



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**MACROCICLOS LUMINISCENTES DE Cu(I) DERIVADOS DEL  
CALIX[4]ARENO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA:

Q. Carlos Abraham Reyes Mata

**TUTOR: Dr. Ivan Castillo Pérez**

Instituto de Química, UNAM

México D.F, Mayo 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Jurado Asignado

Presidente	Dr. Noé Zúñiga Villarreal	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Herbert Höpfl Bachner	UAEMorelos
Vocal	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Inv. en Materiales
Secretario	Dr. Rodolfo Zanella Specia	CCADET, UNAM

### Tutor

Dr. Ivan Castillo Pérez

### Sustentante

Q. Carlos Abraham Reyes Mata

Este trabajo se realizó en el Laboratorio 4-C de Química Inorgánica y Supramolecular del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

## PRESENTACIÓN EN EVENTOS

**Simposio Interno del Instituto de Química 2015.** Cartel: Luminescent Cu(I)-based Macrocycles Constructed via Coordination-Driven Self-Assembly of a bis-Picolylcalixarene. Ciudad Universitaria, Ciudad de México. Junio 8-10 de 2015.

**POLYMAT 2015.** Modalidad cartel: Luminescent Cu(I)-based Macrocycles Constructed via Coordination-Driven Self-Assembly of a bis-Picolylcalixarene. Huatulco, Oaxaca. Octubre 18-22 de 2015.

*A mis padres, Israel y Ofelia, y a mis hermanos.*

*Por el apoyo que me han brindado en todo momento.*

# AGRADECIMIENTOS

A mi familia por el constante apoyo que me han brindado y que me ha permitido salir adelante.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** (UNAM) y al **Instituto de Química**, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría.

Al **CONACyT** por otorgarme la beca **308307** para realizar mis estudios de maestría.

Al Dr. **Ivan Castillo Pérez** por su esfuerzo y dedicación durante su asesoría.

Al jurado asignado por sus observaciones que contribuyeron a la mejora del presente trabajo.

Al personal **Técnico, Académico y Administrativo** del Instituto de Química, por su labor.

A mis amigos y compañeros del Instituto de Química por la convivencia, el apoyo brindado durante todo este tiempo

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>°C</b>	<b>Grados Celsius</b>
<b>dd</b>	<b>Doble de dobles</b>
<b>Hz</b>	<b>Hertz</b>
<b>IR</b>	<b>Espectroscopia de infrarrojo</b>
<b>MHz</b>	<b>Megahertz</b>
<b>nm</b>	<b>Nanómetro</b>
<b>pm</b>	<b>Picómetro</b>
<b>ppm</b>	<b>Partes por millón</b>
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	<b>Resonancia Magnética Nuclear de Protón</b>
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	<b>Resonancia Magnética Nuclear de Carbono</b>
<b>δ</b>	<b>Desplazamiento químico</b>

## RESUMEN

Se han sintetizado cuatro nuevos macrociclos luminiscentes autoensamblados mediante coordinación del ligante bis-picolilcalix[4]areno (**L**) hacia Cu(I). Experimentos de resonancia magnética nuclear 2D-DOSY y espectrometría de masas indican que estos compuestos persisten no solo en estado sólido, sino también en disolución. El ligante libre emite tenuemente en el color azul, mientras que los complejos emiten intensamente en el color rojo. Este aumento de la fluorescencia puede deberse a un aumento en la rigidez del sistema una vez llevada a cabo la coordinación. Además, el compuesto  $\text{Cu}_4\text{L}_2\text{I}_4$  (**4**) presentó la propiedad de termocromismo, ya que a temperatura ambiente emite en el rojo mientras que a temperatura de nitrógeno líquido su emisión cambia a amarillo. Los resultados de este trabajo proveen nueva información sobre la química del Cu(I) en complejos con calix[4]arenos funcionalizados con donadores nitrogenados, así como sobre las propiedades luminiscentes de estos nuevos compuestos.

# INDICE

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	2
1.1. <i>AUTO-ENSAMBLE DE MACROCICLOS Y CAJAS SUPRAMOLECULARES</i> .....	3
1.1.1. CONCEPTOS GENERALES .....	3
1.1.1.1. Autoensamble .....	3
1.1.1.2. Enlace de hidrógeno .....	4
1.1.1.3. Interacciones de van der waals .....	6
1.1.1.4. Interacciones $\pi$ .....	6
1.1.1.5. Enlace de coordinación.....	7
1.1.2. ARQUITECTURAS ENSAMBLADAS VÍA ENLACES DE HIDRÓGENO .....	8
1.1.3. ARQUITECTURAS ENSAMBLADAS VÍA ENLACES DE HALÓGENO .....	11
1.1.4. ARQUITECTURAS ENSAMBLADAS VÍA ENLACES DE COORDINACIÓN .....	14
1.1.5. COMPLEJOS AUTO-ENSAMBLADOS FUNCIONALES.....	19
1.2. <i>CALIXARENOS COMO PLATAFORMA DE DESARROLLO DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES</i> .....	23
1.2.1. GENERALIDADES .....	23
1.2.2. EL PAPEL DE LOS CALIXARENOS EN LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.....	26
1.3. <i>QUÍMICA DE COORDINACIÓN DE Cu(I) Y Cu(II)</i> .....	32
1.3.1. GEOMETRÍAS Y NÚMEROS DE COORDINACIÓN PARA CU(I) Y CU(II) .....	32
1.3.2. ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES AUTO-ENSAMBLADAS DE CU(I) Y CU(II).....	32
1.3.3. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN FOTOACTIVOS DE Cu(I) Y Cu(II).....	36
1.3.4. TERMOCROMISMO Y SOLVATOCROMISMO EN COMPUESTOS LUMINISCENTES DE CU(I).....	42
2. HIPOTESIS.....	46
3. OBJETIVOS.....	48
3.1. <i>OBJETIVO GENERAL</i> .....	48
3.2. <i>OBJETIVOS ESPECIFICOS</i> .....	48
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	50
4.1. <i>MATERIALES Y REACTIVOS</i> .....	50
4.2. <i>SÍNTESIS DEL BIS-PICOLILCALIX[4]ARENO (L)</i> .....	50

4.3.	<i>SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS <math>Cu_nL_2X_n</math></i> .....	51
3.3.1.	$Cu_2L_2Br_2$ (1) .....	52
3.3.2.	$Cu_4L_2Br_4$ (2) .....	53
3.3.3.	$Cu_2L_2I_2$ (3).....	53
3.3.4.	$Cu_4L_2I_4$ (4).....	53
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	56
5.1.	<i>CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA</i> .....	56
5.2.	<i>CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <math>^1H</math></i> .....	58
5.3.	<i>CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <math>^{13}C</math></i> .....	61
5.4.	<i>CARACTERIZACIÓN POR RMN 2D-DOSY</i> .....	63
5.5.	<i>CARACTERIZACIÓN POR ESI-MS</i> .....	66
5.6.	<i>PROPIEDADES FOTOFÍSICAS</i> .....	69
5.6.1.	UV-Vis .....	70
5.6.2.	FLUORESCENCIA.....	71
6.	CONCLUSIONES.....	77

# **INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**

## 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

La construcción de estructuras autoensambladas ha sido de interés en los últimos años debido a que pueden presentar aplicaciones en procesos de reconocimiento molecular, como sensores ópticos o catalizadores, entre otras. El proceso de autoensamble provee una manera viable de obtener estructuras en dos y tres dimensiones de manera rápida y eficiente. Este proceso puede llevarse a cabo mediante diferentes interacciones como los enlaces de hidrógeno, interacciones  $\pi$  o enlaces de coordinación.

Algunas de las estructuras autoensambladas han mostrado propiedades ópticas como la fluorescencia, la cual puede ser dependiente de diferentes factores como la temperatura o la rigidez conformacional de los ensambles supramoleculares. Los calixarenos son un grupo de moléculas que han sido objeto de amplio estudio en el proceso de autoensamble por diferentes grupos de investigación, los cuales debido a sus características estructurales son aplicados en la química de anfitrión-huesped, pero también se ha demostrado que sus estructuras autoensambladas tienen propiedades fluorescentes.

En nuestro grupo de investigación hemos ampliado el protocolo de autoensamble hacia el calix[4]areno funcionalizado con grupos picolilo hacia distintos metales como Zn(II), Cd(II), Pd(II) y Ag(I), para estudiar el efecto que tienen sobre la emisión el aumento de la rigidez del sistema, así como estímulos externos como el disolvente. En este trabajo exploramos la capacidad del bis-picolilcalix[4]areno para autoensamblarse con sales de Cu(I), del que se sabe que presenta propiedades luminiscentes, así como las posibles propiedades luminiscentes que presentan las entidades supramoleculares obtenidas.

## 1.1. AUTO-ENSAMBLE DE MACROCICLOS Y CAJAS SUPRAMOLECULARES

### 1.1.1. CONCEPTOS GENERALES

#### 1.1.1.1. AUTOENSAMBLAJE

El autoensamblaje se puede definir simplemente como el proceso mediante el cual un sistema supramolecular se forma espontáneamente a partir de sus componentes mediante una variedad de interacciones débiles no covalentes. Sin embargo, una definición más amplia de este término es la que nos da Northrop: “El autoensamblaje es un proceso dinámico, guiado termodinámicamente, donde diferentes bloques moleculares pueden ensamblarse y desensamblarse repetidamente hasta que se obtiene la estructura más favorable exergónicamente, normalmente con rendimientos altos y cualitativos”. Las estructuras resultantes presentan un alto grado de simetría y su obtención mediante una síntesis covalente sería muy difícil<sup>1</sup>. Whitesides y Grzybowski nos dan otra definición de autoensamblaje, la cual dice: “el autoensamblaje es la organización autónoma de componentes en patrones o estructuras sin la intervención humana”<sup>2</sup>.

La importancia del proceso de autoensamblaje abarca varios aspectos, comenzando por los seres vivos. Las células tienen una gama muy amplia de estructuras complejas, tales como: membranas lipídicas, proteínas plegadas, ácidos nucleicos estructurados entre otras que se forman gracias al autoensamblaje. Este proceso también es una vía para la obtención de materiales con estructuras regulares como cristales moleculares, cristales líquidos, polímeros semicristalinos, etc.

Hay ciertas características de las que depende el proceso de autoensamblaje:

- *Los componentes*: son las moléculas o segmentos de macromoléculas que interactúan unas con otras para dar estructuras con geometrías y formas bien definidas; pueden ser todos iguales o diferentes.

---

<sup>1</sup> B. H. Northrop, H. Yang, P. J. Stang, *Chem. Commun.*, **2008**, 5896.

<sup>2</sup> G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, **2002**, 295, 2418.

- *Las interacciones:* los componentes se auto-ensamblan mediante interacciones que son generalmente débiles y no covalentes, por ejemplo: fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o de halógeno, así como enlaces de coordinación.
- *La reversibilidad:* también es importante, ya que los componentes deben poder ajustar sus posiciones para poder obtener una estructura ordenada.
- *El medio:* El autoensamblaje se lleva a cabo en disolución para que se permita el movimiento de los componentes.
- *Agitación:* Las moléculas deben estar en movimiento para que el proceso de auto-ensamble ocurra, por eso es importante que haya agitación.

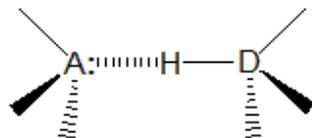
Este proceso no solo ocurre a nivel molecular, también ocurre en sistemas más grandes, lo que aumenta su importancia en la ciencia de los materiales. Además, ofrece una estrategia para la generación de nanoestructuras. Por ello, la importancia del proceso de autoensamblaje es interdisciplinaria, abarcando materias como química, física, biología y ciencia de los materiales<sup>3</sup>.

#### 1.1.1.2. ENLACE DE HIDRÓGENO

El enlace de hidrógeno se puede definir como una interacción electrostática entre un donador de protón y un aceptor de protón. Sin embargo, existe un poco de carácter covalente, es direccional, fuerte y también sus distancias son más cortas que la suma de los radios de Van der Waals. Un enlace de hidrógeno se forma cuando un hidrógeno ácido, sobre el átomo **D**, entra en contacto con el par de electrones no enlazantes que se encuentra sobre el átomo **A**, tal y como se muestra en la Figura 14.

<sup>3</sup> G. M. Whitesides, M. Boncheva, *PNAS*, **2002**, 99, 8, 4769.

<sup>4</sup> D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1154.



A = F, Cl, O, S, N, sistema pi

D = F, Cl, O, S, N, C

Figura 1. Formación del enlace de hidrógeno<sup>4</sup>.

En la Figura 2 se muestran los diferentes tipos de enlaces de hidrógeno, los cuales son: simple (a), bifurcado (b), trifurcado (c), puente (d) y cíclico (e).

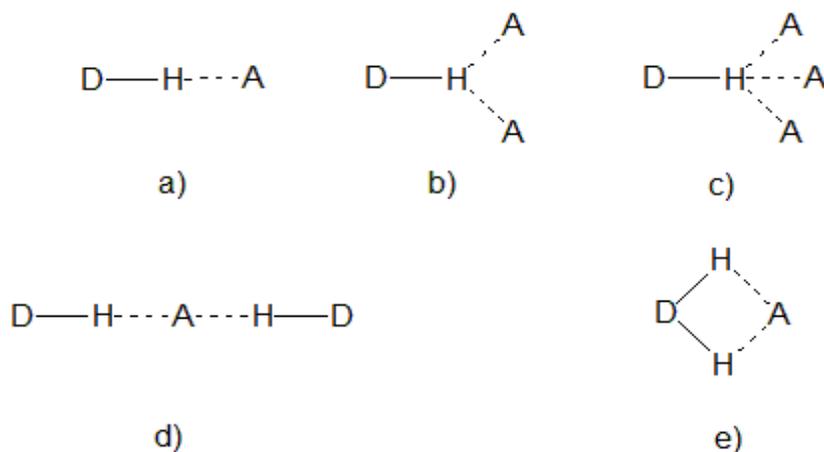


Figura 2. Tipos de enlace de hidrógeno<sup>4</sup>.

Los grupos donadores de hidrógeno más comunes son: C-H, N-H, O-H, S-H, P-H, F-H, Cl-H, Br-H, I-H, mientras que los grupos aceptores más comunes son: N, O, P, S, Cl, F, Br, I, alquinos, alquenos, compuestos aromáticos y metales de transición.

La distancia entre el átomo de hidrógeno y el átomo aceptor en un enlace de hidrógeno varía entre 2.5 y 3 Å. La entalpías de formación de este tipo de interacción van desde  $1.60 \times 10^{-23}$  kJ (0.1 eV) para enlaces de hidrógeno débiles hasta  $1.12 \times 10^{-22}$  kJ (0.7 eV) para uno fuerte. La fuerza del enlace de hidrógeno en especies neutras se encuentra en un rango de 5-60 kJ/mol<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> I. Maréchal, *The Hydrogen Bond and The Water Molecule*, Elsevier, 2007, UK.

### 1.1.1.3. INTERACCIONES DE VAN DER WAALS

Las fuerzas de Van der Waals resultan de la fluctuación aleatoria de los electrones de un átomo lo que da como resultado una distribución transitoria de estos electros y por lo tanto un dipolo transitorio. Cuando dos moléculas que no están unidas covalentemente se acercan, este dipolo transitorio provoca un cambio en la nube electrónica del otro átomo provocando otro dipolo transitorio. Estos dos dipolos transitorios se atraen mutuamente débilmente. La energía de estas interacciones es de alrededor de 4.18 kJ, siendo más débiles que los enlaces de hidrógeno<sup>6</sup>. Estas fuerzas actúan en las moléculas a distancias generalmente más grandes que la suma de sus nubes electrónicas. Son interacciones débiles, sin embargo sus efectos son aditivos.

Estas fuerzas pueden ser de dos tipos:

-De dispersión

-Atracciones dipolo-dipolo o interacciones dipolares

Las fuerzas de dispersión se dan principalmente entre moléculas no polares y son las más débiles. Ocurren debido a que se originan pequeñas cargas superficiales debido al movimiento de los electrones y que provocan la atracción de las moléculas.

Por otro lado, las interacciones dipolares se dan entre polos opuestos en las moléculas polares; estas interacciones son más fuertes que las fuerzas de dispersión.

### 1.1.1.4. INTERACCIONES $\pi$

Este tipo de interacciones ocurre entre sistemas de electrones  $\pi$  y han sido largamente estudiadas y son de suma importancia, ya que al igual que los enlaces de hidrógeno, juegan un papel en la estabilización del ADN mediante las interacciones de las bases, así como en la interacción de diferentes fármacos con el ADN.

---

<sup>6</sup> S. S. Suthersan, F. C. Payne, *In Situ Remediation Engineering*, CRC Press, 2005, Florida, EUA.

Se puede llevar a cabo la interacción del sistema  $\pi$  de una molécula aromática con un átomo metálico, el cual puede estar en su forma catiónica o puede ser neutro. También puede existir la interacción entre moléculas polares y las nubes  $\pi$  de electrones, así como la interacción entre diferentes moléculas con sistemas de electrones deslocalizados como se muestra en la Figura 3.

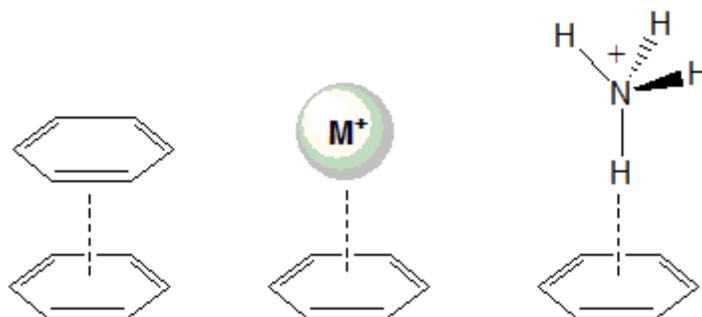


Figura 3. Interacciones pi entre diferentes especies<sup>7</sup>.

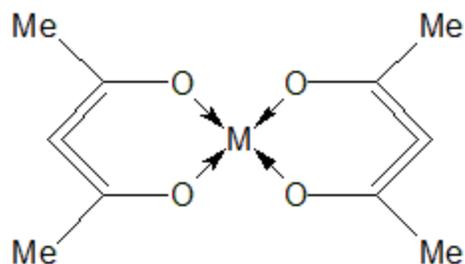
Otro tipo de interacción  $\pi$  es la que se da entre un donador y un aceptor  $\pi$ . Esta interacción se lleva a cabo entre un orbital de baja energía desocupado del grupo aceptor y un orbital de alta energía totalmente lleno del grupo donador<sup>7</sup>.

#### 1.1.1.5. ENLACE DE COORDINACIÓN

El enlace de coordinación se forma por el solapamiento de un orbital atómico de un ligante o donador de pares de electrones, y un orbital vacío de una especie aceptora de electrones. Los ejemplos más comunes de especiesceptoras son los iones metálicos, sin embargo también existen ejemplos como el ión hidronio, el cual presenta un enlace de coordinación entre en el oxígeno de una molécula de agua y un protón. En la Figura 4 se muestra un complejo metálico formado por enlaces de coordinación entre los átomos de oxígeno de acetilacetatos y metales como Co, Mn, Ni, Cu y Zn. Los enlaces de coordinación son altamente direccionales y también son relativamente fuertes. Las distancias de estos enlaces

<sup>7</sup> I. M. Atkinson, L. F. Lindoy, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, Royal Society of Chemistry, 2000, Cambridge, UK.

dependen de las características del metal así como de los átomos donadores del par electrónico<sup>8</sup>.



M = Co, Mn, Ni, Cu, Zn

Figura 4. Acetilacetato unido a distintos metales mediante enlace de coordinación<sup>8</sup>.

### 1.1.2. ARQUITECTURAS ENSAMBLADAS VÍA ENLACES DE HIDRÓGENO

La naturaleza selectiva y direccional del enlace de hidrógeno lo hace ideal en la construcción de sistemas moleculares y supramoleculares. En el campo biológico hay muchos ejemplos, los más representativos son el ADN y las estructuras terciarias de las proteínas. Se han estudiado en gran medida las estructuras producto de autoensamblaje mediante enlaces de hidrógeno, a continuación se presentan algunos ejemplos de este tipo de estructuras.

La fuerza de los enlaces de hidrógeno ha sido ampliamente estudiada por diferentes grupos de investigación. Etter investigó la utilidad del enlace de hidrógeno en el estado sólido en química orgánica, donde logró dirigir la cocrystalización de diarilureas e imidas acíclicas. En la Figura 5 se muestra la cocrystalización de la 2-aminopirimidina con ácido y diácido carboxílico, dando como resultado diferentes estructuras dependiendo de la naturaleza del ácido carboxílico añadido<sup>9</sup>.

<sup>8</sup> A. D. Garnovskii, B. I. Kharisov, *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*, Marcel Dekker, 2003, Nueva York, EUA.

<sup>9</sup> J. Scheinbein, E. Schempp, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1976**, 32, 607

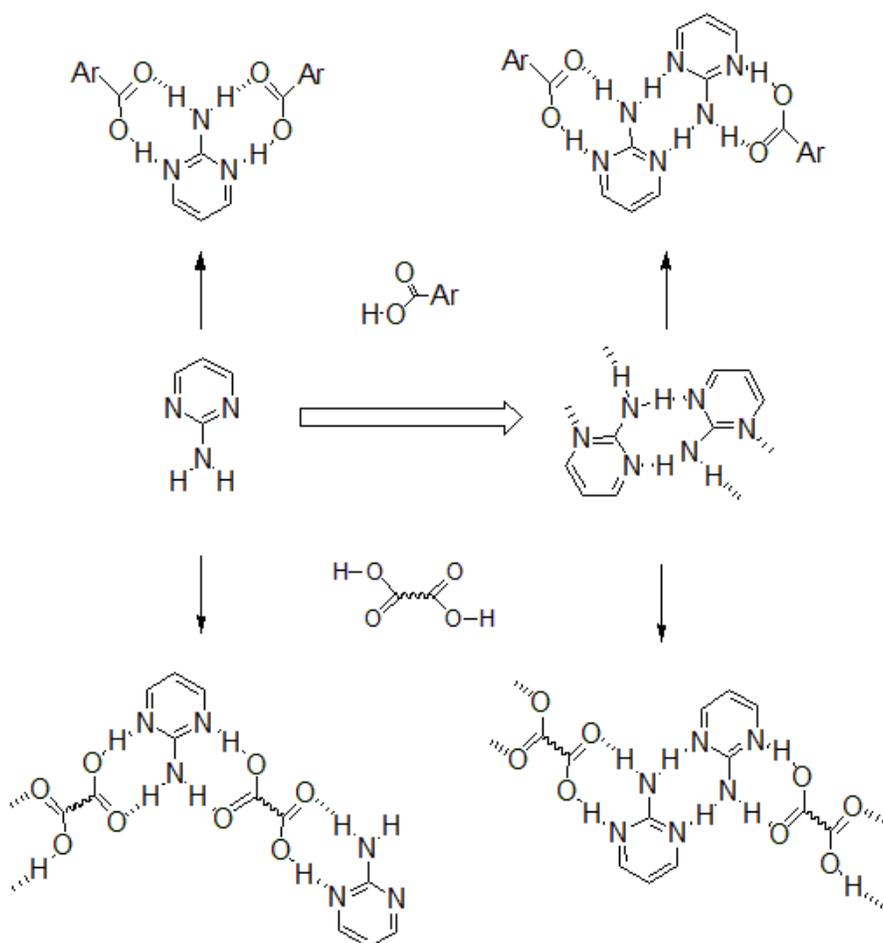


Figura 5. Autoensamblaje por enlaces de hidrógeno de 2-aminopirimidina con ácido y diácido carboxílico<sup>9</sup>.

En la 2,6-diaminopiridina que se muestra en la Figura 6, los hidrógenos que pueden formar los enlaces de hidrógeno se encuentran en posición paralela. Tras una protonación del nitrógeno de la piridina se lleva a cabo un reordenamiento y los oxígenos de los carbonilos forman enlaces de hidrógeno intramoleculares, mientras que los hidrógenos de los nitrógenos amídicos se encuentran hacia fuera. Una vez en esta conformación, la 2,6-diaminopiridina puede formar cadenas mediante enlaces de hidrógeno con un diarilfosfato<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> J. Yang, E. Fan, S. J. Geib, A. D. Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5314.

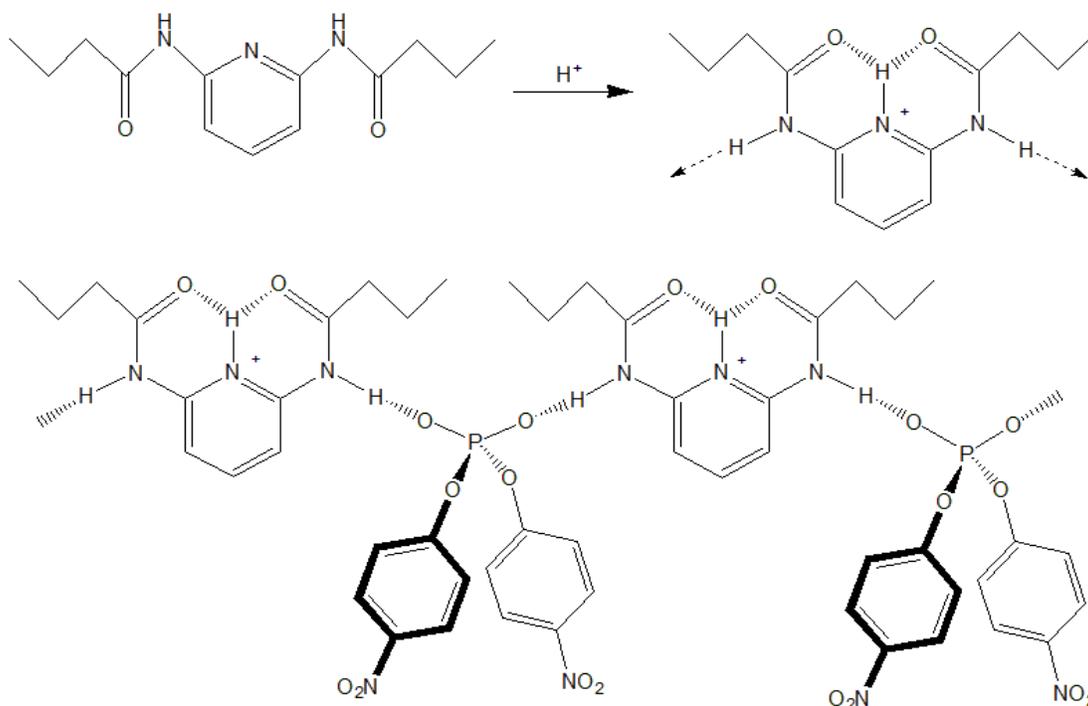


Figura 6. Cadenas de 2,6-diaminopiridina con aril fosfato<sup>10</sup>.

