estado sólido, tales como enlaces de hidrógeno  $C-H \cdots O$  y  $C-H \cdots N$  e interacciones tipo  $\pi$ , las cuales dan lugar a la formación de redes polimérica en 1 y 2 dimensiones. El compuesto **2a** fue evaluado como sensor de cationes metálicos, mostrando un comportamiento similar al observado para el compuesto **1a**, obteniéndose límites de detección y cuantificación menores para  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  debido al incremento de los sitios de coordinación, mientras que para  $Fe^{2+}$  los límites de detección resultaron más altos, lo que puede ser atribuido a la inestabilidad de los complejos formados en solución. Adicionalmente se evaluó la sensibilidad de los compuestos **1a** y **2a** hacia  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , mostrando selectividad hacia  $Fe^{2+}$ , lo cual fue observado a simple vista y mediante espectroscopía UV-Vis. Por otro lado se estudió la reactividad de los compuestos **2a** y **3a** hacia cloruros metálicos. Para lo anterior se llevaron a cabo reacciones directas metal-ligante, utilizando el ligante previamente sintetizado y la sal metálica, de lo cual se observó la hidrólisis parcial o total de los ligantes cuando se utiliza  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  como centro metálico, obteniéndose diversos complejos metal orgánicos empleando otros metales se observó la total descomposición de los ligantes. Además se llevaron a cabo reacciones de multicomponentes para la síntesis del ligantes en presencia de la sal metálica con el objetivo de formar especies poliédricas metal-ligante, sin embargo no se observó la formación del ligante bis-imino éster de boro), en su lugar se observaron compuestos del tipo oxazolidina que se coordinan al centro metálico ( $Zn^{2+}$ ). Cabe mencionar que se realizaron reacciones en condiciones anhidras para la formación de estructuras metal-orgánicas con el objetivo de evitar la hidrólisis, sin embargo, se obtuvo el resultado fue análogo al antes mencionado, lo cual supone que los productos obtenidos son los más estables.

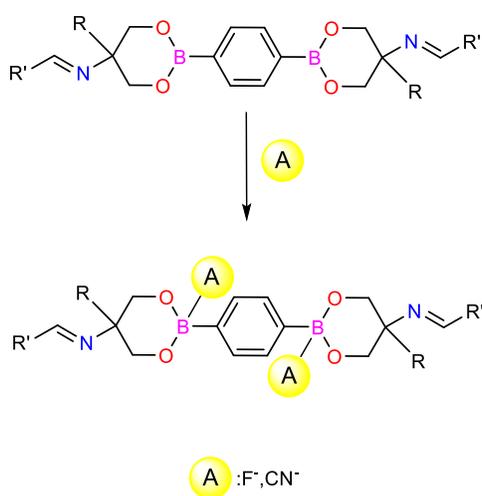
Finalmente, para favorecer la estabilidad con centros metálicos se llevó a cabo la síntesis de bis-imino ésteres de boro con grupos hidroxilos en lugar de grupos piridilos, para los cuales se estudió su reactividad hacia compuestos de órgano estaño (IV). Se observó que cuando se utiliza el ligante con el  $Ph_2SnO$ , se obtiene un complejo pentacoordinado de estaño

mostrando el proceso de descomposición del ligante. También se llevó a cabo la reacción empleando reacciones multicomponentes, para la formación del ligante en presencia del centro metálico ( $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ), en este caso se observó la formación del compuesto imínico que se coordinó al centro metálico dando lugar a la formación de un complejo tetranuclear.

En todos los casos, la reactividad de los bis-imino ésteres de boro muestra que los grupos de ésteres de boro es la parte más inestable del sistema, dado que es la parte que no se observa después de los diversos tratamientos con sales metálicas, en tanto que la parte de la imina permanece y se obtuvieron varios derivados en donde el grupo imino se coordina al centro metálico.

## 8. PERSPECTIVAS

Con el fin de evitar la fácil hidrólisis de los ésteres de boro en la formación de cajas metal-orgánicas se propone modificar la coordinación del átomo de boro tetracoordinados los cuales son más estables que los tricoordinados, de manea que sería importante efectuar experimentos de reconocimiento de aniones principalmente iones fluoruro o cianuro, los cuales han mostrado mayor afinidad a este tipo de sistemas,<sup>132-134</sup> mediante espectroscopía UV-Vis, fluorescencia y RMN de  $^{11}\text{B}$  (Esquema 44) y después realizar las reacciones con sales metálicas.

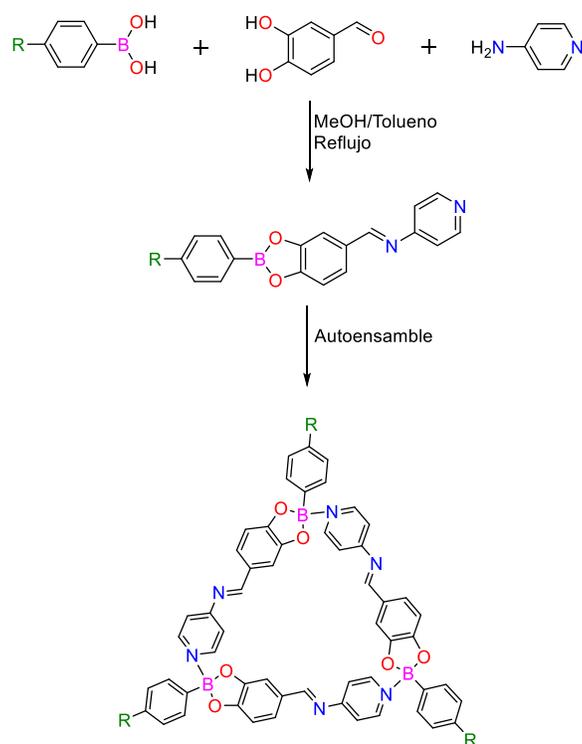


**Esquema 44.** Interacción entre imino ésteres de boro y aniones.

Por otro lado, se ha observado que los ésteres de boro contenidos en heterociclos de 5 miembros forman enlaces  $\text{N} \rightarrow \text{B}$  más fuertes que cuando están en heterociclos de 6 miembros.<sup>20,25</sup>

Por lo que se propone la síntesis de nuevos imino ésteres de boro funcionalizados con piridina, mediante la utilización de 4-aminopiridina, 3,4-dihidroxibenzaldehído y el ácidos fenil borónicos (Esquema 45) con la finalidad de formar ésteres de boro cíclicos de 5 miembros. Se realizarán modificaciones en el sustituyente del ácido borónico con el objetivo de modificar la acidez de Lewis del átomo de boro, así mismo se realizarán variaciones en la

posición del nitrógeno piridínico con el objetivo de observar su reactividad hacia la formación de enlaces N→B.



**Esquema 45.** Propuesta de estructuras macrocíclicas formadas por el autoensamble de imino esteres de boro funcionalizados con piridina.

## 9. METODOLOGÍA

### Reactivos y disolventes

Tanto los reactivos como los disolventes empleados para el desarrollo de esta investigación son productos comerciales de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin purificación previa: ácido 4-bromofenil borónico (CAS **5467-74-3**), ácido 4-trifluorometilfenil borónico (CAS **128796-39-4**), ácido 1,4-bencendiborónico (CAS **4612-26-4**), 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-1,3-propanodiol (CAS **115-69-5**), 2-piridincarboxaldehído (CAS **1121-60-4**), 3-piridincarboxaldehído (CAS **500-22-1**), 4-piridincarboxaldehído (CAS **872-85-5**), 2-hidroxibenzaldehído (CAS **90-02-8**), cloruro de hierro (II) (CAS **7758-94-3**), cloruro de cobalto (II) hexahidratado (CAS **7791-13-1**), cloruro de níquel (II) hexahidratado (CAS **7791-20-0**), cloruro de Zinc (II) (CAS **7646-85-7**), Cloruro de Hierro (III) (CAS **7705-08-0**), metanol, tolueno, hexano, cloroformo, éter isopropílico.

### Instrumentación

Los puntos de fusión fueron determinados en capilares abiertos en un aparato Buchi Melting Point B-540. La espectrometría de masas (EM) se realizó en un equipo MStation JMS marca JEOL utilizando las técnicas FAB<sup>+</sup> y EI<sup>+</sup>. Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo Nicolet FT-IR Thermo Scientific mediante la técnica ATR. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B, COSY y HSQC se obtuvieron en los equipos Varian Mercury 200 MHz, Varian Inova 400 MHz y Bruker Avance 500 MHz utilizando como disolventes cloroformo y dimetilsulfoxido deuterados. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se registraron como referencia los disolventes utilizados (CDCl<sub>3</sub> y DMSO-d<sub>6</sub>), mientras que para la RMN de <sup>11</sup>B y <sup>119</sup>Sn se empleó BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> y SnMe<sub>4</sub> respectivamente, como referencias. La escala de desplazamientos ( $\delta$ ) se representa en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) en Hz.

Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal se realizaron en un difractómetro Agilent Technologies SuperNova equipado con un detector de área CCD (EosS2) usando radiación Cu-K $\alpha$   $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ , (para los compuestos **1a**, **1c**, **2a**, **2b**, **2c**, **3b**, **3c**, **2b-Ac**, **3a-Tol**, **4d**, **4e**, **5a**, **6b**, **7b**) y radiación Mo-K $\alpha$   $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  (para los compuestos **1b**, **3a**, **3d**, **4a**, **4b**, **6a**, **7a**) de una fuente de rayos-X de microfoco y un enfriador

Cryojet de Oxford Instruments. Las intensidades medidas se redujeron a  $F^2$  y se corrigió la absorción utilizando armónicos esféricos (CryAlisPro).<sup>135</sup> Las intensidades fueron corregidas por efectos de Lorentz y de polarización. La solución de las estructuras, el refinamiento y de procesamiento de datos se realizó con el paquete de programas OLEX2<sup>136</sup> utilizando SHELXTL-2014.<sup>137</sup> Todos los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones geométricas y se calcularon. Para la creación de las figuras se utilizaron los software Mercury<sup>138</sup> y Diamond<sup>139</sup> mientras que para el análisis de las superficies de Hirshfeld se utilizó el software CrystalExplorer.<sup>140</sup>

Las mediciones espectrofotométricas de UV-Vis se realizaron en un equipo Genesys 10S con una ventana espectral de 190 a 1100 nm y una resolución de 1 nm, utilizando celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico y volumen máximo de 2 ml, utilizando como referencia el disolvente puro.

Las mediciones espectrofotométricas de fluorescencia fueron realizadas en un equipo Varian CaryEclipse con ventana espectral de 200 a 800 nm y una precisión de longitud de onda de 0.5 nm con una relación señal ruido de 500 a 1, la celda utilizada fue de cuarzo de 1 cm de paso óptico y un volumen máximo de 2 mL.

## Procedimientos

### Determinación del coeficiente de Absortividad molar ( $\epsilon$ ) de los compuestos **1a** y **2a** mediante espectroscopias UV-Vis y fluorescencia

La diferencia en los cambios de absorbancia y emisión observados mediante UV-Vis y fluorescencia fueron graficados contra la concentración de cada compuesto. Los intervalos de concentraciones de los compuestos presentan un comportamiento lineal de acuerdo a la Ley de Lambert-Beer. Los datos fueron tratados mediante un ajuste lineal en el software Origin<sup>141</sup> obteniendo de esta el valor de Epsilon de acuerdo a la formula:

$$\epsilon = \frac{A}{L \cdot C}$$

En donde

$\epsilon$ : Coeficiente de absortividad Molar ( $M^{-1}cm^{-1}$ )

A : Absorbancia

L : longitud de la celda

C: concentración

#### Coeficiente de Absortividad UV-Vis-1a

Se preparó una solución del compuesto **1a** con una concentración de  $1 \times 10^{-2}$  M. Posteriormente a 2 mL de MeOH se fueron adicionando alicuotas variando la concentración  $1.0 \times 10^{-3}$  a  $6.9 \times 10^{-3}$  M a temperatura ambiente.

