



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS DE TETRABENZOXAZINAS VIA
REACCION DE MANNICH**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A :

ALEJANDRO FAJARDO GUERRERO



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2004



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Fajardo Guerrero

Alejandro

FECHA: 24-Junio-2007

FIRMA: 

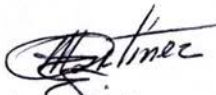
JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. PEREZ CENDEJAS GLORIA
Vocal	Prof. CABALLERO ARROYO YOLANDA
Secretario	Prof. FLORES PEREZ BLAS
1er Suplente	Prof. YUSTE LOPEZ FRANCISCO
2do Suplente	Prof. HERNANDEZ ORTEGA SIMON

Laboratorio 201 .Division de Estudios de Postgrado, Facultad de Química, UNAM.
Laboratorio 6 .Instituto de Química, UNAM.



Asesor
Flores Pérez Blas



Asesor técnico
Martínez García Marcos



Sustentante
Alejandro Fajardo Guerrero

Agradecimientos

A mis padres por todo su apoyo y cooperación en todo este tiempo.

A mi hermano, el anarquista más pragmático que puede existir.

A mis tíos, tías, primos por la ayuda que me han brindado desde siempre.

A los M. en C Blas Flores P. y Margarita Romero A., al Dr. Marcos Martínez G. por el apoyo que brindaron en la elaboración de esta tesis.

A mis amigos y compañeros de la Facultad de Química: Adriana, Iaraset, Susana, David, Charmina, Brenda, Toño y a todos los demás de cuyo nombre no me acuerdo en este momento.

A mis compañeros del laboratorio 201: Alberto, Cristina (203), Ivette, Liz, Lorelei, Miguel, Octavio, Paco, Roberto, Tomas.

A los miembros de la USAI:

Al M. en C. Oscar Salvador Yáñez Muñoz, QFB. Rosa Isela del Villar Morales por los espectros de RMNH^1 y C^{13} , a la Q. Marisela Gutiérrez Franco por los espectros de Infrarrojo, a la Q. Georgina Duarte Lisci por los espectros de masas.

Al proyecto DGAPA IN201700 por el apoyo recibido.

“Son vanas y están plagadas de errores las ciencias que no han nacido del experimento,
madre de toda certidumbre”
L. Da Vinci.

“El que ha llegado tan lejos que ya no se confunde, ha dejado también de trabajar”
M. Planck.

“Si los hombres, una vez que han hallado la verdad, no volviesen a retorcerla,
me daría por satisfecho”
J. W. Goethe.

“Si uno no puede explicar lo que ha estado haciendo, su trabajo carecerá de valor”
E. Schrodinger.

“un mundo exterior que, pese a conservar todas las notas que lo hacen reconocible, es
objeto de una mutación que lo transforma cualitativamente, una secuencia de
acontecimientos incomprensible para quien la padece...”
F. Kafka

INDICE	
Introducción	2
CAPITULO PRIMERO	
Antecedentes	4
1.1 Historia	
1.1.1 Los inicios de la química de los <i>Calix[n]arenos</i>	4
1.1.2 De los <i>Calix[n]arenos</i>	5
1.2. Nomenclatura	
1.2.1 Tipos de <i>Calix[n]arenos</i>	7
1.2.1.1 <i>Calix[n]areno</i> tipo I (1_n -metaciclofanos)	7
1.2.1.2 <i>Calix[n]areno</i> tipo II (derivados de fenol)	8
1.2.1.3 <i>Calix[n]areno</i> tipo III (derivados de resorcinol)	8
1.3. Síntesis de <i>Calix[n]arenos</i>	
1.3.1 Síntesis en uno y varios pasos	9
1.3.1.1 Síntesis en varios pasos	10
1.3.1.2 Síntesis en un paso	11
1.4 Resorcin[4]areno y oxazinas	
1.4.1 Propiedades conformacionales	13
1.4.2 Reactividad química	15
1.4.3 Derivados de Resorcin[4]arenos	15
1.5 Propiedades y posibles aplicaciones	
1.5.1 Propiedades físicas	19
1.5.2 Complejación con moléculas	19
1.5.3 Análogos de enzimas	22
1.5.4 Cromoionoforos	23
CAPITULO SEGUNDO	
2.1 Objetivos	26
CAPITULO TERCERO	
3.1 Resultados	28
CAPITULO CUARTO	
4.1 Discusión de resultados	
4.1.1 Resorcinarenos	30
4.1.2 Tetrabenzoxazinas	39
CAPITULO QUINTO	
5.1 Parte experimental	
5.1.1 Reactivos	46
5.1.2 Método general de síntesis para Resorcinarenos	47
5.1.2.2 Método general de síntesis para Tetrabenzoxazinas, derivados de Resorcinarenos	48
5.1.3 Equipo	49

CAPITULO SEXTO

6.1 Conclusiones	51
------------------------	----

Referencia bibliográfica	53
--------------------------------	----

ANEXOS

Anexos 1

Resorcinareno 1	56
Resorcinareno 2	58
Resorcinareno 3	60
Resorcinareno 4	62
Resorcinareno 5	64
Resorcinareno 6	66
Resorcinareno 7	68
Resorcinareno 8	70
Resorcinareno 9	72
Resorcinareno 10	74
Resorcinareno 11	76
Resorcinareno 12	78
Resorcinareno 13	80
Resorcinareno 14	82
Resorcinareno 15	84
Resorcinareno 16	86
Resorcinareno 17	88
Resorcinareno 18	90
Resorcinareno 19	92
Resorcinareno 20	94
Resorcinareno 21	96
Resorcinareno 22	98
Resorcinareno 23	100
Resorcinareno 24	102
Resorcinareno 25	104
Resorcinareno 26	106
Resorcinareno 27	108
Resorcinareno 28	110
Resorcinareno 29	112
Resorcinareno 30	114
Resorcinareno 31	116

Anexo 2

Tabla de síntesis de Resorcinarenos	119
Tabla de síntesis de Resorcinarenos con <i>n</i> -Hexilamina	120
Tabla de síntesis de Resorcinarenos con <i>n</i> -Octilamina	121
Tabla de síntesis de Resorcinarenos con <i>n</i> -Decilamina	122
Tabla de síntesis de Resorcinarenos con Anilina	123
Tabla de síntesis de Resorcinarenos con <i>p</i> -Metilamina	124

Anexo 3

Espectros	125
-----------------	-----

Introducción

El hombre en su afán de saber ha sintetizado una amplia gama de moléculas. Porque no sólo nuestro universo físico se expande, sino que también lo hace el universo de los conocimientos humanos.¹

Después de las primeras investigaciones realizadas por A. von Baeyer en 1872, se ha realizado un gran número de trabajos acerca de la síntesis de macrociclos vía condensación de resorcinol con diferentes aldehídos. Este sustrato puede experimentar condensación con una gran variedad de aldehídos bajo catálisis ácida, permitiendo la formación de tetrámeros cíclicos, con altos rendimientos. En los últimos años los trabajos se han enfocado a aumentar la cavidad de dichos compuestos, con este propósito se ha empleado la reacción de Mannich, obteniendo buenos rendimientos.

En este sentido la presente investigación versó acerca de la síntesis de macromoléculas cíclicas, llamadas Resorcinarenos y su posterior funcionalización, con el fin de aumentar la cavidad de la molécula a través de la reacción de Mannich.

El primer capítulo de esta tesis presenta un breve esbozo histórico de este tipo de moléculas, así como algunas características importantes y propiedades químicas que presentan.

En el segundo capítulo se describe la metodología para la síntesis de macrociclos y sus derivados, la correspondiente tetrabenzoxazinas, a partir de las diferentes aminas empleadas según el caso.

Y el tercer capítulo presenta la discusión de los resultados obtenidos, a partir de la información espectroscópica que proporcionan las diferentes técnicas empleadas, con el fin de elucidar la estructura de los productos, inclusive su conformación.

Para finalizar, en el capítulo cuarto se presentan las conclusiones a las cuales se llegó.

Capítulo primero

Antecedentes

1.1 HISTORIA

1.1.1 Los inicios de la química de los *Calix[n]arenos*.

Todos los seres humanos necesitamos interesarnos en algo misterioso, aún sin resolver, algo que parece estar más allá de nuestras capacidades. Los científicos satisfacemos esta necesidad al afrontar los problemas que estudiamos. Fue así como en el siglo XIX, el químico alemán Johann Friedrich Wilhelm Adolph von Baeyer inicia lo que sería el advenimiento de la química de los Calix[*n*]arenos.

El estudio de los Calix[*n*]arenos, compuestos derivados de fenol, Figura 1, vieron la luz alrededor de 1941 por Zinke y Ziegler^{2,3}. Muchos otros grupos han hecho contribuciones al conocimiento en esta área.

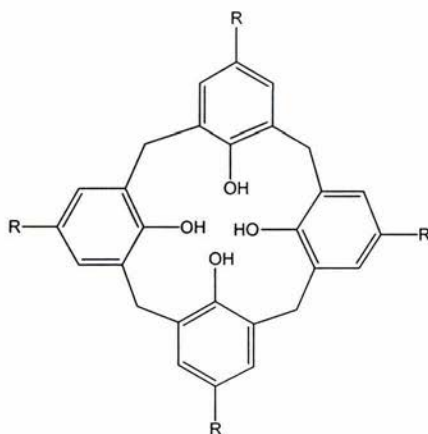


Figura 1. *Calixareno*

Hacia el año de 1972 el químico alemán David Gutsche^{2,3}, retomó este tema, pero considerando como punto de partida la síntesis de compuestos que pudieran albergar moléculas y presentar un comportamiento enzimático. Las macromoléculas sintetizadas

serían capaces, no sólo de albergar sustratos, sino también de realizar modificaciones químicas sobre dichos sustrato, gracias a la presencia de grupos funcionales adecuados que presentara cada macromolécula. Aunque existen macromoléculas como los éteres corona⁴, estos no fueron candidatos para este fin por las características conformacionales inherentes que poseen.

1.1.2 De los Calix[n]arenos

Si bien los trabajos sobre la química del los Calix[n]arenos es bastante amplio, el establecimiento de la estructura de este tipo de compuestos no se postuló sino hasta 1940⁵.

Los inicios del estudio de la formación de macromoléculas, tipo Calix[n]areno, obtenidas a partir de recorcinol puede situarse hace unos 50 años, con los trabajos de Niederl y Vogel^{2,3}. Estos investigadores estudiaron la reacción de resorcinol con diferentes aldehídos alifáticos. En cada caso ellos propusieron la estructura general observada abajo, Figura 2.

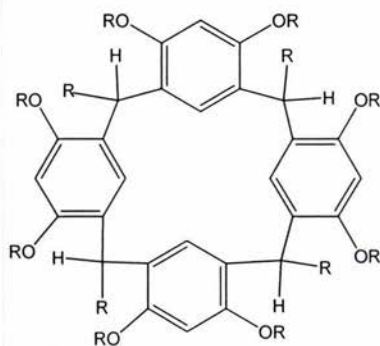


Figura 2. Estructura propuesta por Nierderl y Vogel para los Calix[n]arenos

Desde entonces muchos grupos en distintas partes del mundo se han dedicado a lo largo de la historia a la síntesis y caracterización de macromoléculas tipo Calix[n]areno².

1.2. NOMENCLATURA

El nombre de “Calixareno” fue introducido en 1975 por D. Gutsche^{2,3} para describir a los compuestos tetraméricos cíclicos derivados de fenol, con una conformación en la cual los cuatro grupos arilo están orientados en la misma dirección; dichos compuestos son obtenidos a partir de la condensación de formaldehído con *p*-alquilfenoles bajo condiciones alcalinas^{2,3}.

Calixareno deriva de la raíz latina “*calix*” y hace alusión a un recipiente (vaso, copa), Figura 3.



Figura 3. Analogía de un Calix[n]areno con una copa

El número dentro del corchete indica el número de unidades que conforman a la molécula. De esta manera se puede tener Calix[4]arenos, Calix[6]arenos, Calix[8]areno, señalando que la molécula posee cuatro, seis y ocho unidades, Figura 4.

Los Calix[n]arenos han sido clasificados en tres categorías, en función de la materia prima de partida, debido a que presentan un comportamiento químico distinto, en: Calix[n]arenos I, Calix[n]arenos II y Calix[n]arenos III.

No obstante que en principio podría aplicarse una nomenclatura sistemática a este tipo de compuestos, la complejidad inherente de la molécula y la longitud del nombre haría

laborioso el proceso de caracterización, por lo cual en general se les refiere como Calix[*n*]arenos.

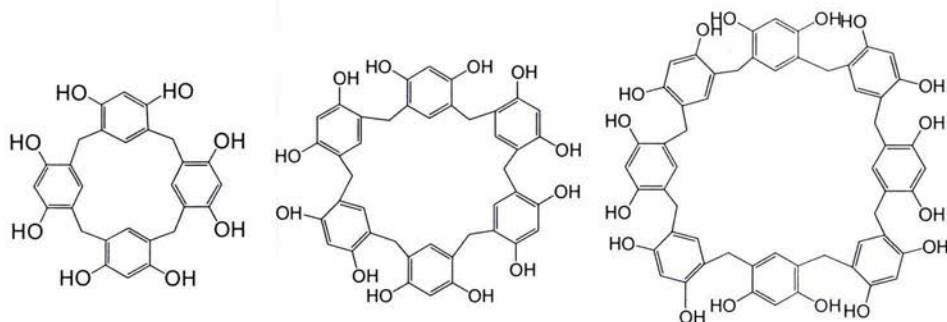


Figura 4. Calix[4]arenos, Calix[6]arenos y Calix[8]arenos

1.2.1 Tipos de Calix[*n*]arenos

El nombre de Calix[*n*]arenos se usa para denominar a tres tipos generales de estructuras: los 1_n -metaciclofanos (**I**), Calix[*n*]arenos derivados de fenol (**II**) y Calix[*n*]arenos derivados de resorcinol (**III**), Figura 5.