Lehn y colaboradores demostraron la formación de un polímero líquido cristalino mediante la combinación de cantidades equimolares de las moléculas que se muestran en la Figura 7, produciendo el polímero formado por enlaces de hidrógeno, demostrando que el reconocimiento molecular impulsado por los enlaces de hidrógeno puede provocar un cambio de fase en un sistema<sup>11</sup>.

<sup>11</sup> C. Fouquey, J. M. Lehn, A. M. Levelut, *Adv. Mater*, **1990**, 2, 254.

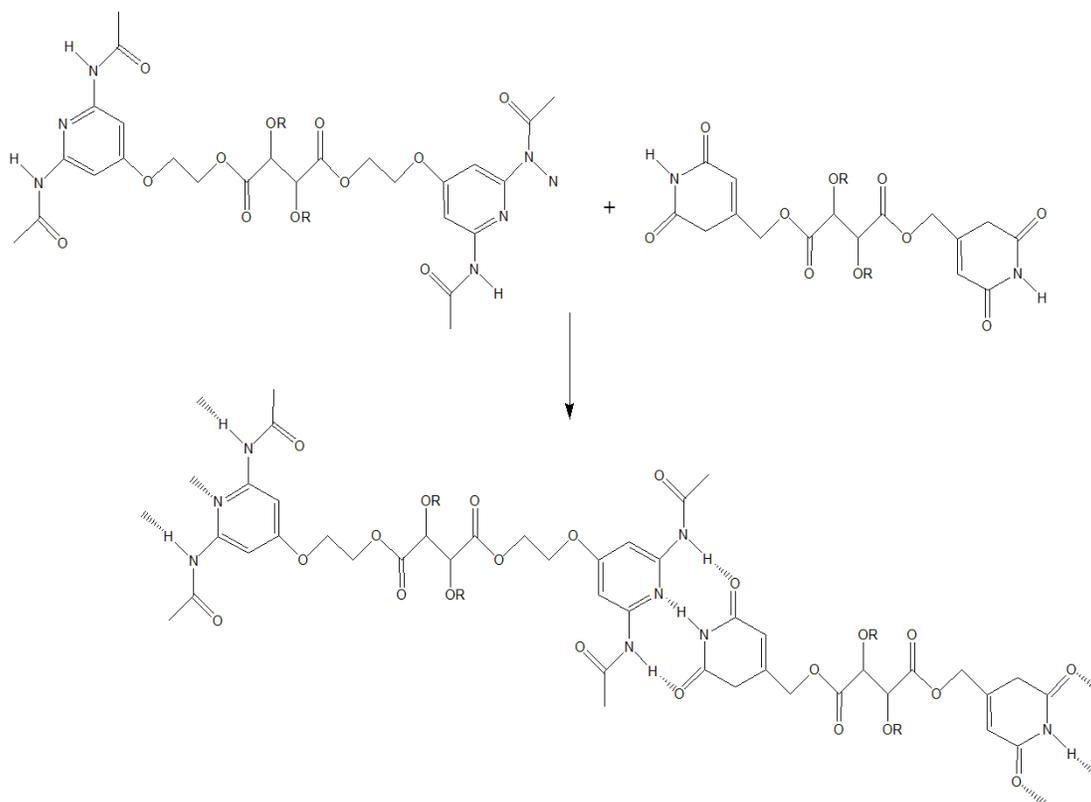


Figura 7. Formación de un polímero cristalino líquido mediante autoensamblaje por enlace de hidrógeno<sup>11</sup>.

### 1.1.3. ARQUITECTURAS ENSAMBLADAS VÍA ENLACES DE HALÓGENO

El enlace de halógeno se da entre un par libre de electrones que aporta una especie donadora de electrones, y átomos de halógeno, que actúan como especie aceptora de electrones. Este tipo de interacción es análoga al ya mencionado enlace de hidrógeno. Compuestos halogenados de carbono se han utilizado para estudiar esta interacción y se ha determinado que la presencia de grupos electroattractores sobre las cadenas carbonadas aumenta la acidez de Lewis de los átomos de halógeno y a su vez, aumenta la fuerza del enlace de halógeno. Por ejemplo, el autoensamblaje del diyodotetrafluoroetano con TMEDA formando una cadena, se lleva a cabo mediante el enlace de halógeno, como se muestra en la Figura 8.

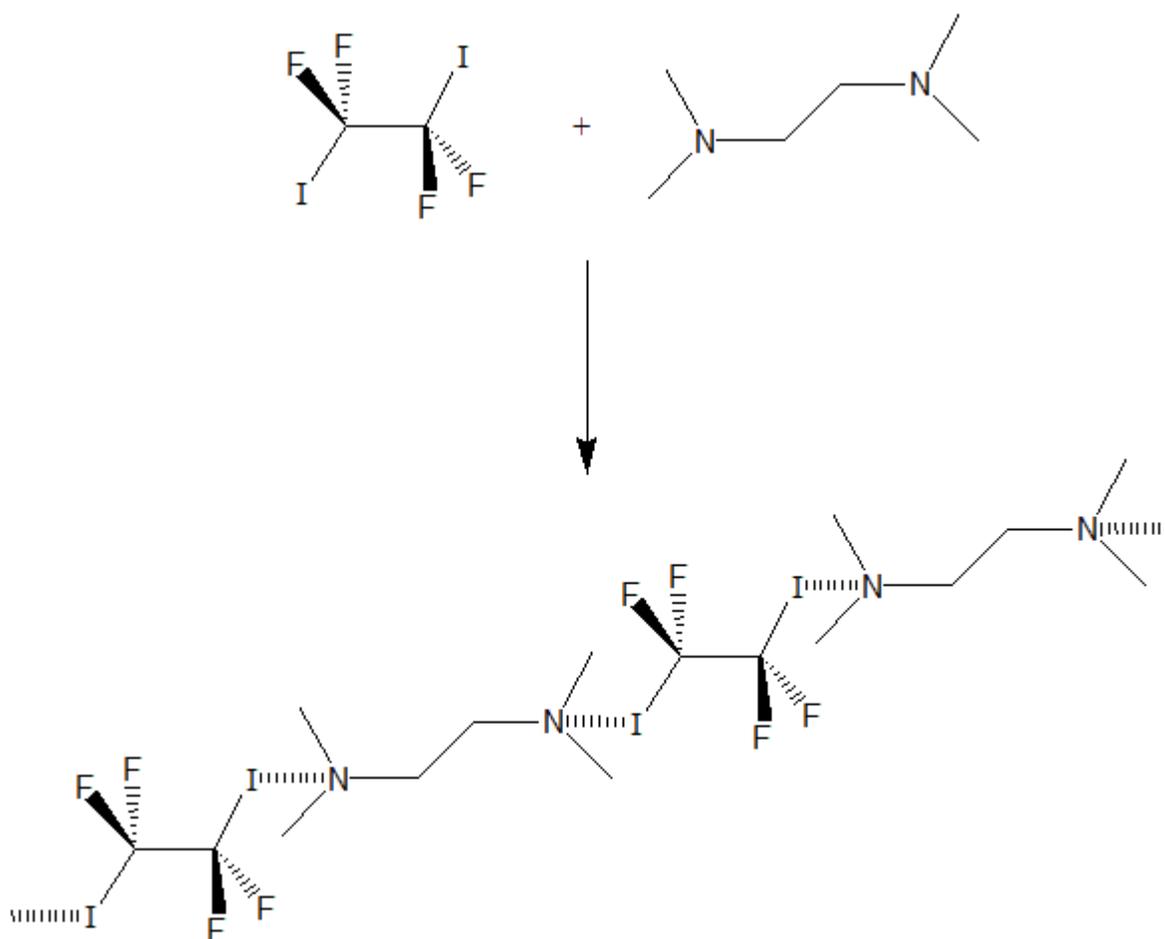


Figura 8. Autoensamble de diyodotetrafluoroetano con TMEDA<sup>12</sup>.

Se puede observar la influencia del enlace de halógeno en las propiedades de la estructura resultante, ya que por separado, el diyodotetrafluoroetano y el TMEDA, tienen puntos de fusión muy bajos, por debajo de 0 °C, mientras que el punto de fusión de la cadena obtenida del autoensamblaje de estas dos moléculas se eleva hasta 105 °C.

El enlace de halógeno, principalmente donde participan yodo y bromo, ha sido estudiado ampliamente, pero también existen trabajos donde hay enlace de halógeno donde participa el átomo de cloro<sup>12</sup>. En la Figura 9 se muestran las diferentes especies nitrogenadas y halogenadas con las que se han hecho

<sup>12</sup> P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2511.

autoensamblaje, formando al igual que el ejemplo anterior, cadenas en una dimensión<sup>13</sup>.

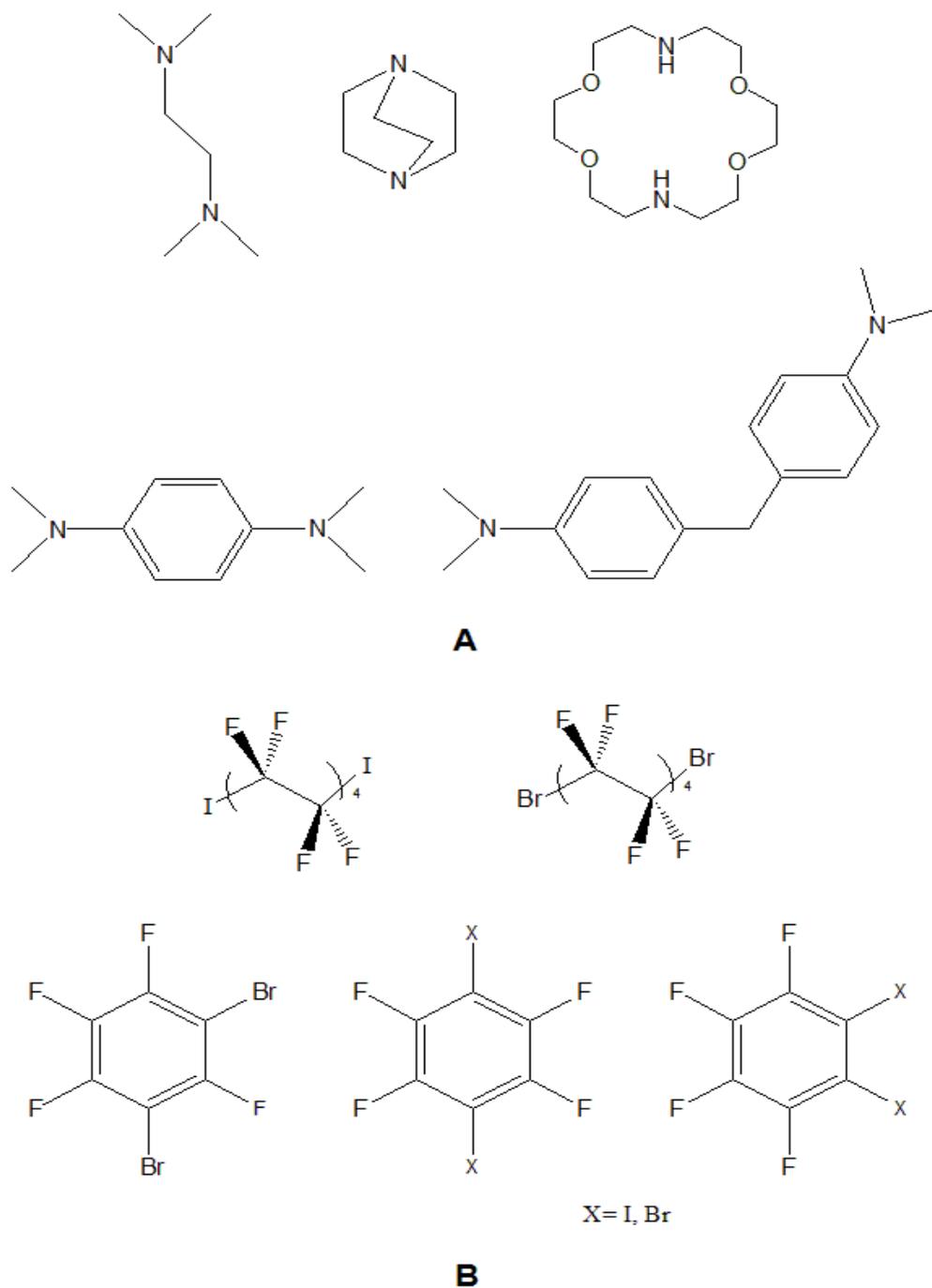


Figura 9. Especies nitrogenadas (A) y halogenadas (B) usadas para el estudio del enlace de halógeno<sup>12</sup>.

<sup>13</sup> D. B. Fox, R. Liantonio, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2004**, 125, 271-281.

También se han reportado estructuras auto-ensambladas mediante enlace de halógeno con O y S. En la Figura 10, se muestra otra cadena unidimensional constituida por 4,4'-dipiridil-N,N'-dióxido con 1,4-diyodotetrafluorobenceno. Asimismo se muestra una estructura reportada por Pennington y colaboradores<sup>14</sup>, donde el azufre participa en la formación de enlaces de halógeno para dar cadenas unidimensionales; esta estructura es producto del auto-ensamble entre 2-mercapto-1-metilimidazol y 1,4-diyodotetrafluorobenceno. En esta estructura cabe resaltar que el átomo de azufre, además de estar participando en el enlace de halógeno también está formando enlaces de hidrógeno mediante un grupo N-H del imidazol, lo que permite la formación de cadenas de doble hebra<sup>15</sup>.

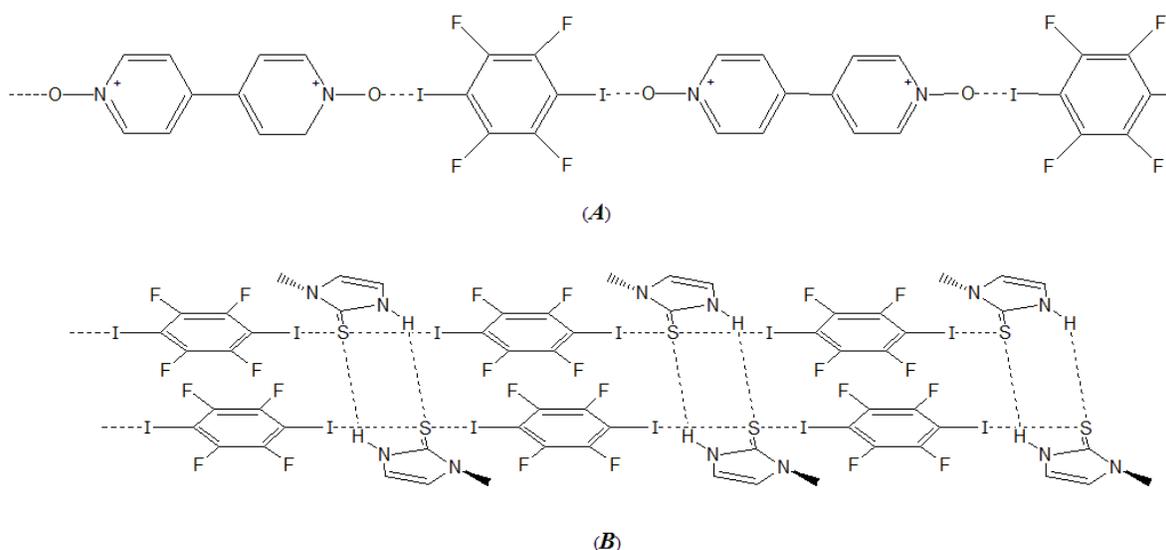


Figura 10. Cadenas constituidas por (a) 4,4'-dipiridil N,N'-dióxido con 1,4-diyodotetrafluorobenceno y (b) por 2-mercapto-1-metilimidazol y 1,4-diyodotetrafluorobenceno<sup>14,15</sup>.

#### 1.1.4. ARQUITECTURAS ENSAMBLADAS VÍA ENLACES DE COORDINACIÓN

El autoensamble guiado por coordinación es un método poderoso para obtener macrociclos en dos y tres dimensiones, con forma, tamaño y geometría bien definidos. El enlace metal-ligante es altamente direccional y relativamente fuerte,

<sup>14</sup> J. I. Jay, C. W. Padgett, R. D. B. Walsh, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, 1, 501-507.

<sup>15</sup> P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, A. Stevenazzi, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2003**, 8, 215-222.

por lo que este método ofrece ventajas sintéticas como pocos pasos de reacción y una formación rápida de los productos.

El tamaño y la forma de la estructura supramolecular depende a su vez de la forma y el tamaño de los elementos individuales que van a constituir dicha estructura. Específicamente lo que es importante es el llamado “ángulo de giro” (turning angle), el cual se define como el ángulo al que se encuentran los dos extremos del donador y aceptor en los puntos de interacción que generan las ya mencionadas estructuras. En la Figura 11 se muestran aceptores y donadores con distintos ángulos de giro y las estructuras resultantes de las interacciones entre éstos.

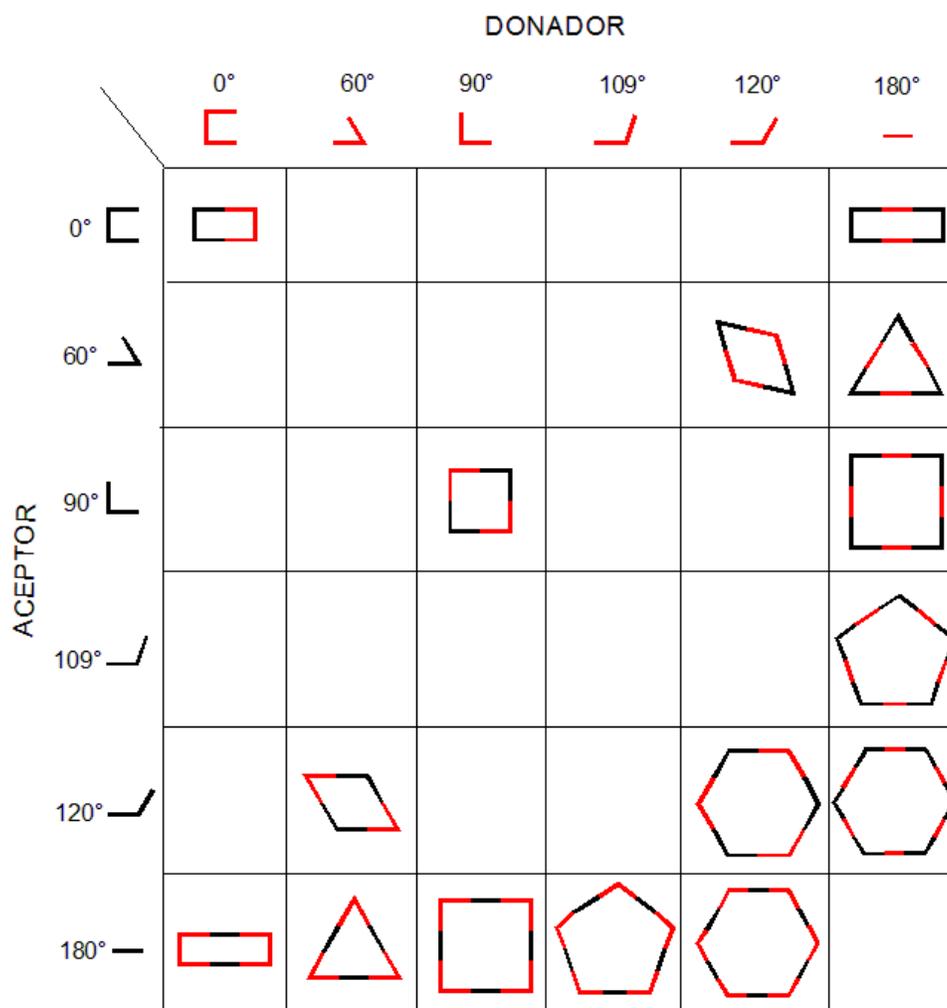


Figura 11. Ángulos de giro de donadores y aceptores y estructuras resultantes de su interacción<sup>16,17</sup>.

Estos metalociclos puedan dar lugar a materiales que reúnan ciertas características electrónicas, magnéticas, fotónicas, etc., para lo cual se recurre a la funcionalización de los mismos. Se pueden utilizar aceptores o donadores funcionalizados en los extremos o en las esquinas (edge, corner functionalization), o utilizar grupos funcionales unidos covalentemente hacia el interior o exterior de los bloques de construcción (endo, exo), como se muestra en la Figura 12<sup>16,17</sup>.

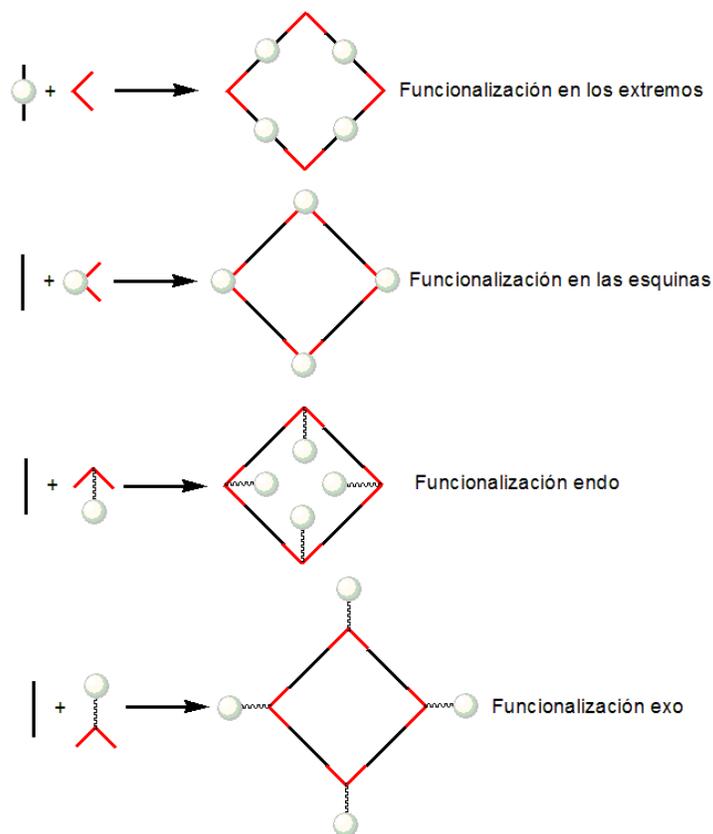


Figura 12. Tipos de funcionalización de metalociclos<sup>16,17</sup>.

A continuación se muestran solo algunos ejemplos de estructuras autoensambladas y las geometrías obtenidas mediante el autoensamblaje guiado por coordinación.

Los romboides dinucleares son los más simples entre las estructuras autoensambladas, se ha observado que la presencia de ligantes puente flexibles favorecen el autoensamble de macrociclos con baja nuclearidad. Un romboide

<sup>16</sup> R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 6810-6918.

<sup>17</sup> B. H. Northrop, H. Yang, P. J. Stang, *Chem. Commun.*, **2008**, 5896-5908.

puede ser autoensamblado mediante una combinación [2+2] a 120° entre donador y aceptor. De esta manera, el grupo de trabajo de Fujita reportó algunos ejemplos de romboides autoensamblados catiónicos como el que se muestra en la Figura 13, con paladio y bis(4-piridil)metano<sup>18</sup>.

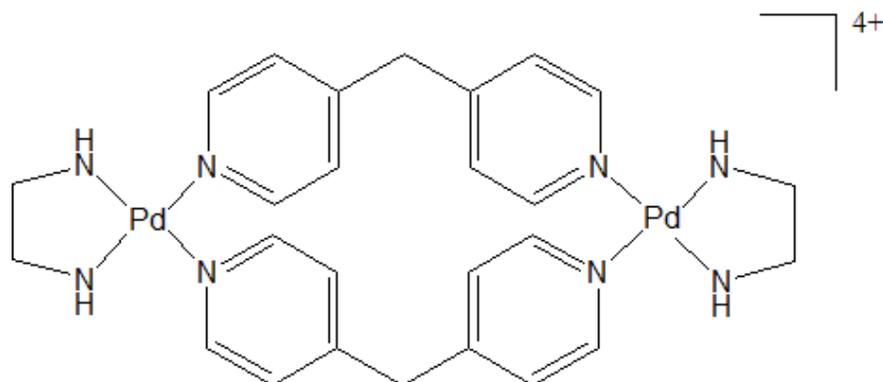


Figura 13. Estructura autoensamblada binuclear catiónica de Pd<sup>18</sup>.

Por su parte, el grupo de Stang reportó estructuras catiónicas dinucleares de platino y paladio, los cuales se obtuvieron a partir del autoensamble de *cis*-[M(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>] y dimetilbis(4-piridil)silano. La estructura de estos metalaciclos se muestra a continuación (Figura 14)<sup>19</sup>.

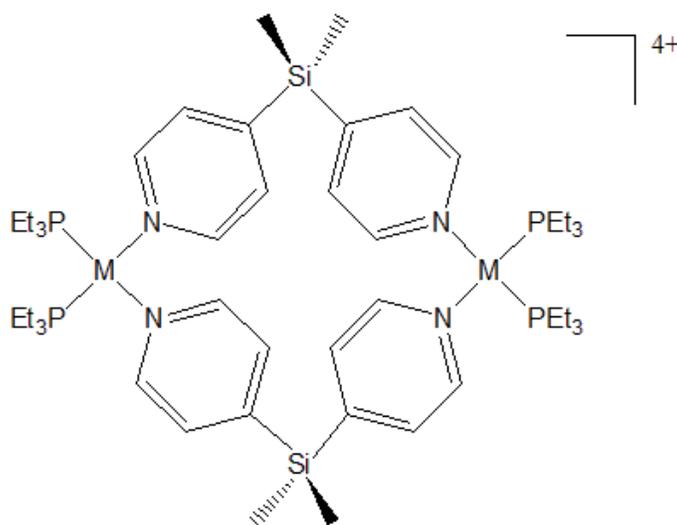


Figura 14. Estructura autoensamblada catiónica donde M = Pd y Pt<sup>19</sup>.

<sup>18</sup> M. Fujita, M. Aoyagi, K. Ogura, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 246, 53.

<sup>19</sup> M. Schmitz, S. Leininger, J. Fan, A. M. Arif, P. J. Stang, *Organometallics*, **1999**, 18, 4817.

En la literatura hay muchos ejemplos reportados de estructuras triangulares, las cuales pueden obtenerse, generalmente, mediante un mecanismo de autoensamble tipo [3+3]. De esta manera, Espinet y su grupo reportaron la síntesis de un autoensamblado triangular a partir de una mezcla estequiométrica de *trans*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(AsPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y diisocianuro de fenilo (figura 15)<sup>20</sup>.