#### Coeficiente de Absortividad UV-Vis-2a

Se preparó una solución del compuesto **2a** a una concentración  $1 \times 10^{-3}$  M, de la cual se prepararon soluciones en metanol a un volumen de 2 mL, en concentraciones de  $1.0 \times 10^{-3}$  y  $4.5 \times 10^{-4}$  M a temperatura ambiente.

#### Titulación Fluorescencia 1a

Se preparó una solución en metanol de **1a** a una concentración  $1 \times 10^{-2}$  M, de la cual se prepararon soluciones a concentraciones entre  $1.0 \times 10^{-3}$  y  $4.0 \times 10^{-4}$  M a un volumen de 2 mL a temperatura ambiente.

#### Titulación Fluorescencia 2a

Se preparó una solución de  $1 \times 10^{-3}$  M en metanol del compuesto **2a**, posteriormente se tomaron 2 mL de dicha solución y se adicionaron alicuotas de 0.1 mL hasta llegar a un volumen final de 2.5 mL.

#### Curvas de variación continua de JOB

Las soluciones estándares de los compuestos imino ésteres de boro (**1a** y **2a**) y las sales metálicas ( $FeCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CuCl_2$  y  $ZnCl_2$ ) se prepararon de forma independiente a concentraciones iguales. Alicuotas de estas soluciones se adicionaron a una celda de cuarzo manteniendo el volumen final en cada medición de 1 mL. El volumen de las alicuotas varió de tal forma que la suma de las concentraciones del imino éster de boro y la sal metálica

siempre fue de  $1.0 \times 10^{-3}$  M para los experimentos del compuesto **1a** y  $5.0 \times 10^{-4}$  M para **2a**. Los datos de absorbancia fueron corregidos según la ecuación:

$$ABS_{cor} \equiv ABS_{exp} - ABS_a - ABS_b$$

En donde

$ABS_{cor}$  : Es la absorbancia corregida

$ABS_{exp}$  : es la absorbancia experimental

$ABS_a$ : Es la absorbancia del imino éster de boro utilizado

$ABS_b$ : Es la absorbancia de la sal metálica utilizada

#### Cálculo de límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) mediante espectroscopias UV-Vis y Fluorescencia

El límite de detección (LOD) es definido como la concentración mínima detectada de un analito por una muestra determinada, pero no necesariamente cuantificada, mientras que el límite de cuantificación (LOQ) es definido como la concentración mínima en la que un analito puede ser detectado por una muestra con buena precisión y exactitud. En la presente investigación se determinaron dichos parámetros utilizando el método basado en la desviación estándar del ligante de acuerdo con la ICH (*International Conference on Harmonisation*),<sup>96</sup> utilizando la fórmula

$$LOD/LOQ = \frac{F \times SD}{b}$$

En donde

F = Factor 3.3 y 10 para LOD y LOQ, respectivamente

SD: Desviación estándar de la muestra

b: Pendiente de la regresión lineal

Se prepararon soluciones individuales en donde se mantuvo constante tanto la concentración del ligante analizado y el volumen total (2 mL), variándose la concentración de la sal metálica. Las cuales fueron medidas en UV-Vis y fluorescencia. Los datos obtenidos fueron graficados en el software Origin.

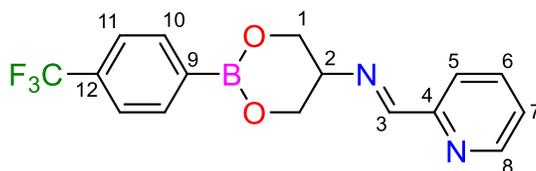
## 10. PARTE EXPERIMENTAL

### Método general para la síntesis de imino ésteres de boro.

La síntesis de los compuestos se llevó a cabo en una reacción de condensación en un solo paso. En un matraz con 30 mL de tolueno, se adicionaron las materias primas previamente disueltas en 2 mL de metanol. La solución se deja en reflujo durante 24 h (4 h para los compuestos **4a-4c**), utilizando una trampa Dean-Stark para la eliminación de agua. Después del reflujo se concentran las aguas madres hasta un volumen de 10 mL aproximadamente y se adiciona éter isopropílico para favorecer la precipitación. De lo anterior se obtienen sólidos que son lavados con 3 alícuotas de 5 mL de éter isopropílico. Los sólidos se obtienen en buenos rendimientos y son solubles en disolventes orgánicos polares tales como cloroformo y metanol.

### Preparación de los compuestos **1a-1c**, **2a-2c**, **3a-3c**, **4a-4c**, **5a-5c** y **6<sup>a</sup>**

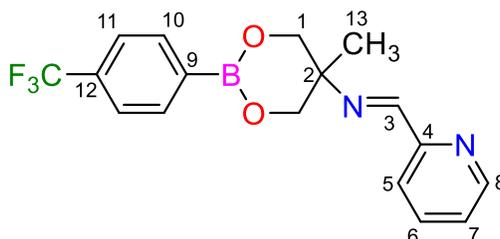
#### Compuesto **1a**



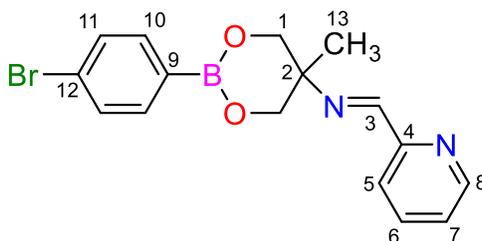
El compuesto **1a** se preparó a partir del ácido 4-(trifluorometil) fenilborónico (399.7 mg, 2.102 mmol), 2-piridincarboxaldehído (200  $\mu$ L, 2.102 mmol) y 2-amino-1,3-propanodiol (193.2 gr, 2.102 mmol). **F.M.:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **P.M.:** 334 g/mol **Rendimiento:** 34 %. **P.F.:** 145-148 °C. **E.M. (EI<sup>+</sup>) m/z (%):** 334(100) [M<sup>+</sup>], 189(10), 131(48), 79(16). **IR (ATR)  $\nu$  :** 1640 (C=N, *d*), 1309 (B-O, *m*), 1251 (B-C, *m*), 1103 (*f*), 648 (B-O, *f*). **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  =** 8.64 (*dd*,  $J_{orto} = 4.9$  Hz,  $J_{meta} = 1.6$  Hz, 1 H, H-8), 8.53 (*s*, 1H, H-3), 7.97 (*dd*,  $J_{orto} = 7.8$  Hz,  $J_{meta} = 1.6$  Hz, 1 H, H-5), 7.90 (*d*,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, H-10), 7.72 (*ddd*,  $J_{orto} = 7.8$  Hz,  $J_{meta} = 1.6$  Hz, 1 H, H-6), 7.58 (*d*,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, H-11), 7.33 (*ddd*,  $J_{orto} = 7.8$  Hz,  $J_{meta} = 1.6$  Hz, 1 H, H-7), 4.24 (*d*,  $J = 6$  Hz, 4 H, H-1), 3.93 (*c*,  $J = 6.2$  Hz, 1H,

H-2). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 164.6 (C-3), 154.0 (C-4), 149.8 (C-8), 136.9 (C-6), 134.4 (C-10, C-12), 125.5 (C-7), 124.4 (*m*, C-11,  $-\text{CF}_3$ ), 122.0 (C-5), 66.3 (C-1), 65.1 (C-2), (B-C no fue observado). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 26,  $h_{1/2}$  = 1212 Hz. **EM-IE<sup>+</sup>-HR**, *m/z*: experimental  $334.1113 \pm 3.7$ , calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{F}_3\text{B}$  (334.1013).

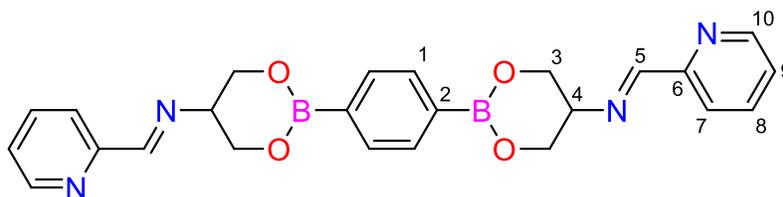
### Compuesto **1b**



El compuesto **1b** se preparó a partir del ácido 4-(trifluorometil) fenilborónico (182.7 mg, 1.05 mmol), 2-piridincarboxaldehído (100  $\mu\text{L}$ , 1.05 mmol) y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (110.3 mg, 1.05 mmol). **F.M.:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_2$ . **P.M.:** 348 g/mol **Rendimiento:** 44%. **PF:** 153-155°C **IR (ATR)  $\nu$  :** 1637(C=N, *d*), 1293(B-O, *f*), 1251(B-C, *m*), 1102(*f*), 842(*m*), 649 (B-O, *f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.60 (*dd*,  $J_{orto} = 5$  Hz,  $J_{meta} = 1.6$  Hz, 1H, H-8), 8.52 (*s*, 1 H, H-3), 7.98 (*dd*,  $J_{orto} = 7.6$  Hz,  $J_{meta} = 1.6$  Hz, 1H, H-5), 7.88 (*d*,  $J = 7.6$  Hz, 2 H, H-10), 7.68 (*ddd*,  $J_{orto} = 7.6$  Hz,  $J_{orto} = 7.6$  Hz,  $J_{meta} = 1.6$  Hz, 1H, H-6), 7.55 (*d*,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H-11), 7.28 (*ddd*,  $J_{orto} = 7.6$  Hz,  $J_{orto} = 5$  Hz,  $J_{meta} = 1.6$  Hz, 1 H, H-7), 4.32 (*AB*,  $J_{AB} = 11$  Hz, 4 H, H-1), 1.31 (*s*, 3 H, H-13). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 160.9 (C-3), 153.7 (C-4), 149.9 (C-8), 137.3 (C-6), 134.7 (C-10, C-12), 125.4 (C-7), 124.4 (*m*, C-11,  $\text{CF}_3$ ), 121.7 (C-5), 70.3 (C-1), 65.3 (C-2), (B-C no fue observado). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 26,  $h_{1/2}$  = 1163 Hz. E-IE<sup>+</sup>-HR, *m/z*: experimental  $348.1235 \pm 6.2$ , calculado para  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{F}_3\text{B}$  (348.1280).