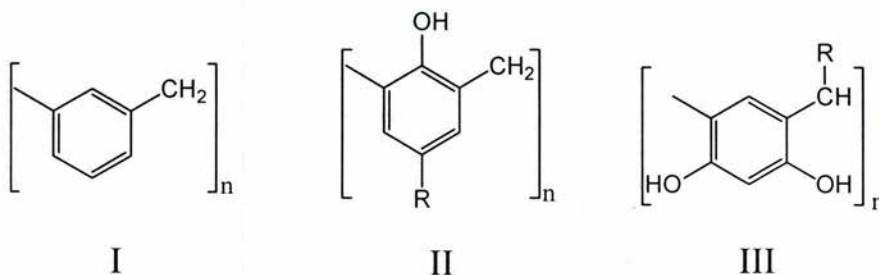


Figura 5. Tipos de Calix[*n*]arenos

1.2.1.1 Calix[*n*]areno tipo I (1_n -metaciclofanos)

Los Calix[*n*]arenos de tipo I o 1_n -metaciclofanos se encuentran conformados por compuestos cíclicos que no poseen grupos hidroxilo en su estructura, Figura 6.

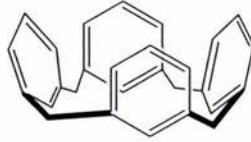


Figura 6. Calix[n]areno tipo I

1.2.1.2 Calix[n]areno tipo II (derivados de fenol)

Los Calix[n]arenos tipo II son aquellos que se derivan de fenol, estos fueron los primeros compuestos a los que se les denominó usando el nombre de Calix[n]areno, aquí el grupo hidroxilo del fenol se encuentra *endo* en la molécula.

Sobre los Calix[n]arenos se ha realizado una extensa y prolífica investigación desde los años 50's^{2,3}, Figura 7.

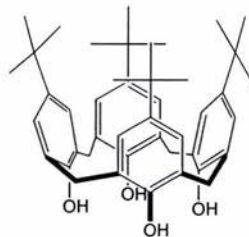


Figura 7. Calix[n]areno tipo II, derivado de fenol

1.2.1.3 Calix[n]areno tipo III (derivados de resorcinol)

Los Calix[n]arenos tipo III son derivados del resorcinol. A este tipo de compuestos se les conoce más comúnmente como Resorcin[n]arenos o simplemente Resorcinarenos. Actualmente se está desarrollando ampliamente la síntesis de compuestos tipo Resorcinareno ó Resorcin[n]areno, así como las posibles aplicaciones que pudieran tener^{2, 3, 5 y 6}.

No obstante que existe un parecido enorme entre los Calix[*n*]arenos tipo II y tipo III, e incluso podría considerarse a los Calix[*n*]arenos tipo III como derivados de los Calix[*n*]arenos tipo II, debido a ser el resorcinol un compuesto que bien puede verse como derivado del fenol; existen diferencias en la química de ambos tipos de Calix[*n*]arenos, Figura 8.

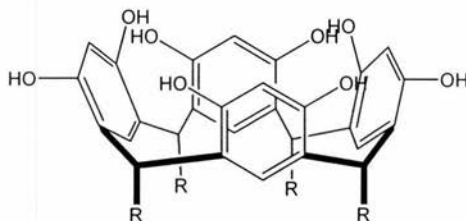


Figura 8. Calix[*n*]areno tipo III, derivado de resorcinol.

1.3. SINTESIS DE CALIXA[*n*]RENOS

1.3.1 Síntesis en uno y varios pasos

Existen dos métodos generales para la síntesis de este tipo de macromoléculas, el primero consiste en la síntesis a través de una serie de pasos y el segundo involucra un sólo paso.

Las primeras síntesis de macrociclos se realizaban a través de una serie de pasos^{2,3}. Este tipo de técnicas requieren condiciones de trabajo especiales, por ejemplo, trabajar a alta dilución, tiempos de reacción prolongados, sustituyentes en posición compatible con la síntesis (sustitución en *para* al hidroxilo) y el empleo de disolventes caros y tóxicos⁷. Gracias a los trabajos de Gutsche hoy en día se conocen las condiciones para la síntesis de Calix[*n*]arenos en un sólo paso^{2,3}.

1.3.1.1 Síntesis en varios pasos

La síntesis en varios pasos, involucra dos etapas generales: primero la formación de una molécula lineal o bien de dímeros y la ciclización de la molécula. En el primer paso se lleva a cabo la síntesis de una cadena, típicamente de cuatro unidades, o de otra manera la síntesis de dímeros sustituidos adecuadamente^{2, 3}. La condensación de la molécula es el segundo paso de la formación del Calix[*n*]areno. De esta manera es posible sintetizar Calix[*n*]arenos a través de uno, dos o más fragmentos³, Figura 9.

En la síntesis por pasos resulta necesario que una de las moléculas involucradas posea un buen grupo saliente, y por otro lado que la molécula lineal este funcionalizada de tal manera que permita la sustitución electrofílica en posición adecuada.

Un ejemplo de este tipo de procedimiento lo presentaron B. T. Hayes y R. F. Hunter en 1956 para la síntesis de un Calix[4]areno².

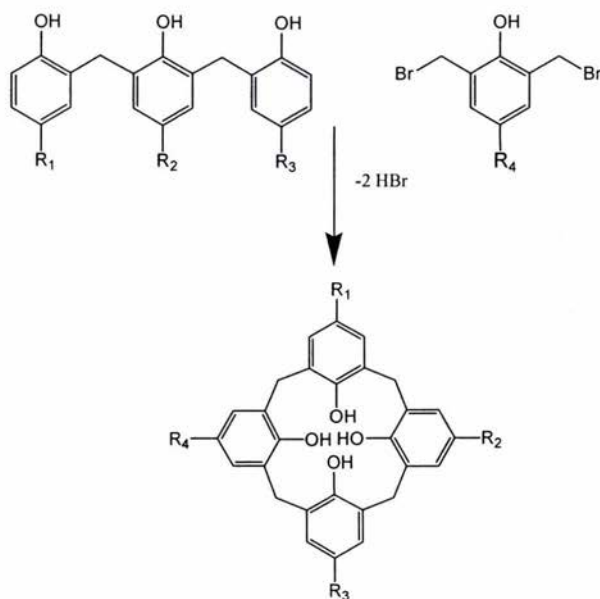


Figura 9. Síntesis de Calix[*n*]areno por pasos

1.3.1.2 Síntesis en un paso

Se ha empleado en la síntesis de otro tipo de sustratos utilizando diferentes tipos de reactivos⁸, Figura 10. En 1940 los trabajos de Niederl llevaron a prestar mayor atención a los productos derivados de resorcinol y diferentes aldehídos.²

La formación de Calix[4]arenos puede llevarse a cabo también por medio de catálisis ácida. La reacción del fenol y diferentes aldehídos catalizada en medio ácido ha sido descrita para diferentes compuestos^{2, 3}. En este contexto el catalizador puede ser un ácido de Lewis, como AlCl_3 , HCl , etc.

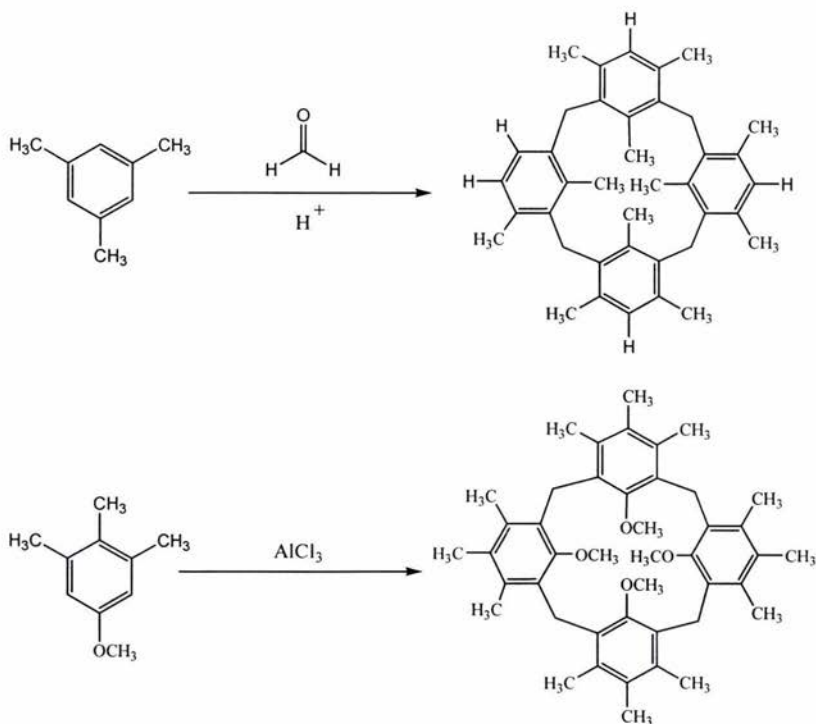


Figura 10. Síntesis en un paso de Calix[4]arenos

La reacción para la obtención de Calix[n]arenos, y más específicamente Resorcin[n]arenos, es conocida como hidroxialquilación doble, Figura 11.

La condensación de resorcinol con el aldehído^{2, 6, 9}, bajo condiciones catalíticas ácidas, se da en proporciones equimolares vía sustitución electrofílica aromática, con la pérdida del átomo de oxígeno del grupo aldehído en forma de agua.

En diversos trabajos, sobre la síntesis de Calix[*n*]arenos, se ha publicado la síntesis de diferentes macrociclos, que difieren entre si por el número de anillos aromáticos y metinos que los componen, siendo estos: Calix[4]arenos, Calix[6]arenos^{2, 3}, Figura 4.

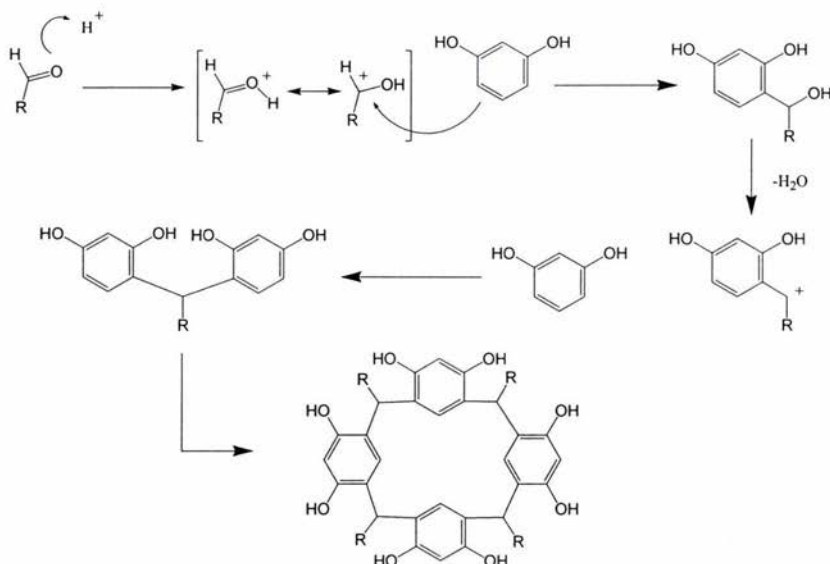


Figura 11. Formación del Resorcin[*n*]areno

La preferencia por la formación del Resorcin[4]areno puede ser explicada como consecuencia de ser el producto termodinámico.^{2, 3}

La síntesis de sistemas macrocíclicos, de tipo Calix[*n*]areno, en un sólo paso posee ventajas en comparación con la síntesis en varios pasos. En este sentido, los rendimientos que se obtienen son mejores (alrededor del 80-95%); además de poseer otras ventajas como materias primas baratas² y procesos sencillos para llevar a cabo la obtención de los Calix[*n*]arenos.

1.4 RESORCIN[4]ARENO Y OXAZINAS

La síntesis de Calix[*n*]arenos, y más específicamente de Resorcin[*n*]arenos, puede realizarse bajo catálisis ácida con buenos rendimientos, como ya se explicó. La subsiguiente funcionalización de los Resorcin[*n*]arenos, y su conformación, depende de los sustituyentes que éste posea, Figura 12.

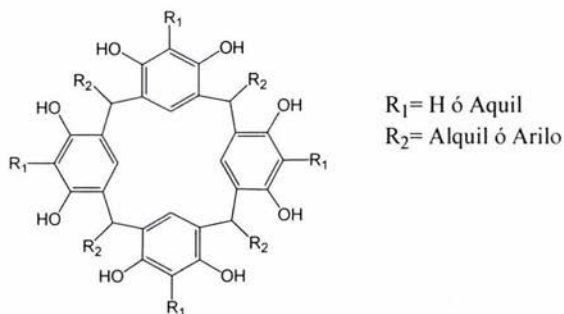


Figura 12. Resorcin[*n*]areno

1.4.1 Propiedades conformacionales

Al realizar la síntesis, la configuración relativa del grupo fenilo puede proveer cuatro posibles combinaciones de los grupos sustituyentes en la parte inferior del Resorcin[4]areno, con lo cual es posible encontrar conformeros con las siguientes características: *rccc*, *rcct*, *rcct* y *rtct*^{3, 5}, Figura 13. El sustituyente del aldehído es más voluminoso, proveerá de mayor rigidez al macrociclo; experimentalmente el isómero con forma de corona se ha informado como producto mayoritario, facilitando así la obtención de un sólo conformero en mayor proporción. También se ha informado la separación de *rtct* por cromatografía¹⁰, así como el aislamiento en algunos casos del *rcct*¹¹, sin embargo, el isómero más estable es el *rccc*.^{3, 5, 6}

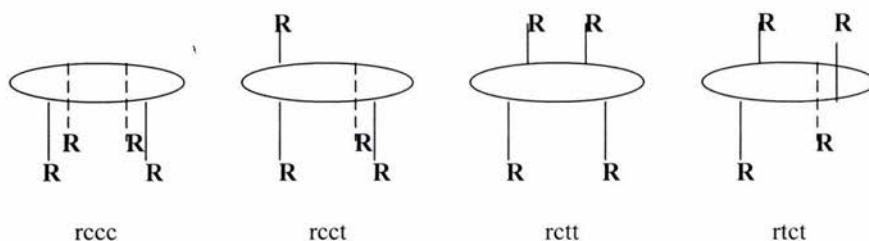


Figura 13. Conformaciones posibles de los Resorcinarenos.

En la obtención del confórmero rccc pueden presentarse también cuatro posibles estructuras del Resorcín[4]areno, dependiendo del tamaño del sustituyente que posea el aldehído. Si el Resorcín[4]areno se encuentra sustituido con grupos pequeños, por ejemplo: $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, esto le permite a la molécula libre movimiento en los metinos que sirven como puentes entre los anillos aromáticos. De esta manera se pueden presentar cuatro posibilidades cuando se tiene una misma conformación (rccc), Figura 14.