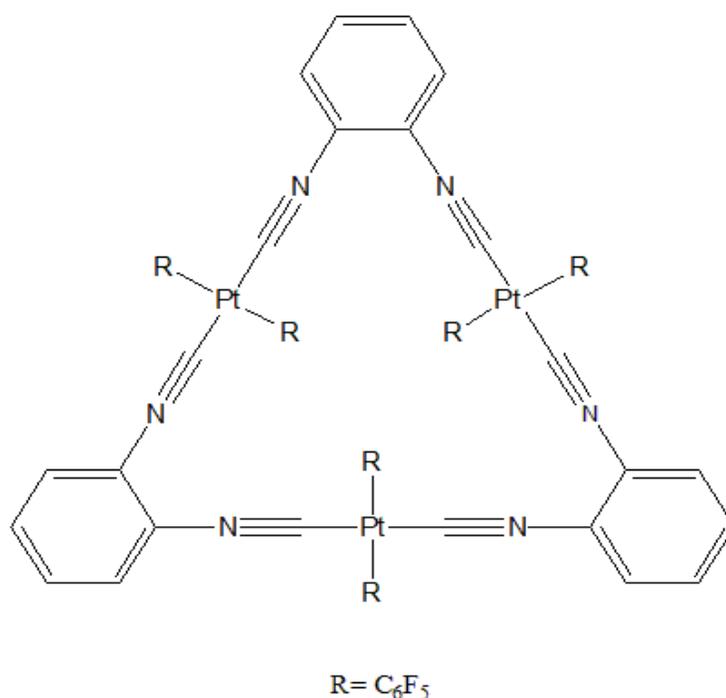


Figura 15. Autoensamblado de Pt con geometría triangular<sup>20</sup>.

Aunado a estos ejemplos, moléculas como los éteres corona, ciclodextrinas, cavitandos, calixarenos, etc., han sido objeto de un estudio extenso, desarrollando así el campo de la química supramolecular. El interés por el estudio de los macrociclos compuestos por estas moléculas reside en las numerosas aplicaciones que pueden presentar dentro de la química supramolecular, así como en la ciencia de los materiales. Entre las aplicaciones que pueden presentar estos complejos se encuentra su uso como sensores ópticos, sensores electroquímicos, detectores moleculares y catalizadores.

<sup>20</sup> P. Espinet, K. Soulantica, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, **2000**, 915.

### 1.1.5. COMPLEJOS AUTO-ENSAMBLADOS FUNCIONALES

A continuación se muestran ejemplos de estructuras autoensambladas funcionales reportadas en la literatura.

El grupo de Hupp reportó metalociclos cuadrados a partir de  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  y ligantes como 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy). Específicamente, el complejo que se muestra en la Figura 16, el cual se constituye por el autoensamble de dos complejos metálicos, el  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4,4'\text{-bpy})_2]$  y de  $[\text{M}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  donde  $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ; dppp = 1,3-bis(difenilfosfino)propano; OTf = triflato. Los complejos emiten en el rojo y aunque la intensidad de la emisión es menor en relación a la que presentan los complejos por separado, es suficiente para considerar que tiene aplicaciones como detector. Además, encontraron que podía contener aniones en su interior, lo que también afectaba sus propiedades de emisión. El anión de tetrafluoroborato, al encontrarse en el interior, aumenta la luminiscencia del complejo<sup>21</sup>.

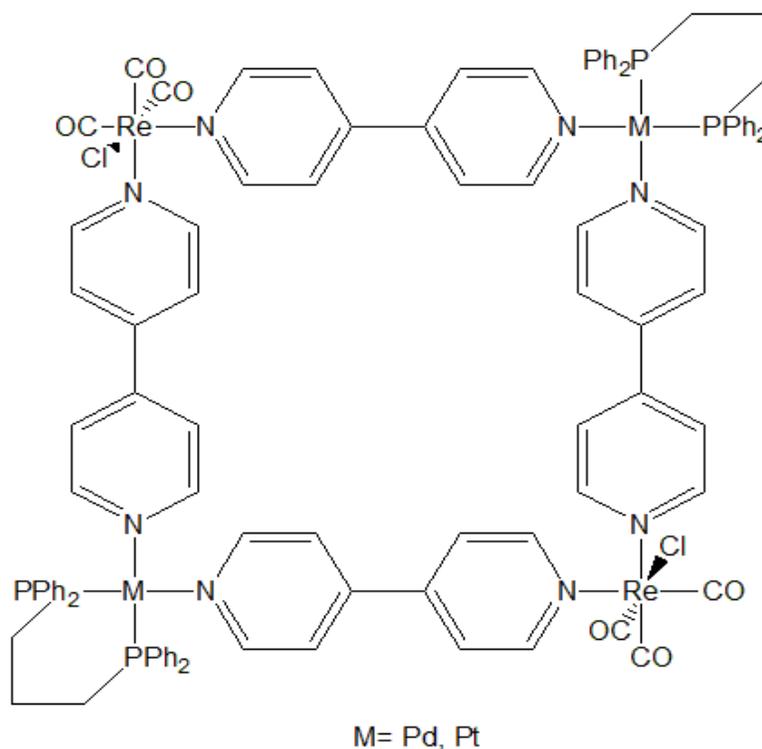


Figura 16. Macrociclo cuadrado fluorescente sensible a iones tetrafluoroborato<sup>21</sup>.

<sup>21</sup> R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11813.

En la Figura 17, se muestra el macrociclo cuadrado de Re que Sun y Lees reportaron como sensor para moléculas aromáticas pequeñas. Películas delgadas de este macrociclo fueron expuestas a vapor de 2,3-dinitrotolueno por tres minutos y la emisión fue apagada en un 60%. Cuando películas delgadas del complejo mononuclear fueron expuestas a las mismas condiciones no se observó ningún efecto. Observaron que hay un mayor efecto de apagado de la fluorescencia cuando se utilizan presiones de vapor mayores o cuando el sustrato tiene un mayor número de grupos nitro. Proponen que el apagado de la fluorescencia se debe a un proceso redox donde el huésped, en este caso el 2,3-dinitrotolueno, actúa como un aceptor de electrones del estado excitado del anfitrión, que es el complejo de Re<sup>22</sup>.

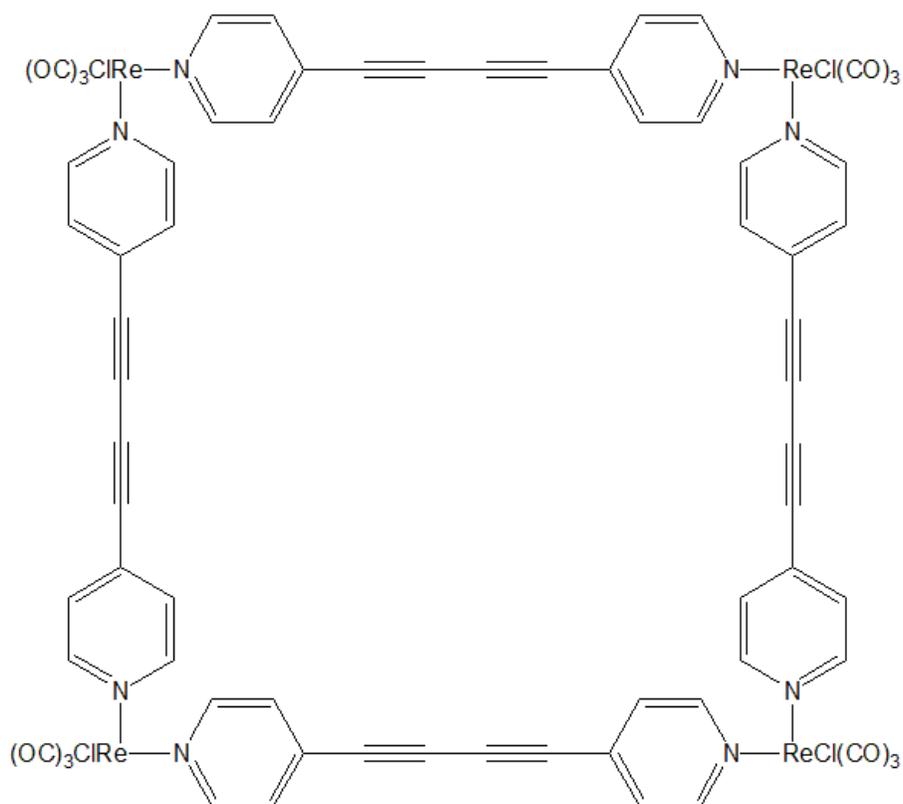


Figura 17. Autoensamblado fluorescente de Re sensible a moléculas aromáticas nitradas<sup>22</sup>.

<sup>22</sup> S. S. Sun, A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8596.

El grupo de Beer<sup>23</sup> reportó metalociclos de Cu<sup>II</sup>, los cuales se obtienen a partir del auto-ensamble con ligantes ditiocarbamato (Figura 18). Estos compuestos mostraron, mediante voltamperometría cíclica, que funcionan como sensores para aniones, esta selectividad está en función del tamaño del macrociclo.

A una disolución del complejo **A** le fueron adicionados 5 equivalentes de iones cloruro y observaron un pequeño desplazamiento de 20 mV en el par redox Cu<sup>III/II</sup>, al utilizar otros aniones no se observó ningún efecto. Por su parte, el complejo **B** mostró respuesta hacia los aniones H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> y ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> con un desplazamiento de 85 mV en el par redox Cu<sup>III/II</sup>.

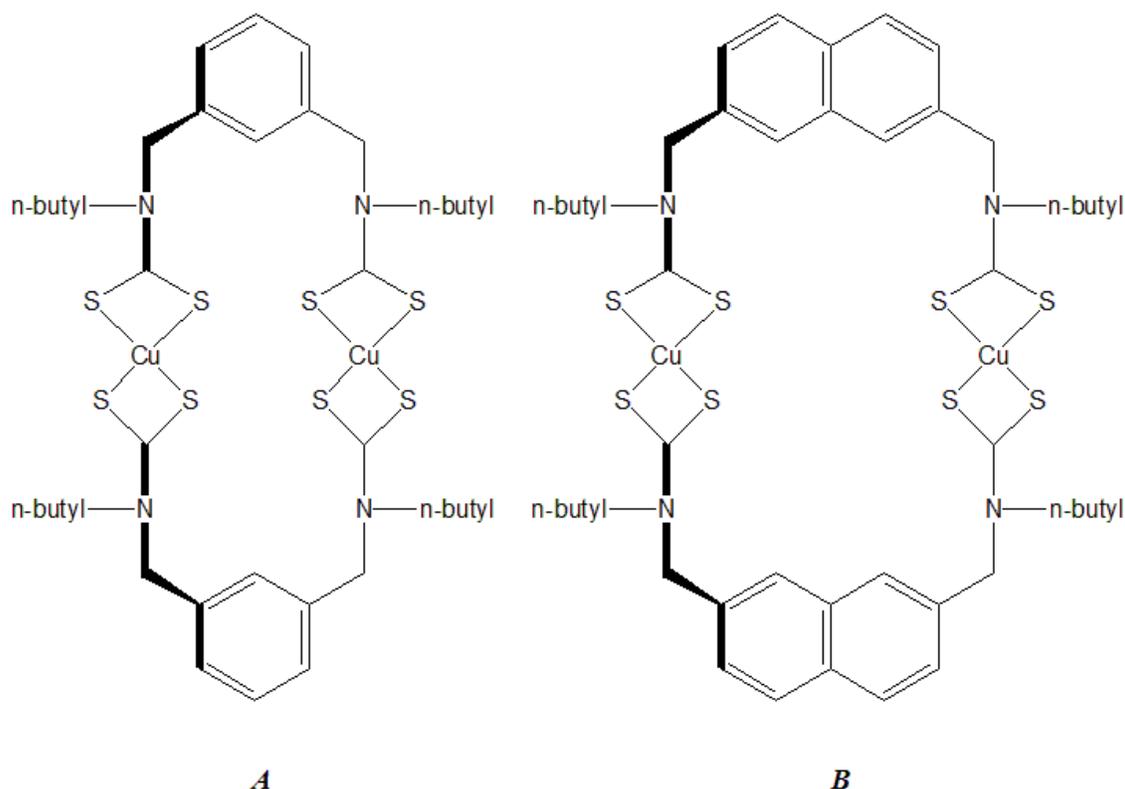


Figura 18. Macrociclos con aplicación como sensores electroquímicos para H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> y ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>.<sup>23</sup>

El grupo de investigación de Severin reportó macrociclos auto-ensamblados como el que se muestra en la Figura 19, el cual mostró una gran afinidad hacia Li<sup>+</sup>, aun cuando en el medio haya en exceso otros iones metálicos. Este compuesto

<sup>23</sup> P. D. Beer, N. Berry, M. G. B. Drew, D. Fox, M. E. Padilla-Tosta, S. Patell, *Chem. Commun.*, **2001**, 199.

también fue estudiado por voltamperometría cíclica y mostró tres procesos de oxidación irreversibles, en la primera de ellas se observó el desplazamiento catódico más pronunciado, alrededor de 350 mV<sup>24</sup>.

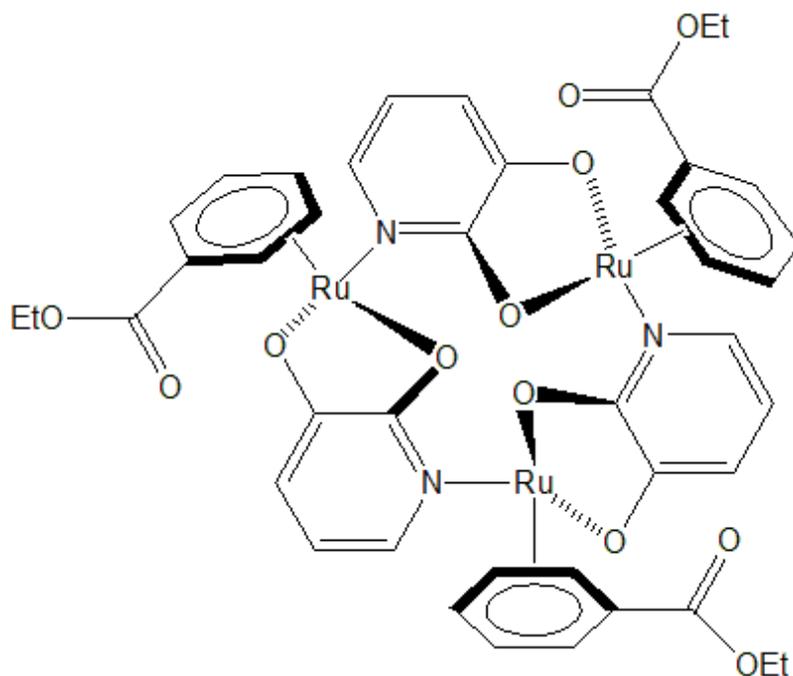


Figura 19. Compuesto de Ru con afinidad hacia Li(I)<sup>24</sup>.

El grupo de Hong reportó un catalizador dinuclear de cobalto, el cual se encuentra auto-ensamblado mediante enlaces de hidrógeno entre una 2-piridona y aminopiridina. La actividad catalítica de este compuesto fue evaluada en la reacción de Henry, haciendo reaccionar 2-metoxibenzaldehído y nitrometano en exceso para dar como producto el correspondiente  $\beta$ -nitroalcohol, produciendo buenos rendimientos y un 96% de exceso enantiomérico. En la Figura 20, se muestra la estructura del catalizador binuclear de cobalto así como la reacción que cataliza<sup>25</sup>.

<sup>24</sup> M. L. Lehaire, R. Scopelliti, H. Piotrowski, K. Severin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 1419.

<sup>25</sup> J. Park, K. Lang, K. A. Abboud, S. Hong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16484-16485.

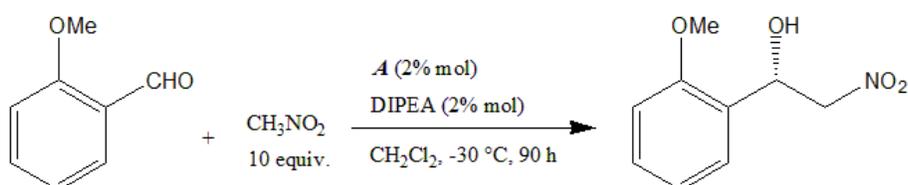
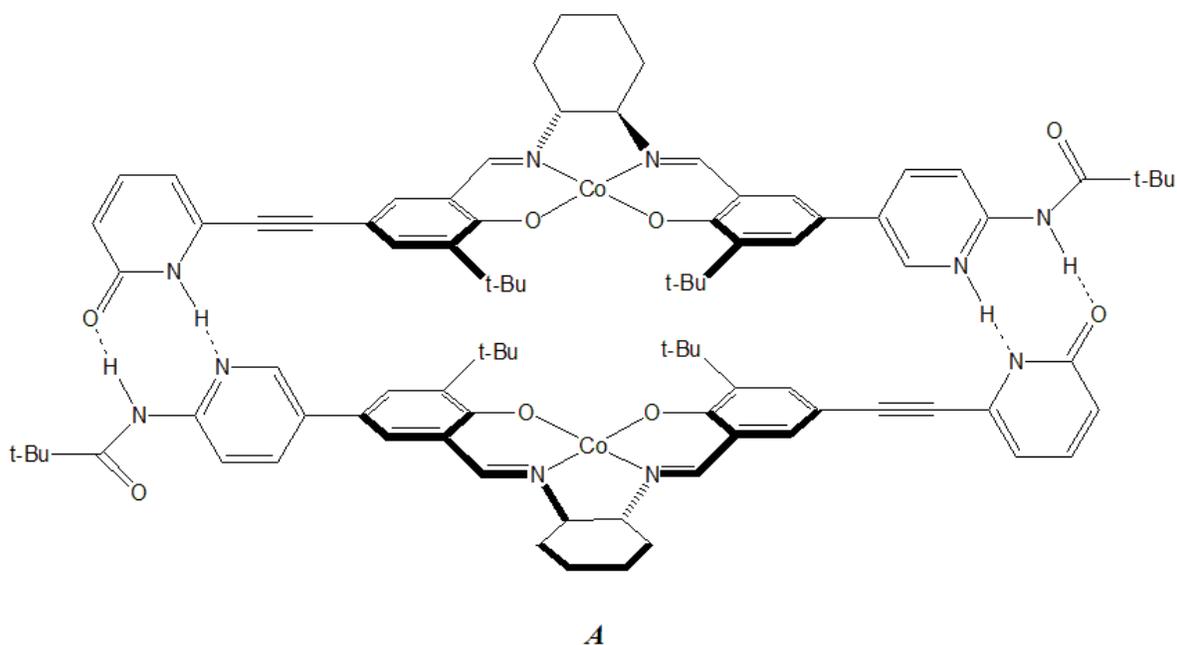


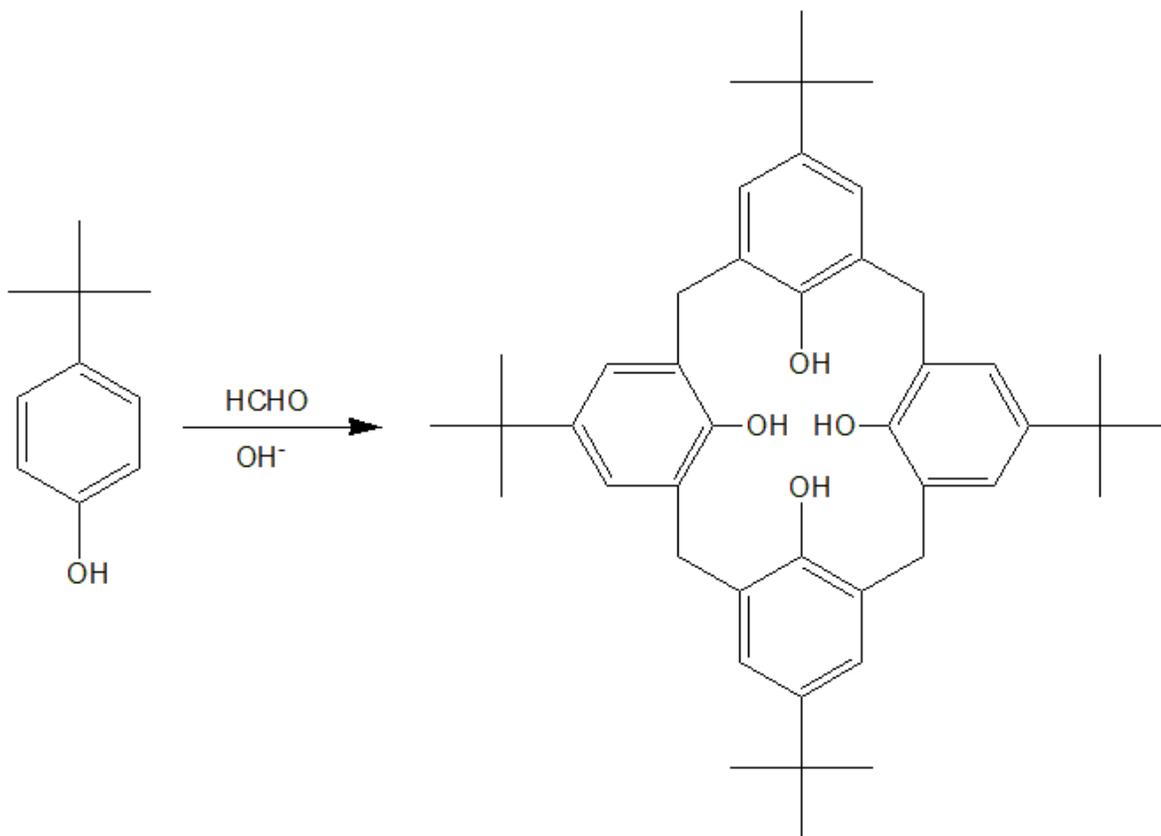
Figura 20. Auto-ensamblado mediante enlaces de hidrógeno que presenta actividad catalítica. Reacción de Henry entre 2-metoxibenzaldehído y nitrometano catalizada por el autoensamblado de cobalto **A**<sup>25</sup>.

## 1.2. CALIXARENOS COMO PLATAFORMA DE DESARROLLO DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES

### 1.2.1. GENERALIDADES

Los calixarenos son macrociclos que presentan una cavidad hidrofóbica constituida por un borde inferior y un borde superior más amplio, formados por unidades fenólicas enlazadas mediante grupos metílenos. Estos compuestos son fáciles de obtener mediante una reacción de condensación entre fenol y formaldehído. El tamaño de la cavidad depende de la conformación del calixareno,

así como de los grupos funcionales que contenga<sup>26</sup>. En el esquema 1 se muestra la síntesis del calix[4]areno<sup>27</sup>.



Esquema 1. Síntesis del *p*-terbutilcalix[4]areno<sup>27</sup>.

El nombre de “calix” se debe a David Gutsche, ya que en 1978 publicó un artículo denominado “*Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produced by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with para-substituted phenols*” en donde hace mención a que la estructura de estos compuestos es similar a un envase tipo cáliz de la antigua Grecia, como el de la Figura 21, el cual era denominado “calix”<sup>28,29</sup>.

<sup>26</sup> A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1713.

<sup>27</sup> *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 8, p.75 (**1993**).

<sup>28</sup> C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4905.

<sup>29</sup> J. W. Steed, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 114.



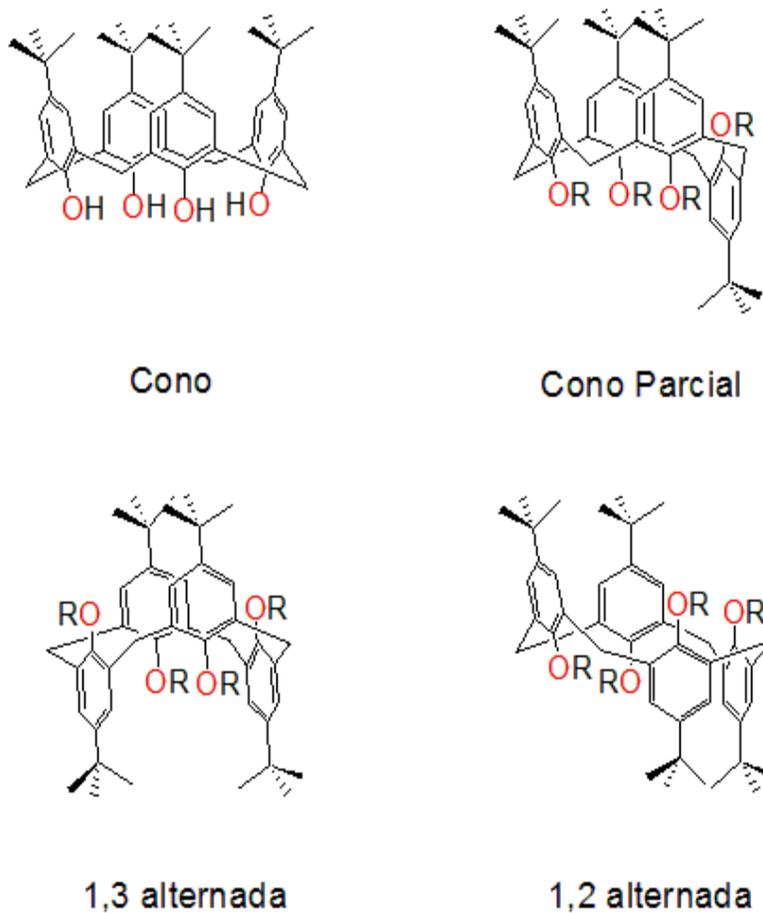
Figura 21. Antiguo recipiente griego al que se asemeja la estructura de los calixarenos<sup>29</sup>.

Debido a su forma de recipiente, han sido objeto de intensos estudios en química supramolecular en la construcción de receptores moleculares, como material de absorción de gases y como imitadores de enzimas.

Ya que el nombre de calixareno se acuñó para la estructura en donde los cuatro grupos arilo están orientados en la misma dirección, y debido a que, hay calixarenos que están constituidos por números mayores de unidades fenólicas, el método para nombrar estos calixarenos es utilizar corchetes entre calix y areno. Por ejemplo, para nombrar el calixareno formado por ocho unidades fenólicas es “calix[8]areno”. Para indicar el fenol del cual provienen se agrega el nombre antes de la palabra calix[n]areno; por ejemplo, p-tertbutilcalix[8]areno.

Los calixarenos presentan distintas conformaciones. Ya que este trabajo se enfoca solo en los calix[4]arenos, se mencionarán las conformaciones que presentan estos compuestos. Las cuatro conformaciones que presentan se ilustran en la Figura 22: cono, cono parcial, 1,2-alternada y 1,3-alternada. La conformación más estable es la de cono, debido a la estabilización por cuatro enlaces de hidrógeno intramoleculares procedentes de los grupos OH. Sin embargo, cuando R es un grupo diferente a H, como por ejemplo un grupo metilo los enlaces de hidrógeno que estabilizan la conformación de cono, ya no existen por lo que se dan las otras tres conformaciones<sup>30</sup>.

<sup>30</sup> A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1713-1734.