Compuesto 1c

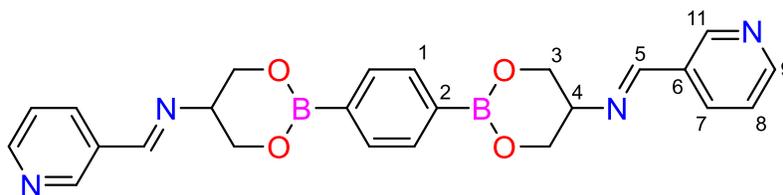
El compuesto **1c** se preparó a partir del ácido 4-bromofenilborónico (210.9 mg, 1.05 mmol), 2-piridincarboxaldehído (100  $\mu$ L, 1.05 mmol) y 2-amino-1,3-propanodiol (95.6 mg, 1.05 mmol). **F.M.:** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>BBrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **P. M.:** 359 g/mol. **Rendimiento:** 55%. **P. F.:** 220-224°C. **IR (ATR)  $\nu$  :** 1636(C=N, *d*), 1310 (B-O, *f*), 1247 (B-C, *m*), 1112(*m*), 627 (B-O, *f*). **RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.60 (*dd*,  $J_{orto} = 4.7$  Hz,  $J_{meta} = 1.2$  Hz, 1 H, H-8), 8.51 (*s*, 1 H, H-3), 7.96 (*dd*,  $J_{orto} = 7.8$  Hz,  $J_{meta} = 1.2$  Hz, 1 H, H-5), 7.87 (*d*,  $J_{orto} = 7.8$  Hz, 2 H, H-10), 7.69 (*ddd*,  $J_{orto} = 7.8$  Hz,  $J_{meta} = 1.2$  Hz, 1 H, H-6), 7.44 (*d*,  $J_{orto} = 7.8$  Hz, 2 H, H-11), 7.29 (*ddd*,  $J_{orto} = 7.8$  Hz,  $J_{orto} = 4.7$  Hz,  $J_{meta} = 1.2$  Hz, 1 H, H-7), 4.12 (*AB*,  $J_{AB} = 10.8$  Hz, 4 H, H-1), 1.30 (*s*, 3 H, H-13). **RMN de <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 160.7 (C-3), 154.8 (C-4), 149.6 (C-8), 136.9 (C-6), 135.9 (C-10), 131.0 (C-11), 125.9 (C-12), 125.3 (C-7), 121.5 (C-5), 70.3 (C-1), 59.4 (C-2), 20.2 (C-13), (B-C no fue observado). **RMN de <sup>11</sup>B** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 26,  $h_{1/2} = 640$  Hz. **EM-IE<sup>+</sup>-HR**, *m/z*: experimental 358.0493  $\pm$  1.3, calculado para C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>BrB (358.0488).

Compuesto 2a

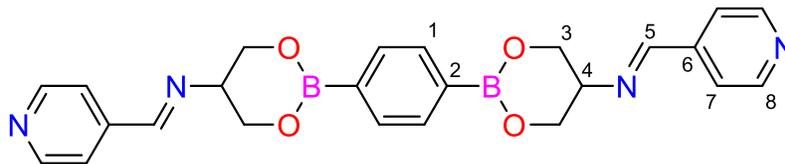
El compuesto **2a** se preparó a partir del ácido 1,4-bencendiborónico (91.1 mg, 490  $\mu$ mol), 2-piridincarboxaldehído (100  $\mu$ L, 980  $\mu$ mol) y 2-amino-1,3-propanodiol (97.3 mg, 980  $\mu$ mol). **F.M.:** C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. **P.M.:** 454.09 g/mol. **Rendimiento** 78 %. **P. F.:** 260 - 262

°C. **IR (ATR)  $\nu$**  : 1646 (C=N, *m*), 1306 (*f*), 1247 (*f*), 657 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.64 (*d*,  $J_{\text{orto}} = 4$  Hz, 2 H, H-10), 8.52 (*s*, 2 H, H-5), 7.97 (*d*,  $J_{\text{orto}} = 8$  Hz, 2 H, H-7), 7.80 (*s*, 4 H, H-1), 7.72 (*ddd*,  $J_{\text{orto}} = 8$  Hz,  $J_{\text{orto}} = 7.8$  Hz,  $J_{\text{meta}} = 1.6$  Hz, 2 H, H-8), 7.32 (*ddd*,  $J_{\text{orto}} = 7.6$  Hz,  $J_{\text{orto}} = 4.8$  Hz,  $J_{\text{meta}} = 1.2$  Hz, 2 H, H-9), 4.23 (*d*,  $J = 6.4$  Hz, 8 H, H-3), 3.92 (*q*,  $J = 6$  Hz, 2 H, H-4). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 164.4 (C-5), 154.1 (C-6), 149.8 (C-10), 136.9 (C-8), 133.2 (C-1), 125.2 (C-9), 122.1 (C-7), 66.2 (C-3), 65.3 (C-4), (B-C no fue observado). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 26,  $h_{1/2} = 486$  Hz. **E.M.-FAB $^+$ -HR**,  $m/z$  [M+1]: experimental  $455.2031 \pm 6.8$ , calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_4\text{B}_2$  (455.2061).

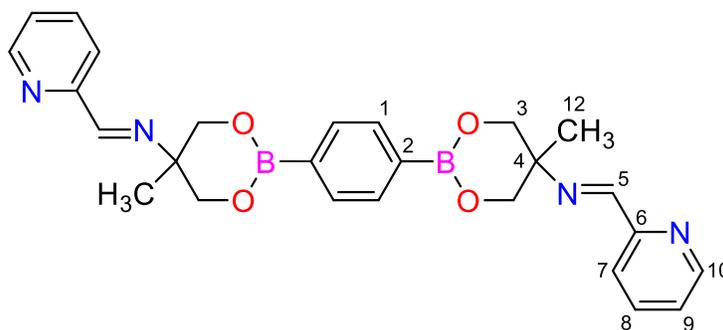
### Compuesto **2b**



El compuesto **2b** se preparó a partir del ácido 1,4-bencendiborónico (91.1 mg, 490  $\mu\text{mol}$ ), 3-piridincarboxaldehído (100  $\mu\text{L}$ , 980  $\mu\text{mol}$ ) y 2-amino-1,3-propanodiol (97.3 mg, 980  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$ . **P.M.**: 454.09 g/mol. **Rendimiento** 64%. **P. F.**: 250 - 251 °C. **IR (ATR)  $\nu$**  : 1641 (C=N, *d*), 1310 (*f*), 1243 (*f*), 1161 (*m*), 1122 (*m*), 657 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.87 (*d*,  $J_{\text{meta}} = 1.2$  Hz, 2 H, H-11), 8.67 (*dd*,  $J_{\text{orto}} = 4.8$  Hz,  $J_{\text{meta}} = 1.5$  Hz, 2 H, H-9), 8.66 (*s*, 2 H, H-5), 8.14 (*dd*,  $J_{\text{orto}} = 7.7$  Hz,  $J_{\text{meta}} = 1.9$  Hz, 2H, H-7), 7.82 (*s*, 4 H, H-1), 7.35 (*dd*,  $J_{\text{orto}} = 4.6$  Hz,  $J_{\text{orto}} = 8.2$  Hz, 2 H, H-8), 4.23 (*d*,  $J = 6.1$  Hz, 8 H, H-3), 3.88 (*q*,  $J = 6.1$  Hz, 2 H, H-4). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 160.6 (C-5), 152.3 (C-11), 150.8 (C-9), 134.9 (C-7), 133.3 (C-1), 131.5 (C-6), 123.9 (C-8), 66.2 (C-3), 65.7 (C-4), (B-C no fue observado). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 28,  $h_{1/2} = 721$  Hz. **E.M.-FAB $^+$ -HR**,  $m/z$  [M+1]: experimental  $455.2051 \pm 2.4$ , calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_4\text{B}_2$  (455.2061).

Compuesto 2c

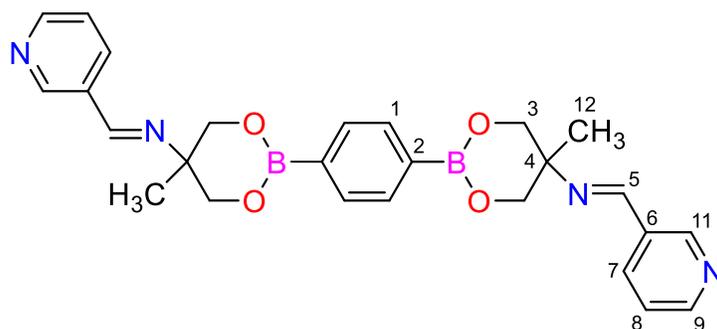
El compuesto **2c** se preparó a partir del ácido 1,4-bencendiborónico (91.1 mg, 490  $\mu\text{mol}$ ), 4-piridincarboxaldehído (100  $\mu\text{L}$ , 980  $\mu\text{mol}$ ) y 2-amino-1,3-propanodiol (97.3 mg, 980  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$ . **P.M.:** 454.09 g/mol. **Rendimiento:** 82%. **P. F.:** 250 - 253  $^{\circ}\text{C}$ . **IR (ATR)  $\nu$  :** 1650 (C=N, *d*), 1305 (*f*), 1241 (*f*), 1161 (*m*), 1122 (*m*), 657 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.70 (*d*,  $J_{\text{orto}} = 6$  Hz, 4 H, H-8), 8.44 (*s*, 2 H, H-5), 7.83 (*s*, 4 H, H-1), 7.61 (*d*,  $J_{\text{orto}} = 6$  Hz, 4 H, H-7), 4.23 (*d*,  $J = 5.8$  Hz, 8 H, H-3), 3.92 (*q*,  $J = 5.8$  Hz, 2 H, H-4). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 161.6 (C-5), 151.5 (C-8), 142.4 (C-6), 132.3 (C-1), 122.3 (C-7), 66.1 (C-3), 65.6 (C-4), (B-C no fue observado). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 28,  $h_{1/2} = 758$  Hz. **E.M.-FAB $^+$ -HR**,  $m/z$  [M+1]: experimental  $455.2031 \pm 6.8$ , calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_4\text{B}_2$  (455.2061).

Compuesto 3a

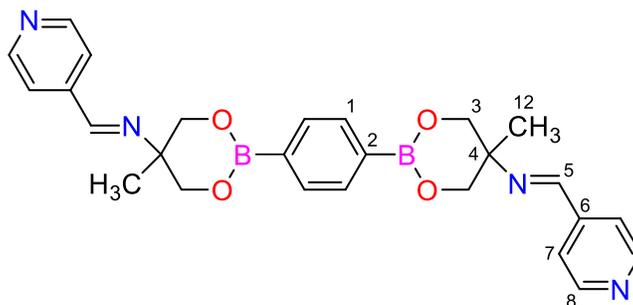
El compuesto **3a** se preparó a partir del ácido 1,4-bencendiborónico (91.1 mg, 490  $\mu\text{mol}$ ), 4-piridincarboxaldehído (100  $\mu\text{L}$ , 980  $\mu\text{mol}$ ) y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (103.1 mg, 980  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$ . **P.M.:** 482.14 g/mol. **Rendimiento:** 86%. **P. F.:** 238 - 240  $^{\circ}\text{C}$ . **IR (ATR)  $\nu$  :** 1635 (C=N, *d*), 1308 (*f*), 1247 (*m*), 657 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.61 (*d*,  $J_{\text{orto}} = 4.8$  Hz, 2 H, H-10), 8.54 (*s*, 2 H, H-5), 7.99 (*d*,  $J_{\text{orto}} = 8.8$  Hz, 2 H, H-7), 7.78 (*s*, 4 H, H-1), 7.69 (*t*,  $J_{\text{orto}} = 8.4$  Hz, 2 H, H-8), 7.28 (*m*, 2 H, H-9),

4.15 (*AB*,  $J_{AB} = 10.8$  Hz, 8 H, H-3), 1.33 (*s*, 6 H-12). ). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 160.5$  (C-5), 154.7 (C-6), 149.4 (C-10), 136.7 (C-8), 133.2 (C-1), 125.1 (C-9), 121.5 (C-7), 70.1 (C-3), 59.3 (C-4), 20.1 (C-12), (B-C no fue observado). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 26$ ,  $h_{1/2} = 960$  Hz. **E.M.-FAB $^+$ -HR**,  $m/z$  [M+1]: experimental  $483.2426 \pm 10.7$  ppm), calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_4\text{B}_2$  (483.2374).