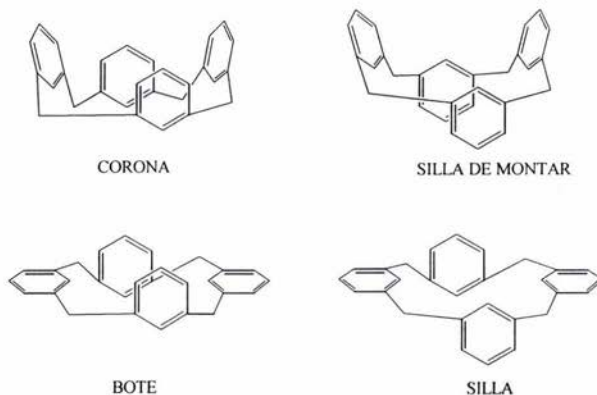


Figura 14. Conformaciones del grupo metafenileno: corona, bote, silla y silla de montar.

Finalmente se tiene un último caso en la conformación de los Resorcín[n]arenos, el cual considera la orientación del grupo R, donde el sustituyente puede encontrarse en posición axial o en posición ecuatorial.^{3,12}, Figura 15.

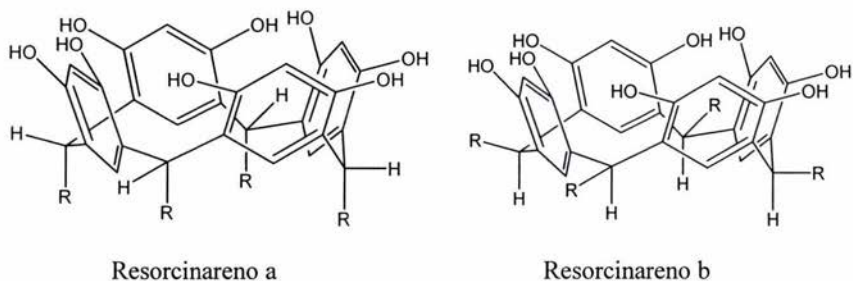


Figura 15. Sustituyente en posición a) axial y b) ecuatorial.

Podemos concluir que la estereoselectividad de la reacción puede ser atribuida a dos factores básicos: interacciones de tipo estérico intramolecular y la estabilización por puentes de hidrógeno.^{13,14}

1.4.2 Reactividad química

Las reacciones que pueden sufrir los Resorcin[*n*]arenos pueden ser de varios tipos, dependiendo de la funcionalización que posea el compuesto, en general, son susceptibles de sufrir sustitución electrofílica aromática. Figura 11

La presencia de grupos hidroxilo presentes en el anillo aromático provee un elemento fundamental para la funcionalización del Resorcin[*n*]areno.

1.4.3 Derivados de Resorcin[4]arenos

Con el fin de aumentar la cavidad de los Calix[*n*]arenos se han sintetizado una amplia gama de compuestos, análogos y derivados de Resorcin[*n*]arenos, que van de los cavitandos a velcandos¹⁵, pasando también por los hemicarcerandos^{2,3}, Figura 16.

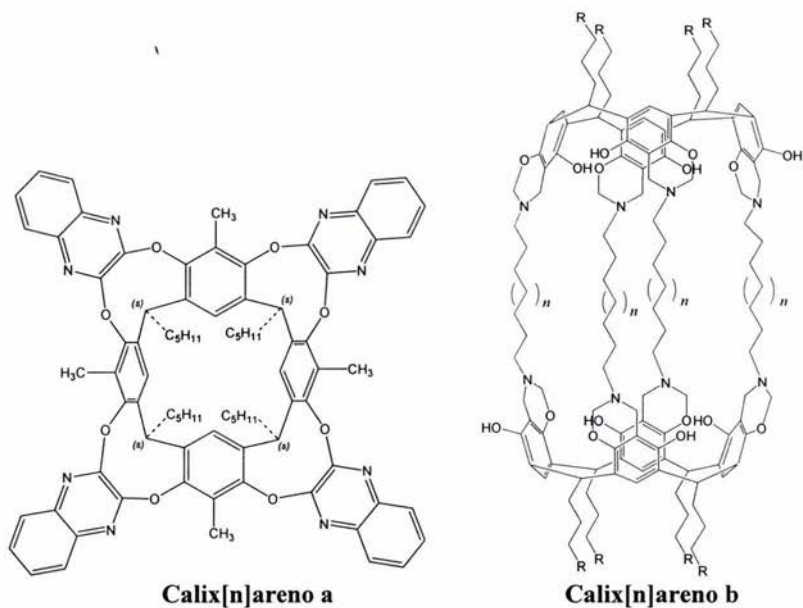


Figura 16. Ejemplos de compuestos derivados de Resorcinarenos a) Velcrando y b) Cancerando

La cavidad obtenida de los Resorcinarenos puede ser modificada por medio de los grupos hidroxilo del fenol. No obstante, también pueden llevarse a cabo modificaciones químicas en la posición dos de la unidad de Resorcinol^{1, 2, 5, 16}, respecto al grupo hidroxilo de la parte superior, o bien en la parte inferior del anillo¹⁷.

A través de la reacción de Mannich con aminas primarias y secundarias se han obtenido diferentes compuestos con excelentes rendimientos^{9,18,19}, Figura 17.

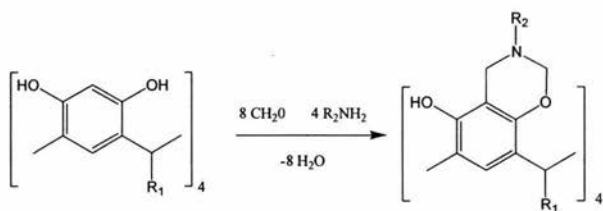


Figura 17. Esquema de síntesis para la obtención de tetrabenzoxazina

Para cada unidad de resorcinol la condensación con la amina involucra dos pasos²⁰. El primero de ellos la aminometilación, a través de la reacción de Mannich²¹ y en el segundo la amina secundaria formada, reacciona para formar el ciclo, por una condensación con una segunda molécula de formaldehído y uno de los dos grupos hidroxilo adyacentes, Figura 18.

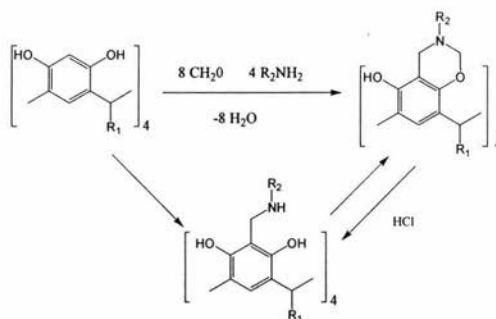


Figura 18. Pasos involucrados en la funcionalización del anillo aromático

Como se puede apreciar existen dos direcciones para la formación del anillo de la oxazina dentro del Resorcin[*n*]areno.²² De esta manera la síntesis de oxazinas con aminas conduce a cuatro posibles isómeros: C₄, C₁, C₅ y C_{2v}. Sólo en el caso del isómero C₄ la oxazina formada en el anillo presenta la misma dirección²³, Figura 19.

La razón de que la reacción se lleve a cabo con esta regioselectividad, resulta de la estabilización de cuatro puentes intramoleculares de hidrógeno que se establecen dentro de la molécula para dar el isómero C₄, mientras que en los casos de C₁, C₅ y C_{2v}; sólo es posible establecer dos puentes de hidrógeno^{6,7,13,20,24}. Este tipo de interacciones moleculares suministra a la molécula 5 KCal/mol²⁵ por cada puente de hidrógeno.

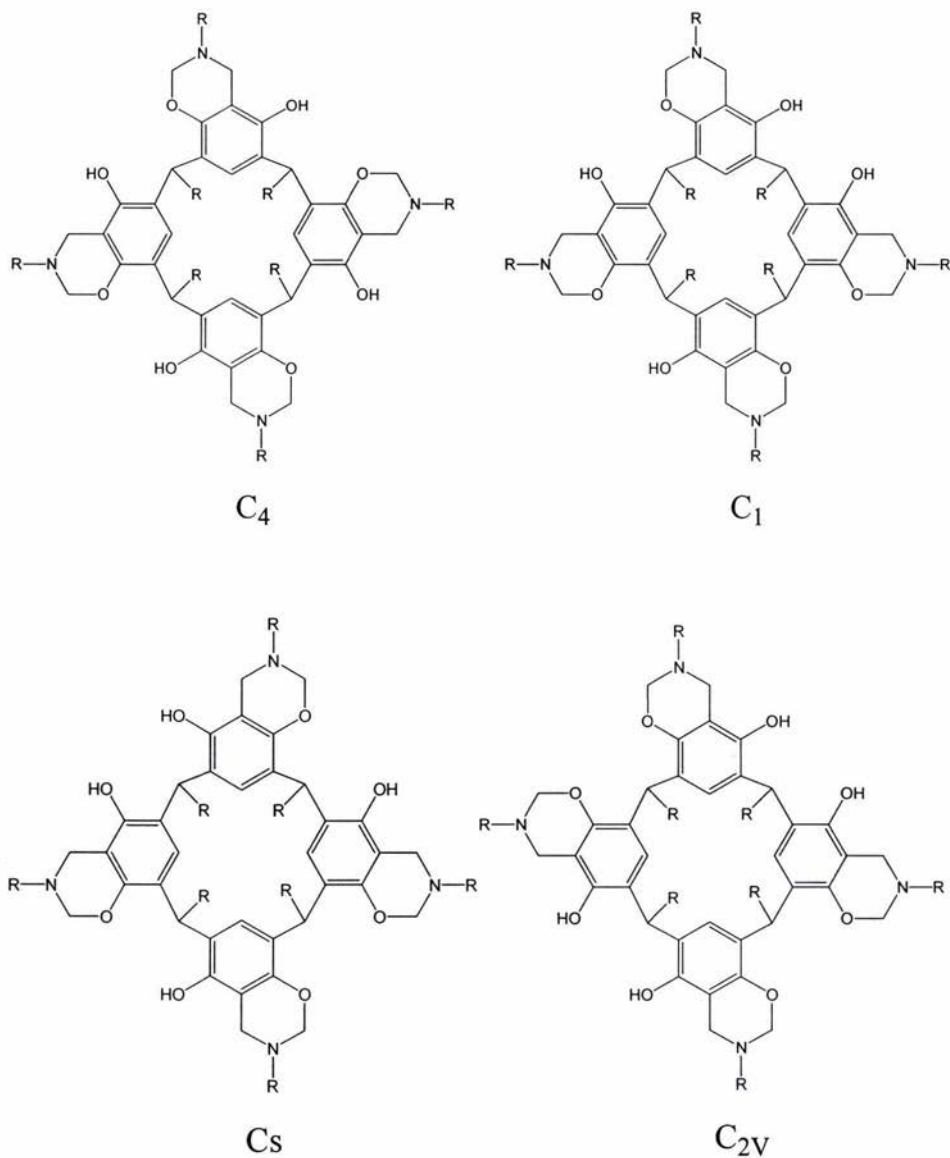


Figura 19. Isómeros conformacionales C_4 , C_1 , C_s y C_{2v} presentes en la síntesis de oxazinas a través de la reacción de Mannich

Esto sugiere que una vez que se ha realizado la reacción de Mannich, el segundo paso para la formación de la oxazina puede ser reversible²⁶, Figura 18.

1.5 PROPIEDADES Y POSIBLES APLICACIONES

Los Calix[n]arenos y sus derivados han sido usados en una variedad de aplicaciones industriales^{2,3}. Este tipo de compuestos poseen diversas e interesantes propiedades, que a la fecha están siendo estudiadas. Una de las más importantes es la complejación molecular, también poseen otras propiedades con posibles aplicaciones industriales, como son: las de tipo enzimático y cromogénico.

1.5.1 Propiedades físicas

La gran mayoría de los Resorcin[n]arenos poseen pesos moleculares² que van de los 730 g/mol hasta más allá de los 2000 g/mol, en función de los grupos sustituyentes y del número de unidades constituyentes del Resorcin[n]areno; del alto peso molecular que poseen, se derivan dos propiedades importantes y características de estos sistemas. El estado físico que presentan es generalmente sólido, y sus puntos de fusión son altos. Sin embargo, es necesario considerar la naturaleza de los grupos sustituyentes que poseen y que de manera intrínseca puede afectar la esencia del estado físico del compuesto. Por el tamaño y las interacciones intramoleculares, como puentes de hidrógeno, que pueden presentarse en una macromolécula el punto de fusión que normalmente presentan es superior a los 320°C³.

1.5.2 Complejación con moléculas

Una de las propiedades más importantes de los Calix[n]arenos es sin duda su habilidad para albergar pequeñas moléculas y iones reversiblemente^{27,28,29,30}. De esta

manera pueden dar cabida a una gran cantidad de elementos y compuestos como: aniones, cationes, moléculas orgánicas, etc.

El proceso de complejación puede llevarse a cabo en dos sitios: en la parte superior, la más común, o en la parte inferior del macrociclo^{28,29}. La primera, y más ampliamente citada en la literatura, es la que involucra la parte superior del macrociclo, Figura 20. Las interacciones que se establecen en la interacción ligante-macrociclo son de tipo π -cation³⁰. Este comportamiento permite a los Calix[*n*]arenos presentar propiedades importantes para su aplicación práctica.

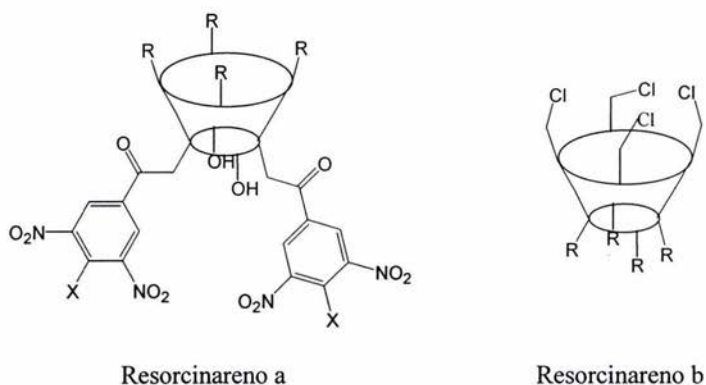


Figura 20. Funcionalización del Resorcinareno a) en la parte inferior y b) en la parte superior

Algunos Calix[*n*]arenos, como el ter-butilcalixareno, Figura 21, poseen la propiedad de transportar iones metálicos (especialmente Cs^+) a través de una membrana orgánica ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$), Izatt^{3,31,32} sugiere que el metal se compleja en la cavidad del Calix[*n*]areno, permitiendo el transporte del ión a través de la membrana.