*Figura 22. Conformaciones del calix[4]areno<sup>30</sup>.*

Como se mencionó, el hidrógeno de los OH puede ser reemplazado y así llevar la introducción de diversos grupos, ya sea por eterificación o esterificación, o por reacciones de sustitución electrofílica. Así, los calixarenos son convertidos rápidamente en numerosos derivados con distintos grupos funcionales. La introducción regioselectiva ha hecho de los calixarenos candidatos para estudios de interacción del tipo anfitrión-huésped, así como receptores en procesos de separación.

### 1.2.2. EL PAPEL DE LOS CALIXARENOS EN LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

En la química supramolecular es de suma importancia la síntesis de moléculas que presenten cavidades con la capacidad de actuar como hospedadores de otras especies, tales como moléculas más pequeñas o iones. Para ello es importante

diseñar receptores con diferentes tamaños de cavidades, que discriminen especies químicas según su tamaño. Los compuestos más utilizados como receptores son los éteres corona y las ciclodextrinas, y se les han encontrado varias aplicaciones.

Sin embargo, hay otros compuestos que han demostrado ser tan versátiles y también han probado ser aptos para múltiples aplicaciones. Estos compuestos son los calixarenos, los cuales ya son un representante más de la química del tipo anfitrión-huésped y pueden ser utilizados como sensores para iones u otras moléculas para atrapar gases, pueden presentar actividad catalítica y, por supuesto, también pueden actuar en el proceso de autoensamblaje.

Como se ha mencionado, debido a sus características estructurales los calixarenos pueden ser utilizados en los procesos de anfitrión-huesped, destacando particularmente en el reconocimiento de iones metálicos. En el caso de los tetra-O-metilcalix[4]arenos, su conformación se puede ver afectada por diferentes factores, como el disolvente o por la interacción con iones metálicos hospedados en su cavidad. Cuando se agrega perclorato de litio o de sodio, la conformación del tetra-O-metilcalix[4]areno cambia de cono parcial a una conformación de cono, donde el ión metálico se encuentra interactuando con los cuatro átomos de oxígeno del calixareno. Por otro lado, al adicionar perclorato de potasio o de plata, la conformación que adquiere es de cono parcial y los iones interactúan a través del borde superior con uno de los oxígenos y dos anillos aromáticos (Figura 23)<sup>31</sup>.

---

<sup>31</sup> K. Iwamoto, A. Ikeda, K. Araki, T. Harada, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 797.

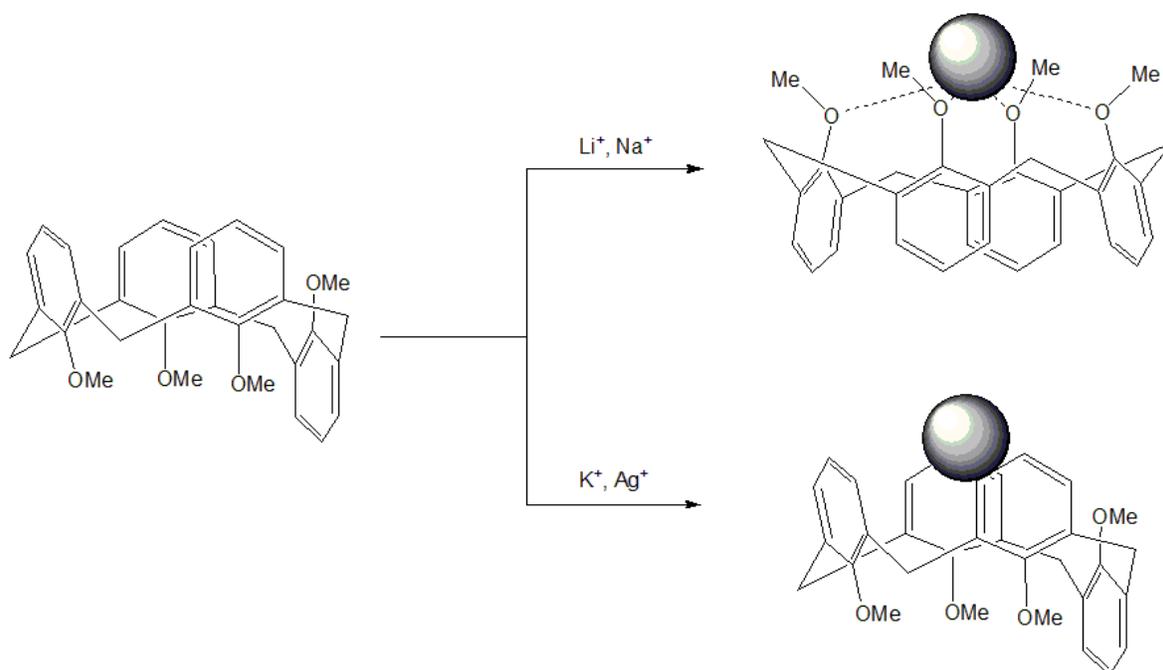


Figura 23. Cambio de conformación del tetra-O-metilcalix[4]areno al adicionar  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$ ; al adicionar  $\text{K}^+$  o  $\text{Ag}^+$ , la conformación se mantiene<sup>31</sup>.

Además de cationes metálicos, los calixarenos también pueden ser utilizados para contener en su cavidad moléculas neutras o iones orgánicos. El grupo de Shinkai reportó la inclusión de una molécula de 1-metilpiridinio dentro de la cavidad de un tetra-O-propilcalix[4]areno (Figura 24). Esta molécula huésped interactúa con los cuatro anillos aromáticos del calixareno, el cual se encuentra en una conformación de cono, a través de la nube  $\pi$ , en lo que denominan “interacción  $\pi$ -catión”<sup>32</sup>.

<sup>32</sup> K. Araki, H. Shimizu, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **1993**, 205.

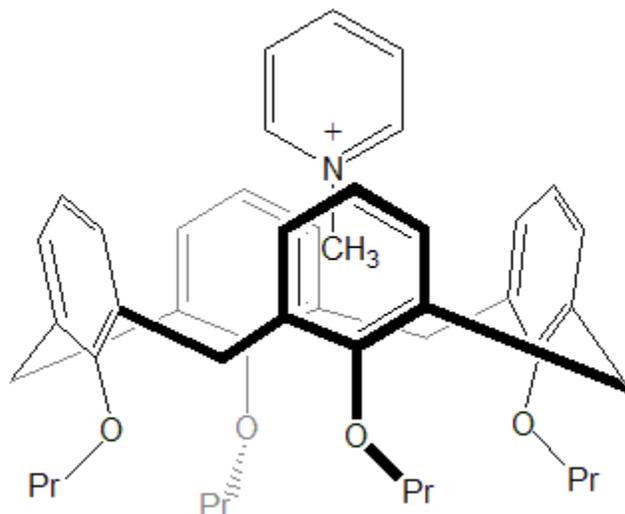


Figura 24. Un calix[4]areno hospeda en su cavidad superior a una molécula de 1-metilpiridinio<sup>32</sup>.

El grupo de Filenko desarrolló sensores para gases que consisten en películas de oro, depositadas sobre un material dieléctrico, específicamente SiO<sub>2</sub>. A su vez, las películas de oro se cubrieron con capas finas de calixarenos con características de absorción específicas. Entre los diferentes macrociclos emplearon ter-butilcalix[4]areno, ter-butilcalix[6]areno y calix[4]resorcinolareno, con diferente espesor de película, y utilizando para el estudio, el cual se basa en la modulación de la conductividad de las películas de oro, encontrando que presentan una alta sensibilidad a la presencia de vapores de ciertas sustancias como agua, etanol, metanol y 2-propanol<sup>33</sup>.

Los calixarenos no solo se pueden utilizar para el reconocimiento de especies catiónicas, también se pueden usar para interactuar con aniones. La urea es uno de los compuestos que más se utilizan para el reconocimiento de aniones y hay muchos ejemplos reportados en la literatura. Diamond y colaboradores reportaron un sensor óptico derivado del calix[4]areno, el cual fue funcionalizado con pirenil urea, en la Figura 25 se muestra la estructura de dicho compuesto<sup>34</sup>.

<sup>33</sup> D. Filenko, T. Gotszalk, Z. Kazantseva, O. Rabinovych, I. Koshets, Yu. Shirshov, V. Kalchenko, I. W. Rangelow, *Sensors and Actuators B*, **2005**, 111-112, 264-270.

<sup>34</sup> B. Schazmann, N. Alhashimy, D. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8607-8614.

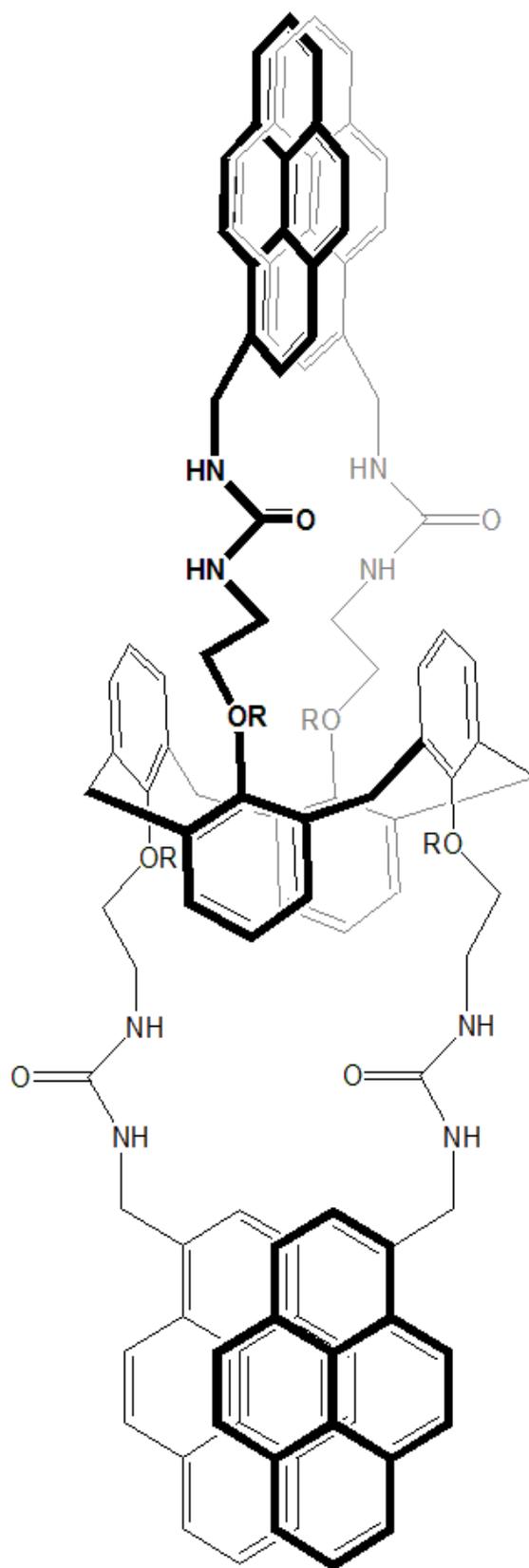


Figura 25. Calixareno funcionalizado con pirenil urea para reconocimiento de especies aniónicas<sup>34</sup>.

En el caso del *p*-tertbutilcalix[4]areno, lo hemos empleado para obtener estructuras supramoleculares. Dicho compuesto fue funcionalizado con el grupo 4-metilpiridilo, una vez funcionalizado se utilizaron diversos metales como Zn(II), Pd(II), Ag(I) y Cd(II) para obtener una serie de macrociclos, los cuales mostraron propiedades fluorescentes emitiendo en el azul bajo la luz UV. El ligante libre es discretamente fluorescente mientras que en los complejos la fluorescencia se ve aumentada, lo que se atribuye al aumento de la rigidez una vez que los metales se coordinan. En la Figura 26 se muestra la estructura del calixareno funcionalizado que actúa como ligante, también se muestra la estructura de los macrociclos metálicos. Debido a las características de estos macrociclos, pueden actuar en el proceso de anfitrión-huesped, y sabiendo que al llevarse esta interacción se modifica la emisión, se decidió estudiar la respuesta de estos compuestos a la presencia de ácido pícrico, el cual es un contaminante, encontrando que la fluorescencia se apaga debido a la interacción de los macrociclos metálicos y el ácido pícrico<sup>35</sup>.

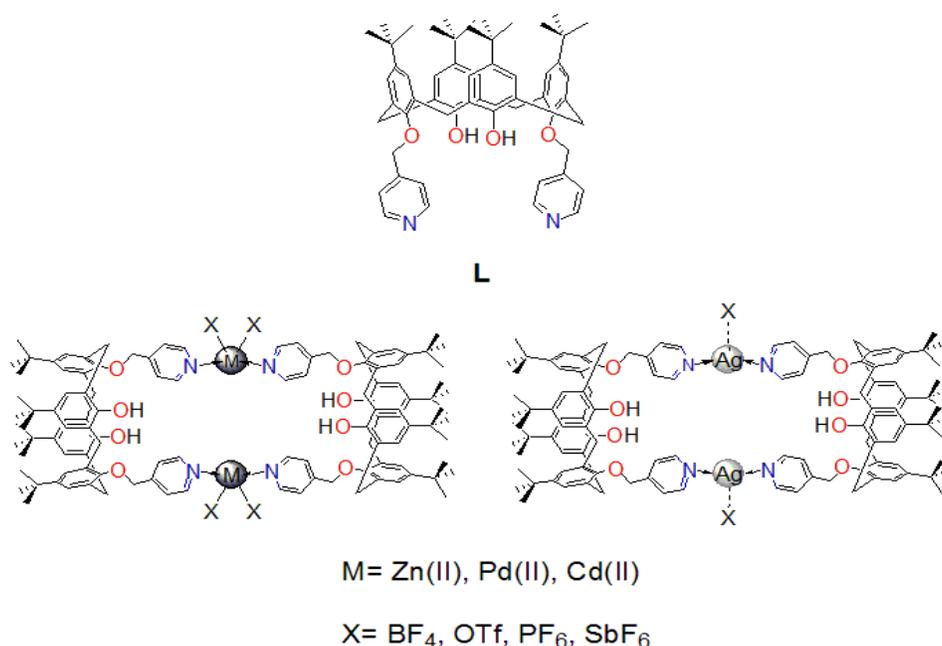


Figura 26. Estructuras del calixareno L y de los macrociclos metálicos fluorescentes  $M_2L_2X_n$ <sup>35</sup>.

<sup>35</sup> E. Guzmán-Percástegui, M. Vonlanthen, B. Quiroz-García, M. Flores-Alamo, E. Rivera, I. Castillo, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 15966-15975.

## 1.3. QUÍMICA DE COORDINACIÓN DE Cu(I) Y Cu(II)

### 1.3.1. GEOMETRÍAS Y NÚMEROS DE COORDINACIÓN PARA CU(I) Y CU(II)

El cobre es un metal que actúa como catión monovalente en compuestos como CuCl, CuI, Cu<sub>2</sub>O, entre otros, pero es más común hallarlo bajo condiciones atmosféricas (oxidantes) en su forma divalente en compuestos como CuF<sub>2</sub> o CuO. No obstante, también se conocen compuestos en los que el cobre presenta un estado de oxidación 0 como el Cu<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, compuestos donde su estado de oxidación es 3<sup>+</sup> (CuF<sub>6</sub><sup>3-</sup>) e incluso compuestos con un estado de oxidación del cobre de 4<sup>+</sup> (CuF<sub>6</sub><sup>2-</sup>).

Los números de coordinación más comunes para Cu(I) son 2, donde presenta una geometría lineal, 3 con una geometría trigonal plana y 4 con geometría tetraédrica. Por su parte, los números de coordinación y geometrías más comunes que presenta el cobre en su estado de oxidación II son 4, 5 y 6 con geometrías cuadrado plano o tetraédrica distorsionada, pirámide de base cuadrada o bipirámide trigonal, y octaédrica distorsionada, respectivamente<sup>36</sup>.

### 1.3.2. ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES AUTO-ENSAMBLADAS DE CU(I) Y CU(II)

El diseño de nuevas estructuras autoensambladas con metales de transición ha recibido mucha atención debido al potencial que presentan para exhibir propiedades ópticas, electroquímicas o catalíticas, entre otras. El grupo de Casti.e iras reporta la síntesis y la estructura de un complejo autoensamblado de Cu(II), para lo cual hicieron reaccionar una sal de cobre con malonato de sodio y adenina, lo que dio como resultado el compuesto que se muestra en la Figura 27. El complejo binuclear con la fórmula [Cu(mal)(Hade)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> (mal= malonato; Hade= adenina) puenteado por unidades de malonato forma cadenas poliméricas con una geometría pseudooctaédrica alrededor de cada cobre. Los autores mencionan que la combinación de enlaces de hidrógeno y el apilamiento  $\pi$  llevan a la obtención de una gran diversidad de estructuras supramoleculares, que además

---

<sup>36</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, 34<sup>th</sup> Edition, Walter de Gruyter, 2001.

se pueden utilizar como herramientas para tener un control sobre el autoensamble<sup>37</sup>.

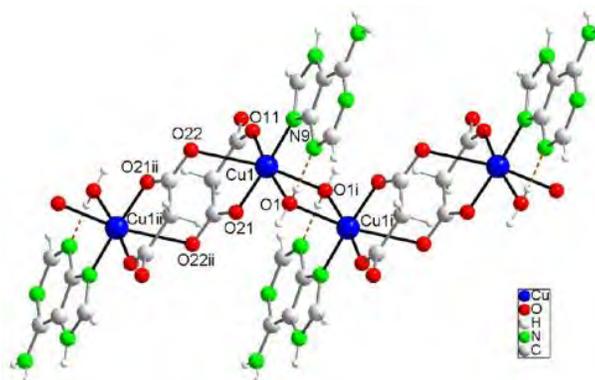


Figura 27. Cadena polimérica del autoensamblado de cobre puentado por grupos malonato<sup>37</sup>.

Uno de los papeles del metal es dirigir el proceso de autoensamble y por lo tanto es fundamental para determinar la estructura que se obtiene. Si se utiliza un metal cuya geometría más común es la tetraédrica, como por ejemplo Cu(I), se pueden obtener estructuras de hélice como la que reportan Lehn y colaboradores. Estas estructuras las obtuvieron a partir de ligantes oligobipiridinas y Cu(I), formando complejos di y trinucleares. Alrededor del centro metálico de Cu(I) se observó una geometría tetraédrica distorsionada y también una estructura de doble hélice “con características que recuerdan a la estructura del ADN”<sup>38</sup>.

Se ha estudiado la interacción entre bis- $\beta$ -dicetonas y metales como Cu(II), Fe(III) y Ga(III) para obtener estructuras autoensambladas con diferentes geometrías. En el caso del cobre, se obtuvieron estructuras triangulares, donde tres átomos de cobre ocupan las esquinas de un triángulo equilátero (Figura 28). La estructura puede considerarse plana, aunque tomando en cuenta que los anillos aromáticos de los ligantes se desvían un poco del plano principal<sup>39</sup>.

<sup>37</sup> H. El Bakkali, A. Castiñeiras, I. García-Santos, J. M. González-Pérez, J. Niclós-Gutiérrez, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, 249-260.

<sup>38</sup> J-M. Lehn. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, 84, 2565-2569.

<sup>39</sup> J. K. Clegg, L. F. Lindoy, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. C. McMurtrie, *Dalton Trans.*, **2004**, 2417-2423.

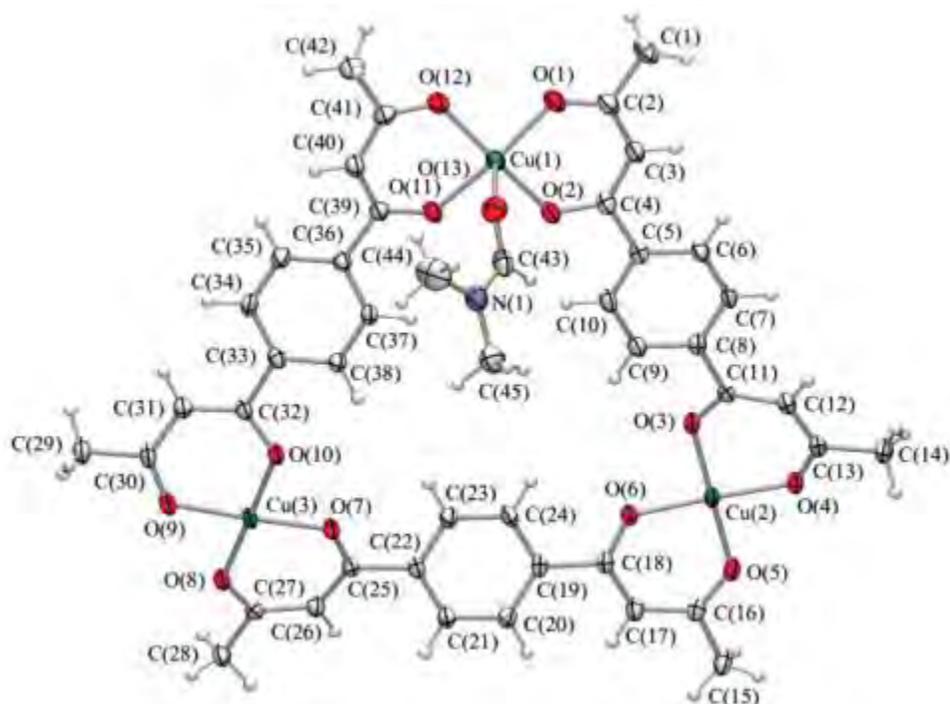


Figura 28. Estructura triangular producto de la interacción entre Cu(II) y bis-β-dicetonas<sup>39</sup>.

También se han utilizado pirogalol[4]arenos para su estudio en el proceso de autoensamblaje. Estos compuestos han demostrado una gran habilidad para autoensamblar y formar estructuras en forma de jaulas hexaméricas. En la Figura 29 se muestra uno de los fragmentos que componen estas estructuras supramoleculares que se obtienen al hacer reaccionar un pirogalol[4]areno con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>40</sup>.

<sup>40</sup> R. M. McKinlay, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, *PNAS*, **2005**, 102, 5944-5948.

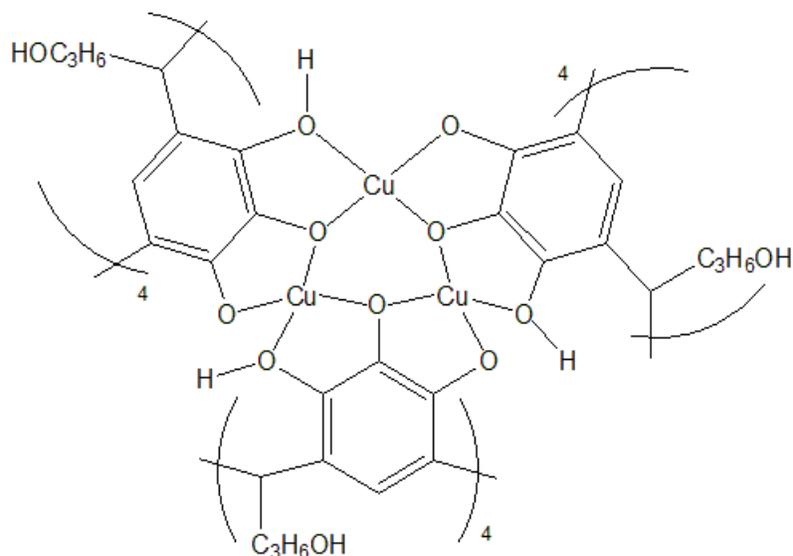


Figura 29. Autoensamblado de Cu(II) con un pirogalol[4]areno<sup>40</sup>.

Hannon y colaboradores sintetizaron complejos dinucleares a partir de ligantes con átomos de nitrógeno como grupos donadores y iones Ag(I) y Cu(I) mediante la llamada síntesis “one-pot” (en un solo paso). Ambos complejos fueron caracterizados por RMN y solo del complejo de plata obtuvieron cristales óptimos para su difracción por rayos X. Aunque las señales en RMN para el complejo de cobre eran muy similares al de plata, lo que sugería que era la misma estructura, no se pudieron obtener cristales óptimos para su análisis cristalográfico debido a la facilidad con la que Cu(I) se oxida a Cu(II) en condiciones atmosféricas<sup>41</sup>.

El grupo de Hannon también investigó la coordinación hacia Cu(I) de ligantes que contienen grupos azo para obtener una estructura como la que se muestra en la Figura 30. El cobre, como es de esperarse, mostró un número de coordinación de cuatro y una geometría tetraédrica distorsionada. Hicieron la comparación utilizando Ag(I), observando que con plata la diversidad en el número de coordinación y las geometrías adoptadas es mayor que en el caso de Cu(I)<sup>42</sup>.

<sup>41</sup> J. Hamblin, L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 164-169.

<sup>42</sup> F. Tuna, J. Hambling, A. Jackson, G. Clarkson, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Dalton Trans.*, **2003**, 2141-2148.

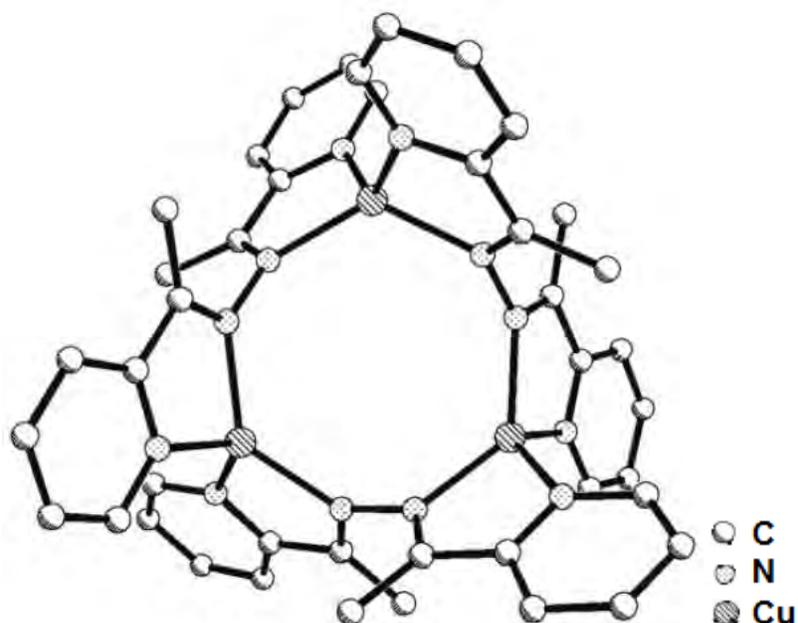


Figura 30. Estructura del autoensamblado de cobre con ligantes bis-piridilimina reportado por Hannon<sup>42</sup>.