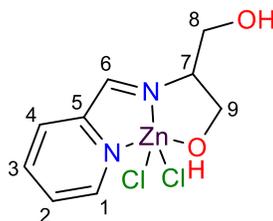
### Compuesto **3b**



El compuesto **3b** se preparó a partir del ácido 1,4-bencendiborónico (91.1 mg, 490  $\mu\text{mol}$ ), 3-piridincarboxaldehído (100  $\mu\text{L}$ , 980  $\mu\text{mol}$ ) y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (103.1 mg, 980  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$ . **P.M.:** 482.14 g/mol. **Rendimiento:** 62%. **P. F.:** 269 - 270  $^\circ\text{C}$ . **IR (ATR)  $\nu$  :** 1640 (C=N, *m*), 1310 (*f*), 1237 (*m*), 655 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.84$  (*d*,  $J_{\text{meta}} = 1.4$  Hz, 2 H, H-11), 8.62 (*dd*,  $J_{\text{orto}} = 4.8$  Hz,  $J_{\text{meta}} = 1.6$  Hz, 2 H, H-9), 8.48 (*s*, 2 H, H-5), 8.12 (*dt*,  $J_{\text{orto}} = 8$  Hz,  $J_{\text{meta}} = 1.9$  Hz, 2 H, H-7), 7.77 (*s*, 4 H, H-1), 7.30 (*dd*,  $J_{\text{orto}} = 5$  Hz,  $J_{\text{meta}} = 7.8$  Hz, 2 H, H-8), 4.16 (*AB*,  $J_{AB} = 10.8$  Hz, 8 H, H-3), 1.88 (*s*, 6 H, H-12). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 156.5$  (C-5), 151.9 (C-11), 150.7 (C-9), 134.2 (C-7), 133.2 (C-1), 132.0 (C-6), 123.8 (C-8), 70.0 (C-3), 59.5 (C-4), 20.3 (C-12), (B-C no fue observado). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 28$ ,  $h_{1/2} = 492$  Hz. **E.M.-FAB $^+$ -HR**,  $m/z$  [M+1]: experimental  $483.2394 \pm 3.9$ , calculada para  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_4\text{B}_2$  (483.2374).

Compuesto 3c

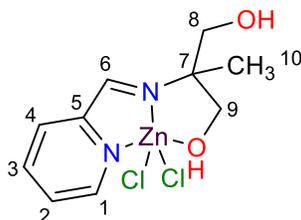
El compuesto **3c** Se preparó a partir del ácido 1,4-bencendiborónico (91.1 mg, 490  $\mu\text{mol}$ ), 4-piridincarboxaldehido (100  $\mu\text{L}$ , 980  $\mu\text{mol}$ ) y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (103.1 mg, 980  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$ . **P.M.:** 482.14 g/mol. **Rendimiento:** 88%. **P. F.:** 274 - 275  $^{\circ}\text{C}$ . **IR (ATR)  $\nu$ :** 1645 (C=N, *d*), 1307 (*f*), 1231 (*f*), 1118 (*m*), 816 (*m*), 653 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.66 (*d*,  $J_{\text{orto}} = 5.9$  Hz, 4 H, H-8), 8.42 (*s*, 2 H, H-5), 7.77 (*s*, 4 H, H-1), 7.59 (*d*,  $J_{\text{orto}} = 5.9$  Hz, 4 H, H-7), 4.17 (*AB*,  $J_{\text{AB}} = 11$  Hz, 8 H, H-3), 1.26 (*s*, 6 H, H-9). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 157.5 (C-5), 150.6 (C-8), 143.1 (C-6), 133.2 (C-1), 122.2 (C-7), 69.8 (C-3), 59.7 (C-4), 20.3 (C-9), (B-C no fue observado). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 28,  $h_{1/2} = 492$  Hz. **E.M.-FAB $^+$ -HR**,  $m/z$  [M+1]: experimental 483.2426 $\pm$ 10.7, calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_4\text{B}_2$  (483.2374).

Compuesto 4a

El compuesto **4a** Se preparó a partir del 2-piridincarboxaldehido (67  $\mu\text{L}$ , 667  $\mu\text{mol}$ ), 2-amino-1,3-propanodiol (67 mg, 667  $\mu\text{mol}$ ) y  $\text{ZnCl}_2$  (100 mg, 667  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Zn}$ . **P.M.:** 316.52 g/mol. **Rendimiento:** 45%. **P. F.:** 194-198  $^{\circ}\text{C}$ . **IR (ATR)  $\nu$ :** 3312 (OH, *m*), 1642 (C=N, *m*), 1598 (*m*), 1441 (*m*), 1303 (*m*), 1027 (*f*), 1016 (*f*), 767 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 8.67 (*m*, 2 H, H-1 y H-6), 8.19 (*t*,  $J = 8$  Hz, 1 H, H-3), 8.07 (*d*,  $J = 6$  Hz, 1 H, H-4), 7.76 (*t*,  $J = 6$  Hz,

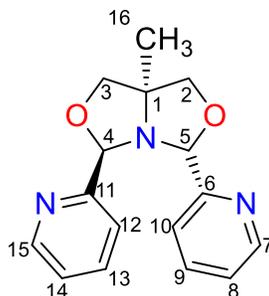
1 H, H-2), 5.38 (*ancha*, -OH), 3.64 (*m*, 5 H, H-7, H-8 y H-9). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (50 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 161.9 (C-6), 149.1 (C-5, C-1), 139.4 (C-3), 127.9 (C-2), 125.8 (C-4), 69.2 (C-7), 60.5 (C-8 y C-9).

### Compuesto **4b**



El compuesto **4b** se preparó a partir del 2-piridincarboxaldehído (67  $\mu\text{L}$ , 667  $\mu\text{mol}$ ), 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (70 mg, 667  $\mu\text{mol}$ ) y  $\text{ZnCl}_2$  (100 mg, 667  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Zn}$ . **P.M.:** 330.54 g/mol. **Rendimiento:** 58 %. **P. F.:** 184-190  $^\circ\text{C}$ . **IR (ATR)**  $\nu$  : 3416 (-OH, *f*), 1660 (C=N, *m*), 1599 (*m*), 1443 (*m*), 1299 (*m*), 1059 (*f*), 1033 (*f*), 1014 (*f*), 928 (*m*), 772 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 8.83 (*s*, 1 H, H-6), 8.61 (*ancha*, 1 H, H-1), 8.25 (*t*,  $J = 7$  Hz, 1 H, H-3), 8.10 (*d*,  $J = 10$  Hz, 1 H, H-4), 7.83 (*t*,  $J = 5$  Hz, 1 H, H-2), 6.18 (*ancha*, -OH), 3.59 (*d*,  $J = 10$  Hz, 2 H, H-9), 3.48 (*d*,  $J = 10$  Hz, 2 H, H-8), 1.26 (*s*, 3 H, H-10). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 160.1 (C-6), 148.7 (C-1), 140.7 (C-3), 128.7 (C-2), 127.3 (C-4), 72.8 (C-7), 64.2 (C-8), 63.8 (C-9).

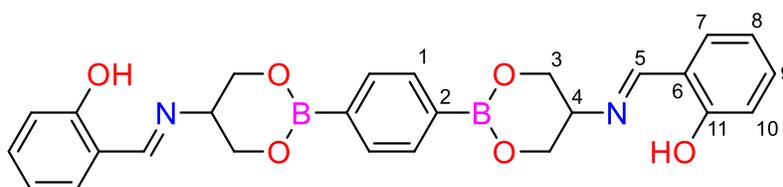
### Compuesto **4c**



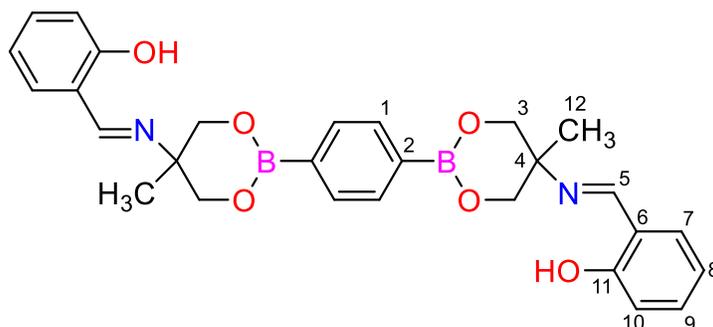
El compuesto **4c** se preparó a partir del 2-piridincarboxaldehído (199  $\mu\text{L}$ , 2095  $\mu\text{mol}$ ) y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (110 mg, 1048  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ . **P.M.:** 283.32 g/mol. **Rendimiento:** 95 %. **P. F.:** 103-106  $^\circ\text{C}$ . **IR (ATR)**  $\nu$  : 2873 (*d*), 1585 (*m*), 1377(*m*)

), 1065 (*f*), 994 (*m*), 788 (*m*), 775 (*m*), 759 (*m*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 8.19 (*m*, 2 H, H-7 y H-15), 7.51 (*m*, 4 H, H-9, H-10, H-12 y H-13), 6.98 (*m*, 2 H, H-8 y H-14), 5.61 (*s*, 1 H, H-4), 5.21 (*s*, 1 H, H-5), 4.06 (*d*,  $J = 8.5$  Hz, 1 H, H-2B), 3.90 (*AB*,  $J = 22$  Hz, 2 H, H-3), 3.62 (*d*,  $J = 8.5$  Hz, 1 H, H-2A), 1.42 (*s*, 3 H, H-16). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 159.2 (C-6), 154.5 (C-11), 148.91 (C-15), 148.4 (C-7), 136.4 (C-13), 136.1 (C-9), 123.2 (C-14), 122.7 (C-8), 122.0 (C-12), 121.8 (C-10), 93.9 (C-4), 93.6 (C-5), 77.5 (C-3), 76.0 (C-2), 70.5 (C-1), 23.5 (C-16).

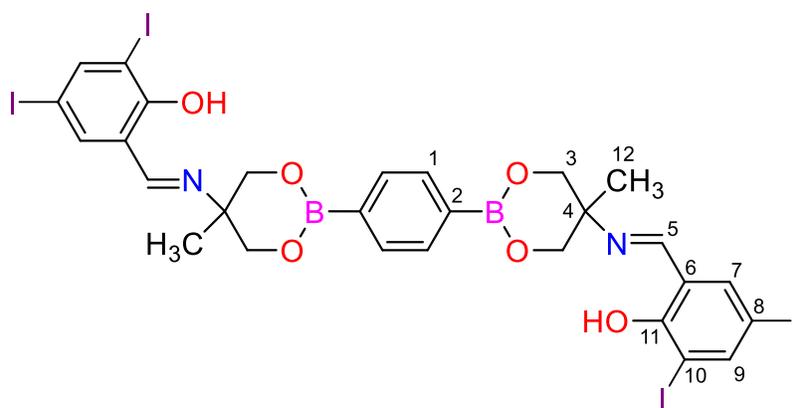
### Compuesto **6a**



El compuesto **6a** se preparó a partir del ácido 1,4-bencendiborónico (95.58 mg, 549  $\mu\text{mol}$ ), benzaldehído (100  $\mu\text{L}$ , 1098  $\mu\text{mol}$ ) y 2-amino-1,3-propanodiol (100.1 mg, 1098  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6$ . **P.M.:** 488.14 g/mol. **Rendimiento:** 83%. **P. F.:** 256-260  $^\circ\text{C}$ . **IR (ATR)  $\nu$  :** 1625 (C=N, *m*), 1305 (*f*), 1242 (*m*), 1164 (*m*), 1114 (*m*), 767 (*f*), 654 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 12.59 (*s*, 2 H, -OH), 8.54 (*s*, 2 H, H-5), 7.80 (*s*, 4 H, H-1), 7.35 (*td*,  $J_{\text{meta}} = 1.5$  Hz,  $J_{\text{orto}} = 8$  Hz, 2 H, H-9), 7.29 (*dd*,  $J_{\text{meta}} = 1.5$  Hz,  $J_{\text{orto}} = 8$  Hz, 2 H, H-7), 6.96 (*d*,  $J = 8$  Hz, 2 H, H-10), 6.91 (*td*,  $J_{\text{meta}} = 1$  Hz,  $J_{\text{orto}} = 8$  Hz, 2 H, H-8), 4.24 (*m*, 8 H, H-3), 3.86 (*m*, 2 H, H-4). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 167.1 (C-5), 160.8 (C-11), 133.2 (C-1, C-9), 131.8 (C-7), 118.9 (C-10), 118.4 (C-6), 117.2 (C-8), C-3 (65.8), C-4 (63.9), (B-C no fue observado).