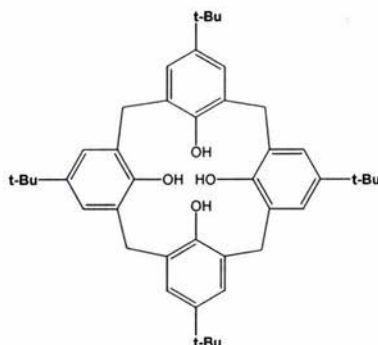


Figura 21. Ter-butoxicalixareno

No obstante que la mayoría de los trabajos sobre complejación se han centrado en cationes, como Ca^{+2} , lantánidos (La, Eu, Pr, Tm, Lu) y actínidos (UO_2^{2+} , Th^{4+})³³; también se han desarrollado algunos trabajos sobre inclusión de moléculas orgánicas³⁴, con el fin de remover elementos peligrosos presentes en el ambiente, Figura 22.

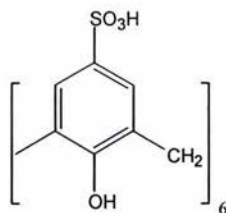


Figura 22. Calix[6]areno que presenta afinidad por el catión UO_2^{2+} y que potencialmente puede ser empleado en la recuperación del uranio presente en desechos nucleares

El reconocimiento molecular de unidades polares no iónicas a través de puentes de hidrógeno constituye un importante desafío ampliamente no explorado hoy día. El reconocimiento molecular es especialmente importante en moléculas que poseen grupos hidroxilo y amida, así como también nitrógeno en heterociclos, ya que este tipo de estructuras se encuentran formando parte de sistemas, en los seres vivos, importantes como: péptidos, nucleótidos, nucleósidos, vitaminas y coenzimas.

Se han informado^{31,35,36,37} diferentes Resorcinarenos que proveen sitios de unión para diferentes compuestos con interés biológico (D-glucosa, D-ribosa, vitamina B₂ y vitamina B₁₂), así como también otros Calix[n]arenos¹⁷ que poseen la propiedad de discriminar entre moléculas que poseen pequeñas diferencias en los grupos funcionales.

Esta propiedad, reconocimiento molecular en una superficie³, es relevante en distintas ramas de la biología como en inmunoensayos, donde este tipo de macromoléculas funcionalizadas podrían ser empleadas para estudiar el acoplamiento con diferentes estructuras determinadas y emplearse en el análisis biomédico, especialmente en el reconocimiento celular^{22,38,40} a través de los azúcares de las glicoproteínas⁴¹, Figura 23.

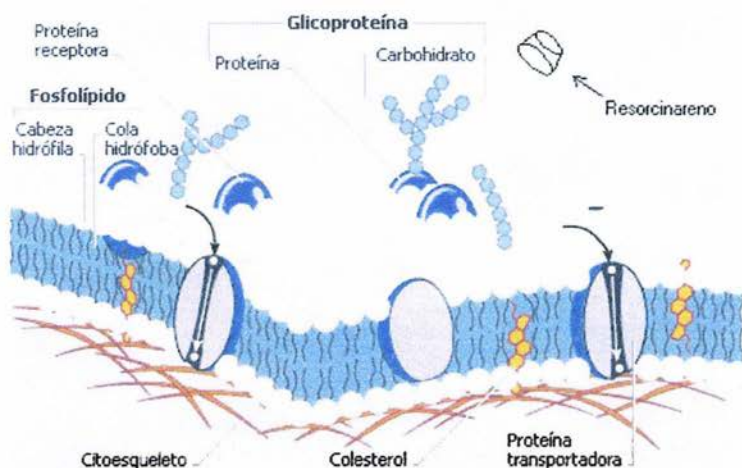


Figura 23. Superficie celular

1.5.3 Análogos de enzimas

Como ya se destacó anteriormente, el auge de los Calix[n]arenos, fue su proyección como potenciales agregados supramoleculares capaces de ser usados en catálisis, es decir,

compuestos que pudiesen semejar a las enzimas. Una aplicación de esto se puede observar en la acetilación del metanol en la reacción de solvolisis⁴², Figura 24.

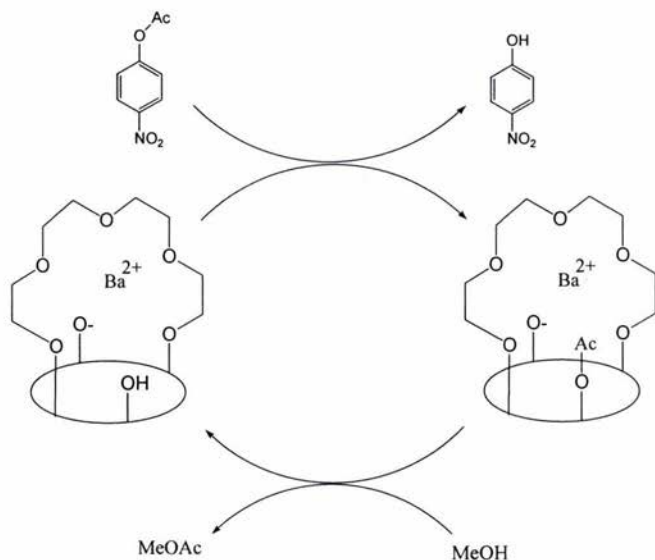


Figura 24. Reacción de solvolisis empleando un Calix[n]areno como enzima

1.5.4 Cromoionóforos

La construcción de sensores que presenten una elevada afinidad al sustrato analizado y que además presente un mecanismo adecuado para la evaluación de las señales generadas por la detección del metabolito, como resultado directo de la complejación del analito con el macrociclo, son características deseables al proyectar la construcción de sensores. Este comportamiento se ha observado en algunos Calix[n]arenos funcionalizados^{2, 3}, como el Calix[2]bipirrol[2]furano y Calix[2]bipirrol[2]tiofeno que presentan selectividad a aniones carboxilatos (acetato y benzoato)⁴³, suministrando así un ejemplo para la detección selectiva de sustancias.

En años recientes una serie de compuestos derivados de los Calix[4]arenos ha sido sintetizada, estos compuestos exhiben cambios en la absorción (UV/Vis) o fluorescencia en presencia de un ion metálico; y de esta manera son candidatos para su aplicación como sensores ópticos.^{38,44}, Figura 25.

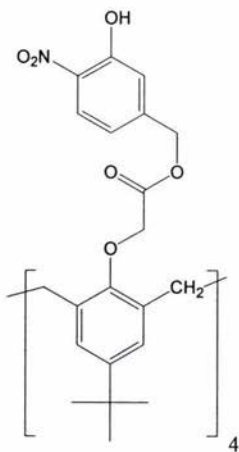


Figura 25. Calix[4]areno con propiedades cromoionóforas

Capítulo segundo

Objetivos

2.1 OBJETIVOS

1.- REALIZAR LA SÍNTESIS DE SEIS DIFERENTES RESORCINARENOS

Obtener los Resorcinarenos empleando seis aldehídos distintos.

Determinar la conformación de los Resorcinarenos sintetizados por medio de Resonancia Magnética Nuclear de Protón

2.- SINTETIZAR DIFERENTES TETRABENZOAZINAS

Obtener las Tetrabenzoxazinas a través de la reacción de Mannich sobre los Resorcinarenos construidos.

Caracterizar las Tetrabenzoxazinas que se obtengan de la funcionalización del Resorcinareno mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón y Carbono 13 determinando su conformación.

Capítulo tercero

Resultados

3.1 Resultados

Se sintetizaron seis Resorcinarenos (**Resorcinarenos 1-6**), a partir de la condensación del resorcinol y seis aldehídos diferentes (ver tabla 1), bajo catálisis ácida. La reacción se dejó a reflujo y posteriormente se trabajó.

La identificación de los Resorcinarenos se realizó por medio de cuatro técnicas analíticas: Resonancia Magnética Nuclear de Protón ($^1\text{HRMN}$), Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 ($^{13}\text{CRMN}$), Espectroscopia de Infrarrojo y Espectrometría de Masas, basados en sus propiedades espectroscópicas. Ver anexos.

Se sintetizaron 24 Tetrabenzoxazinas (**Resorcinarenos 7-31**) derivadas de los seis Resorcinarenos sintetizados inicialmente (**Resorcinarenos 1-6**). En cada caso la Tetrabenzoxazinas se obtuvieron a partir del Resorcinareno correspondiente, diferentes aninas y formaldehído, bajo catálisis ácida. Ver anexos.

Capítulo cuarto

Discusión de resultados

4.1. Discusión de resultados

4.1.1 Resorcinarenos

A partir de la información obtenida de las diferentes técnicas espectroscópicas la identidad de los compuestos fue corroborada. Para los seis Resorcinarenos sintetizados (**Resorcinarenos 1-6**), en el espectro de Infrarrojo (IR), se mostraron las señales siguientes: para el enlace O-H una señal ancha alrededor de 3280 cm^{-1} ; esta señal va disminuyendo de intensidad conforme aumenta la cadena alifática del aldehído que se utiliza en la formación del Resorcinareno, debido al tamaño de está., Figura 26.

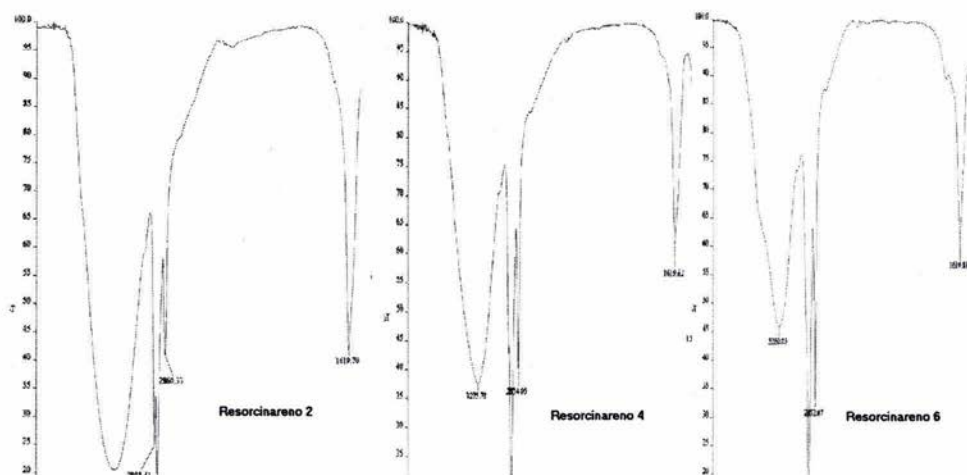


Figura 26. Espectros de IR de los Resorcinarenos 2, 4 y 6, que muestran la disminución de la intensidad de la banda del enlace O-H

La confirmación del anillo aromático se encuentra en las señales observadas alrededor de $3024\text{ y }1600\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los enlaces C-H y C=C del mismo, al igual que en el caso de la señal de enlace O-H la intensidad de estas señales disminuye gradualmente

conforme aumenta la longitud de la cadena alifática. Alrededor de 2930 cm^{-1} se encuentra la señal para el estiramiento simétrico de metilos y asimétrico de metilenos; la confirmación de metilenos se presenta con la señal cercana a 2850 cm^{-1} y para metilos aproximadamente en 1470 cm^{-1} , para los metilenos el estiramiento observado es simétrico y para los metilos asimétrico; la segunda confirmación para metilenos se observó alrededor de 1290 cm^{-1} y corresponde al estiramiento de tipo tijera, característico para estos. Para los Resorcinarenos **3**, **4**, **5** y **6** se observó una señal adicional cercana a 720 cm^{-1} , esta señal indicó la presencia de más de cuatro metilenos juntos; para los Resorcinarenos **1** y **2** esta señal no se presentó porque estos dos compuestos no poseen más de cuatro metilenos consecutivos. La señal en torno a 880 cm^{-1} nos indicó el tipo de sustitución, observándose la funcionalización de las posiciones 1, 2, 3 y 4, Figura 27.

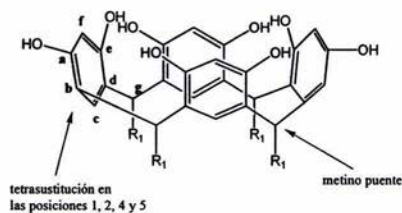


Figura 27. Esquema general de un Resorcinareno.

En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno ($^1\text{HRMN}$) se tienen las siguientes señales. Para los Resorcinarenos de **2** a **6** se observó una señal en forma de triplete alrededor de 0.88 ppm , asignada a los metilos de la cadena aromática, que integra para doce protones y presentó una constante de acoplamiento de 6.9 Hz en la mayoría de los casos, salvo en el Resorcinareno **2** (7.2 Hz) y en el Resorcinareno **4** (6.3 Hz). El Resorcinareno **1** por tener un sustituyente que no posee grupos metilos difiere en esta parte del espectro de resonancia magnética protónica, Figura 28.

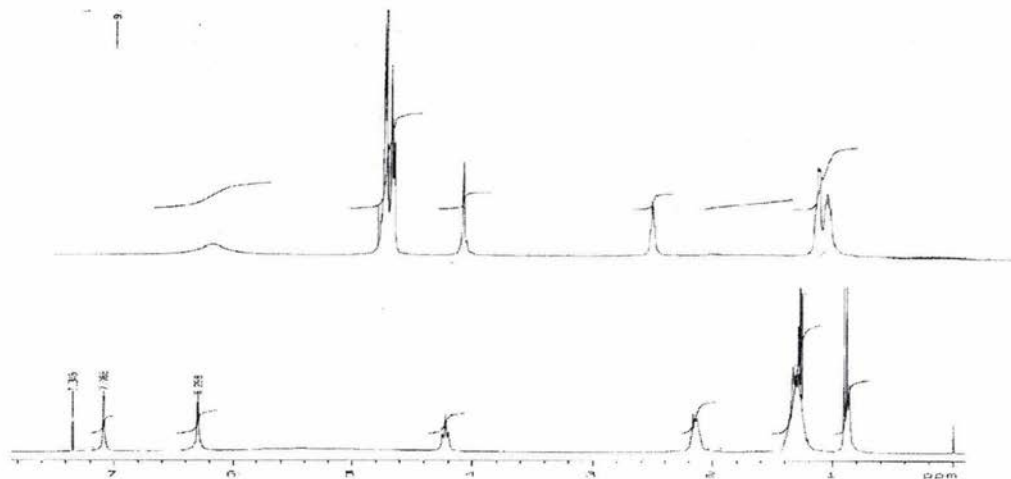


Figura 28. Comparación de Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno con a) con sustituyente aromático y b) sustituyente alifático

Las señales de los metilenos asignados a los grupos sustituyentes se presentaron como multipletes, con diferentes integraciones dependiendo de la cantidad de protones que cada Resorcinareno posee, Figura 29. En el caso del Resorcinareno 1 se observó un sólo multiplete de 2.48 a 2.80 ppm, estas señales se asignaron a los cuatro protones del par de metilenos que se encuentran entre el anillo aromático del sustituyente y el metino de unión, Figura 29.