### 1.3.3. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN FOTOACTIVOS DE Cu(I) Y Cu(II)

Se conoce que el Cu(I) presenta propiedades fotoactivas, así mismo que los ligantes rígidos y con alto impedimento estérico impiden que la relajación del estado excitado se lleve por otros caminos como vibraciones o por ataque del disolvente. La luminiscencia es la emisión de energía en forma de luz que ocurre desde estados electrónicamente excitados. Es una técnica muy sensible, tanto que puede llegar a detectar a una sola molécula. Se divide en fluorescencia y fosforescencia, las cuales se diferencian en el tipo de estado excitado desde donde ocurrirá el proceso. La fluorescencia ocurre desde un estado excitado singlete, es decir, el electrón que ha sido excitado conserva su espín y el regreso al estado basal ocurre de manera rápida, en el orden de nanosegundos, con la emisión de un fotón, la radiación emitida es de frecuencia menor que la radiación con la que fue excitada la molécula. Por su parte, la fosforescencia ocurre desde un estado excitado triplete y el regreso al estado basal es muy lento por lo que se lleva en el orden de milisegundos, segundos o en incluso puede durar más.

En la Figura 31 se muestra gráficamente lo que son los estados singlete, singlete excitado y triplete excitado. Al inicio, en el estado basal, la mayoría de las moléculas tienen sus electrones apareados, a lo cual se le denomina *estado singlete*. Al momento de absorber energía, uno de los electrones pasará a un nivel de mayor energía, con el mismo espín, a esto se le denomina *estado excitado singlete*; con el paso del tiempo este electrón puede invertir su espín y pasar a lo que se denomina *estado excitado triplete*. Cuando el electrón situado en un estado excitado singlete regresa al estado singlete fundamental, se le denomina fluorescencia; no obstante, cuando lo hace desde un estado excitado triplete se le denomina fosforescencia<sup>43</sup>.

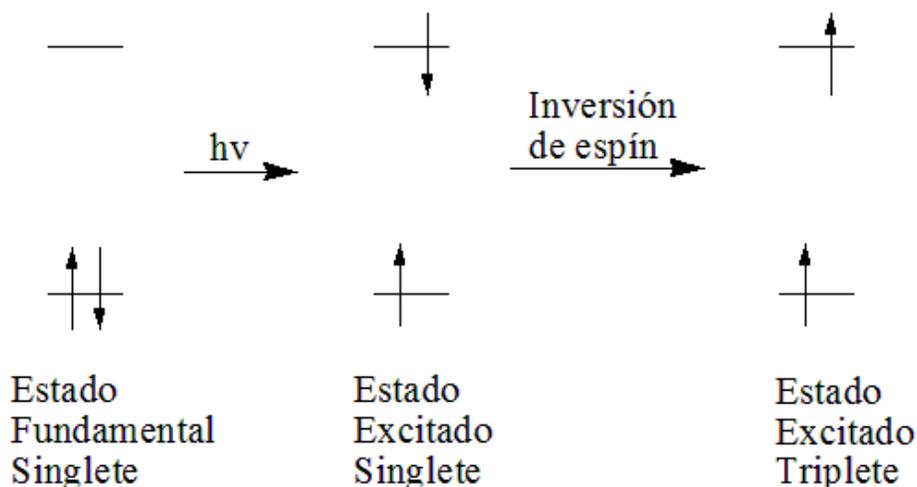


Figura 31. Estados singlete y triplete<sup>43</sup>.

La fluorescencia se puede apagar debido a la existencia de un orbital el cual puede estar semilleno o lleno y mediante diferentes efectos, el electrón que es promovido al LUMO caiga en este orbital y por lo tanto se apague la fluorescencia, lo que se denomina PET (Photoinduced Electron Transfer, por sus siglas en inglés) como se muestra en la Figura 32. Mientras que, si se coordina un metal, esto puede hacer que este orbital baje en energía y ahora el electrón promovido al LUMO puede regresar directamente al HOMO y así llevarse a cabo la emisión, a este efecto se le denomina CHEF (Chelation-Enhanced Fluorescence, por sus siglas en inglés) (Figura 33).

<sup>43</sup> S. J. Weininger, F. R. Stermitz, *Química Orgánica*, Reverte, 1988

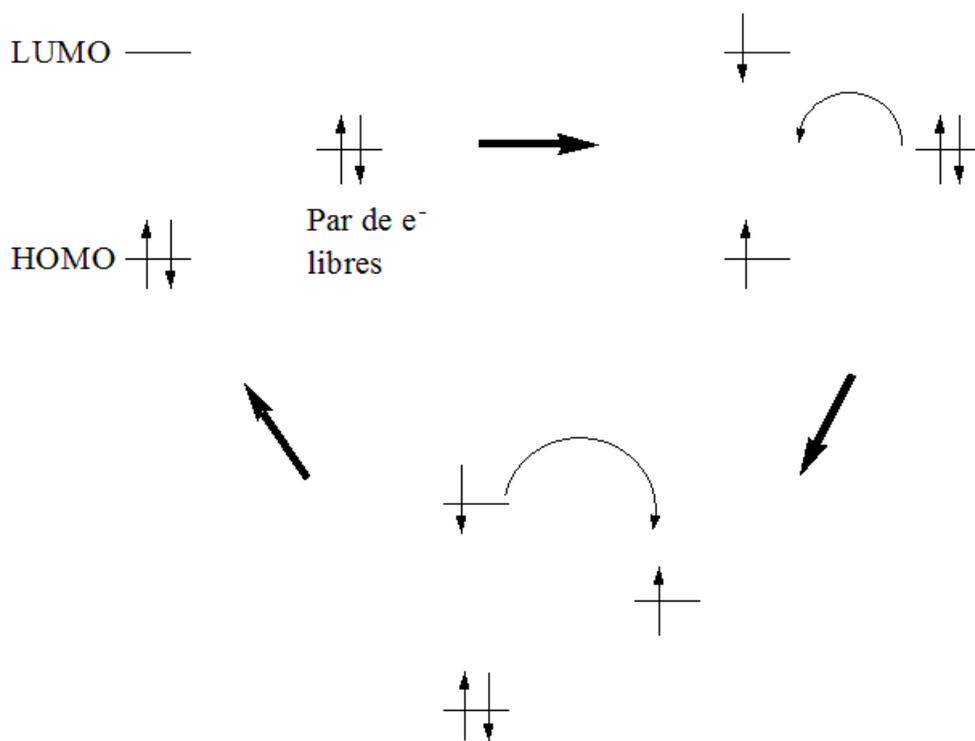


Figura 32. Mecanismo del PET<sup>44</sup>.

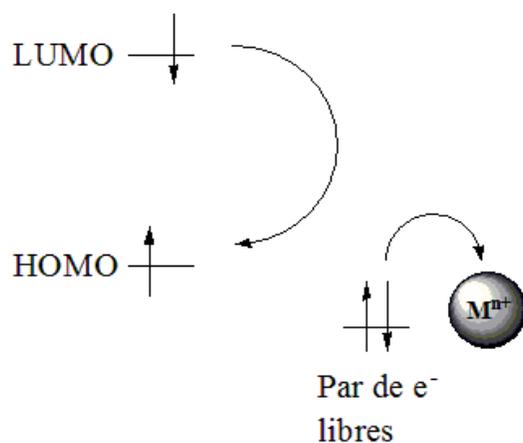


Figura 33. Mecanismo del CHEF<sup>44</sup>.

Metales como el cobre en estado de oxidación 2 pueden no favorecer la fluorescencia, e incluso tener el efecto de apagarla, ya que al tener una configuración electrónica  $d^9$  contiene un orbital semilleno; por ello, el electrón promovido puede caer en dicho orbital semilleno antes de llegar al HOMO del

floróforo y así apagar la fluorescencia (Figura 34), en lo que se conoce como un mecanismo de transferencia electrónica<sup>44</sup>.

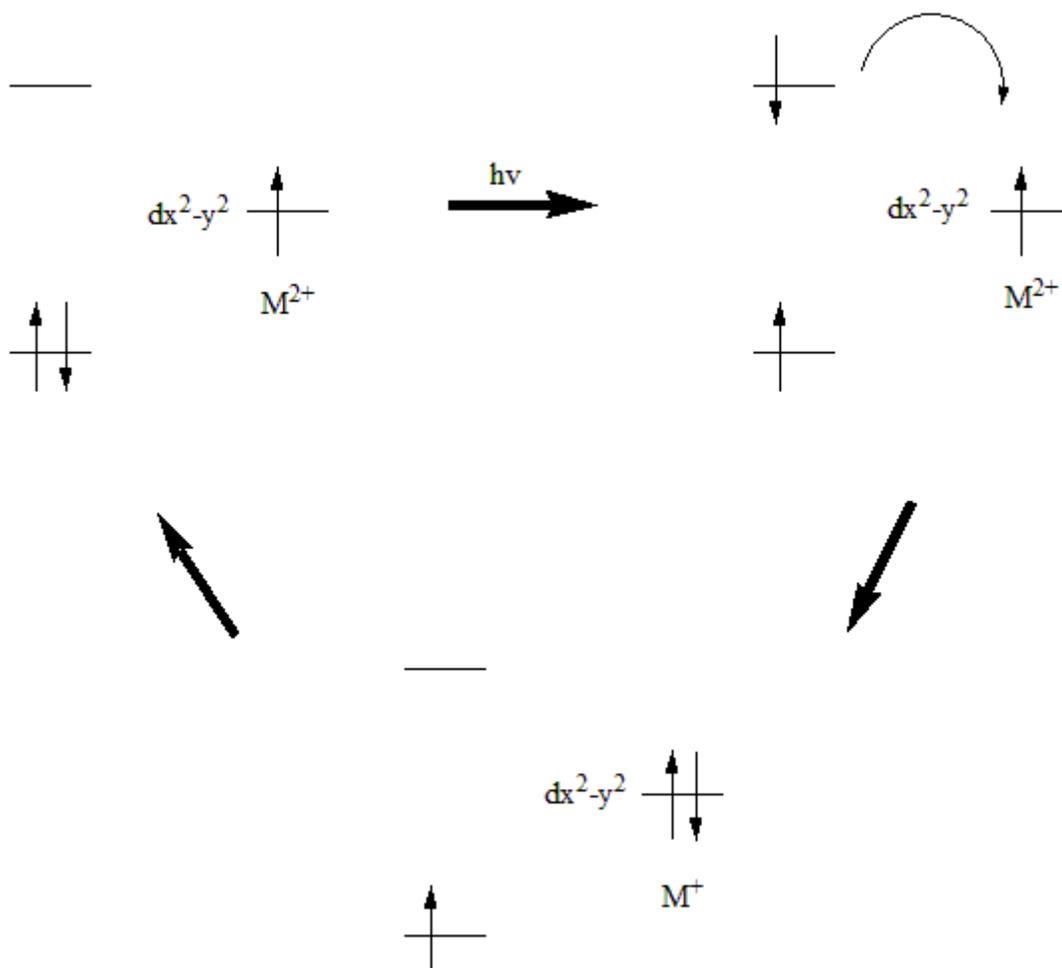


Figura 34. Apagado de la fluorescencia por el mecanismo de la transferencia electrónica<sup>44</sup>.

El grupo de Yoshizawa reportó en 2012 una serie de complejos autoensamblados con diferentes metales, entre ellos  $\text{Cu}^{2+}$ , con ligantes derivados de antraceno para obtener la estructura que se muestra en la Figura 35. Este complejo de  $\text{Cu}(\text{II})$ , como es de esperarse, debido a su configuración electrónica, al ser un  $d^9$  y por lo tanto tener un orbital semilleno donde el electrón excitado puede caer antes de llegar al estado basal, no mostró emisión cuando estaba disuelto en MeCN, pero cuando se cambió el disolvente por DMSO, DMF y THF la disolución emitió,

<sup>44</sup> J. S. Kim, D. T. Quang, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 3780-3799.

siendo más evidente en DMSO. Los autores proponen que al cambiar el disolvente por uno altamente coordinante como el DMSO, y la presencia de Cu(II) con configuración  $d^9$ , se favorece la interacción de estos y así cambiar la energía del SOMO del Cu, que sería el principal responsable de que no se lleve a cabo la fluorescencia cuando está disuelto en MeCN<sup>45</sup>.

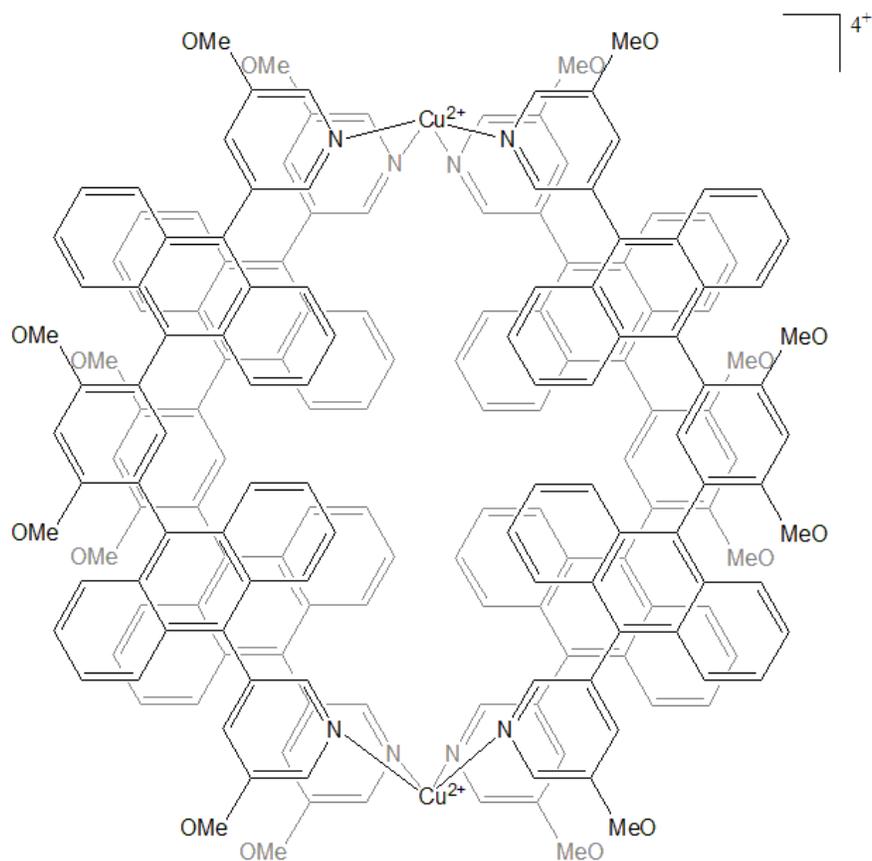


Figura 35. Autoensamblado de  $Cu^{II}$  con propiedad de solvatocromismo<sup>45</sup>.

Con potenciales aplicaciones tales como: diodos emisores, láser, sensores fluorescentes, dispositivos de visualización, entre otros, los investigadores han centrado su atención en los compuestos luminiscentes. También se ha demostrado que sus propiedades ópticas, como el color o la intensidad, se pueden controlar mediante diferentes estímulos como variación de la temperatura o aplicación de una fuerza mecánica

<sup>45</sup> Z. Li, N. Kishi, K. Yoza, M. Akita, M. Yozhizawa, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 8358-83-65.

Se sabe que los cúmulos de cobre de tipo  $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$  (X= Cl, Br, I) presentan propiedades luminiscentes muy importantes. En 2001, Vitale y Ford llevaron a cabo uno de los primeros estudios sobre estos cúmulos de cobre, donde los ligantes fueron piridina y piperidina y se evaluaron sus propiedades luminiscentes en función de la concentración. En 1999, Yam y Lo reportaron las propiedades luminiscentes de complejos de metales de transición  $d^{10}$  y fueron evaluadas en presencia de una gran variedad de ligantes. Se sugiere que los estados excitados de estos compuestos pueden ser debidos a una transferencia de carga metal-ligante, transferencia de carga ligante-metal, etc.

Muchos de los compuestos fluorescentes están basados en complejos que contiene metales caros o tierras raras, por lo que existe el interés de obtener compuestos con las mismas propiedades pero utilizando metales más baratos. En 2008, el grupo de Armaroli reportó ejemplos de complejos fluorescentes basados en metales como Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II) y Cd(II).<sup>46</sup>

La estructura de los cúmulos de cobre, de tipo “cubano”, está conformada por átomos de cobre y halógeno ocupando las esquinas del cubo. Estos cúmulos han mostrado ser sensibles a diferentes factores como temperatura o a la rigidez del ambiente que rodea al cúmulo, por ejemplo alguna resina en la que se encuentre el compuesto fluorescente. El grupo de Perruchas llevó a cabo un estudio sobre las propiedades luminiscentes de cúmulos de yoduro de cobre, como el que se muestra en la Figura 36, específicamente sobre mecanocromismo (cambio en la emisión debido a cambios estructurales, sobre todo en las interacciones Cu-Cu, debido a la aplicación de una fuerza mecánica) y termocromismo (cambio reversible en función de la temperatura de la longitud de onda de la emisión)<sup>47</sup>. Muestran dos cristales de los cúmulos, los cuales presentan diferentes estructuras y por lo tanto, diferentes propiedades de emisión. Bajo condiciones normales, el que presenta la distancia de enlace Cu-Cu más larga emite en el verde, mientras que el otro, con distancia de enlace Cu-Cu más corta, emite en el amarillo. Estos

---

<sup>46</sup> A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.*, **2008**, 2185.

<sup>47</sup> Q. Benito, X. F. Le Goff, S. Maron, A. Fargues, A. Garcia, C. Martineau, F. Taulelle, S. Kahlal, T. Gacoïn, J-P. Boilot, S. Perruchas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 11311.

crisales fueron sometidos a trituración y solo el primero cambio su emisión a amarillo. De esta manera explican que el fenómeno de mecanocromismo se da por la ruptura del cristal después de triturarlo, favoreciendo el acortamiento de las distancias de enlace Cu-Cu y modificando por lo tanto su emisión.

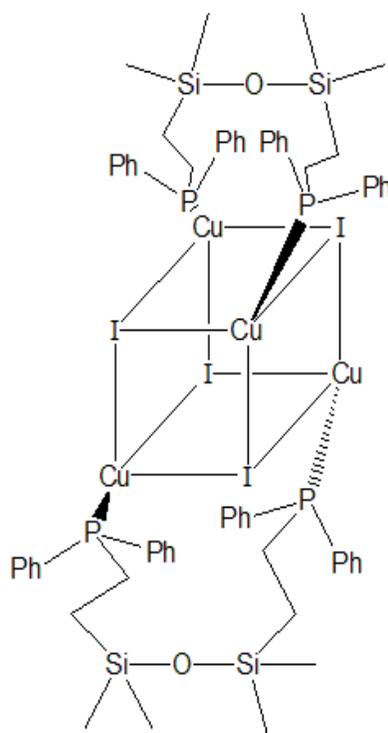


Figura 36. Cúmulo de Cu tipo cubano con propiedad de mecanocromismo<sup>47</sup>.

#### 1.3.4. TERMOCROMISMO Y SOLVATOCROMISMO EN COMPUESTOS LUMINISCENTES DE CU(I).

A pesar de que los cúmulos del tipo  $Cu_4I_4L_4$  (donde L son diferentes tipos de fosfinas) son los más estudiados en este campo, cúmulos análogos, con diferentes halógenos también han sido estudiados. El grupo de investigación de Ryu realizó un trabajo donde estudiaron los cúmulos  $Cu_4X_4(dpmp)_4$  ( $dpmp = 2$ - (difenilmetil)piridina,  $X = Cl, Br, I$ ). Los tres cúmulos, en estado sólido a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido, emitieron prácticamente a las mismas longitudes de onda, siendo el cúmulo yodado el que mostró más diferencias a las diferentes temperaturas. Mientras que en solución a temperatura ambiente no emitieron, una vez que fueron congelados a temperatura de nitrógeno líquido sí emitieron y presentaron un desplazamiento batocrómico en relación a la

emisión mostrada en sólido a la misma temperatura<sup>48</sup>. Se sabe que los compuestos que contienen metales con configuración  $d^{10}$  presentan una gran variedad de propiedades fotofísicas. Entre ellos, los cúmulos de yoduro de cobre con ligantes fosfina muestran una de estas propiedades, el termocromismo, es decir, la intensidad y el color de emisión son dependientes de la temperatura (Figura 37). Estos cúmulos, que ya fueron mencionados anteriormente, tienen una estructura tipo cubano y fueron sintetizados por el grupo de Perruchas. Según cálculos teóricos (DFT), el efecto del termocromismo se debe a dos diferentes transiciones que ocurren en el cluster a las diferentes temperaturas. Los compuestos a temperatura ambiente emiten en el verde, una vez que son sumergidos en nitrógeno líquido emiten en el morado y conforme van alcanzando la temperatura ambiente la emisión regresa al verde original.

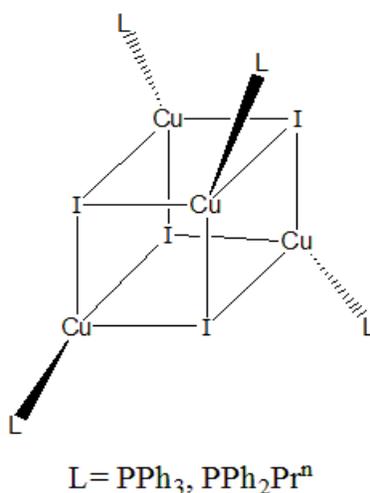


Figura 37. Cúmulo de Cu con ligante fosfina, su emisión es sensible a la temperatura<sup>48</sup>.

A temperatura ambiente, la luminiscencia que se observa está dominada por una banda de baja energía que se debe a una transferencia de carga del halógeno hacia el metal (XMCT) y a unas transiciones que se encuentran “centradas en el cúmulo” (CC) del tipo  $3d \rightarrow 4s, 4p$ . A baja temperatura, la banda antes mencionada es muy débil, por lo tanto la emisión ahora está dominada por una banda de más alta energía que se debe a una transferencia de carga desde el halógeno hacia el ligante (XLCT), en este caso fosfinas. En esta última, según los

<sup>48</sup> C. K. Ryu, M. Vitale, P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 869.

estudios teóricos se encuentran involucrados los orbitales  $\pi^*$  de los ligantes, por lo que la banda que se observa a bajas temperaturas solo aplica para los cúmulos que contengan ligantes  $\pi$  insaturados<sup>49</sup>.

---

<sup>49</sup> S. Perruchas, C. Tard, X. F. Le Goff, A. Fargues, A. Garcia, S. Kahlal, J-Y. Saillard, T. Gacoin, J-P. Boilot, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10682-10692.

# Hipótesis

## 2. Hipótesis

Planteamos la siguiente hipótesis:

El ligante bis-picolilcalix[4]areno formará macrociclos autoensamblados mediante la coordinación hacia los átomos de Cu(I). Estos macrociclos pueden presentar propiedades luminiscentes, ya que es sabido que los halogenuros de cobre actúan como ligantes puente que promueven propiedades fluorescentes.

# **OBJETIVOS**

### **3. OBJETIVOS**

#### *3.1. OBJETIVO GENERAL*

Explorar las posibilidades del ligante bis-picolilcalix[4]areno (**L**) para autoensamblarse con halogenuros de Cu(I) para el desarrollo de especies fotoactivas.

#### *3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS*

-Sintetizar el calixareno (**L**), así como los correspondientes macrociclos a partir del bromuro y yoduro de Cu(I) para evaluar el efecto del halógeno sobre las propiedades. Llevar a cabo la caracterización mediante diferentes técnicas espectroscópicas.

-Analizar las propiedades luminiscentes de los macrometalociclos obtenidos, de acuerdo a su composición.

**PARTE  
EXPERIMENTAL**

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Todos los reactivos fueron de grado analítico, se utilizaron sin ninguna otra purificación y se adquirieron de la marca Sigma-Aldrich. Los disolventes fueron secados mediante métodos estándar y destilados bajo atmósfera de nitrógeno. Los puntos de fusión se tomaron en un equipo Electrothermal Mel-Temp y son reportados sin corrección. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 203-B en pastilla de KBr en un intervalo de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de RMN se obtuvieron a 75 MHz para  $^{13}\text{C}$  en un equipo Bruker Avance III 300 en  $\text{CDCl}_3$ . Los espectros de  $^1\text{H}$  y 2D-DOSY fueron adquiridos en un equipo Bruker Avance III de 400 MHz a 25 °C. El radio hidrodinámico fue calculado utilizando un valor de viscosidad del  $\text{CDCl}_3$  de  $\eta = 0.542 \times 10^{-3}\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}$  a 25 °C. Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrómetro Agilent UV-Vis. Los espectros de fluorescencia fueron adquiridos en un equipo Fluorolog Horiba Spectrofluorometer equipado con una lámpara de Xe, las muestras se excitaron a 280 nm utilizando una apertura de rejilla de 5 nm.

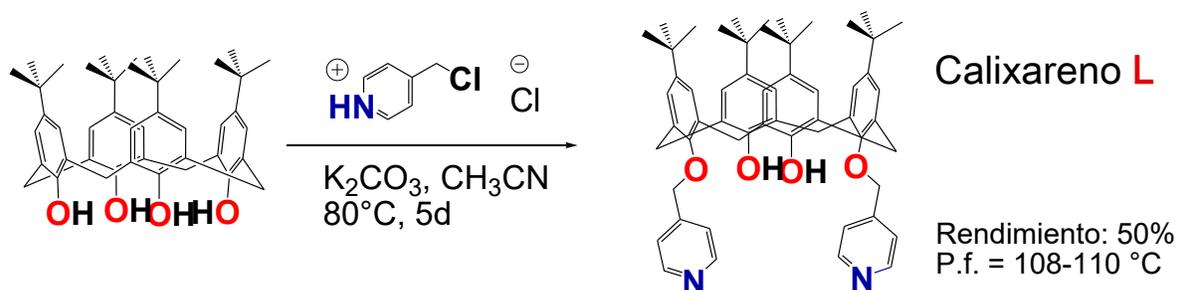
### 4.2. SÍNTESIS DEL BIS-PICOLILCALIX[4]ARENO (L)

El procedimiento para obtener el ligante **L** se muestra en el esquema 3 y se describe a continuación.

Se hace reaccionar el calix[4]areno con clorhidrato de 4-(clorometil)piridina, en estequiometría 1:8, en acetonitrilo como disolvente. Se utiliza  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como base y diez equivalentes de yoduro de potasio, la reacción se deja por cinco días a 80 °C. Posteriormente, el crudo de la reacción se filtra a vacío y se lava con acetonitrilo caliente hasta que el filtrado se haya lavado completamente y el líquido salga prácticamente incoloro.