Compuesto 6b

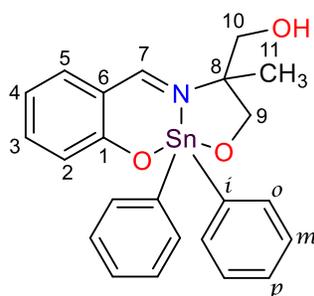
El compuesto **6b** se preparó a partir del ácido 1,4-bencendiborónico (95.58 mg, 549  $\mu\text{mol}$ ), benzaldehído (100  $\mu\text{L}$ , 1098  $\mu\text{mol}$ ) y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (115.4 mg, 1098  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6$ . **P.M.:** 512.17 g/mol. **Rendimiento:** 88 %. **P. F.:** 253-255  $^{\circ}\text{C}$ . **IR (ATR)  $\nu$  :** 1627 (C=N, *f*), 1311 (*f*), 1277 (*f*), 1244 (*m*), 1192 (*m*), 1145 (*m*), 1119 (*f*), 754 (*f*), 656 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 13.22 (*s*, 2 H, -OH), 8.52 (*s*, 2 H, H-5), 7.73 (*s*, 4 H, H-1), 7.25 (*m*, 4 H, H-7 y H-9), 6.89 (*d*,  $J$  = 8 Hz, 2 H, H-10), 6.83 (*t*,  $J$  = 8 Hz, 2 H, H-8), 4.14 (*AB*,  $J_{\text{AB}}$  = 10 Hz, 8 H, H-3), 1.33 (*s*, 6 H, H-12). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 163.8 (C-5), 161.2 (C-11), 133.2 (C-1), 132.9 (C-9), 132.2 (C-7), 118.9 (C-10), 118.3 (C-6), 117.3 (C-8), 69.8 (C-3), 58.83 (C-4), 20.6 (C-12), (B-C no fue observado).

Compuesto 6c

El compuesto **6c** se preparó a partir del ácido 1,4-bencendiborónico (39 mg, 235  $\mu\text{mol}$ ), 3,5-diiodo-salicilaldehído (176 mg, 470  $\mu\text{mol}$ ) y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol

(50 mg, 470  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{I}_4$ . **P.M.:** 1015.75 g/mol. **Rendimiento:** 45%. **P. F.:** 230-235  $^{\circ}\text{C}$ . **IR (ATR)  $\nu$ :** 1622 (C=N, *f*), 1307 (*m*), 1121 (*m*), 656 (*f*). **RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 14.66 (*s*, 2 H, -OH), 8.33 (*s*, 2 H, H-5), 8.01 (*d*,  $J = 2$  Hz, 2 H, H-9), 7.73 (*s*, 4 H, H-1), 7.51 (*d*,  $J = 2$  Hz, 2 H, H-7), 4.18 (*AB*,  $J = 30$  Hz, 8 H, H-3), 1.33 (*s*, 6 H, H-12). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 161.7 (C-5), 160.8 (C-11), 148.8 (C-9), 140.4 (C-7), 132.1 (C-1), 119.9 (C-6), 87.48 (C-8), 79.4 (C-10), 68.9 (C-3), 59.1 (C-4), 20.9 (C-12), (B-C no fue observado).

### Compuesto 7a



El compuesto **7a** se preparó a partir del salicilaldehído (50  $\mu\text{L}$ , 476  $\mu\text{mol}$ ), 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (0.05 mg, 476  $\mu\text{mol}$ ) y óxido de difenil estaño (0.13 g, 476  $\mu\text{mol}$ ). **F.M.:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Sn}$ . **P.M.:** 480.14 g/mol. **Rendimiento:** 59 %. **RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.37 (*s*,  $J_{\text{Sn-H}} = 27.5$  Hz, 1 H, H-7), 7.87 (*m*, 4 H, H-o), 7.43 (*t*,  $J = 7.5$  Hz, 1 H, H-3), 7.34 (*m*, 8 H, H-m y H-p), 7.14 (*d*,  $J = 5$  Hz, 1 H, H-5), 7.04 (*d*,  $J = 5$  Hz, 1 H, H-2), 6.70 (*t*,  $J = 7.5$  Hz, 1 H, H-4), 4.26 (*d*,  $J = 10$  Hz, 1 H, H-9A), 3.66 (*m*, 3 H, H-9B, H-10), 1.25 (*s*, 3 H, H-11). **RMN de  $^{13}\text{C}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 171.4 (C-7), 170.0 (C-1), 141.33 (C-i), 137.1 (C-3), 136.8 (C-o,  $J_{\text{Sn-C}} = 26.2$  Hz), 135.8 (C-5), 130.2 (C-m), 128.8 (C-p), 122.9 (C-2), 117.5 (C-6), 116.8 (C-4), 69.8 (C-9), 68.3 (C-10), 65.1 (C-8), 19.0 (C-11). **RMN de  $^{119}\text{Sn}$**  (149.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -326.28 ppm.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

1. J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871-892.
2. J. M. Lehn, *Science.*, **1993**, 260, 1762-1763.
3. J. M. Lehn, **1995**, *Supramolecular Chemistry*, Germany, Wiley-VCH.
4. J. M. Lehn, *Macromol Symp.* **1993**, 69, 1-17.
5. J. D. Badjic, A. Nelson, S. J. Cantrill, W. B. Turnbull, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 723-732.
6. E. Frankland, B. F. Duppa, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1860**, 115, 319-322.
7. W. Brooks, B. Sumerlin, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 1375-1397.
8. R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James, J. S. Fossey, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1124-1150.
9. H. Höpfl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 581, 129-149.
10. N. farfán H. Höpfl, V. Barba, M. E. Ochoa, R. Santillán, E. Gómez, A. gutierrez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 581, 70-81.
11. B. Icli, E. Sheepwash, T. Riis-Johannessen, K. Schenk, Y. Filinchuck, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem Sci.* **2011**, 2, 1719-1721.
12. V. Barba, R. Villamil, R. Luna, C. Godoy-Alcántar, H. Höpfl, H. I. Beltran, L. S. Zamudio-Rivera, R. Santillán, N. Farfán, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6, 2553-2561.
13. V. Barba, I. Bentazos, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4903-4908.
14. E. Sheepwash, V. Karmpl, R. Sopelliti, O. Sereda, A. Neels, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 45, 1-15.
15. M. D. Wise, A. Ruggi, M. Pascu, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1658-1662.
16. N. Kaur, S. Kumar, *Tetrahedron.* **2011**, 67, 9233-9264.
17. D. Udhayakumari, S. Velmathi, *Spectrochim. Acta Part A.* **2014**, 122, 428-435.
18. J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, **2007**, *Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry.*, Germany, Wiley-VCH.
19. D. G. Hall (Ed), **2005**, Boronic Acids. Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine, University of Alberta, Wiley-VCH.
20. N. Luisier, K. Bally, R. Scopelliti, F. T. Fadaei, K. Schenk, P. Pattison, E. Solari, K. Severin, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 6600-6604.
21. H. Höpfl, M. Sánchez, V. Barba, N. Farfán, S. Rojas, R. Santillán, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 8, 1679-1692.
22. N. Farfán, H. Höpfl, V. Barba, M. E. Ochoa, R. Santillán, E. Gómez, A. Gutiérrez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 581, 70-81.
23. N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Commun.* **2004**, 1158-1159.
24. N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2192-2200.
25. E. Sheepwash, K. Zhou, R. Scopelliti, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2558-2563.

26. V. Barba, R. Hernández, H. Höpfl, R. Santillán, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2127-2133,
27. A. González-Hernández, G. Serrano-Melgar, R. Villamil-Ramos, V. Barba, *Heteroat. Chem.* **2017**, 28, e21377.
28. V. Barba, P. Ramos, D. Jiménez, A. Rivera, A. Meneses, *Inorg. Chim. Acta.* **2013**, 401, 30-37.
29. M. Hutin, G. Bernardinelli, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4585-4593.
30. A. Dhara, F. Beuerle, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 17393-17396.
31. E. Sheepwash, V. Krampl, R. Scopelliti, O. Sereda, A. Neels, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3034-3037.
32. J. Cruz-Huerta, D. Salazar-Mendoza, J. Hernández-Paredes, I. F. Hernández Ahuactzi, H. Höpfl, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4241-4243.
33. E. Sheepwash, N. Luisier, M. R. Krause, S. Noé, S. Kubik, K. Severin, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7808-7810.
34. D. Salazar-Mendoza, J. Cruz-Huerta, I. F. Hernández-Ahuactzi, M. Sánchez, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 2441-2454.
35. A. J. Stephens, R. Scopelliti, F. F. Tirani, E. Solari, K. Severin, *ACS Materials Lett.* **2019**, 1, 3-7.
36. S. M. Jansze, K. Severin, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 2139-2147.
37. J. L. Bila, J. Pijeat, A. Ramorini, F. Fadai-Tirani, R. Scopelliti, E. Baudat, K. Severin, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 4582-4588.
38. M. Marmier, M. D. Wise, J. J. Holstein, P. Pattison, K. Schenk, E. Solari, R. Scopelliti, K. Severin, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 4006-4015.
39. G. Cecot, M. Marmier, S. Geremia, R. De Zorzi, A. V. Vologzhanina, P. Pattison, E. Solari, F. F. Tirani, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8371-8381.
40. S. M. Jansze, G. Cecot, M. D. Wise, K. O. Zhurov, T. K. Ronson, A. M. Castilla, A. Finelli, P. Pattison, E. Solari, R. Scopelliti, G. E. Zelinskii, A. V. Vologzhanina, y. Z. Voloshin, J. R. Nitschke, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2046-2054.
41. S. M. Jansze, M. D. Wise, A. V. Vologzhanina, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 1901-1908.
42. M. Pascu, M. Marmier, C. Schouwey, R. Scopelliti, J. J. Holstein, G. Bricogne, K. Severin, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5592-5600.
43. M. Toure, O. Chuzel, J. L. Parrain, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 7139-7143.
44. B. Hasemknopf, J. M. Lehn, N. Boumediene, E. Leize, A. V. Dorsselaer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3265-3268.
45. M. J. Hannon, C. L. Painting, A. Jackson, J. Hamblin, W. Errington, *Chem. Commun.* **1997**, 1807-1808.
46. M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2009**, 4487-4499. R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9027-9030.