Para aquellos Resorcinarenos que poseen una cadena alifática como sustituyente (butilo, pentilo, heptilo, decilo y undecilo) el número de multipletes observado fue de dos. El primer multiplete se presentó entre 1.10 y 1.60 ppm y corresponde a los protones de los metilenos que se encuentran después del primer metileno unido al metino puente, en este multiplete la integración para los protones de la cadena alifática es variable.

El segundo multiplete se observó de 2.00 a 2.30 ppm aproximadamente, y en este caso la integración es para los Resorcinarenos 2, 3, 4, 5 y 6 de ocho protones, asignados al metileno adyacente al metino de unión. La asignación de los protones de la cadena alifática obedecen este orden (Anexo 1) por la gradual proximidad que van presentando hacia el anillo aromático que los desplaza a campo más bajo.

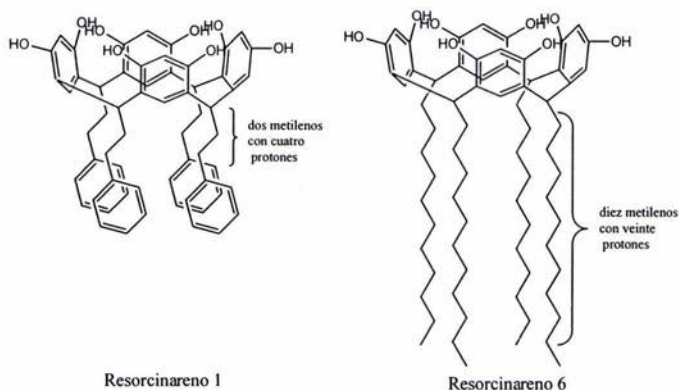


Figura 29. Comparación del número de metilenos presentes en los sustituyentes de los Resorcinarenos 1 y 6

Una señal en forma de triplete alrededor de 4.40 ppm con constantes de acoplamiento que oscilaron alrededor de 7.6 Hz y con una integración de cuatro protones fue asignada a los protones del metino puente.

Las señales de los protones correspondientes al anillo aromático, *orto* y *meta* a los hidroxilos, en torno a 6.10 ppm para el protón **f** y en 7.10 ppm para el protón **c**. Este par de señales se aprecian como singuletes de lo cual se estableció que la molécula posee una conformación de tipo “corona” o “canasta”, Figura 28. Si la molécula hubiera presentado otra conformación se tendrían más señales para los protones **c** y **f**, Figura 30.

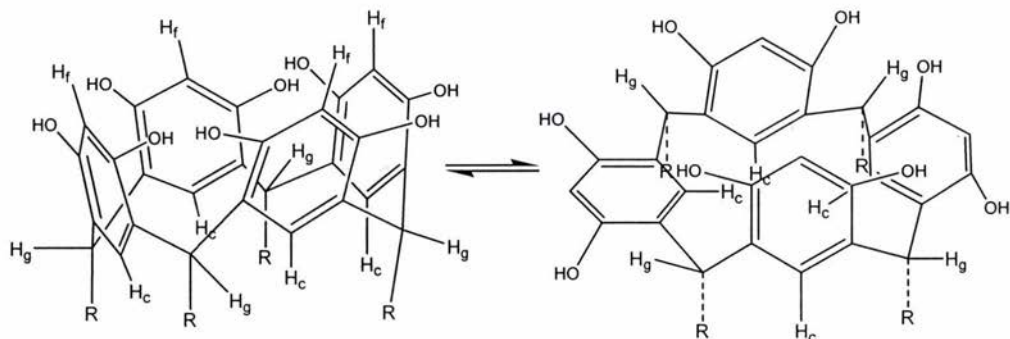


Figura 30. Interacciones entre los protones de la parte inferior del anillo.

Para el Resorcinareno **1** la señal correspondiente al protón **c** quedó enmascarada por el multiplete asignado para el sustituyente aromático que aparece de 7.10 a 7.32 ppm, sin embargo la señal del protón **f** permitió definir que este compuesto también posee conformación de corona.

Finalmente se observó un singulete ancho para los hidrógenos adyacentes al oxígeno cercano a 9.60 ppm.

En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 ($^{13}\text{CRMN}$) se observaron las señales siguientes: a campo más bajo, de 14.00 a 38.00 ppm aproximadamente, las señales asignadas a los metilos y metilenos. El Resorcinareno **1** presentó tres señales en esta zona: la primera en 33.84, 34.96 y 36.23 ppm, Figura 31.

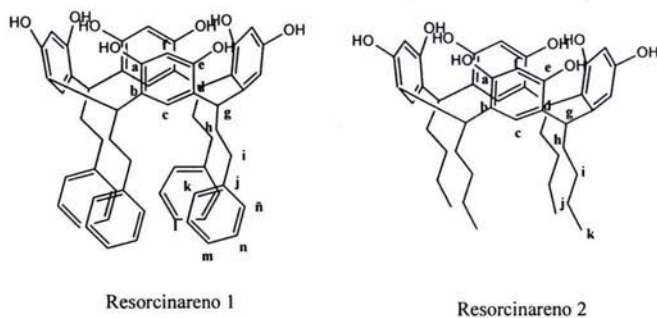


Figura 31. Asignación de carbonos de los Resorcinarenos: a) Resorcinareno 1 y b) Resorcinareno 2

Asignadas para **g**, **h** e **i** respectivamente, como puede comprobarse en el espectro de $^{13}\text{CRMN}$ donde se realizaron el desacoplamiento de las señales, en el se apreció que los carbonos que poseen un número impar de protones se encuentran ubicado hacia abajo de la zona base y aquellos carbonos con número par de protones se encuentran situadas hacia la parte superior de la zona base, Figura 32.

Para los Resorcinarenos que poseen una cadena alifática la asignación de los carbonos se llevó a cabo comenzando con el metilo, cuya señal se estableció a campo más alto, por estar situado en la parte más lejana a los anillos aromáticos. Las subsiguientes señales se asignaron para los carbonos que se encontraban en parte más lejana de la cadena alifática a los carbonos que se encontraban más cercanos al metino puente; no obstante, en el carbono del metino y en el carbono adyacente al metino existe una asignación diferente a la establecida. La señal a campo más bajo, anterior a los 38.00 ppm, fue asignada al carbono del metileno y la señal a campo más alto fue asignada al metino de unión, Figura 31. Los anillos aromáticos actuaron sobre el metino que une a ambos anillos protegiéndolo y desplazando la señal del carbono metínico a más alto campo respecto al metileno adyacente.

Las señales correspondientes para los carbonos del anillo aromático sustituido se presentaron en todos los casos alrededor de: 100.00 para el carbono *orto* a los dos oxígenos; el carbono *meta* a ambos oxígenos a más alto campo 123.87 ppm aproximadamente; la señal para los carbonos *ispo* alrededor de 123.00 ppm. En el caso del Resorcinareno que posee un grupo aromático como sustituyente se observaron otras señales adicionales correspondientes a los carbono del mismo tipo y quedaron asignados como sigue: en 126.00 ppm el carbono denotado como **m**; en 128.48 ppm la señal para los carbonos **l**, **n**;

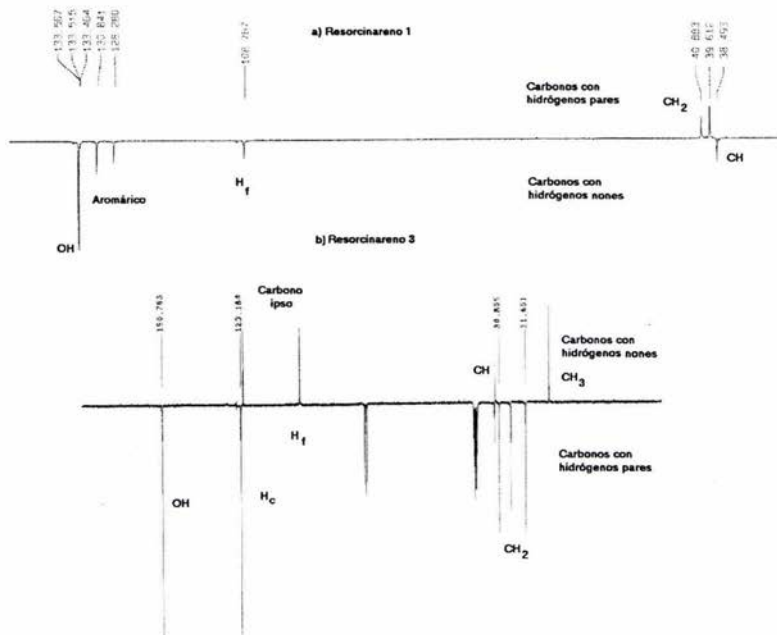


Figura 32. Espectros de Magnética Nuclear de Carbono 13 ($^{13}\text{CRMN}$) desacoplados; a) Resorcinareno 1 y b) Resorcinareno 3

para los carbonos **k** y **n** una señal en 128.55 ppm y finalmente en 141.65 ppm la señal correspondiente al carbono **j**, Figura 31.

Para los carbonos que sostienen a los oxígenos se presentaron dos señales muy cercanas entre si alrededor de 150 ppm, en los Resorcinarenos **1,3 4** y **6**, Figura 33. Sin embargo era de esperarse que únicamente se observara una. Este efecto observado es debido al tipo de disolvente empleado en la obtención del espectro. En los espectros ($^{13}\text{CRMN}$) realizados con CDCl_3 se observaron las dos señales, y en los espectros donde se agrego DMSO aparece una sola señal. La explicación para este comportamiento puede ser entendido a través de la diferencia de densidades de ambos disolventes, el DMSO por tener una densidad mayor al CDCl_3 impide que la molécula pueda tener una mayor movilidad e interactuar con los anillos aromáticos adyacentes a él; el CDCl_3 como posee una menor

densidad, permite al Resorcinareno una mayor movilidad, y provocó que en el espectro $^{13}\text{CRMN}$ aparecieran dos señales.

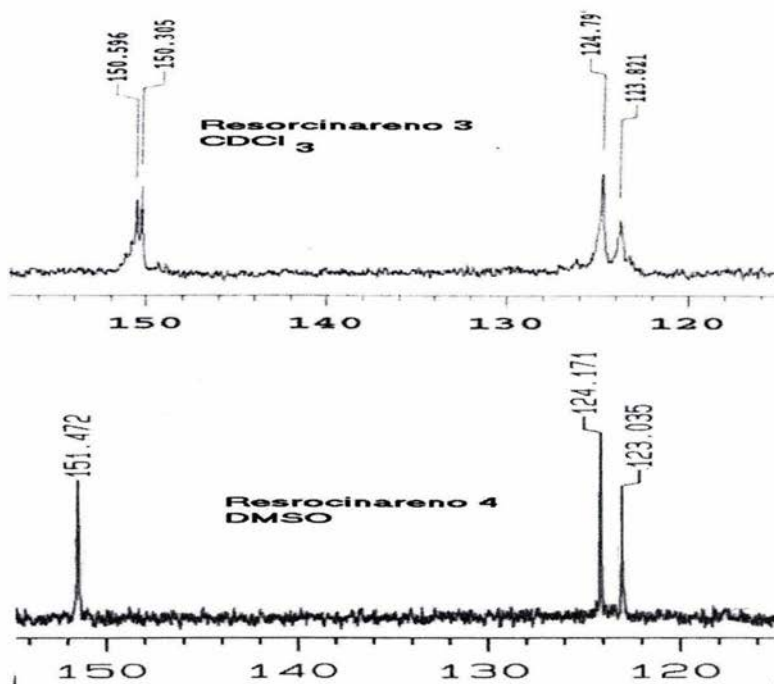


Figura 33. Comparación del espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 ($^{13}\text{CRMN}$), a) en cloroformo deuterado (CDCl_3) y b) en dimetilsulfóxido(DMSO)

En los espectros de espectrometría de masas se observó el ión molecular de los diferentes Resorcinarenos. Para el Resorcinareno 1, 904 m/z; Resorcinareno 2, 712 m/z; Resorcinareno 3, 768 m/z; Resorcinareno 4, 880 m/z; Resorcinareno 5, 1353; y el Resorcinareno 6, 1105 m/z, así se constató que la molécula está compuesta por cuatro unidades de resorcinol condensadas con cuatro unidades de aldehído.

La estereoselectividad de la reacción está regida por las interacciones de puente de hidrógeno que se presentan al llevarse a cabo la formación del Resorcinareno; las

interacciones estéricas intramoleculares establecidas por el grupo sustituyente del aldehído y las interacciones de los sustituyente con el medio presente.

La formación de puentes de hidrógeno aporta al sistema alrededor de 5 Cal/mol y la conformación de corona permite un número mayor de este tipo de interacciones intramoleculares promoviendo preferiblemente la síntesis de esta conformación, Figura 18. No obstante que la cantidad de energía que aporta este tipo de interacción molecular, pequeña aparentemente, es un factor trascendente que constituye una pieza más del rompecabezas.

Por otra parte se ha reportado que el empleo de aldehídos con una longitud de cadena de uno a tres carbonos o poco voluminosos da lugar a la formación de isómeros conformacionales como: silla, silla de montar, bote y corona. Al haber empleado sustituyentes con una longitud de cadena superior al número antes indicado y de igual forma voluminosos, se forzó al sistema a evitar la formación de los otros tres isómeros (C_1 , C_5 y C_{2v}). Asimismo la conformación que adopta el sistema permite una menor interacción con el medio circundante, conduciendo a que las interacciones de las cadenas fueran lo más energéticamente favorable, esto resulta más claro con las cadenas alifáticas que son altamente hidrófobas. La mejor forma de disminuir la interacción de una sustancia hidrófoba con un medio polar, en este caso la cadena hidrocarbonada con el etanol, es la formación de estructuras paralelas que permitan la interacción entre ellas mismas y minimicen las interacciones con el medio circundante, como en el caso de las bicapas lipídicas de las membranas celulares, Figura 34.