El disolvente se evapora en el rotavapor y queda un sólido oscuro que después se lava con agua caliente. Se filtra a vacío el nuevo sólido y se sigue lavando con agua caliente hasta que ésta sale sin color. Para separar el ligante **L**, el sólido lavado se empaca en una columna de silica gel y se eluye con una solución en proporción 20:1 de diclorometano-metanol. Las fracciones donde se encuentra el

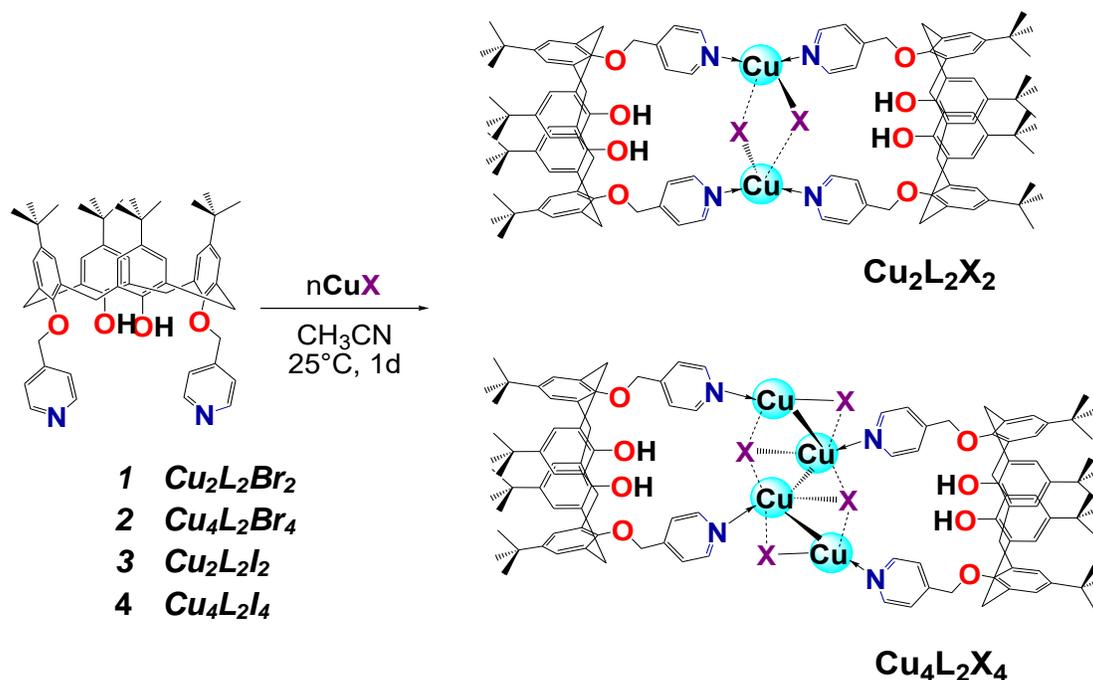
ligante se colectan y se evaporan hasta que se el bis-picolilcalixareno como sólido blanco. Este ligante ha sido sintetizado y caracterizado previamente en el grupo de investigación<sup>50</sup>.



Esquema 3. Síntesis del bis-Picolilcalixareno (L).

### 4.3. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS $Cu_nL_2X_n$

Los complejos  $Cu_nL_2X_n$  ( $X = Br, I, n = 2, 4$ ) se sintetizan a partir de la reacción entre el bis-Picolilcalixareno (L) y la correspondiente sal de Cu(I) como se muestra en el esquema 4 y siguiendo el procedimiento mostrado.



Esquema 4. Síntesis de los complejos autoensamblados  $Cu_nL_2X_n$ .

<sup>50</sup> E. Guzmán-Percástegui, M. Vonlanthen, B. Quiroz-García, M. Flores-Alamo, E. Rivera, I. Castillo, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 15966.

Se hace reaccionar el ligante **L** con CuX (X= Br, I) en estequiometria 1:1 para obtener los complejos Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X<sub>2</sub> y estequiometria 1:2 para los complejos Cu<sub>4</sub>L<sub>2</sub>X<sub>4</sub>. La sal de cobre, CuI o CuBr, se disuelve parcialmente en acetonitrilo y posteriormente se agrega el ligante **L** en tres porciones, agitando por alrededor de un minuto entre cada una de las porciones; se observa que la disolución se torna turbia. La reacción se deja en agitación por 24 h, observándose la presencia de un sólido. El color de este sólido varía entre blanco y ligeramente amarillo para los complejos de CuI a color verde para los complejos de CuBr. Después de transcurridas las 24 hrs, se apaga la agitación y se deja que el sólido se asiente, después de esto, se retira el disolvente con una pipeta Pasteur y el sólido se lava con acetonitrilo para posteriormente secarlo a vacío. Todos los complejos fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas tales como RMN <sup>1</sup>H, ESI-MS, 2D-DOSY, IR, Fluorescencia y UV-vis. Los resultados de Analisis Elemental muestran que además de los compuestos, también están presentes moléculas de disolvente como CH<sub>3</sub>CN o agua que se pueden alojar en las cavidades de los macrociclos. Otra especie que se encuentra presente en la fórmula mínima de los compuestos analizados es CuO, cuya presencia podría deberse a que los análisis no se realizaron bajo condiciones anaeróbicas, ni con la prontitud necesaria. Por ello, los análisis elementales tendrán que repetirse, quizá con un proveedor externo que tenga la capacidad de manejar muestras sensibles al oxígeno del aire.

#### 4.3.1. Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (1)

Se obtuvo como un sólido verde. p-tertbutilcalix[4]areno (100 mg, 0.12 mmol), CH<sub>3</sub>CN (15 mL), CuBr (18.9 mg, 0.132 mmol). Rendimiento 84% (196.5 mg). P. f. 175 °C (desc.). Anal. Calc. para C<sub>112</sub>H<sub>132</sub>Br<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>·3CuO·CH<sub>3</sub>CN: C, 61.43; H, 6.11; N, 3.14. Encontrado: C, 61.88; H, 6.19; N, 3.50. RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C); δ = 8.79 (s, 8H, Ha), 7.78 (s, 8H, Hb), 7.24 (s, 4H, OH), 7.09 (s, 8H, Hc), 6.87 (s, 8H, Hd), 5.05 (s, 8H, He), 4.27 (dd, 8H, Hf<sub>1</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Hf<sub>1</sub>-Hf<sub>2</sub> = 12.8 Hz), 3.38 (dd, 8H, Hf<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Hf<sub>2</sub>-Hf<sub>1</sub> = 13.2 Hz), 1.30 (s, 36H, Me), 0.98 (s, 36H, Me). RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C), δ = 150.93, 150.56, 148.90, 148.12, 142.13, 132.83, 127.22, 126.09, 125.45, 122.52, 34.27, 34.02, 31.83, 31.15. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν =</sub></sub>

3364.88, 2958.51, 1612.40 (C=N), 1426.34. EM ESI  $m/z$  (int. rel.): 1868.7 ( $[\text{L}_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$ , 9.49%), 1725.9 ( $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$ , 13.29%).

#### 4.3.2. $\text{Cu}_4\text{L}_2\text{Br}_4$ (2)

Se obtuvo como un sólido verde. p-tertbutilcalix[4]areno (30 mg, 0.036 mmol),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mL),  $\text{CuBr}$  (11 mg, 0.076 mmol). Rendimiento 86% (69.5 mg). P. F. 220 °C (desc.). Anal. Calc. para  $\text{C}_{112}\text{H}_{132}\text{Br}_4\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ : C, 55.79; H, 5.63; N, 2.85. Encontrado: C, 55.23; H, 5.51; N, 3.36. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C),  $\delta$  = 8.60 (s, 8H, Ha), 7.92 (s, 8H Hb), 7.63 (s, 4H, OH), 7.08 (s, 8H, Hc), 6.94 (s, 8H, Hd), 5.07 (s, 8H, He), 4.29 (dd, 8H,  $Hf_1$ ,  $^2J_{Hf_1-Hf_2}$  = 17.6 Hz), 3.42 (dd, 8H,  $Hf_2$ ,  $^2J_{Hf_2-Hf_1}$  = 17.6 Hz) 1.28 (s, 36H, Me), 1.03 (s, 36H, Me). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C),  $\delta$  = 150.95, 150.50, 148.92, 148.23, 142.22, 132.89, 127.16, 126.15, 125.52, 122.53, 34.30, 34.02, 31.81, 31.16. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 3364.64, 2959.04, 1615.27 (C=N), 1426.22. EM ESI  $m/z$  (int. rel.): 2156.3 ( $[\text{L}_2\text{Cu}_4\text{Br}_3]^+$ , 6.21%), 2012.5 ( $[\text{L}_2\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$ , 41%), 1867.7 ( $[\text{L}_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$ , 44.72%), 1725.9 ( $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$ , 100%).

#### 4.3.3. $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2$ (3)

Se obtuvo como un sólido blanco. p-tertbutilcalix[4]areno (100 mg, 0.12 mmol),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 mL),  $\text{CuI}$  (25 mg, 0.132 mmol). Rendimiento 89% (218.2 mg). P. f. 200 °C (desc.). Anal. Calc. para  $\text{C}_{112}\text{H}_{132}\text{I}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ : C, 61.04; H, 6.07; N, 3.12. Encontrado: C, 61.23; H, 5.99; N, 3.81. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C),  $\delta$  = 8.68 (s, 8H, Ha), 7.82 (s, 8H, Hb), 7.40 (s, 4H, OH), 7.09 (s, 8H, Hc), 6.90 (s, 8H, Hd), 5.05 (s, 8H, He), 4.28 (dd, 8H,  $Hf_1$ ,  $^2J_{Hf_1-Hf_2}$  = 12.8 Hz), 3.40 (dd, 8H,  $Hf_2$ ,  $^2J_{Hf_2-Hf_1}$  = 12.8 Hz), 1.29 (s, 36H, Me), 1.00 (s, 36H, Me). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C),  $\delta$  = 151.03, 150.53, 148.93, 148.07, 142.12, 132.70, 127.30, 126.01, 125.38, 122.48, 76.03 ( $\text{C}_{\text{py}}$ ), 34.22, 34.01, 31.83, 31.11. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 3424.81, 2957.84, 1611.85 (C=N), 1422.30. EM ESI  $m/z$  (int. rel.): 1915.7 ( $[\text{L}_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$ , 52.9%), 1725.9 ( $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$ , 38.06%).

#### 4.3.4. $\text{Cu}_4\text{L}_2\text{I}_4$ (4)

Se obtuvo como un sólido ligeramente amarillo. p-tertbutilcalix[4]areno (30 mg, 0.0361 mmol),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 ml),  $\text{CuI}$  (14.4 mg, 0.07581 mmol). Rendimiento 92% (80.5 mg). P. f. 220 °C (desc.). Anal. Calc. para  $\text{C}_{112}\text{H}_{132}\text{I}_4\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ :

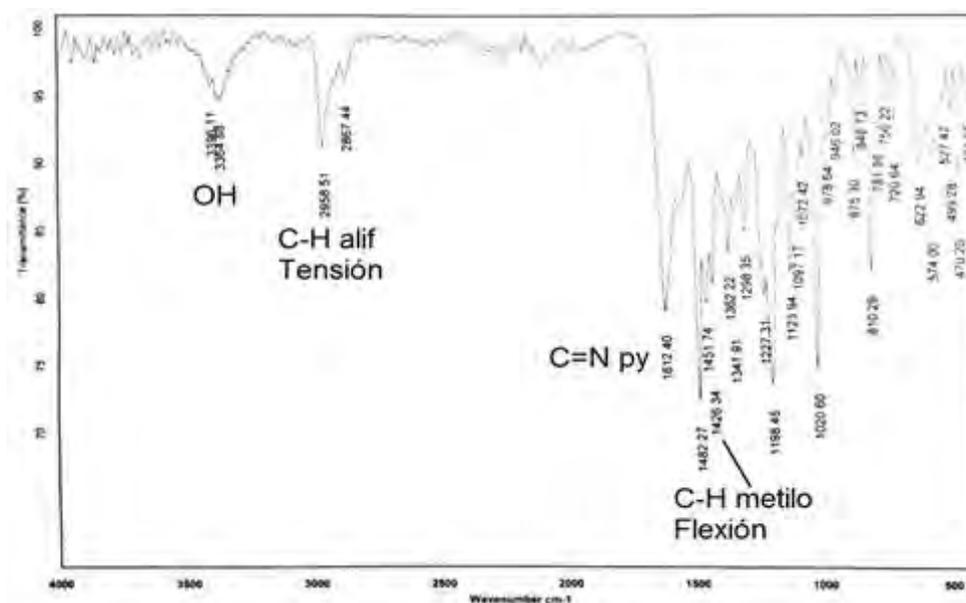
C, 52.27; H, 5.22; N, 3.15. Encontrado: C, 52.61; H, 5.00; N, 3.09. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C),  $\delta$  = 8.74 (dd, 8H, Ha,  $^3J_{\text{Ha-Hb}}$  = 5.6 Hz), 7.88 (dd, 8H, Hb,  $^3J_{\text{Hb-Ha}}$  = 5.6 Hz), 7.37 (s, 4H, OH), 7.08 (s, 8H, Hc), 6.89 (s, 8H, Hd), 5.08 (s, 8H, He), 4.25 (dd, 8H, Hf<sub>1</sub>,  $^2J_{\text{Hf}_1\text{-Hf}_2}$  = 12.8 Hz), 3.39 (s, 8H, Hf<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{Hf}_2\text{-Hf}_1}$  = 12.8 Hz), 1.29 (s, 36H, Me), 0.99 (s, 36H, Me). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C),  $\delta$  = 151.27, 150.48, 148.82, 148.17, 142.21, 132.71, 127.25, 126.06, 125.44, 122.58, 75.85 (C<sub>py</sub>), 34.24, 34.02. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 3346.53, 2957.77, 1613.20 (C=N), 1428.05. EM ESI  $m/z$  (int. rel.): 2297.4 ( $[\text{L}_2\text{Cu}_4\text{I}_3]^+$ , 31.41%), 2105.6 ( $[\text{L}_2\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$ , 27.74%), 1915.9 ( $[\text{L}_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$ , 17.42%).

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

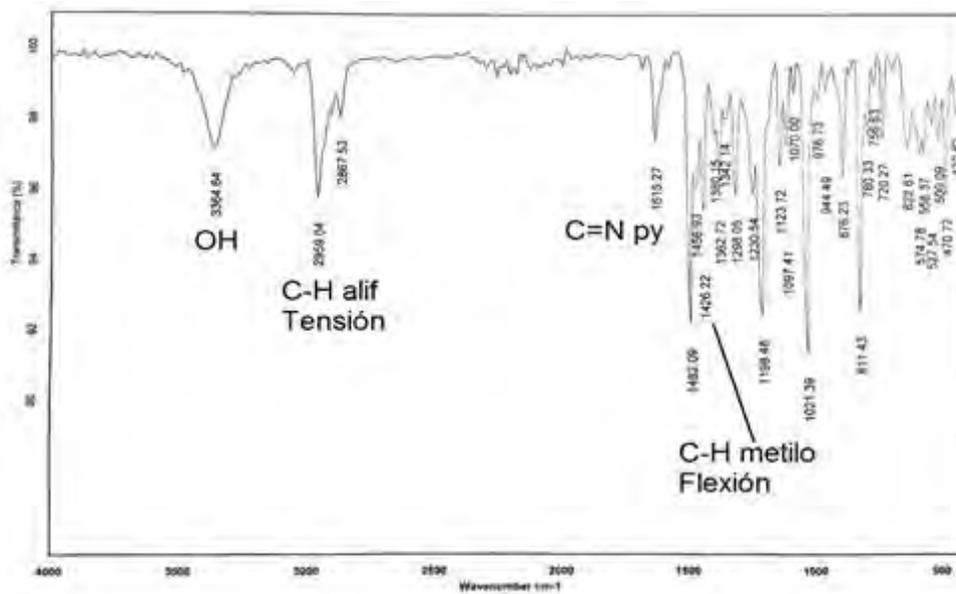
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

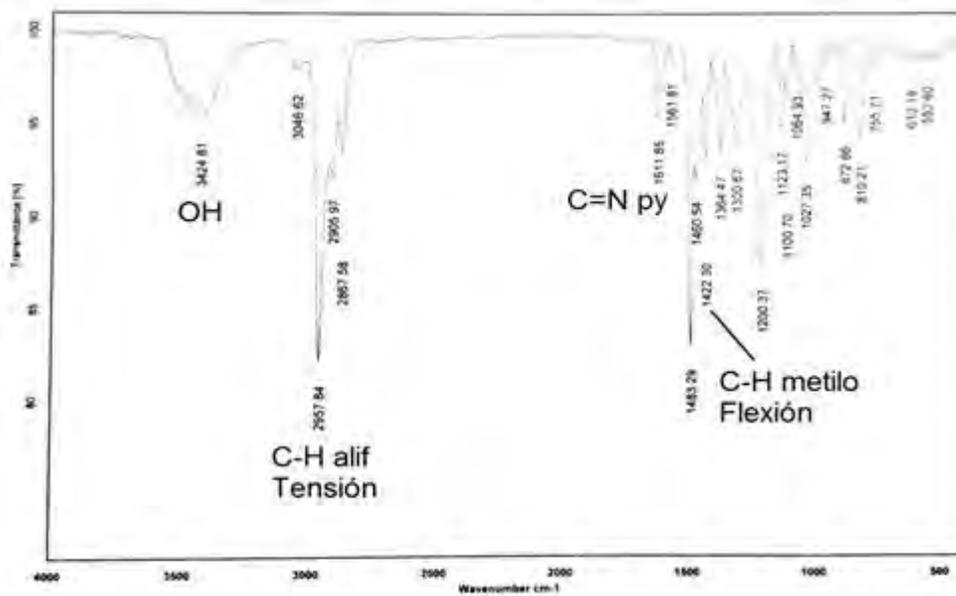
Los espectros de infrarrojo de los cuatro complejos (**1-4**) son similares entre sí, prácticamente aparece el mismo número de señales para cada compuesto solo con pequeñas variaciones en la frecuencia en la que aparecen. A continuación, se desglosan las señales más representativas de los compuestos y se muestran los espectros de los cuatro complejos. En todos los casos aparece una señal que se asigna a los grupos OH de los calixarenos alrededor de  $3346\text{-}3424\text{ cm}^{-1}$ . Entre valores de  $2865\text{ y }2929\text{ cm}^{-1}$  encontramos señales asignadas a la tensión de enlace C-H. Las bandas de vibración correspondientes al enlace C=N de la piridina se encuentra entre  $1611\text{ y }1615\text{ cm}^{-1}$ . También se observan las bandas que corresponden a la flexión del enlace C-H alifático en valores de número de onda entre  $1422\text{ y }1428\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de IR que muestra el grupo piridilo caen en los rangos antes mencionados para la banda de tensión C-H y del enlace C=C, por lo que las bandas observadas pueden corresponder tanto a los calixarenos así como al heterociclo que forma parte del grupo picolilo. En la Figura 38 se muestran los espectros de IR de los macrociclos así como la asignación de las bandas antes mencionadas.



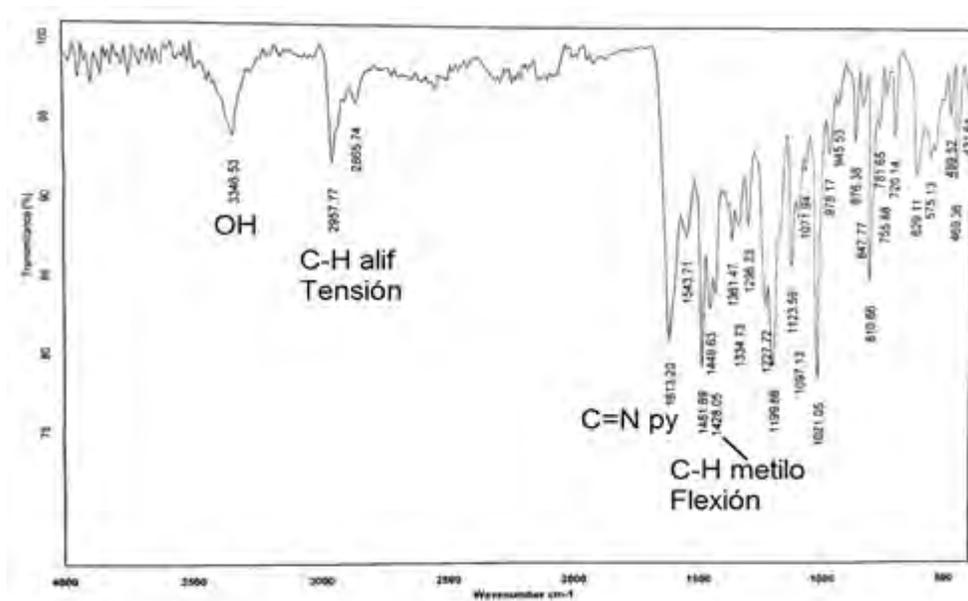
A)  $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_2$  (1)



**B)  $Cu_4L_2Br_4(2)$**



**C)  $Cu_2L_2I_2(3)$**



#### D) $\text{Cu}_4\text{L}_2\text{I}_4(4)$

Figura 38. Espectros de IR asignados de los macrociclos 1-4 en KBr.

### 5.2. CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$

En la Figura 39 se muestran los espectros apilados tanto del ligante libre, así como de cada uno de los cuatro complejos, también se muestra la estructura de un macrociclo con fines de indicar la etiqueta que se le dio a cada protón. Estos espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$

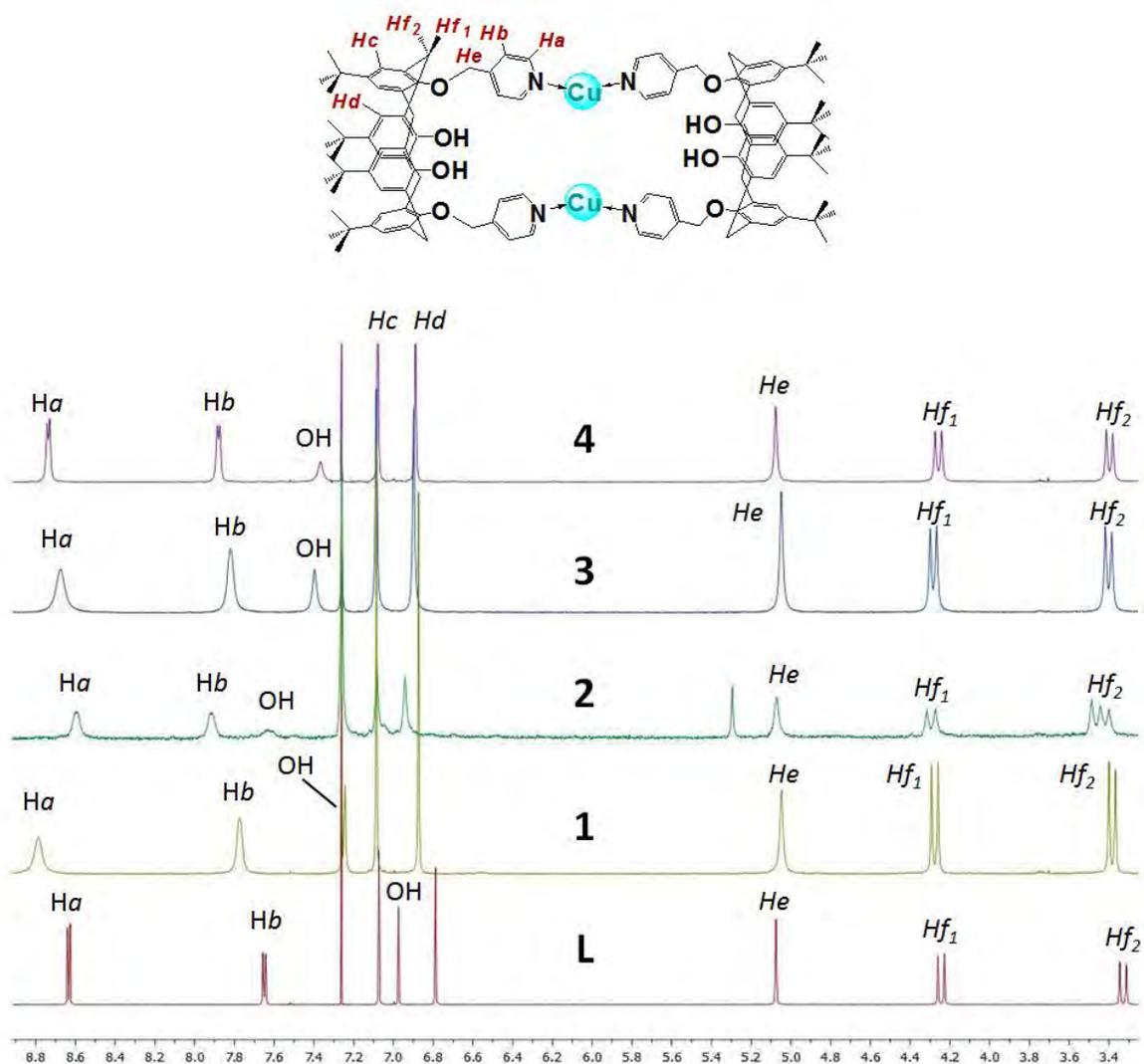
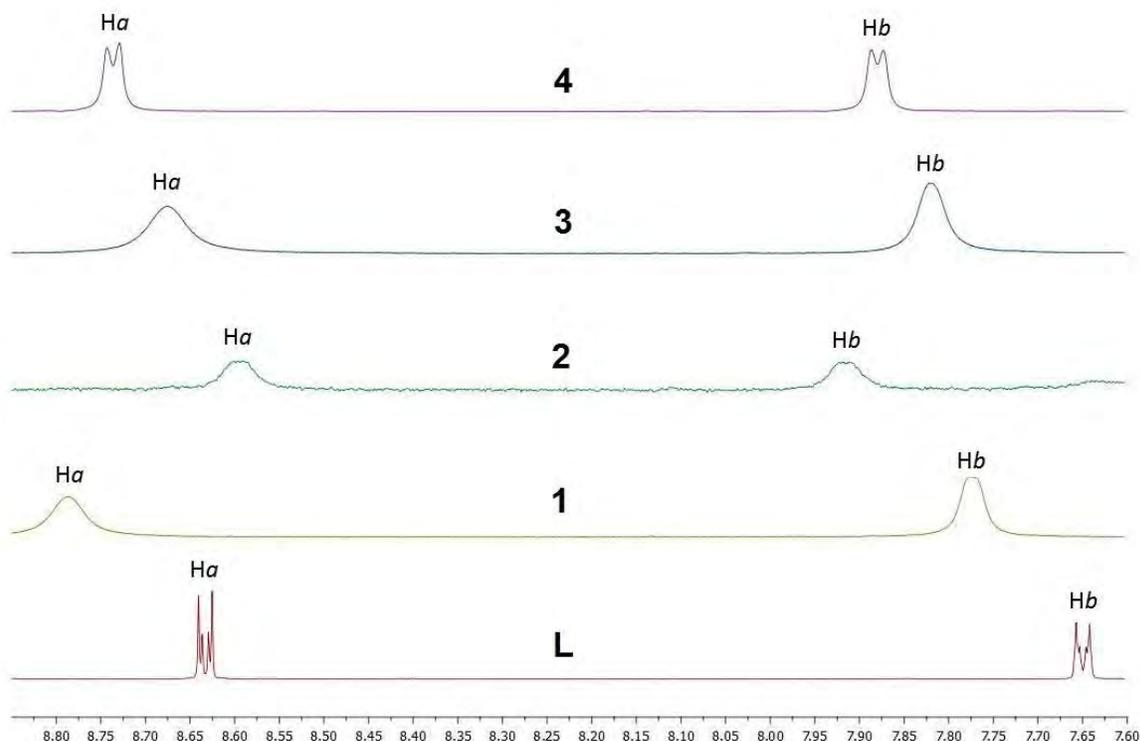


Figura 39. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de L y de los complejos 1-4 a 25 °C en  $\text{CDCl}_3$ .