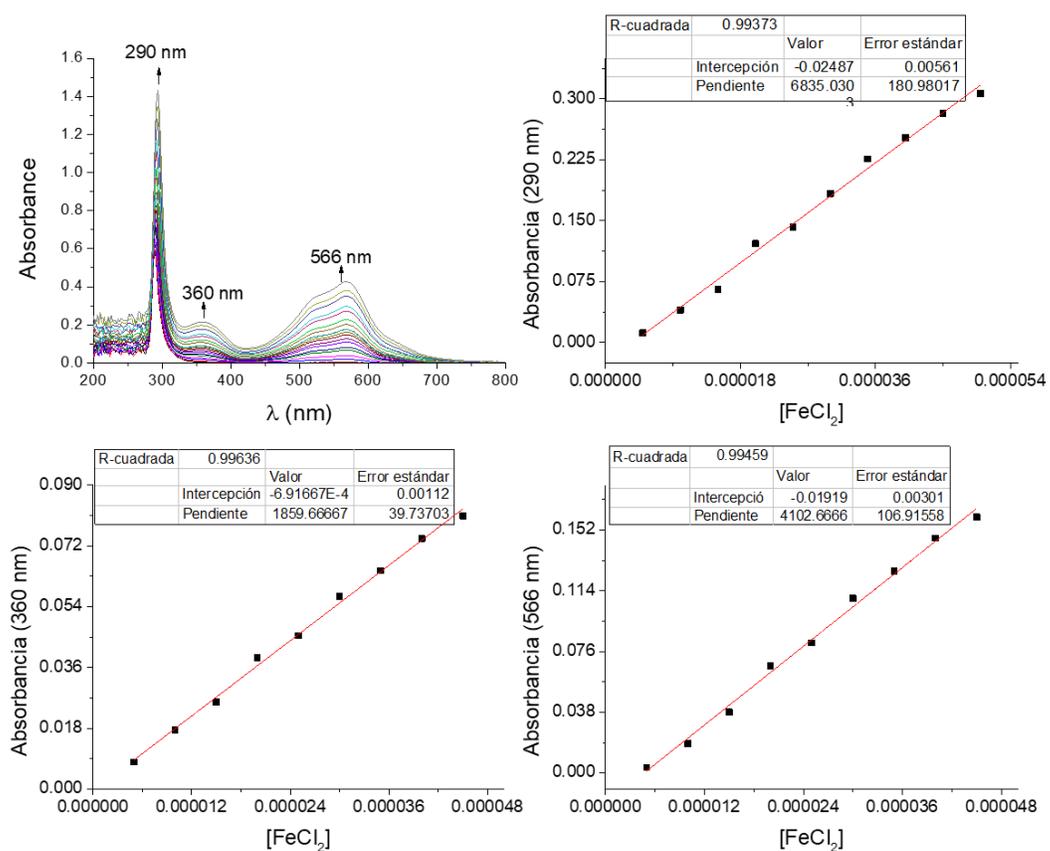
47. P. Mal, D. Schultz, K. Beyeh, K. Rissanen, J. R. Nitschke; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8297-8301.
48. P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science*; **2009**, 324, 1697-1699.
49. J. L. Bolliger, A. M. Belenguer, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7958-7962.
50. S. Zarra, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4837-4840.
51. D. M. Wood, W. Meng, T. K. Ronson, A. R. Stefankiewicz, J. K. M. Sanders, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* **2015**, 137, 4060-4064.
52. R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9027-9030.
53. I. A. Riddell, Y. R. Hristova, J. K. Clegg, C. S. Wood, B. Breiner, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2723-2733.
54. I. A. Riddell, T. K. Ronson, J. K. Clegg, C. S. Wood, R. A. Bilbeisi, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9491-9498.
55. S. P. Black, A. R. Stefankiewicz, M. M. J. Smulders, D. Sattler, C. A. Schalley, J. R. Nitschke, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5749-5752.
56. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.
57. S. Eppel, J. Bernstein, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 4, 1683-1691.
58. R. Taylor. O. Kennard, W. Versichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 244-248.
59. G. A. Jeffrey, **1997**, *An introduction to hydrogen Bonding*, EUA, Oxford University Press.
60. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
61. X. Sun, T. D. James, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 8001-8037.
62. P. Rodríguez-Cuamatzi, R. Luna-García, A. Torres-Huerta, M. I. Bernal-Uruchurtu, V. Barba, H. Höpfl, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9,3, 1575-1583.
63. S. E. Kutyla, D. k. Stepien, K. N. Jarzemska, r. Kaminski, L. Dobrzycki, a. Ciesielski, R. Boese, J. Mlochowski, M. k. Cyranski, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 7027-7050,
64. G. Campillo-Alvarado, A. D. Brannan, D. C. Swenson, I. R. MacGillivray, *Org. Lett.* **2018**, 20, 5490-5492.
65. I. Georgiou, S. Kervyn, A. Rossignon, F. De Leo, J. Wouters, G. Bruylants, D. Bonifazi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2710-2727.
66. C. A. Hunter, K. M. Sanders, *J. Am Chem. Soc.* **1990**, 112, 14, 5525-5534.
67. M. O. Sinnokrot, C. D. Sherill, *J. Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 10656-10668,
68. E. C. Lee, D. Kim, P. jurecka, P. Hobza, K. S. Kim, *J. Phys. A.* **2007**, 111, 3446-3457.
69. C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2192, 2201,
70. S. E. Wheeler, J. W. G. Bloom, *J. Phys. Chem. A.* **2014**, 6118-6133.
71. R. Thakuria, N. K. Nath, B. K. Saha, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 532-528.
72. A. D. Herrera-España, G. Campillo-Alvarado, P. Román-Bravo, D. Herrera-Ruiz, H. Höpfl, H. Morales-Rojas, *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 1572-1576.

73. G. Campillo-Alvaro, E. C. Vargas-Olvera, H. Höpfl, A. D. Herrera-España, o. Sánchez-Guadarrama, H. Morales-Rojas, L. R. MacGillivray, B. Rodrigues-Molina, N. Farfán, *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 2726-2743.
74. N. Kaur, S. Kumar, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 9233-9264.
75. D. Udhayakumari, S. Velmathi, *Spectrochim. Acta, Part A.* **2014**, 122, 428-435.
76. D. Peralta-Domínguez, M. Rodrigues, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, D. Luna-Moreno, M. Ortiz-Gutierrez, V. Barba, *Sens. Actuators, B.* **2016**, 225, 221-227.
77. D. Maity, N. Hari, S. Mohanta, *ChemistrySelect.* **2017**, 2, 9037-9045.
78. P. Sánchez-Portillo, A. Arenaza-Corona, I. F. Fernández-Ahuactzi, V. Barba, *J. Mol. Struct.* **2017**, 1134, 435-443.
79. A. León, *Tesis de Licenciatura*, **2013**, FCQeI, UAEMor.
80. A. Arenaza, *Tesis de Licenciatura*, **2014**, FCQeI, UAEMor.
81. P. Sánchez, *Tesis de Maestría*, **2014**, CIQ, UAEMor.
82. N. A. Celis, C. Godoy-Álcantar, J. Guerrero-Álvarez, V. Barba, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1477-1484.
83. G. Gómez-Jaimes, V. Barba, *J. Mol. Struct.* **2014**, 1075, 594-598.
84. H. Nöth, B. Wrackmeyer. **1978**, *In NMR-basic principles and progress*, Germany, Springer.
85. P. Sánchez-Portillo, V. Barba, *ChemistrySelect.* **2017**, 2, 11265-11272.
86. M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 215-220.
87. J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M.A. Spackman, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 11, 2136-2142.
88. J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Cryst.* **2004**, 860, 627-668.
89. J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, 3812-3816.
90. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm.* **2009**, 11, 19-32.
91. M. J. Turner, J. J. Mickinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 1804-1813.
92. M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, **2002**, 4, 66, 378-392.
93. E. J. Olson, P. Bühlmann, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 8406-8412.
94. P. Job, *Anal. Chim. Appl.* **1928**, 9, 113-203.
95. J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge, D. B. Collum, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11998-12013.
96. A. Shirivastava, V. Gupta, *Chron Young Sci.* **2011**, 2, 21-25.
97. N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, A. R. Kiasat, H. Yahyavi, *J. Spectrosc.* **2013**, 1-6.
98. G. J. Park, G. R. You, Y. W. Choi, C. Kim, *Sens. Actuators, B.* **2016**, 229, 257-271.
99. C. Vakh, E. Freze, A. Pochivalov, E. Evdokimova, M. Kamencev, L. Moskvi, A. Bulatov, *J. Pharmacol. Toxicol. Methods.* **2015**, 73, 56-62.
100. J. Karpinska, M. Kulikowska, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, 29, 153-158.
101. Y. Xiang, Z. Li, X. Chen, A. Tong, *Talanta.* **2008**, 74, 1148-1153.
102. F. Carlos, M. C. Nunes, L. Boni, G. S. Machado, F. S. Nunes, *J. Photochem. Photobiol., A.* **2017**, 348, 41-46

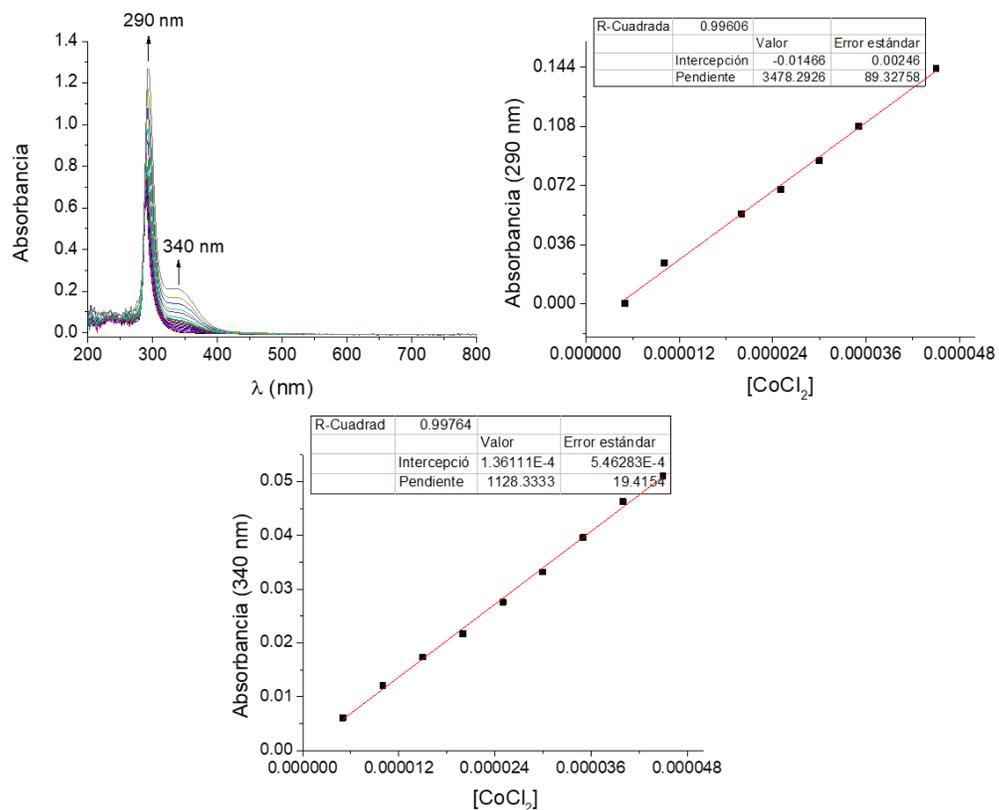
103. M. Zhao, X.-F. Yang, S. He, L. Wang, *Sens. Actuators B: Chem.* **2009**, 135, 625–631.
104. Y. Singh, S. Arun, B.K. Singh, P.K. Dutta, T. Ghosh, *RSC Adv.* **2016**, 5, 80268–80274.
105. Y.B. Wagh, A. Kuwar, S.K. Sahoo, J. Gallucci, D.S. Dalal, *RSC Adv.* **2015**, 5, 45528–45534.
106. V. Rathod, S. Bera, M. Singh, D. Mondal, *RSC Adv.* **2016**, 5, 34608–34615.
107. Q. Lin, P. Chen, J. Liu, Y. Fu, Y. Zhang, T. Wei, *Dyes and Pigments.* **2013**, 98, 100–105
108. World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality*, **2004**.
109. A. Visnjevac, L. Tusek-Bozic, M. Majeric-Elenkov, Z. Hamersak, H. Kooijma, E. D. Clercq, B. Kojic-Prodic, *Polyhedron*, **2002**, 21, 2567-2577.
110. M. Schulz, M. Klopfleisch, H. Görls, M. Kahnes, M. Westerhausen, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 362, 4706-4712.
111. A. Erxleben, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 208-213
112. X. Sun, C. Qi, S. Ma, H. Huang, W. Zhu, Y. Liu, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 911-914
113. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, *Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
114. M. Senkus, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1515-1919.
115. K. Durka, S. Lulinski, K. N. Jarzemska, J. Smetek, J. Serwatowski, K. Wozniak, *Acta Cryst.* **2014**, B70, 157-171.
116. P. Rodríguez-Cuamatzi, G. Vargas-Díaz, T. Maris, J. D. Wuest, H. Höpfl, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2008**, 60, 8, o1316-o1318.
117. J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1992**, 47, 7, 962-968.
118. D. K. Dey, N. Bhartiya, R. K. Bansal, M. K. Das, *Main Group Met. Chem.* **1999**, 22, 2, 115-121.
119. A. Ahlawat, P. Kharkar, V. Singh, S. Asija, *Res. Chem. Intermed.* **2018**, 44, 7, 4415-4435.
120. S. Shahazadi, S. Ali, M. H. Bhatti, M. Fettouhi, M. Athar, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 8, 1797-1802.
121. T. S. B. Baul, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, 2, 4, 195-204.
122. D. C. Menezes, F. T. Vieira, G. M. de lima, J. L. Wardell, M. E. Cortes, M. P. Ferreira, M. A. Soares, A. V. Boas, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, 22, 4, 221-226.
123. S. K. Hadjikakou, I. I. Ozturk, M. N. Xanthopoulou, P. C. ZZachariadis, S. Zartillas, S. Karkabounas, N. Hadjiliadis, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 5, 1007-1015.
124. M. Nath, R. Jairath, G. Eng, X. Song, A. Kumar, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 10, 1161-1163.
125. M. Roy, S. Roy, K. S. Singh, J. Kalita, S. S: Singh, *New J. of Chem.* 2016, 40, 2, 1471-1484.