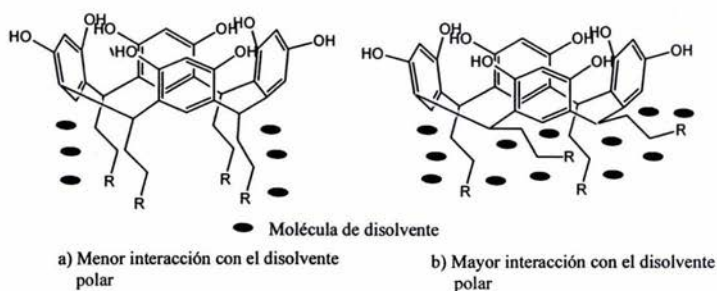


Figura 34. Acomodo de los sustituyentes.

4.1.2 Tetrabenzoxazinas

La formación de la Tetrabenzoxazinas implica dos pasos generales, Figura 35. En el primer paso para la síntesis se produce la aminometilación del compuesto aromático, por medio de una reacción de sustitución electrofílica aromática, presentándose como especie electrofílica una imina.

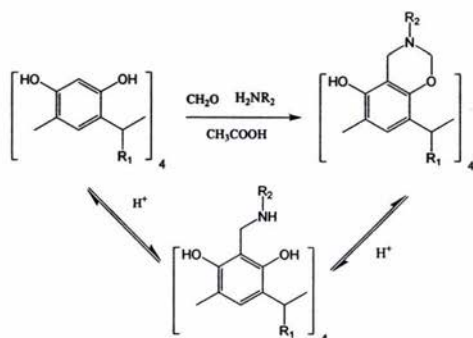


Figura 35. Pasos involucrados en la formación de la tetrabenzoxazina a través de la reacción de Mannich.

El segundo paso involucrado en la reacción es la ciclización, este proceso se llevó a cabo por el grupo hidroxilo del Resorcinareno y una molécula de formaldehído que en medio ácido sufre una condensación, con pérdida de agua, y permite la ciclización de la molécula con el carbono *orto* a este hidroxilo.

La formación del isómero C₄ sobre los otros tres se da preferentemente debido al mayor número de puentes de hidrógeno que se forma al generarse esta estructura, Figura 18. En el isómero C₄ se presentaron cuatro puentes de hidrógeno en comparación con los otros isómeros, que presentan un número menor de este tipo de interacciones. La formación de la primer oxazina parece promover la orientación de las subsiguientes, a través de las interacciones los puentes de hidrógeno, de esta manera puede entenderse porque existe una orientación determinada.

Mediante la espectroscopia de IR se comprobó la formación de la oxazina. En la parte preliminar a esta sección ya se estableció la identidad de los Resorcinarenos del 1 al 6, por medio de la información que aportaron sus correspondientes espectros de infrarrojo (IR), por lo cual sólo se consideran aquí las señales que confirman la formación de la oxazina y los sustituyentes que la amina posee (Anexo 1 y 3).

La primera de ellas se observó alrededor de 1220 cm⁻¹ y se asignó para el enlace C-O-C, de un éter cíclico, que se forma a partir de un hidroxilo del Resorcinareno y la amina, una vez que se efectuó la ciclización, coincidiendo esta señal con la formación de la especie que se postuló.

La segunda, que para todos los casos apareció cerca de 880 cm⁻¹, asignada al enlace que indicó el tipo de sustitución. Para las aminas que poseen un sustituyente de tipo aromático (anilina, *p*-metilanilina y α -naftilamina) esta señal aparece desplazada hacia valores más altos, 10 unidades aproximadamente.

Hay dos características más a resaltar en los espectros de los derivados de los Resorcinarenos funcionalizados con las aminas, aromáticas y alifáticas, Figura 36. En tanto que la cadena del sustituyente aumentó, en las aminas de cadena alifática, también aumentó

la intensidad de las señales correspondientes a los enlaces de los carbonos de la cadena alifática y proporcionalmente las intensidades correspondientes a la señal de los enlaces de los carbonos que conforman el anillo aromático se vieron disminuidas.

En los Resorcinarenos que poseen como sustituyente aminas con residuos aromáticos el comportamiento que se observó fue completamente opuesto al esbozado arriba, esto es, la intensidad para las señales de los enlaces de los sustituyentes aromáticos se ve aumentada y las señales para los grupos alifáticos disminuyó.

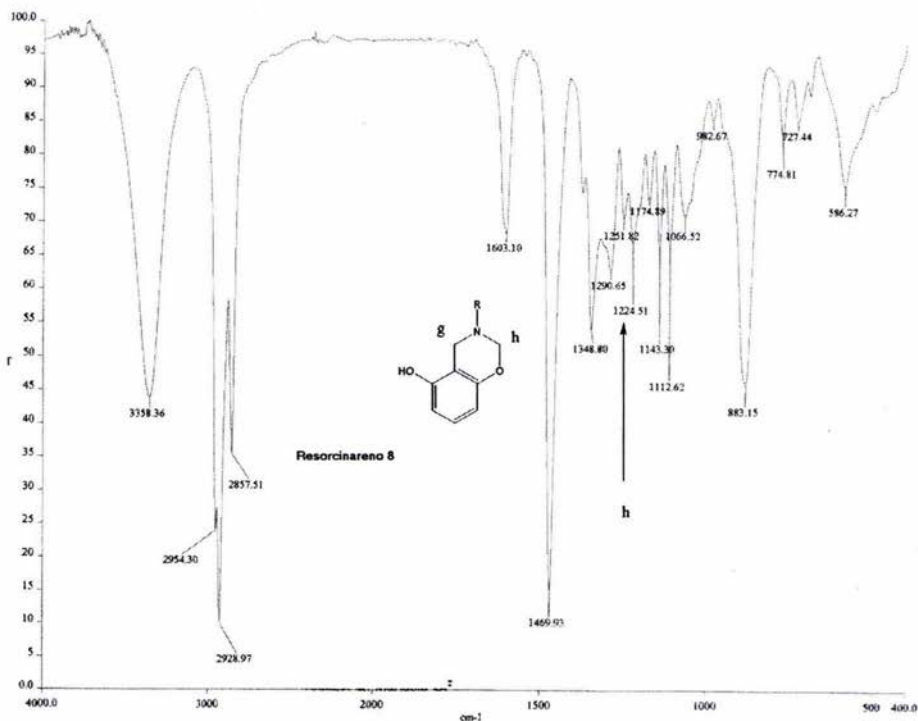


Figura 36. Espectros de IR para el Resorcinareno 8

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (^1H RMN) presentó las señales siguientes que resultaron concluyentes con la formación de la oxazina. Independientemente del tipo de sustituyente presente en la amina, se observaron: un par de

dobletes (sistema A-B, acoplados geminal). El primero alrededor de 4.27 ppm, asignado para el enlace N-CH₂-Ar, y el segundo en 5.25 ppm correspondiente al enlace O-CH₂-N, Figura 37.

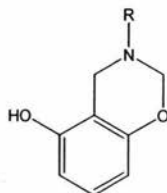


Figura 37. Oxazina

No obstante se observan otras señales, dependiendo del sustituyente que presenta la amina. En el caso de los Resorcinarenos **7** a **19** se observó un triplete adicional en la región cercana a 0.89 ppm, para los hidrógenos del metilo de la cadena alifática. Además para los compuestos cuya amina empleada fue la *p*-metilanilina, se observa también un triplete cercano a esta zona. Los espectros de la Tetrabenzoxazinas formadas empleando como sustituyente anilina y α -naftilamina la región correspondiente a la parte aromática, entre 6.50 y 7.90 ppm, se ve incrementada en el número de señales por efecto de los sustituyentes, Figura 38.

En los espectros de Resonancia Magnética de Carbono 13 se confirmaron las señales de los Resorcinarenos empleados, así como los carbonos correspondientes a la formación del enlace N-CH₂O y N-CH₂-Ar. Los carbonos adyacentes al oxígeno de los grupos hidroxilos, por encontrarse funcionalizados de forma diferente, presentan desplazamientos

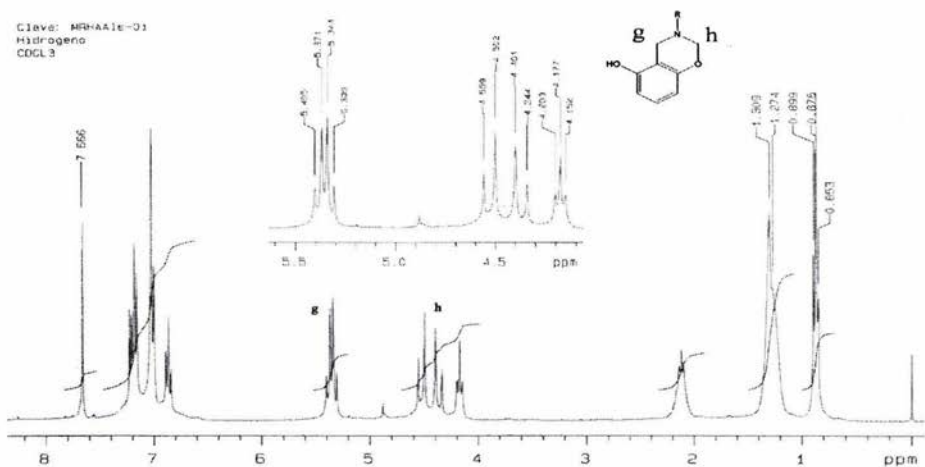


Figura 38. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno del Resorcinareno sustituido.

disímiles. Para el oxígeno del hidroxilo libre el desplazamiento químico del carbono se presentó alrededor de 150.61 ppm y para el carbono, cuyo oxígeno formó el éter se encontró ligeramente a más bajo campo, en 150.90 ppm, Figura 39.

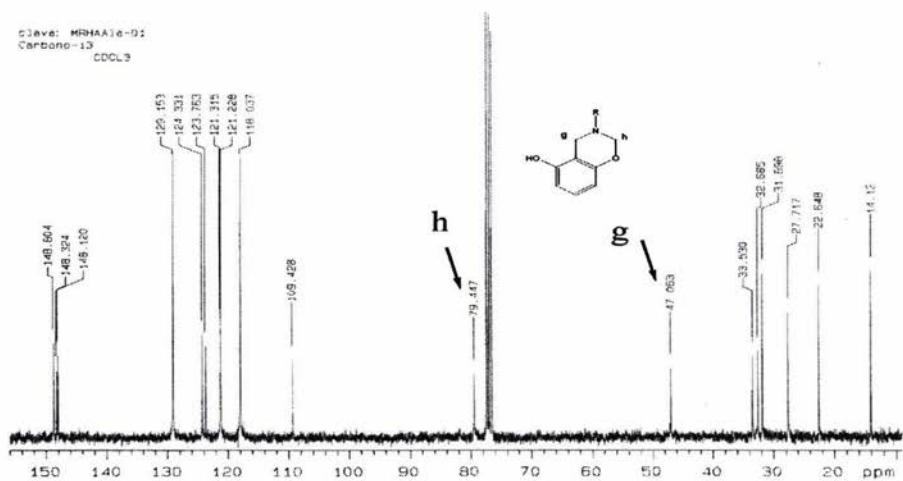


Figura 39. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono

Para los Resorcinarenos de **7-31**, en la espectrometría de masas, se observó el ión molecular correspondiente a cada compuesto, salvo en los casos enunciados a continuación: Resorcinareno **19**, 1829-70; Resorcinareno **25**, 1573-90; Resorcinareno **30**, 1540-105 y el Resorcinareno **31**, 1365-65.

Para los Resorcinarenos sintetizados y los Resorcinarenos funcionalizados el método de obtención resultó eficiente, debido a que los rendimientos obtenidos para cada caso se encuentran por arriba del 80%.

Como se pudo observar en el espectro de ^1H RMN la presencia del triplete de los metinos, los dos dobles de dobles, uno a más bajo campo que otro, nos indican que el macrociclo conservó la conformación de corona. Además, de la multiplicidad de las señales del anillo benzoxazínico se deduce que de los cuatro posibles isómeros se obtuvo únicamente aquel que presenta una simetría C_4 , inducido por los puentes de hidrógeno entre los hidroxilos del ciclo.

Capítulo quinto

Parte experimental

5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1.1 REACTIVOS

Acetato de etilo

Ácido acético glacial

Ácido clorhídrico (concentrado)

a-Naftilamina

Anilina

Benceno

Cloroformo

Dodecilaldehído

Formaldehído (37%)

Hexanaldehído

Hexano

Hidrocinaldehído

Metanol

n-Decilamina

n-Hexilamina

n-Octilamina

Octanaldehído

Pentanaldehído

p-Metilamina

Resorcinol

Undecilaldehído

5.1.2 Método general de síntesis para Resorcinarenos

En un matraz bola de 200 mL se disolvieron 5 gramos de resorcinol (0.045 mol) en 60 mL de etanol; posteriormente se adicionó el aldehído gota a gota en una proporción molar 1:1 con respecto al resorcinol. A continuación se adicionaron 10 mL de ácido clorhídrico concentrado en un lapso de 10 minutos. La mezcla de reacción se calentó a reflujo con agitación constante, por un lapso de 12 horas aproximadamente, y fue monitoreada por Cromatografía en Capa Fina (CCP). Finalmente se le añadió a la mezcla de reacción agua fría (50 mL), obteniéndose un precipitado de color amarillo, el cual se filtró al vacío. Los Resorcinarenos obtenidos descomponen por arriba de 300°C. Los rendimientos obtenidos oscilan entre el 80% y 97%. Los productos obtenidos fueron caracterizados por sus propiedades espectroscópicas mediante cuatro técnicas: Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear de Protón ($^1\text{HRMN}$), Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 ($^{13}\text{CRMN}$) y Espectrometría de Masas. **Ver anexo 1.**

5.1.2.2 Método general de síntesis para Tetrabenzoxazinas, derivados de Resorcinarenos.

En un matraz bola de 100 mL se colocaron 250 mg del **Resorcinareno 1** disuelto en 20 mL de una mezcla de EtOH-benceno en proporción 1:1. A continuación se adicionaron 0.33 mL de formaldehído acuoso al 37% en un lapso de 10 minutos. Posteriormente se añadieron 0.4 mL de *n*-hexilamina (0.004 mol), en un lapso de 10 minutos. La reacción se mantuvo con calentamiento a reflujo y agitación constante por un lapso de 12 horas aproximadamente. La reacción se monitoreo por medio de Cromatografía en Capa Fina (CCP). Entonces la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Se extrajo con benceno (3X15 mL). Las fases orgánicas se reunieron, secaron con Na₂SO₄ anhidro y el disolvente se eliminó al vacío. Finalmente el residuo se precipitó con acetato de etilo-hexano y se filtró al vacío. El producto obtenido (sólido rojo)* descompone por arriba de 320°C.