Hay diferencias significativas entre los espectros, tanto de los cuatro complejos con respecto al ligante, así como entre los mismos complejos. La diferencia más importante la encontramos en las señales que se encuentran a campo más bajo, correspondientes a los hidrógenos de las piridinas, etiquetadas como Ha y Hb, las cuales presentan una multiplicidad bien definida en el ligante libre (L), observándose como un doblete cada una de ellas; mientras tanto, en los complejos 1:1 (1 y 3) esta multiplicidad se pierde y la señal se ensancha notablemente. Por su lado, en los complejos 2:1 (2 y 4) también se observa el ensanchamiento de estas señales y aunque la multiplicidad no se alcanza a observar igual que en el ligante, en el complejo 4, sí se observa que existe

acoplamiento entre estos protones ( $H_a$  y  $H_b$ ) con una constante de acoplamiento de 5.6 Hz. Esto se observa con más claridad en la figura 40, donde se muestra una ampliación de las señales de  $H_a$  y  $H_b$ .



*Figura 40. Ampliación de los espectros de RMN  $^1H$  en la zona de las señales de la piridina.*

Existen también diferencias en los desplazamientos químicos entre el ligante libre y los complejos: las señales de los grupos piridilo están en 8.6 y 7.6 ppm aproximadamente en el caso de **L**. En los complejos, estas señales se encuentran desplazadas, en general hacia campo bajo debido a la coordinación del calixareno funcionalizado hacia los átomos de cobre, lo que provoca una desprotección de los átomos de hidrógeno mencionados. Las señales  $H_c$  y  $H_d$  se desplazan ligeramente a campo bajo en los complejos, como consecuencia también de la coordinación del metal. Por su parte, la señal  $H_e$  aparece alrededor de 5 ppm, no tiene un desplazamiento significativo en los cada uno de los complejos metálicos, al igual que el sistema AB de los hidrógenos del metileno del calixareno, cuyas

señales aparecen prácticamente en los mismos valores de desplazamiento en el ligante y en los complejos.

La pérdida de la multiplicidad en las señales de los grupos piridilo en cada uno de los complejos, una vez que se autoensamblan las entidades supramoleculares, puede ser consecuencia de la coordinación y aumento del tamaño de las especies, ya que al aumentar la viscosidad del medio por tratarse de especies mayores los movimientos moleculares son más lentos. Esto afecta los tiempos de relajación en los experimentos de RMN, haciendo que los protones en la molécula den lugar a señales anchas en los espectros de RMN  $^1\text{H}$ <sup>51,52</sup>. Ya que la relajación en RMN es causada por los movimientos moleculares, el ensanchamiento de estas señales también puede ser atribuida a una restricción de los movimientos de la molécula debido a la coordinación hacia los átomos de cobre, por lo que, al no tener un mecanismo de relajación, en este caso un libre movimiento, tarda más en relajarse. Ambos fenómenos pueden contribuir al ensanchamiento observado de las señales de los macrociclos en los espectros de RMN  $^1\text{H}$ <sup>35,53</sup>.

### 5.3. CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$

Se obtuvieron los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de los cuatro complejos así como del ligante libre en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. En los espectros no se observan algunas señales, como es el caso de las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de los grupos tertbutilo, que sí aparecen en el ligante libre, lo que imposibilita llevar a cabo una buena asignación de los espectros. Esto puede deberse igualmente a que los tiempos de relajación se ven afectados debido al aumento del tamaño de las moléculas<sup>47</sup> lo que provoca las señales salgan más pequeñas en relación al ligante libre. Sin embargo, una señal característica para determinar la formación de los autoensamblados es la que corresponde al grupo metileno del fragmento picolilo. En la figura 41 se muestra una comparación entre

<sup>51</sup> J-P. Korb, N. Vorapalawut, B. Nicot, R. G. Bryant, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 24439.

<sup>52</sup> T. H. Kim, *Pulsed NMR: Relaxation times as function of viscosity and impurities*, MIT, 2008.

<sup>53</sup> G. Karunanithy, A. Cnossen, H. Müller, M. D. Peeks, N. H. Rees, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, A. J. Baldwin, *Chem. Commun.*, **2016**. DOI: 10.1039/C6CC02544G

el espectro parcial del ligante y el espectro parcial del complejo **4** donde se indica el carbono del metileno del grupo picolilo, marcado con la etiqueta C<sub>Py</sub>.

Esta señal aparece en 76 ppm en el ligante libre, mientras que en los complejos **1** y **2** esta señal no se alcanza a apreciar aun después de experimentos de aproximadamente 10 mil scans y en los complejos **3** y **4** se observa alrededor de 76 ppm. En primera instancia el desplazamiento químico, no es el factor determinante para la caracterización de estos compuestos, sino el ensanchamiento y disminución del tamaño de la señal debido a la formación del macrociclo. Esto se debe a que el complejo es más rígido, por lo que el carbono C<sub>Py</sub> se relaja más lentamente que al estar en el ligante libre. A pesar de que no se pueda llevar una asignación más completa, el experimento de RMN <sup>13</sup>C nos permite corroborar el aumento de la rigidez del sistema mediante la disminución de la intensidad de la señal de C<sub>Py</sub>, y en general de todas las señales en los complejos macrocíclicos.

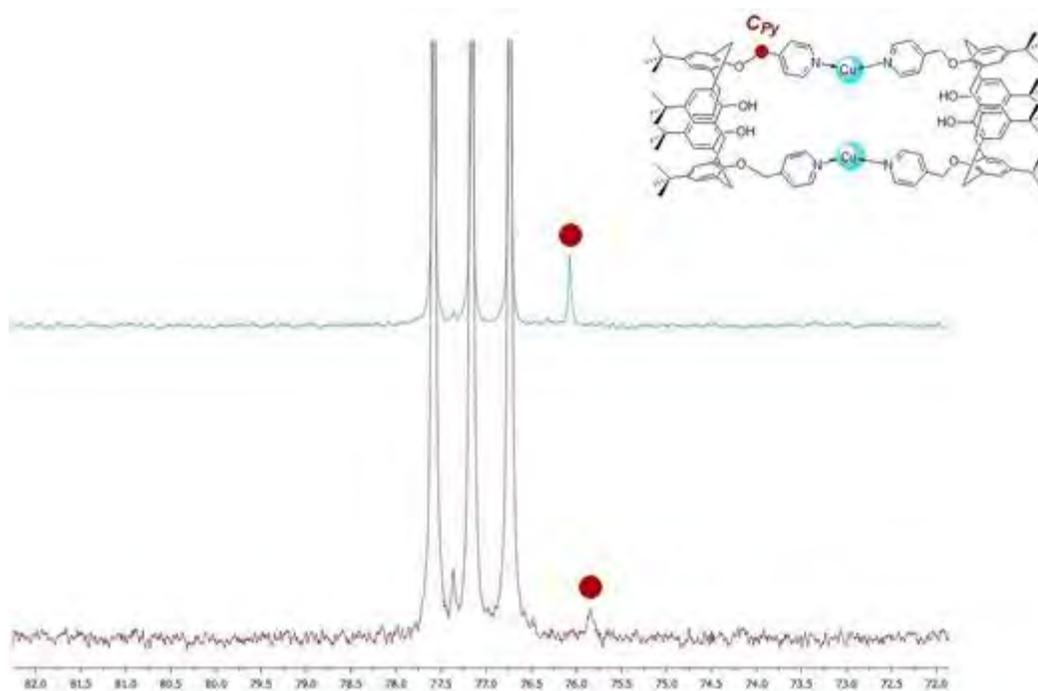


Figura 41. Espectros parciales de RMN <sup>13</sup>C de L (arriba) y 4 (abajo) a 25°C en CDCl<sub>3</sub>.

## 5.4. CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR 2D-DOSY

Las moléculas de un compuesto en disolución presentan, además del movimiento rotacional de los átomos que las componen, un movimiento traslacional conocido como movimiento Browniano o difusión. Este movimiento depende de varios factores como la forma y el tamaño de la molécula, la temperatura y la viscosidad del disolvente, de ahí que esta técnica sea muy útil para la determinación del tamaño de las especies en disolución. Éste es la base para el experimento bidimensional de Resonancia Magnética Nuclear conocido por sus siglas en inglés como 2D-DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy). El coeficiente de difusión ( $D_t$ ) es el parámetro que contiene el resultado neto del movimiento aleatorio que las moléculas experimentan en disolución; este coeficiente puede obtenerse a partir de experimentos de RMN haciendo uso de los llamados gradientes de campo pulsado (PFGs, por sus siglas en inglés). Básicamente lo que se hace es marcar espacialmente los espines nucleares usando estos gradientes de campo magnético y monitorear su desplazamiento a través de la medición de sus posiciones espaciales. Debido a que este movimiento conlleva una pérdida en la intensidad de la resonancia, el perfil de difusión se obtiene mediante el aumento del gradiente del campo ( $G_z$ ) para repetidos experimentos de RMN, con lo que el equipo es capaz de proporcionarnos el coeficiente de difusión. Una vez que se tiene el valor del coeficiente y con la llamada ecuación de Stokes-Einstein, es posible determinar el radio hidrodinámico de la molécula bajo análisis.

$$D_t = \frac{kT}{6\pi\eta r_H}$$

Donde:  $k$  = cte. de Boltzman

$T$  = temperatura

$\eta$  = viscosidad del disolvente

$r_H$  = radio hidrodinámico

El radio hidrodinámico es un parámetro estructural de la molécula en cuestión, ya que es el radio de una esfera hipotética que difunde a la misma velocidad que la

molécula en estudio, por lo tanto, nos aporta un tamaño aproximado. Aunque hay que considerar que la mayoría de veces la molécula no será una esfera perfecta, también hay que tomar en cuenta factores como la solvatación. Este parámetro se determina despejándolo de la ecuación de Stokes-Einstein y con el valor del coeficiente de difusión ( $D_t$ ) que nos proporcionan los experimentos de RMN. El ligante y los complejos **1-4** fueron caracterizados por 2D-DOSY, a continuación se muestra una comparación entre el espectro del ligante y cada uno de los pares de compuestos que contienen el mismo halógeno en la Figura 42.

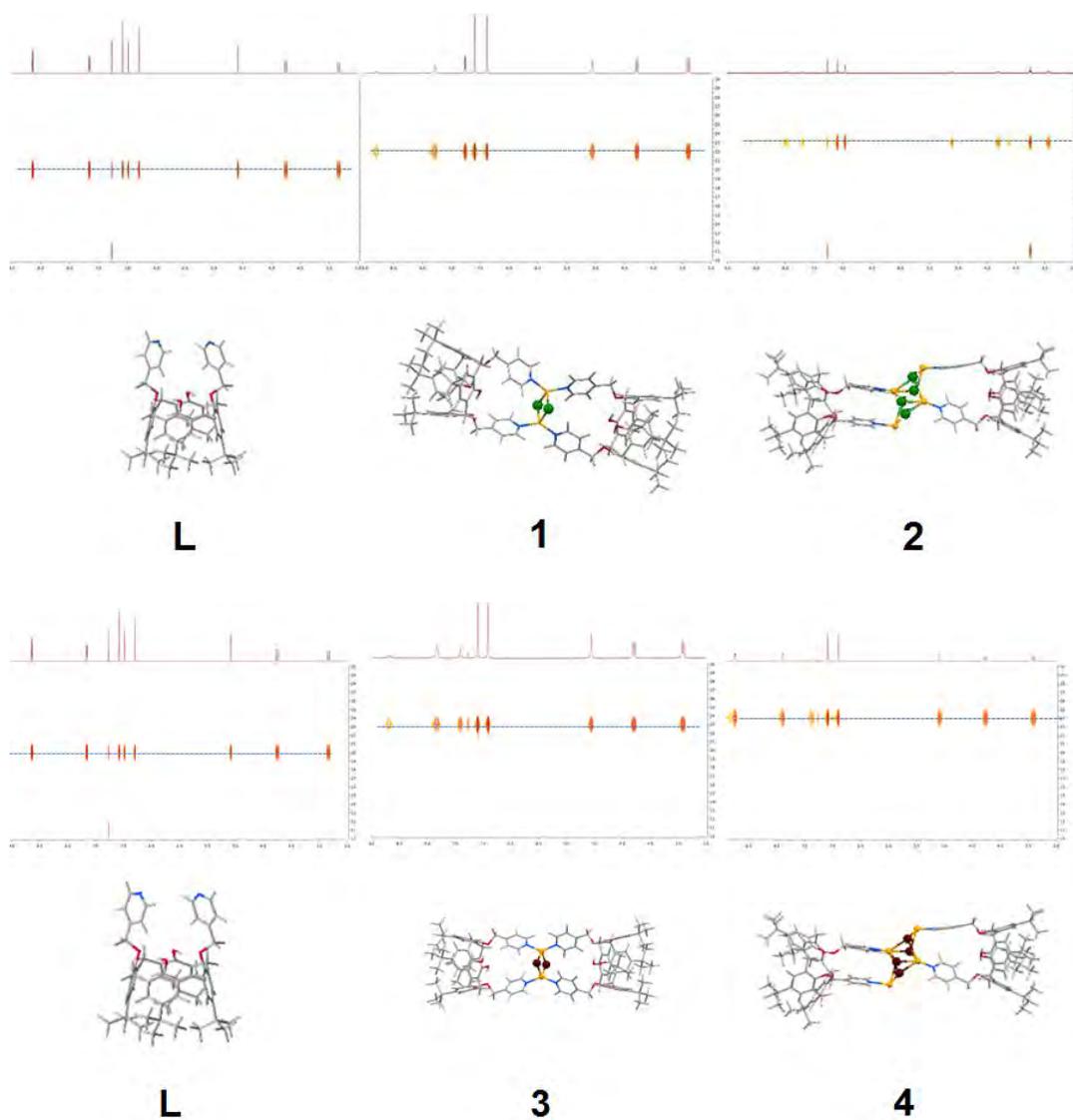


Figura 42. Comparación de espectros de 2D-DOSY entre ligante y complejos **1,2** (arriba); entre ligante y complejos **3,4** (abajo) en  $CDCl_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

A su vez, en la Tabla 1 se muestran los valores del coeficiente de difusión y del radio hidrodinámico que se obtuvieron para cada una de las especies a partir del experimento de RMN y de la ecuación Stokes-Einstein.

*Tabla 1. Coeficientes de difusión y radios hidrodinámicos del ligante L y macrociclos 1-4 obtenidos en CDCL<sub>3</sub> a 25 °C.*

<b>Compuesto</b>	<b>Coeficiente de difusión (<math>D_t</math> en <math>m^2/s</math>)</b>	<b>Radio Hidrodinámico (<math>r_H</math> en Å)</b>
<b>L</b>	$5.68 \times 10^{-10}$	6.94
<b>1</b>	$4.19 \times 10^{-10}$	9.61
<b>2</b>	$3.74 \times 10^{-10}$	10.77
<b>3</b>	$3.66 \times 10^{-10}$	11
<b>4</b>	$3.18 \times 10^{-10}$	12.66

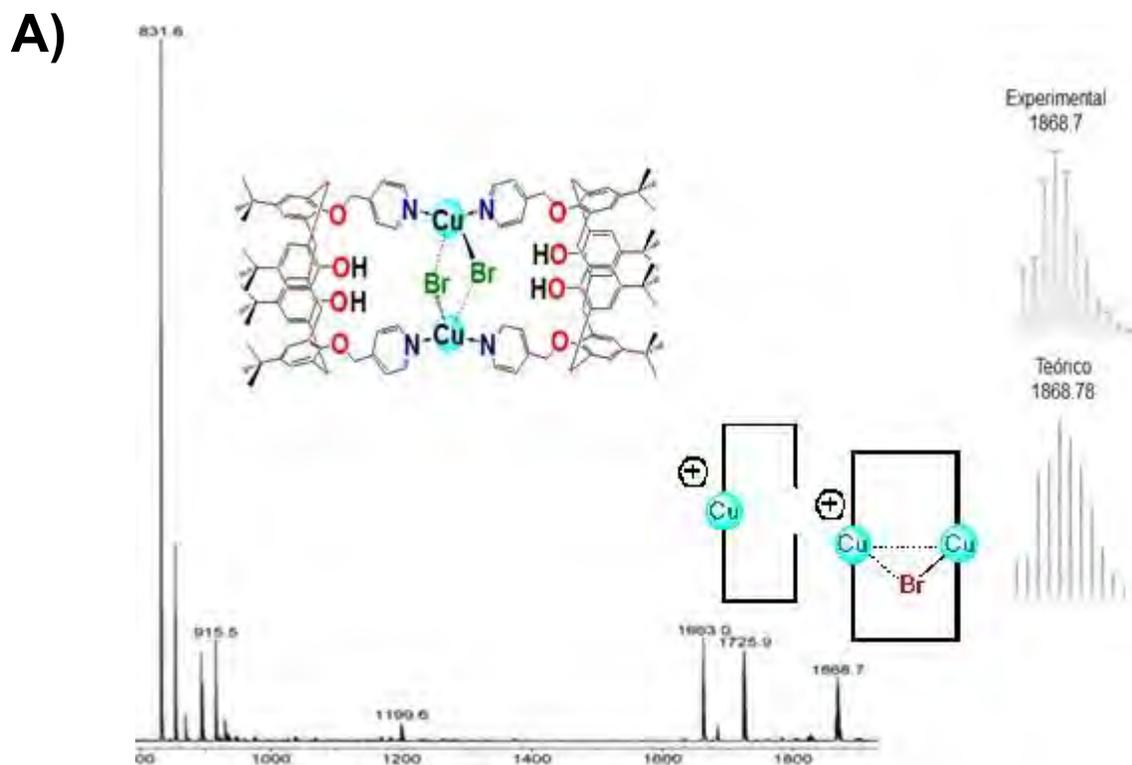
Con base en los espectros y los datos obtenidos a partir de ellos podemos observar diferencias importantes. Primero, en los espectros de 2D-DOSY podemos observar la presencia de un solo compuesto ya que todas las señales están a la misma altura. Segundo, se puede observar que el coeficiente de difusión va disminuyendo cuando se pasa del ligante libre a los complejos, algo que era de esperarse ya que los complejos al ser especies más grandes van a difundir más lentamente debido a su mayor tamaño y peso. A partir de este coeficiente de difusión es posible calcular el radio hidrodinámico, con el cual se puede obtener un parámetro del tamaño. Si comparamos entre los complejos se observa la misma tendencia, los complejos **1** y **3** que son de estequiometría 1:1, de bromo y yodo respectivamente, difunden más rápidamente, como se observa en sus coeficientes de difusión, que sus análogos de estequiometría 2:1.

También se puede hacer una comparación entre los complejos debido al halógeno que contienen. De esta manera, haciendo la comparación entre los macrociclos que contienen bromo, en el caso de los macrociclos **1** y **2**, con los macrociclos que contienen yodo, en el caso de los macrociclos **3** y **4**, podemos observar que los compuestos yodados son más grandes que los bromados, como podría esperarse.

El experimento 2D-DOSY permitió confirmar que se obtuvieron los complejos macrocíclicos a partir de la diferencia de tamaño y de difusión con respecto al ligante libre. Además, también podemos determinar las diferencias entre las especies que se obtuvieron de las reacciones con estequiometrias 1:1 y 2:1, permitiéndonos proponer la composición de los productos. Sin embargo, una técnica que nos ayuda a completar esta propuesta es ESI-MS.

### 5.5. CARACTERIZACIÓN POR ESI-MS

La técnica de ESI-MS (Electrospray Ionization-Mass Spectroscopy por sus siglas en inglés) permite la generación de iones a partir de macromoléculas, es una técnica suave en el sentido de que no se favorece la fragmentación, y es de gran utilidad para determinar la composición de un compuesto, además de que permite mantener interacciones no covalentes que estén presentes en la molécula<sup>54</sup>. La propuesta de composición de los cuatro complejos fue reforzada por esta técnica. En la Figura 43 se muestran los espectros de ESI-MS de los macrociclos **1** y **3**, así como la asignación de las señales más importantes.



<sup>54</sup> S. Banerjee, S. Mazumdar, *International Journal of Analytical Chemistry*, **2012**, 1.

B)

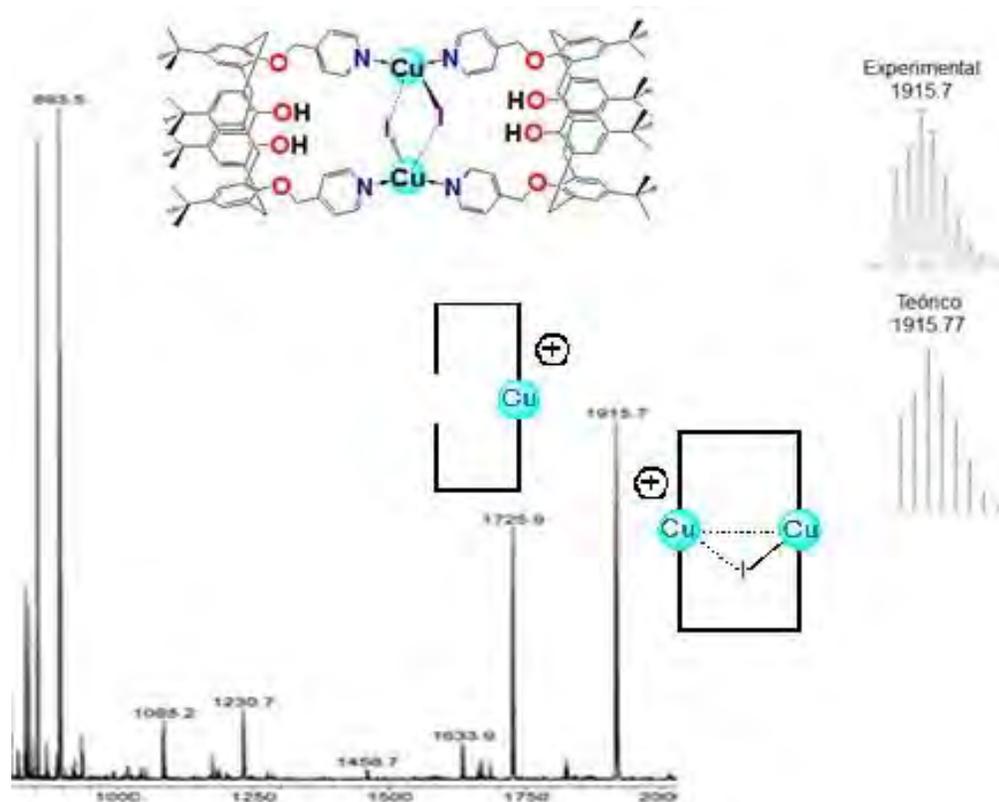


Figura 43. Espectros de ESI-MS de las especies  $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_2$  (A) y  $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2$  (B).

En estos espectros de ESI-MS, se observa la señal correspondiente a la especie catiónica que se espera por la pérdida de un halogenuro. En el caso del compuesto **1**, esta señal correspondiente a la especie  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}]^+$  aparece en 1868.7; en el caso del compuesto **3**, la señal asignada a la especie  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}]^+$  aparece en 1915.7. Estas propuestas son consistentes con la composición que proponemos para los macrociclos. En ambos espectros se observa una señal adicional en  $m/z = 1725.9$ , la cual corresponde al macrociclo conteniendo solamente un átomo de cobre. En la Figura 44 se muestran los espectros de ESI-MS de los compuestos **2** y **4**, así como la asignación de las señales más importantes.