126. H. I. Beltrán, C. Damian-Zea, S. Hernández-Ortega, A. Nieto-Camacho, M. T. Ramírez-Apan, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, 101, 1070-1083.
127. R. Luna-Garcia, B. M. Damián-Murillo, V. Barba, H. Höpfl, H. I. Beltrán, L. S. Zamudio-Rivera, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3956-3972.
128. B. S. Saraswat, g. Srivastava, R. C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 129, 155-161.
129. S. Gopinathan, M. P. Degaonkar, A. M. Hundekar, C. Gopinathant, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, 7, 63-69.
130. C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, 325, 103-114.
131. S. Shujha, A. Shah, Z. Rehman, N. Muhammad, S. Ali, R. Qureshi, N. Khalid, A. Meetsma, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 2901-2911.
132. Z. Xu, S. K. Kim, S. J. Han, C. Lee, G. Kociok-Kohn, T. D. James, J. Yoon, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3058-3065.
133. X. Wu, X. Chen, B. Song, Y. Huang, W. Ouyang, Z. Li, T. D. James, Y. Jiang, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13987-13989.
134. A. Oehlke, A. A. Auer, K. Schreiter, N. Friebe, S. Spange, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 17890-17896.
135. CrysAlisPro, Oxford Diffraction, Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England, **2014**.
136. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, OLEX2, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 2, 339-341.
137. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, 71, 1, 3-8.
138. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453-457.
139. H. Putz, K. Brandeburg, *Crystal Impact*. 102, 53227 Bonn, Alemania.
140. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *University of Western Australia*, **2012**.
141. Origin(Pro), Version 8.5.1, Origin Lab Corporation, Northampton, MA, USA, **2011**.

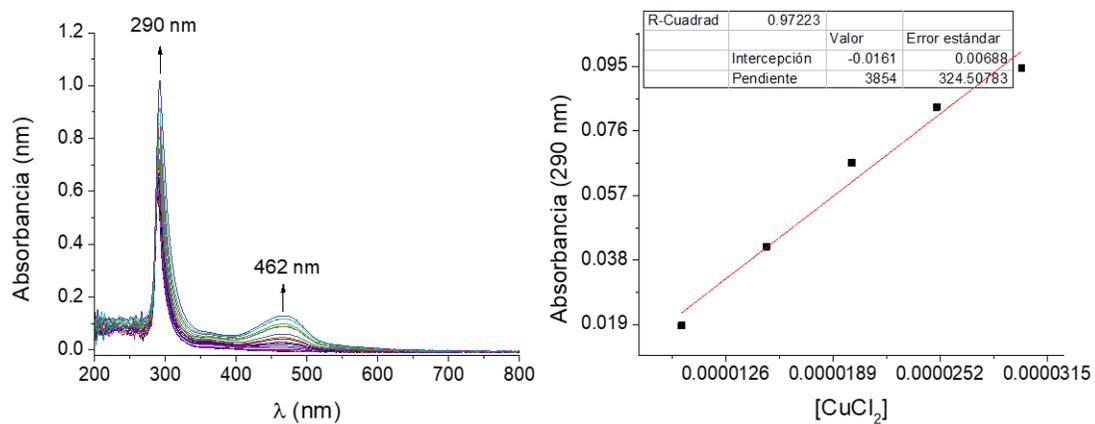
## ANEXOS



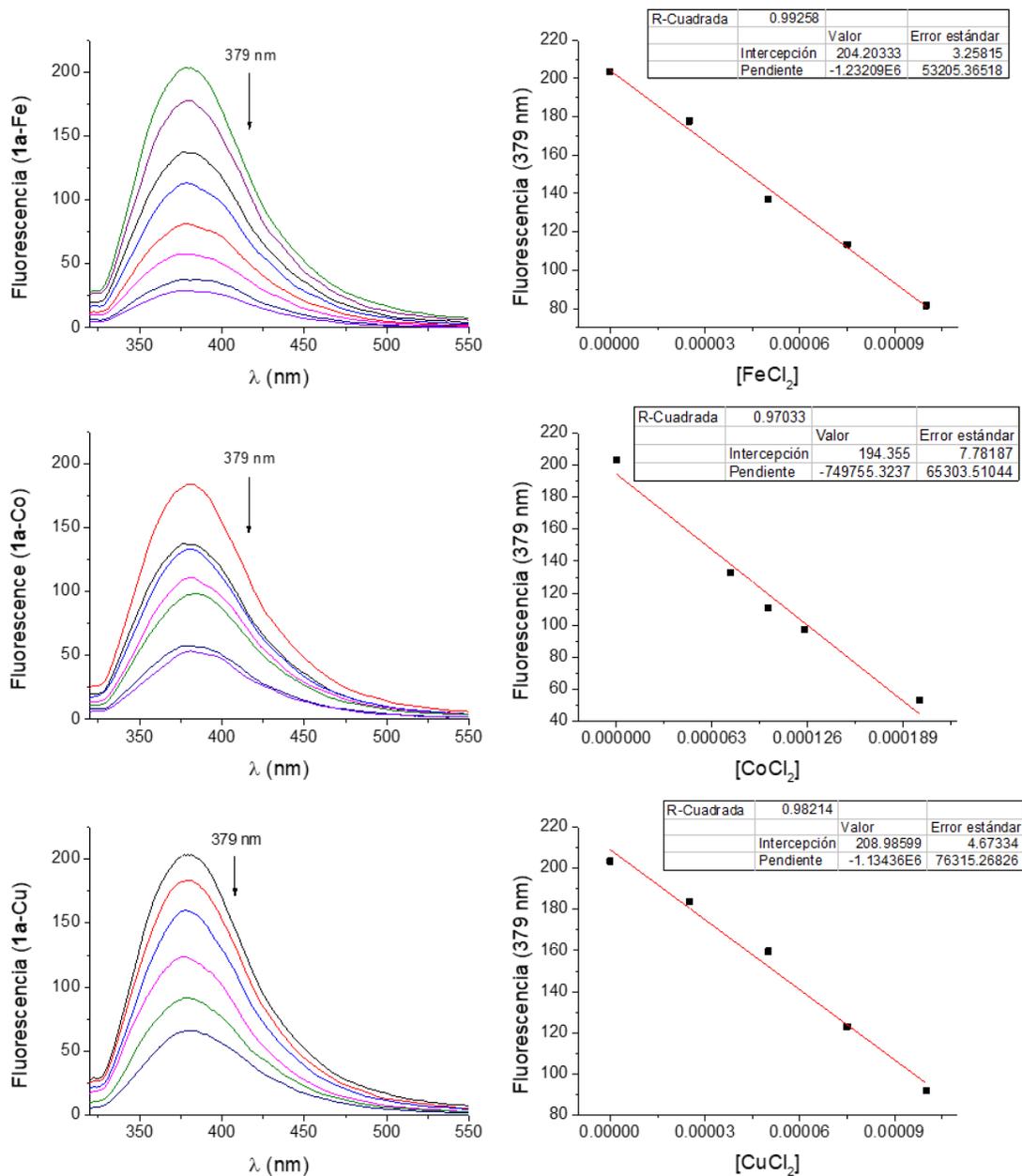
**Anexo-1.** Cambios espectrales y ajustes lineales a 290, 360 y 566 nm de **1a-Fe**.



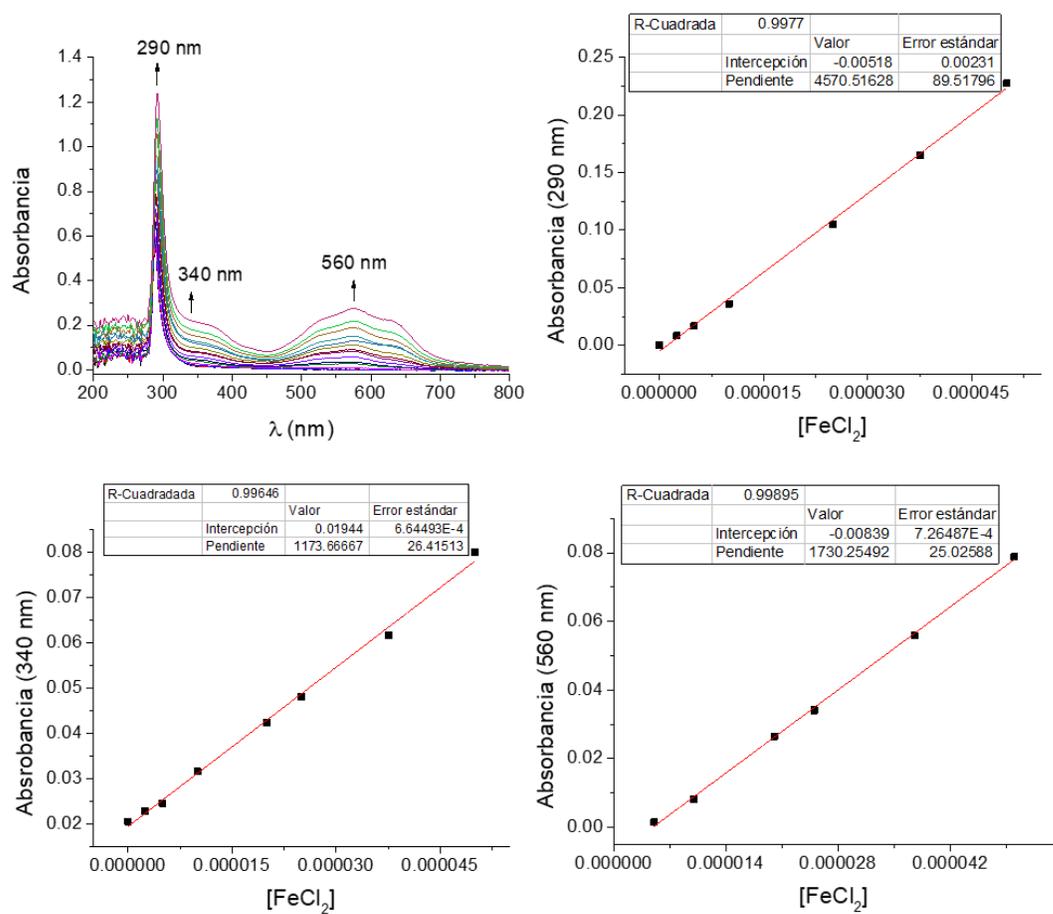
**Anexo-2.** Cambios espectrales y ajustes lineales a 290 y 332 nm de **1a-Co**.