Los productos fueron caracterizados por sus propiedades espectroscópicas por medio de cuatro técnicas: Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear de Protón (¹HRMN), Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (¹³CRMN) y Espectrometría de Masas. **Ver anexo 1.**

Nota: El procedimiento general esta referido para 250 mg del **Resorcinareno 7**, no obstante para la síntesis de cada **Resorcinareno 8-31** los sustratos no son siempre los mismos y por tanto los totales empleados difieren. Sin embargo, las proporciones molares siempre se mantienen sin importar la naturaleza de la sustancia.

* En el caso de los Resorcinarenos 18 el producto que se obtuvo es un aceite de color rojo y en el caso de los Resorcinarenos con *p*-metilamina como sustituyente el color de los sólidos es amarillo, aunque no del mismo tono que el sustrato.

5.1.3 EQUIPO

Espectrómetro de IR

Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer® FTIR 1605. Las determinaciones se hicieron en pastilla de bromuro de potasio, salvo en el caso del Resorcinareno 18 que se realizó con la técnica de película.

Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C se realizaron en un espectrómetro Varian Unity Inova® empleando una radiofrecuencia de 300 MHz utilizando Trimetilsilano (TMS) como referencia interna y CDCl_3 y DMSO como disolventes. Los desplazamientos químicos (δ) de las señales están dados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hertz (Hz). Para las multiplicidades se utilizan las siguientes abreviaturas: singulete, s; singulete ancho, br s; doble de dobles, dd; triplete, t y multiplete, m.

Equipo de espectrometría de masas

Los espectros de masa fueron realizados en un espectrómetro JEOL® JMS SX 102^a doble sector de geometría inversa, la técnica empleada fue espectrometría de masas por bombardeo rápido de átomos, detección de átomos positivos (FAB^+ por sus siglas en inglés, Fast Atom Bombardment). Esta técnica emplea muestras no volátiles o térmicamente inestables. En esta técnica la muestra problema fue disuelta en una matriz de alcohol 3-nitrobencílico (3-NOVA), y de esta manera la muestra y la matriz fueron bombardeados con un haz de átomos rápidos para desorber los iones y fragmentos de ambos.

Capítulo sexto

Conclusiones

6. CONCLUSIONES

1. Se realizó la síntesis de seis Resorcinarenos a partir de resorcinol y aldehídos aromáticos y alifáticos, mediante catálisis ácida.
2. A partir de los datos de Resonancia Magnética Nuclear de Protón y de Carbono 13 se determinó que todos los Resorcinarenos presentan una conformación de corona.
3. Se sintetizaron veinticinco Tetrabenzoxazinas, a partir de seis diferentes aminas con sustituyentes aromáticos y por primera vez con aminas con sustituyentes alifáticos, por medio de la reacción de Mannich.
4. A partir de los datos de Resonancia Magnética de Protón y de Carbono 13 se observó que la síntesis de las Tetrabenzoxazinas es estereoespecífica, ya que se obtuvo un solo estereoisómero y este posee una conformación C_4 .

Conclusión final

La síntesis de Resorcinarenos, mediante catálisis ácida, y de Tetrabenzoxazinas, vía reacción de Mannich; es factible, además de permitir la obtención de estos compuestos con altos rendimientos.

Referencia bibliográfica

BIBLIOGRAFIA

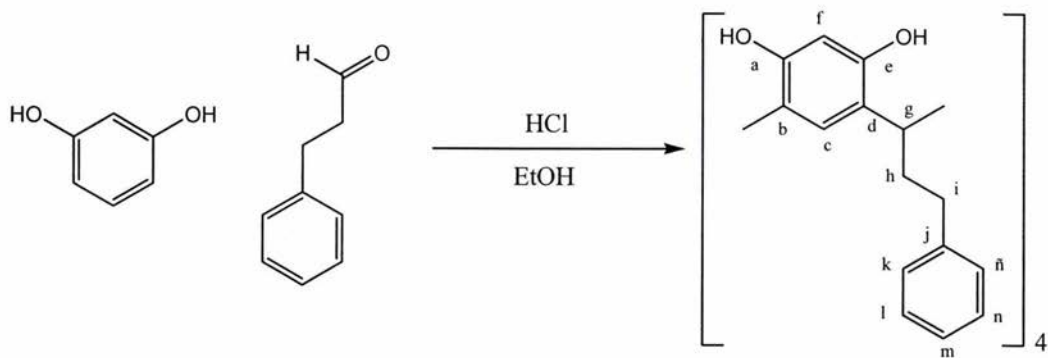
1. Rodríguez, L. F. Un Universo en expansión. La Ciencia para todos. I. Fondo de Cultura Económica. I reimpresión. México. 1999
2. Gustsche, C. D. Calixarenes. Monograph in Supramolecular Chemistry. Royak Society of Chemistry USA. 1989
3. Böhmer, V. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 34, **1995**, 713-745.
4. Li, X., Upton, T. G., Gibb, C. L. D. and Gibb, B. C. **J. Am. Chem. Soc.** Vol. 125, No. 3, **2003**, 650-651.
5. Weinelt, F. and Schneider, H-J. **J. Org. Chem.** 56, **1991**, 5527-5535..
6. Rossa, L and Vögtle, F. **Top Curr. Chem.** 1, **1983**, 113,
7. Botta, B., Delle, M. G., De Rosa, M. C., Carbonetti, A., Gacs-Baitz, E. , Botta, M., Coreli, F., Misiti, D. **J. Org. Chem.** 60, **1995**, 3657-3662
8. Matthew J Malldowie, M. J., Mocerino, M., Skelton, B. W., and White, A. H. **Org. Lett.** Vol 2, No. 24, **2000**, 3869-3871.
9. Matsushita, Y. Matsui, T. **Tetrahedron Lett.** 34, **1993**, 7433-7435.
10. Abis L., Dalcante E., Du vosel A. **J. Org. Chem.** 53, **1989**, 5475-5479.
11. Gutsche, D., Igual, M, and Stewart, D. **J. Org.Chem.** 51, **1986**, 742-745.
12. Abis, L., Dalcanale, E., Du vosel, A., and Spera, S. **J. Org. Chem.** Vol 53, No. 23, **1988**, 5475-5479.
13. Sverker Högberg A.G. **J. Am. Chem. Soc.** 102, **1980**, 6046-6050.
14. Selective Derivates of Resorcarenes I. The Regioselective Formation of Tetra-Benzoxazine Derivates
15. Dhawen, B.; Chen, S-I., Gustche, D. **Makromol. Chem.** 188, **1987**, 921-950.
16. Schmidt C., Thondorf, I., Kolehmainen, E., Böhmer, V., Vogt, W., Rissanen, K. **Tetrahedron Letters.** 39, **1998**, 8833-8836.
17. Faull, J. D. and Gupta, V. K. **Langmuir.** 17, **2001**, 1470-1476.
18. Schmidt, C., Airola, K., Böhmer, V., Vogt, W., Rissanen, K. **Tetrahedron**, Vol 53, No. 52, **1997**, 17691-17698.
19. Matsushita, Y., and Matsui, T. **Tetrahedrom Letters.** Vol 34, No 46, **1993**, 7433-7436.
20. Böhmer, V., Airola, K., Paulus, E. F., Schmitdt, C., Thondorf, I., and Vogt W. **Tetrahedron.** Vol. 53, No 31, **1997**, 10709-10724.
21. Cummings, T. F., and Shelton, R. **Tetrahedro Letter.** Vol 25, **1960**, 419,-123.
22. Carolyn R. Bertozzi and Laura L. Kiessling. **Science.** Vol 291. **2001**. 2357-2363.
- 23.
24. Arnecke, R. Böhmer, V., Friebe, S. Gebauer, S., Krauss, G., Thondorf, I., Vogt, W. **Tetrahedro Lett.** Vol 36, 35, **1995**, 6221-6224.
25. Wade, L. G. Jr. **Organic Chemistry.** 4 ed. Prentice Hall. 1999.
26. Arken, R, Böhmer, V. Paulus, E. And Vogt, W. **J. Am. Chem. Soc.** 117, **1995**, 3286-3287.
27. Ma, S., Rudkevich, D. M., and Rebek. **J. Am. Chem. Soc.** 120, **1998**, 4977-4981.
28. Avram, L. and Cohem Y. **Org. Lett.** Vol 4, No. 24, **2002**,
29. Eisler, D., Hong, W., Jennings M. C. and Puddephatt, D. J. **Organometallics.** Vol 21, No. 19, **2002**,
30. Tunstad, L. M., Tucker, J. A., Dalcanale, T., Weiser, J., Bryant, J. A., Sherman, J. C., Helgeson, R. C., Knobler, C. B., and Cram, D. J. **J. Org. Chem.** 54, **1989**, 1305-1312.
28. Shoichi S., Rudkevich D. M., and Rebek J. **Org. Lett.**, Vol 1, No. 8, **1999**, 1241-1244.

29. Woodgate, P. D., Horner, G. M. and Maynard, N. P.A. **Tetrahedron Letters**. 40, **1999**, 6507-6510.
30. Kobayashi, K., Asakama, Y., Kato, Y. and Aoyama A. **J. Am. Chem. Soc.** Vol 114, No. 26, **1992**, 10307-10313.
31. Aoyama, Y., Tanaka, Y., Toi, H. and Ogoshi H. **J. Am. Chem. Soc.** 110, **1988**, 634-635.
32. Aoyama, Y., Tanaka, Y., Toi, H. and Ogoshi, H. **J. Org. Chem.** 110, **1988**, 635-637.
33. Abis., Dalcante., Du vosel A., and Spera S. **J. Org. Chem.** 54, **1989**, 1305-1312.
34. Schleyer P. **J. Am. Chem. Soc.** 80, **1958**, 1700-1704.
35. Bulman Page, P. C., Heaney, H. and Sampler, E. Q. **J. Am. Chem. Soc.** 121, **1999**, 6751-6752.
36. Avram, L. and Cohen. **J. Am. Chem. Soc. communication.** 124, **2002**, 15148-15149.
37. Schneider , H-J., Gütes D:, and Schneider U. **J. Am. Chem. Soc.** 110, **1988**, 6449-6454.
38. Ha, M., Jonhson, J., Escobedo, J. O., Beck, P. A., Kim, K. K., Luce, N. St., Davis, C. J. Lewis, P. T., Funczek, F. R., Melanco, B. J., Marse, A., Treleaven, W. D. and Strogin, R. M. **J. Am. Chem. Soc.** 194, **2000**, 5000-5099.
39. Axford, J. **Trends in Immunology**. Vol 22, No. 5. **2001**, 237-239.
40. Scheider H-J., Güttes D. **J. Am. Chem. Soc.** 110, **1989**, 6449-6454.
41. Bertozzi, C. and Kiessling, L. **Science**. Vol. 291, **2001**, 2357-2363.
42. Harrowfield J., Ogden M. I., Richmond W. R., and White A. H. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** 21, **1991**, 2153-2160.
43. Sessier, J. L., An, D., Cho, W-S, and Lynch V. **J. Am. Chem. Soc. communication.** Vol 125, No 45, **2003**, 13646-13647.
44. Grigg R., Holmes J., Jones S. K., and Amilaprasadh N. D. J. W. **J. Chem. Soc. Communication** **1994**, 185-187.

Anexos

ANEXO I

RESORCINARENO I



Esquema I

Resorcinareno I

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
2.48-2.80	m, 16H, CH ₂	h, i
4.43	t, 4H, Ar ₂ -CH-(CH ₂) ₂ Ar, <i>J</i> = 7.6 Hz	g
6.19	s, 4H, H _f	f
7.10-7.32	m, 24H, Ar, H _c	c, k-ñ
9.63	br s, 8H, OH	a, e

Resorcinareno I

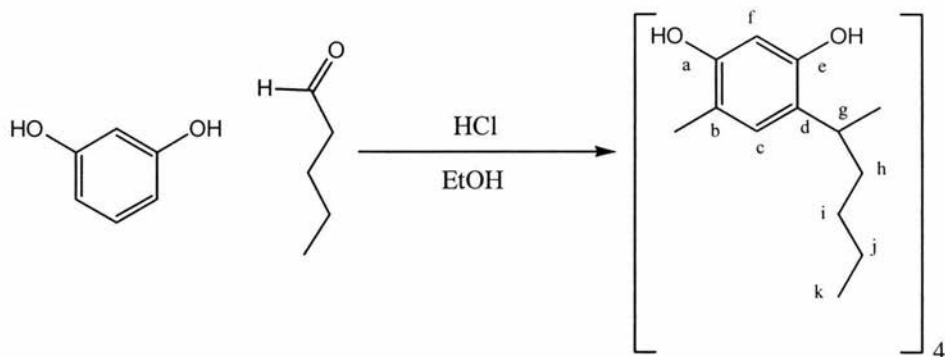
Frecuencia (cm ⁻¹)	Vibración
3284	OH estiramiento
3024	Aromático C-H
2935	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2861	CH ₂ simétrico
1618	Aromático C=C
1495	CH ₃ asimétrico
1449	CH ₂ tijera
842	1,2,4,5-tetrasustitución

Resorcinareno I

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
33.53	g
34.65	i
35.54	h
103.04	f
123.71	d
124.65	b
124.79	c
126.00	m
128.48	l, n
128.55	k, ñ
141.65	j
150.61	a
150.90	e

EM FAB⁺ = 904

RESORCINARENO 2



Esquema 2

Resorcinareno 2

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.92	t, 12H, CH ₃ , $J = 7.2$ Hz	k
1.25-1.62	m, 16H, CH ₂	i, j
2.20-2.42	m, 8H, CH ₂	h
4.22	t, 4H, Ar ₂ -CH-but, $J = 7.5$ Hz	g
6.30	s, 4H, H _f	f
7.12	m, 4H, H _c	c
8.94	br s, 8H, OH	a, e