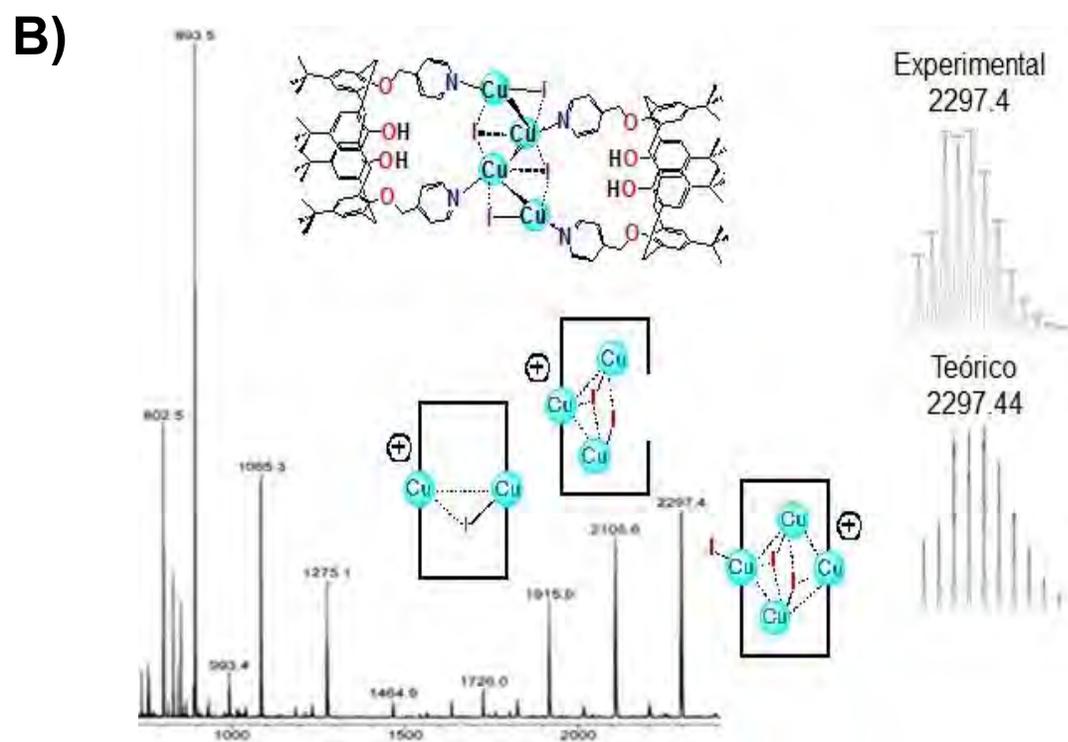
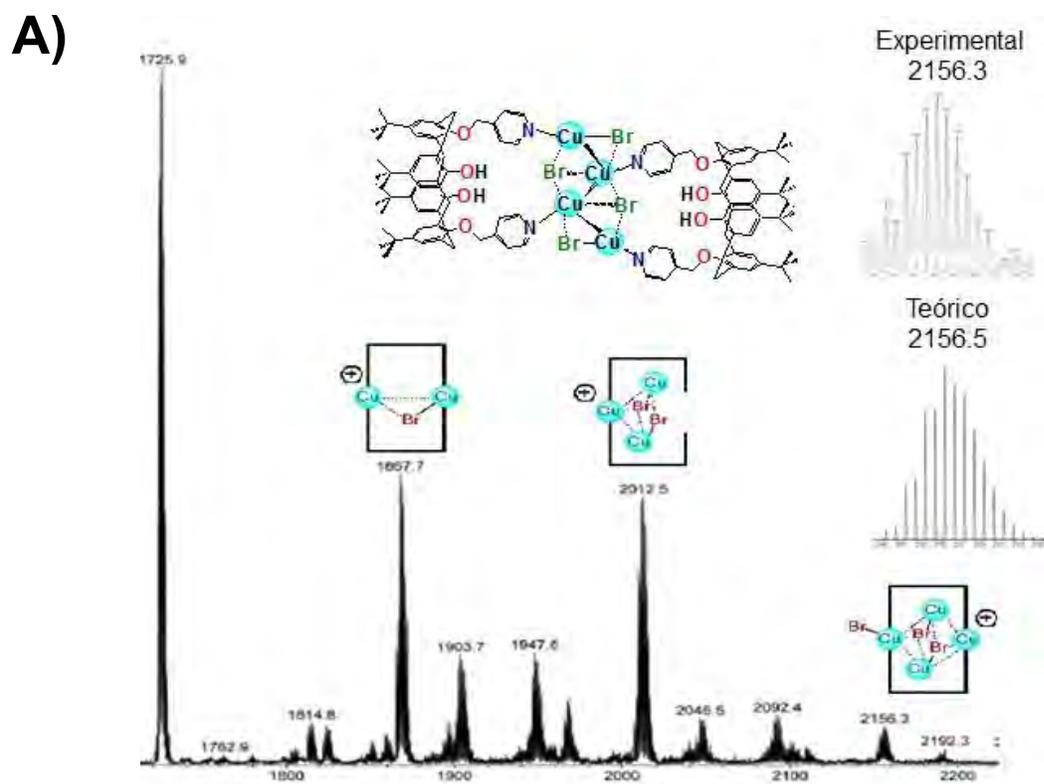


Figura. 44. Espectros de ESI-MS para la especie  $Cu_4L_2Br_4$  (A) y  $Cu_4L_2I_4$  (B)

En el espectro de ESI-MS correspondiente al compuesto bromado **2**, observamos un pico en 2156.3 que corresponde a la especie catiónica que contiene cuatro cobres y tres átomos de bromo, en 2012.5 aparece el pico correspondiente a la especie con tres cobres y dos bromos, además de otro pico en  $m/z = 1868$  que corresponde a la especie con dos cobres y un bromo, mismo que se había observado en la especie 1:1 con el mismo halógeno, al igual que el pico en  $m/z = 1725$ .

En el caso del compuesto  $\text{Cu}_4\text{L}_2\text{I}_4$  (**4**) aparece un pico, en  $m/z = 2297.4$  y que corresponde a dos ligantes, cuatro átomos de cobre y tres de yodo. También se observa el pico correspondiente a la especie con tres cobres y dos yodos en  $m/z = 2105.6$ , además del pico en  $m/z = 1915.9$  observado también para la especie 1:1 de yodo. Esta última observación indica que la fragmentación de los compuestos **2** y **4** pasa por las especies correspondientes **1** y **3**.

Los resultados obtenidos mediante ESI-MS permiten proponer que se forman especies diferentes al cambiar la estequiometría de los halogenuros de cobre, y que la fragmentación que experimentan los especies 2:1 siempre pasa por el mismo camino de la fragmentación de las especies 1:1. Los patrones de distribución isotópica mostrados en las figuras, así como los valores de masas calculadas, concuerdan satisfactoriamente con los patrones y valores obtenidos experimentalmente, lo que nos indica que la composición propuesta de las especies es correcta.

## 5.6. PROPIEDADES FOTOFÍSICAS

Estos compuestos muestran propiedades luminiscentes bajo la lámpara UV. Como se mencionó anteriormente, en trabajo previo de nuestro grupo de investigación se obtuvieron complejos metálicos con el mismo ligante<sup>55</sup>. Dichos complejos emiten en el color azul independientemente del metal, siendo el efecto más destacable el

---

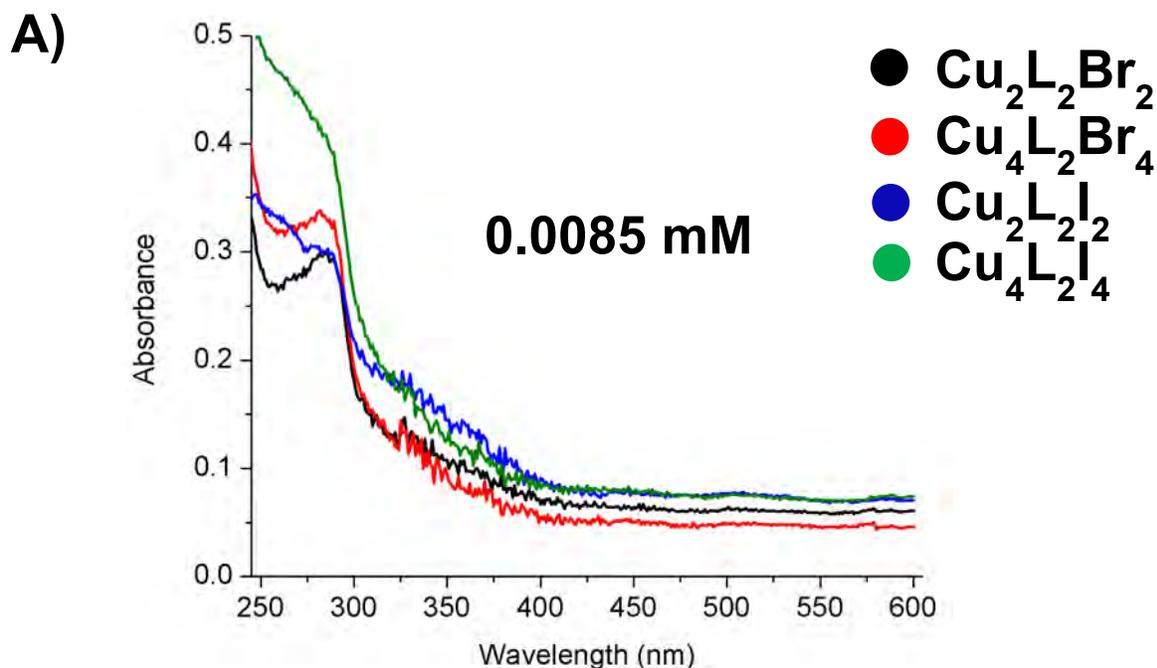
<sup>55</sup> E. Guzmán-Percestequi, M. Vonlanthen, B. Quiroz-García, M. Flores-Alamo, E. Rivera, I. Castillo, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 15966.

aumento de emisión una vez que se forman los complejos. Esto atribuible al aumento de la rigidez del sistema<sup>56,57</sup>.

En el caso de los complejos de Cu(I), estos mostraron emisión en el color naranja, tanto los yodados como los bromados con ambas estequiometrías (1:1 y 2:1). Además el complejo **4** mostró termocromismo, a temperatura ambiente emite en el rojo pero después de ser congelado a temperatura de nitrógeno líquido emite en el color amarillo y mientras regresa a temperatura ambiente vuelve a emitir en el rojo. Debido a esto, se llevó a cabo el estudio por UV-Vis y fluorescencia que se describe a continuación. Las condiciones a las que se trabajó fueron las estándar que están reportadas en el trabajo previo<sup>49</sup>

### 5.6.1. UV-Vis

Se obtuvieron los espectros de UV-Vis para los cuatro macrociclos a dos concentraciones, 0.0085 mM y 0.0425 mM en CHCl<sub>3</sub> como disolvente a temperatura ambiente, y los espectros se muestran superpuestos para efectos comparativos en la Figura 45.



<sup>56</sup> L. Xu, G-C. Guo, B. Liu, M-S. Wang, J-S. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 1145.

<sup>57</sup> J-C. Dai, X-T. Wu, Z-Y. Fu, C-P. Cui, S-M. Hu, W-X. Du, L-M. Wu, H-H. Zang, R-Q. Sun, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1391.

**B)**

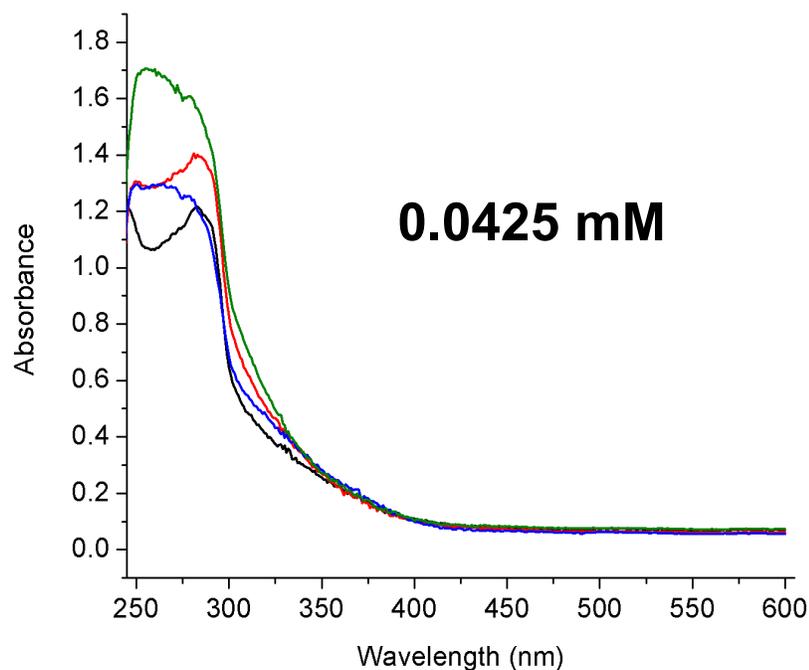


Figura 45. Espectros de UV-Vis de los macrociclos a concentraciones de 0.0085 mM (A) y 0.0425 mM (B) en  $\text{CHCl}_3$  a 25 °C.

A ambas concentraciones se puede observar la presencia de bandas para los cuatro complejos a valores de longitud de onda entre 250 y 300 nm, siendo más notables estas bandas a concentración de 0.0425 mM. Con base en estos resultados se decidió hacer el estudio de fluorescencia estableciendo como longitud de onda de excitación en el valor de 280 nm, ya que alrededor de ese valor se encuentra la máxima absorción de los macrociclos.

### 5.6.2. FLUORESCENCIA

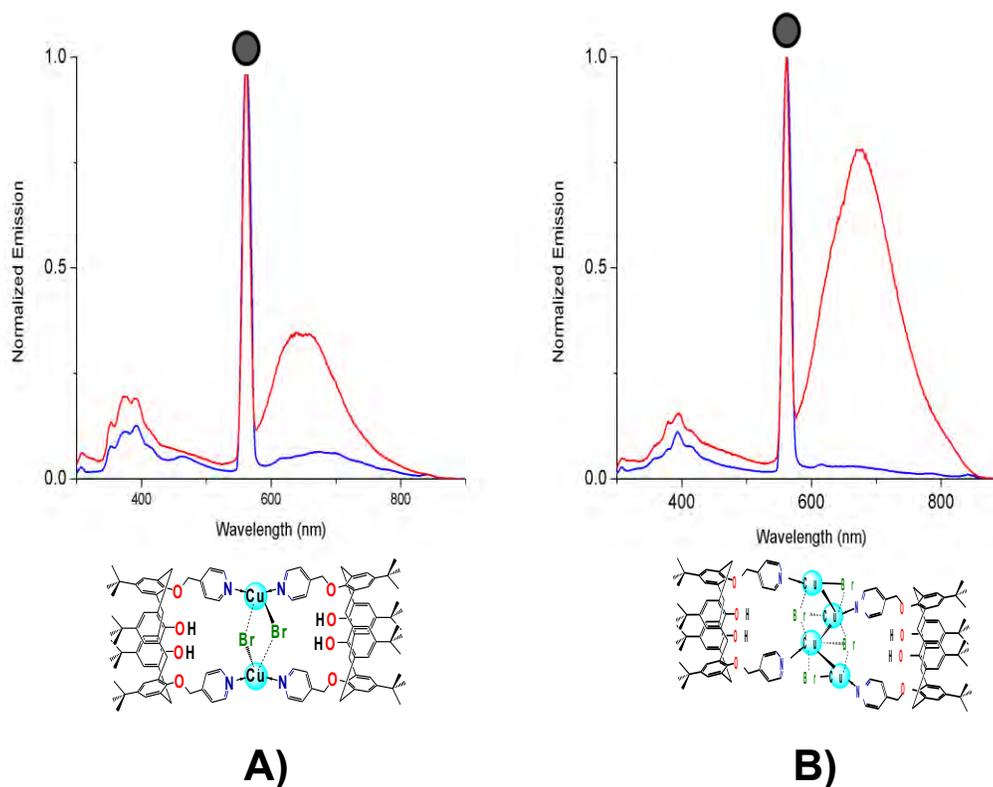
Los espectros de fluorescencia se obtuvieron a las mismas concentraciones de 0.0085 mM y 0.0425 mM. No obstante, en los espectros a menor concentración, no se observó la banda que esperábamos, correspondiente al color rojo, solo la misma banda de color azul observada con otros complejos, por lo que decidimos medirlos a la concentración de 0.0425 mM. A esta concentración sí se observó la banda correspondiente al rojo. A simple vista, bajo la lámpara UV, se advierte el color azul en la muestra más diluida mientras que en la muestra de mayor

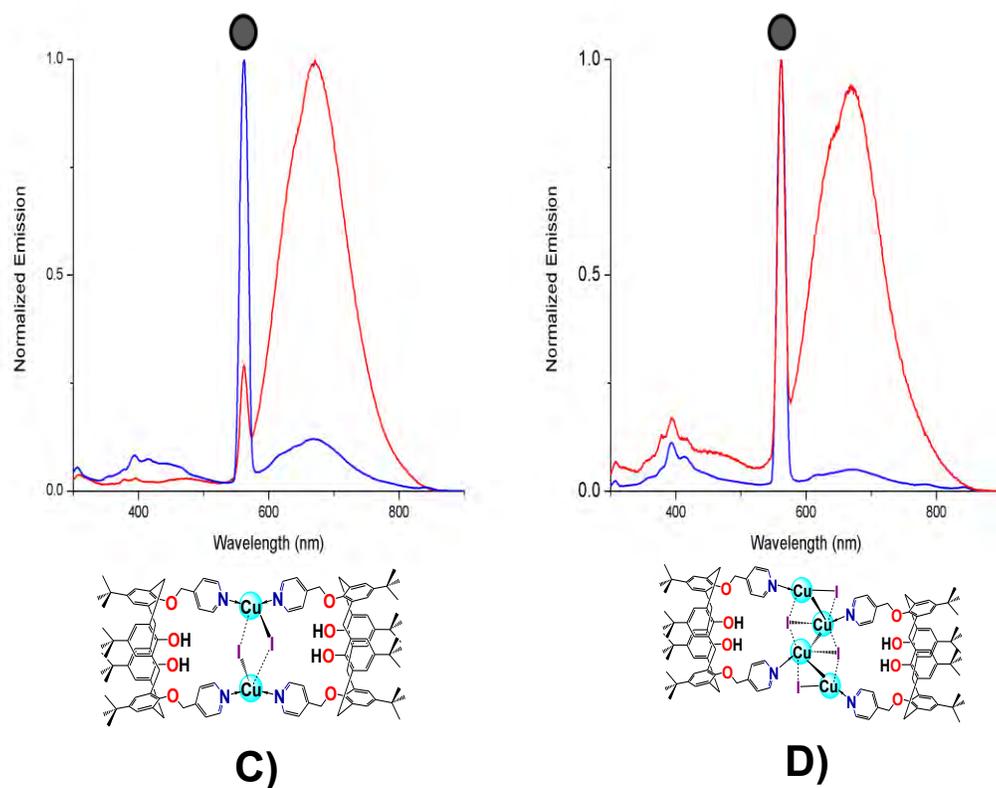
concentración se observa el color rojo, tal como se muestra en la Figura 46, lo cual queda demostrado con los espectros de emisión.



Figura 46. Solución a 0.0085 mM (izquierda). Solución a 0.0425 mM (derecha). Ambas en  $\text{CHCl}_3$  a 25 °C

En la Figura 47 se muestran los espectros sobrepuestos de cada compuesto a las dos concentraciones de trabajo, el espectro de color azul es el obtenido para la solución a 0.0085 mM, mientras que el espectro correspondiente a la concentración de 0.0425 mM se muestra en color rojo.





● Second order diffraction light

Figura 47. Espectros de fluorescencia a concentraciones de 0.0085 (azul) y 0.0425 mM (rojo).  $Cu_2L_2Br_2$  (A),  $Cu_4L_2Br_4$  (B),  $Cu_2L_2I_2$  (C),  $Cu_4L_2I_4$  (D).

Proponemos que al aumentar la concentración del macrociclo se pueden formar agregados, que promuevan el cambio del color de la emisión en relación a disoluciones muy diluidas, aunque para corroborar esta hipótesis serán necesarios estudios más detallados. Cabe mencionar que de los cuatro complejos, los yodados (**3** y **4**) son más estables que los complejos bromados (**1** y **2**), ya que, al usar disolvente destilado y desgasificado, pueden llegar a emitir durante cuatro o cinco días mientras que los bromados se apaga la fluorescencia después de uno o dos días debido a la oxidación del Cu(I) a Cu(II). El hecho de que los compuestos yodados sean más resistentes a la oxidación en relación a los bromados se puede atribuir a que el yodo favorece el estado reducido Cu(I) como ligante. El complejo **4**, al tener cuatro átomos de yodo, es el compuesto que presenta una mayor estabilidad en comparación con los tres compuestos restantes.

De hecho, ese compuesto **4**,  $\text{Cu}_4\text{L}_2\text{I}_4$ , exhibe un fenómeno denominado “termocromismo”. Es decir, como se mencionó antes, el color y la intensidad de la emisión es dependiente de la temperatura. Esto nos indica que probablemente exista un cúmulo de tipo  $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$  responsable del fenómeno de termocromismo, como se ha reportado en varios casos<sup>58,59,60</sup>. En la Figura 48 se muestra la disolución del compuesto **4** a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido.



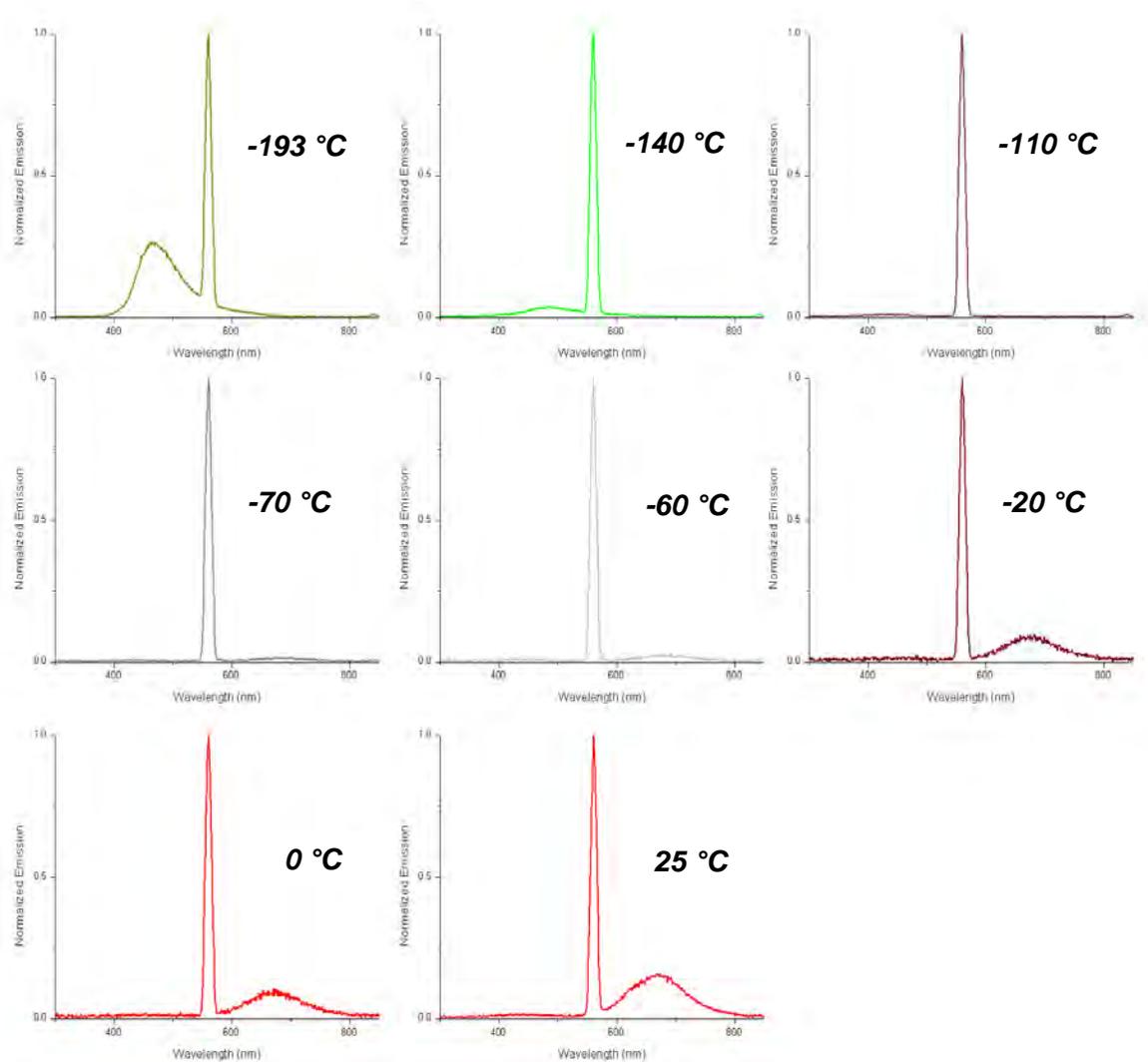
Figura 48. Disolución 0.0425 mM de  $\text{Cu}_4\text{L}_2\text{I}_4$  (**4**) a  $T$  ambiente (izquierda) y  $T$  de nitrógeno líquido (derecha) en  $\text{CHCl}_3$ .

A temperatura ambiente emite en el rojo, esta emisión podría atribuirse a una banda de baja energía que es la combinación de una transferencia de carga de halógeno-metal y a transiciones centradas en el cobre tipo  $d \rightarrow s, p$ . A temperatura de nitrógeno líquido, se observa que emite en el color amarillo, y esta emisión puede ser atribuida a una banda de más alta energía que consiste en una transferencia de carga del halógeno hacia la piridina mediada por el centro metálico. En la figura 49 se muestran sobrepuestos los espectros de emisión que se obtuvieron a diferentes temperaturas.

<sup>58</sup> S. Perruchas, et al., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10682-10692.

<sup>59</sup> Q. Benito, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 11311-11320.

<sup>60</sup> S. Perruchas, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 10967-10969.



*Figura 49. Evolución de la emisión del compuesto 4 en función de la temperatura.*

En estos espectros podemos observar la evolución de la emisión al empezar a la temperatura del nitrógeno líquido hasta llegar a temperatura ambiente. Entre  $-193$  y  $-140^{\circ}\text{C}$  se puede observar una banda en alrededor de  $450$  y  $550$  nm correspondiente a la zona del amarillo y el verde, tal como se observa a simple vista. Mientras tanto, a  $-110^{\circ}\text{C}$  no se observa ninguna banda de emisión, sin embargo a partir de  $-70^{\circ}\text{C}$  se comienza a observar una banda de emisión en la zona del rojo, la cual se va haciendo cada vez más evidente conforme se aumenta la temperatura hasta llegar a  $25^{\circ}\text{C}$ . Estos espectros nos ayudan a observar el termocromismo reversible de estos compuestos.

# **CONCLUSIONES**

## 6. CONCLUSIONES

Se obtuvieron cuatro nuevos macrociclos mediante el autoensamble guiado por coordinación del ligante bis-picolilcalixareno hacia Cu(I), los cuales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas.

Efectos como el aumento de la rigidez del sistema, una vez que se lleva a cabo la coordinación, o el aumento de los tamaños de las moléculas, afectan los tiempos de relajación de los protones, lo cual resulta en espectros de RMN  $^1\text{H}$  en los que las señales de los hidrógenos etiquetados como *Ha* y *Hb* se observen anchas. Estos efectos son también aparentes en los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , donde algunas señales no se observan en los espectros de los complejos, cuando sí son observables en el ligante libre, lo cual es indicativo de que se llevó a cabo la formación de las especies autoensambladas.

Los experimentos de RMN 2D-DOSY y ESI-MS indican que los complejos persisten en disolución y nos permiten proponer la composición de cada complejo. Los complejos difunden más lentamente debido a que presentan un mayor tamaño que el ligante libre. Es posible también observar que los complejos con estequiometría 1:1 (**1** y **3**) son más pequeños que sus contrapartes de estequiometría 2:1 (**2** y **4**), tal como se esperaba. Mediante la técnica ESI-MS se observan las señales correspondientes a las especies catiónicas esperadas y los patrones isotópicos observados coinciden satisfactoriamente con los calculados.

Las propiedades fluorescentes que mostraron estos compuestos son dependientes de factores como concentración y temperatura, esto último en el caso específico del compuesto **4**. Con respecto a la concentración, proponemos que se existe un efecto de emisión por agregación inducida, sin embargo se necesitan estudios más profundos para poder evaluar inequívocamente este fenómeno. A temperatura ambiente, a partir de una concentración de 0.0425 mM, todos los macrociclos emiten en el color rojo; informes previos sobre cúmulos de halogenuros de cobre(I) han establecido que la emisión se debe a la combinación de una transferencia de carga del tipo  $d \rightarrow s, p$  y a una transferencia de carga del halógeno hacia el metal. Por otro lado, el complejo **4** también presenta el

fenómeno de termocromismo reversible, lo cual se atribuye a una banda de alta energía producto de una transferencia de carga del halógeno hacia el ligante, de acuerdo a trabajo previo de otros grupos de investigación.

Los resultados de este trabajo amplían el conocimiento sobre compuestos autoensamblados de Cu(I) que han sido sintetizados y demuestran una vez más las propiedades fluorescentes que presentan estos complejos. Este tipo de compuestos podrían ser empleados en trabajo a futuro como sensores moleculares, así como en el desarrollo de materiales con propiedades luminiscentes.