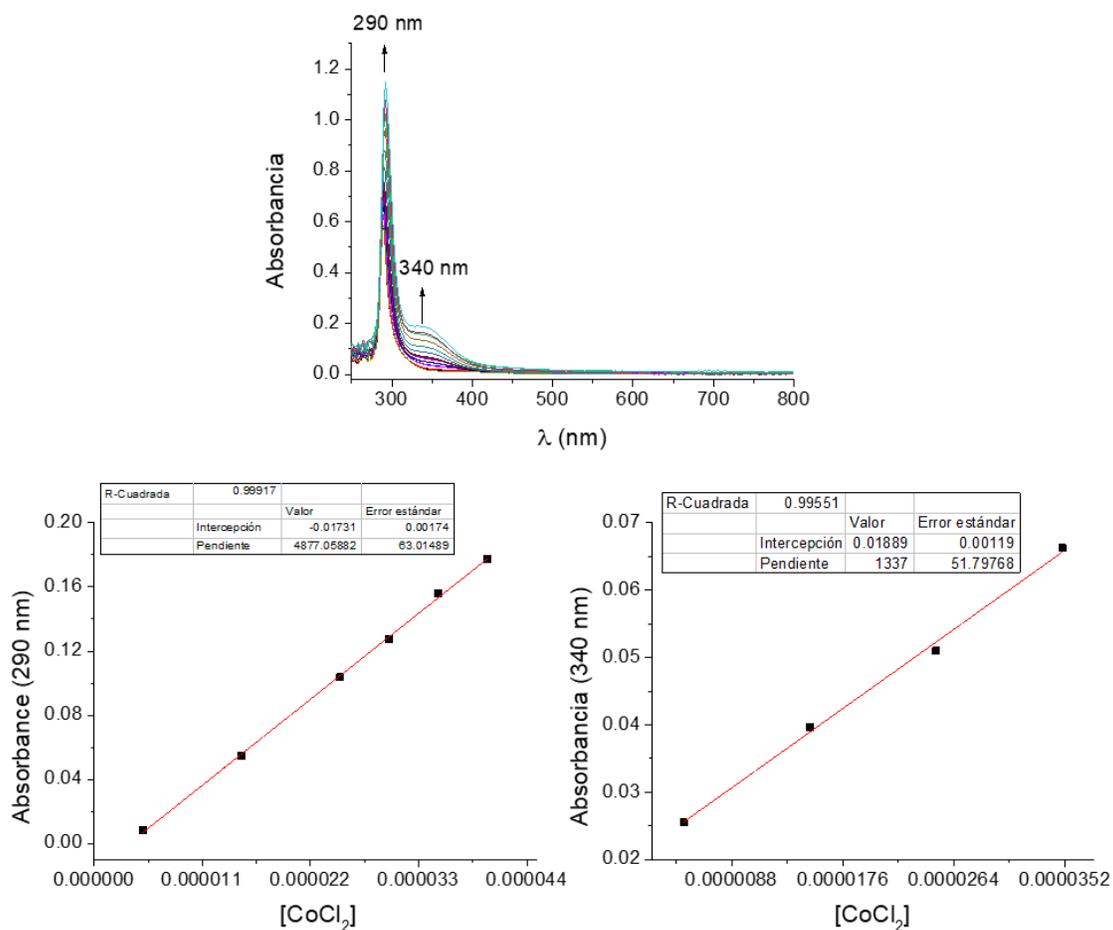
**Anexo-3.** Cambios espectrales y ajuste lineal a 290 de **1a-Cu**.



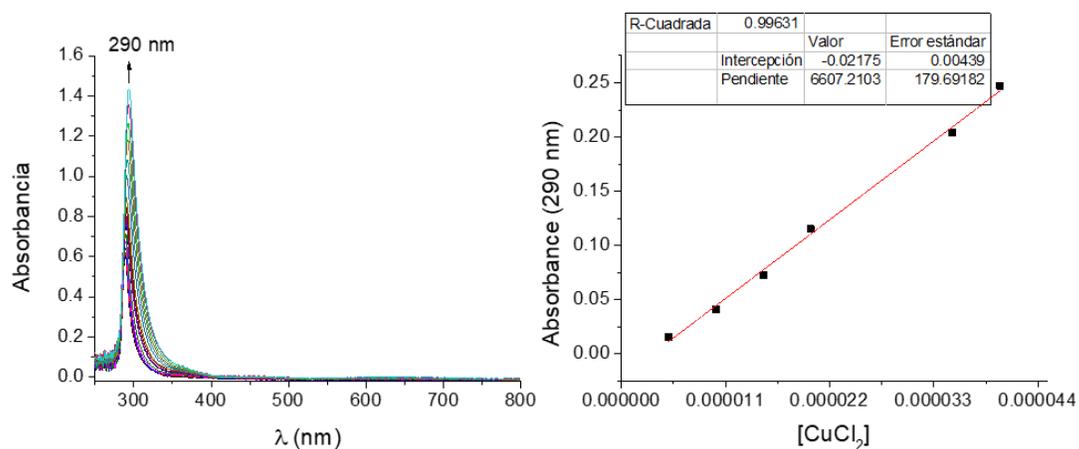
**Anexo-4.** Cambios espectrales de **1a** tras la adición de Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> y ajustes lineales a 379 nm.



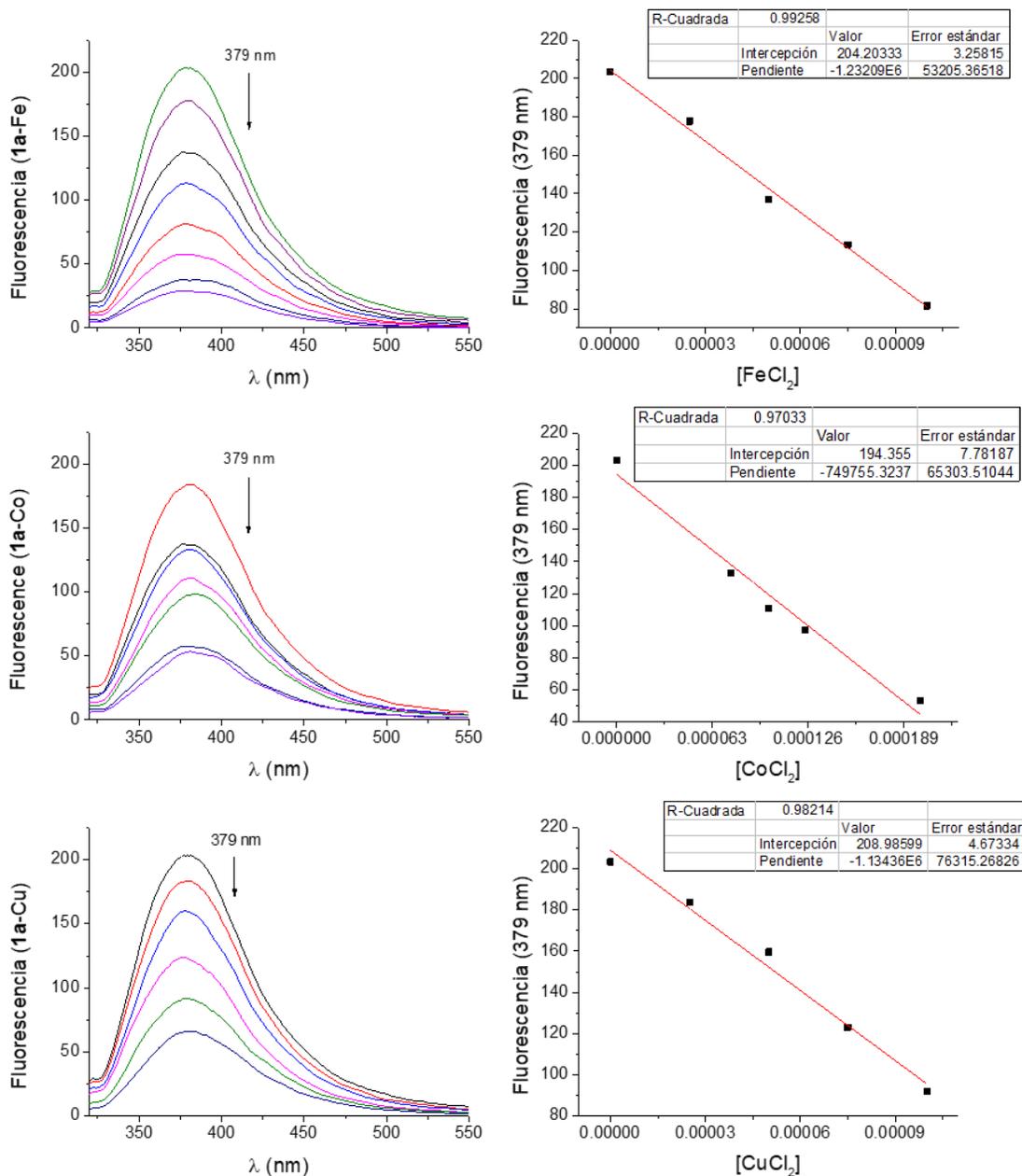
**Anexo-5.** Cambios espectrales y ajustes lineales obtenidos para **2a-Fe** a 290, 340 y 560 nm.



**Anexo-6.** Cambios espectrales observados para **2a-Co** y ajustes lineales obtenidos a 290 y 340 nm.



**Anexo-7.** Cambios espectrales observados para **2a-Cu** y ajustes lineales obtenidos a 290 nm.



**Anexo-8.** Cambios espectrales observados para **2a-Fe**, **2a-Co** y **2a-Cu** y ajustes lineales obtenidos a 310 nm.


**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

Coordinación de Programas Educativos

Posgrado en Ciencias

**DR. VICTOR BARBA LÓPEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS**  
**PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada “Síntesis de imino ésteres de boro. Análisis estructural, reactividad y evaluación como sensores de cationes metálicos 2+.” que presenta la alumna **Paola Elizabeth Sánchez Portillo (5620120608)** para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. José Norberto Farfán García FQ-UNAM	Aprobado	
Dr. Hugo Morales Rojas CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde DCNI-UAM (Cuajimalpa)	Aprobado	
Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. David Morales Morales IQ-UNAM	ITPROBADO	
Dr. Hugo Tlahuext Romero CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Victor Barba López CIQ-UAEM	Aprobado	