Resorcinareno 2

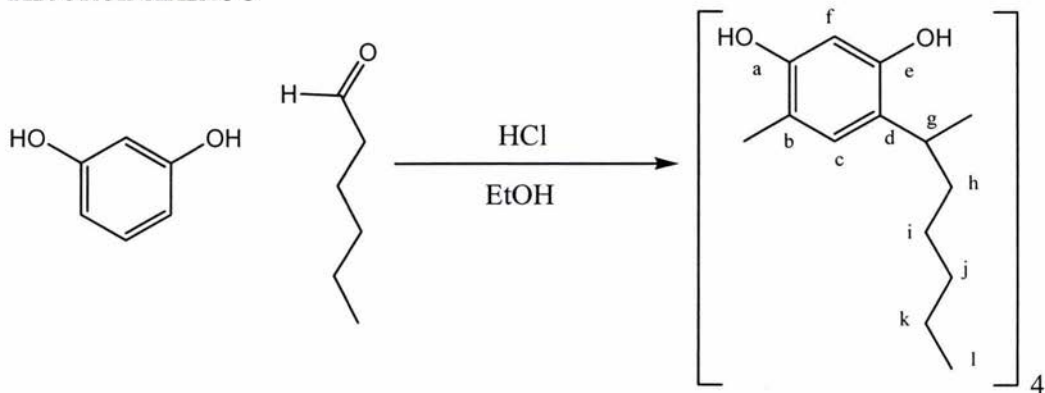
Frecuencia (cm ⁻¹)	Vibración
3284	OH estiramiento
2955	Aromático C-H
2928	CH ₃ simétrico
	CH ₂ asimétrico
2860	CH ₂ simétrico
1619	Aromático C=C
1502	CH ₃ asimétrico
1442	CH ₂ tijera
842	1,2,4,5-tetrasustitución

Resorcinareno 2

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
13.46	k
21.84	j
29.48	i
32.28	g
32.41	h
102.63	f
122.51	b, d
123.41	c
150.97	a, e

EM FAB⁺ = 712

RESORCINARENO 3



Esquema 3

Resorcinareno 3

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.88	t, 12H, CH ₃ , <i>J</i> = 6.9 Hz	l
1.18-1.45	m, 24H, CH ₂	i, j, k
2.03-2.24	m, 8H, CH ₂	h
4.20	t, 4H, Ar ₂ -CH-pent, <i>J</i> = 7.8 Hz	g
6.12	s, 4H, H _f	f
7.08	s, 4H, H _c	c
8.93	br s, 8H, OH	a, e

Resorcinareno 3

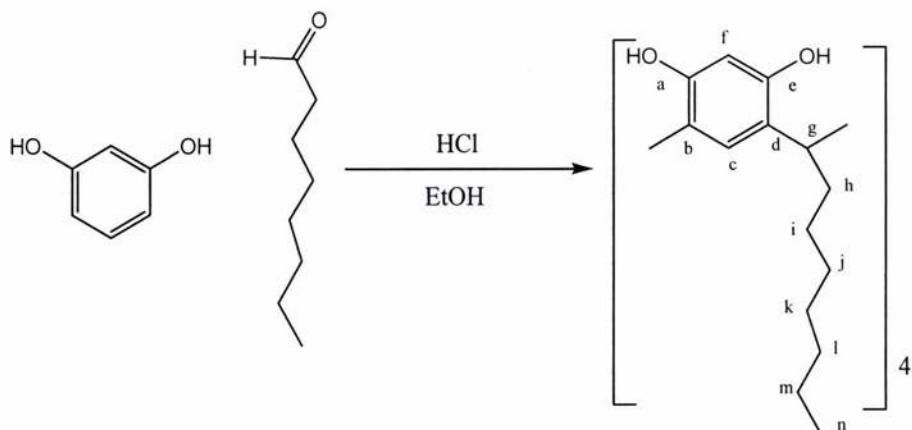
Frecuencia (cm ⁻¹)	Vibración
3298	OH estiramiento
2953	Aromático C-H
2928	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2858	CH ₂ simétrico
1619	Aromático C=C
1502	CH ₃ asimétrico
1442	CH ₂ tijera
841	1,2,4,5-tetrasustitución

Resorcinareno 3

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
13.84	l
22.34	k
27.46	j
31.54	i
32.96	g
33.09	h
103.08	f
123.01	b, d
123.87	c
151.44	a, e

EM FAB⁺ = 768

RESORCINARENO 4



Esquema 4

Resorcinareno 4

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.88	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.3$ Hz	n
1.18-1.42	M, 40H, CH ₂	i-m
2.03-2.24	m, 8H, CH ₂	h
4.21	t, 4H, Ar ₂ -CH-hept, $J = 7.5$ Hz	g
6.28	s, 4H, H _f	f
7.11	s, 4H, H _c	c
8.06	br s, 8H, OH	a, e

Resorcinareno 4

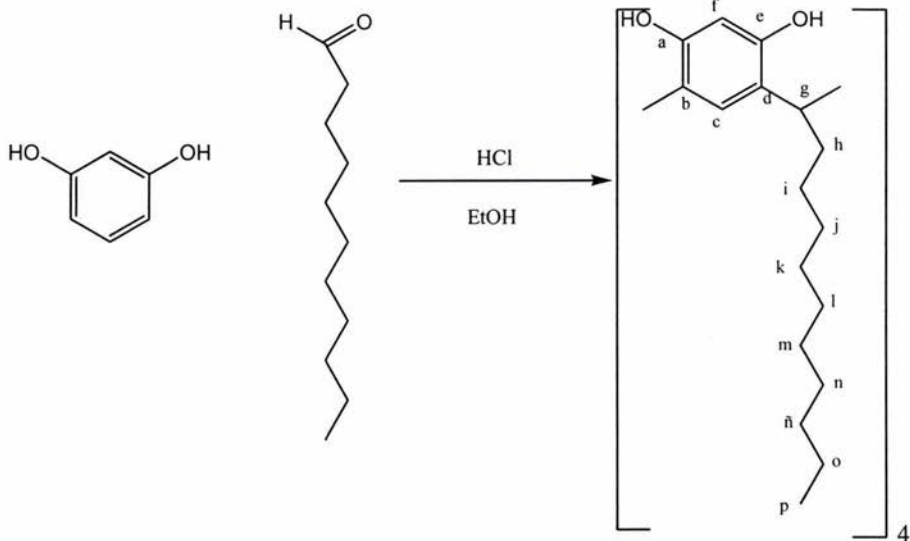
Frecuencia (cm ⁻¹)	Vibración
3275	OH estiramiento
2926	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2854	CH ₂ simétrico
1619	Aromático C=C
1501	CH ₃ asimétrico
1445	CH ₂ tijera
839	1,2,4,5-tetrasustitución

Resorcinareno 4

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
13.39	n
21.83	m
27.33	l
28.59	k
28.88	j
31.08	i
32.50	g
32.68	h
102.65	f
122.50	b, d
123.41	c
151.99	a, e

EM FAB⁺ = 880

RESORCINARENO 5



Esquema 5

Resorcinareno 5

Desplazamiento	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.88	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.9$ Hz	p
1.08-1.52	m, 64H, CH ₂	i-o
2.08-2.34	m, 8H, CH ₂	h
4.29	t, 4H, Ar ₂ -CH-dec, $J = 7.9$ Hz	g
6.11	s, 4H, H _f	f
7.20	s, 4H, H _c	c
9.55	br s, 8H, OH	a, e

Resorcinareno 5

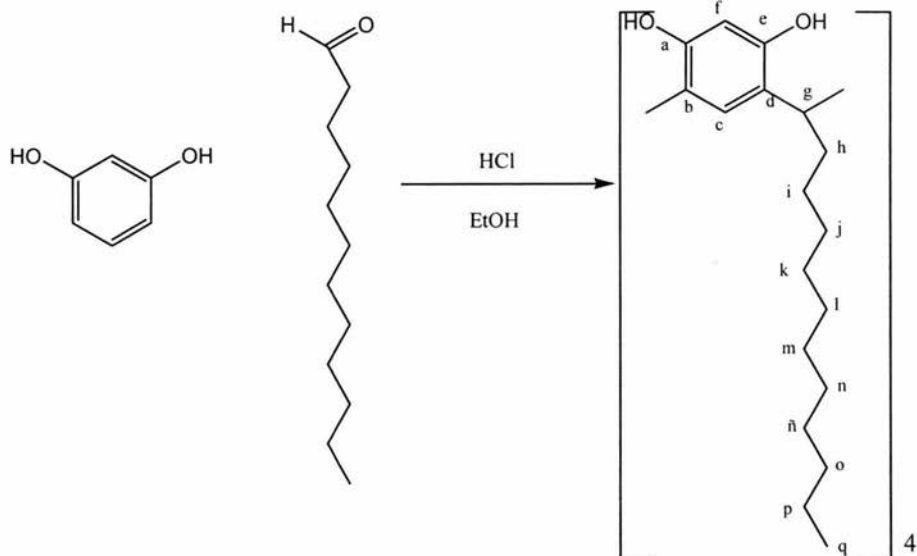
Frecuencia (cm ⁻¹)	Vibración
3259	OH estiramiento
2923	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2852	CH ₂ simétrico
1619	Aromático C=C
1501	CH ₃ asimétrico
1456	CH ₂ tijera
836	1,2,4,5-tetrasustitución
720	CH ₂ >4

Resorcinareno 5

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.05	p
22.64	o
24.94	ñ
28.00	n
29.10	m
29.34	l
29.62	k
29.72	j
31.89	i
33.22	g
34.38	h
102.77	f
123.77	b, d
124.79	c
150.27	a
150.53	e

EM FAB⁺ = 1353

RESORCINARENO 6



Esquema 6

Resorcinareno 6

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.89	t, 12H, CH ₃ , J= 6.9 Hz	q
1.00-1.62	m, 72H, CH ₂	i- p
2.08-2.35	m, 8H, CH ₂	h
4.31	t, 4H, Ar ₂ -CH-undec, J = 7.5 Hz	g
6.13	s, 4H, H _f	f
7.22	s, 4H, H _c	c
9.67	br s, 8H, OH	a, e

Resorcinareno 6

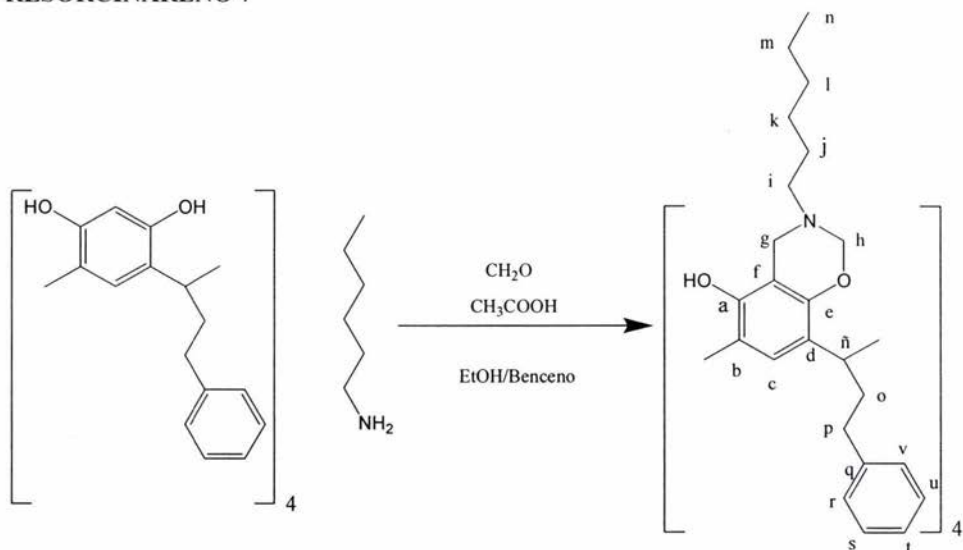
Frecuencia (cm ⁻¹)	Vibración
3260	OH estiramiento
2923	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2852	CH ₂ simétrico
1619	Aromático C=C
1501	CH ₃ asimétrico
1456	CH ₂ tijera
836	1,2,4,5-tetrasustitución
720	CH ₂ >4

Resorcinareno 6

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.01	q
22.69	p
28.05	o
29.13	ñ
29.53	n
29.39	m
29.59	l
29.714	k
29.79	j
31.93	i
33.07	g
33.26	h
102.64	f
123.79	b, d
124.86	c
150.32	a
150.63	e

EM FAB⁺ = 1104

RESORCINARENO 7



Esquema 7

Resorcinareno 7

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.86	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.9$ Hz	n
1.18-1.38	m, 24H, CH ₂	k, l, m,
1.43-1.60	m, 8H, CH ₂	j
2.42-2.76	m, 24H, CH ₂	i, p, o
2.52-2.72	m, 8H, CH ₂	i
3.88	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1 = 17.4$ Hz, $J_2 = 57.6$ Hz	g
4.28	t, 4H, Ar ₂ -CH-(CH ₂) ₂ Ar, $J = 7.6$ Hz	ñ
4.91	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1 = 9.8$ Hz, $J_2 = 12.6$ Hz	h
7.06-7.28	m, 24H, Ar	c, r, s, t, u, v
7.79	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 7

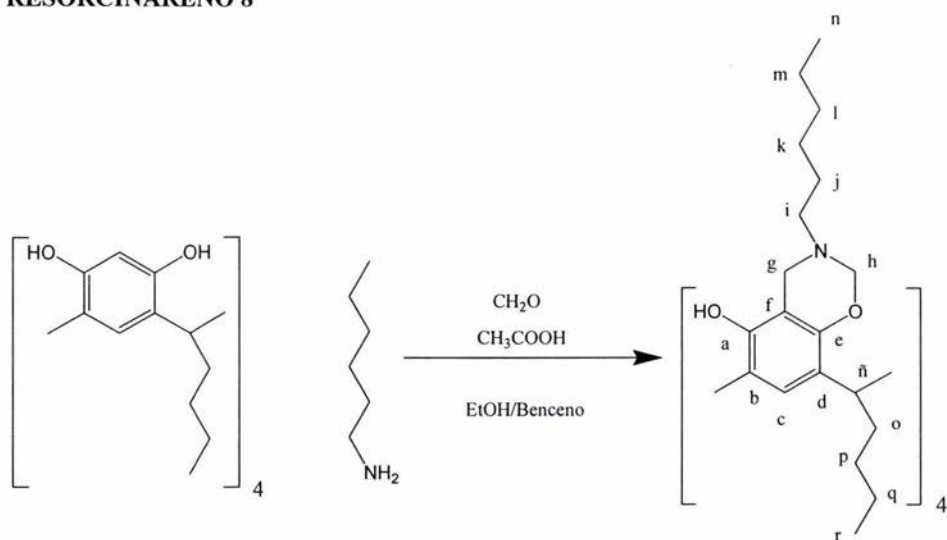
Frecuencia (cm⁻¹)	Vibración
3359	OH estiramiento
3024	Aromático C-H
2928	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2855	CH ₂ simétrico
1602	Aromático C=C
1470	CH ₃ asimétrico
1348	CH ₂ tijera
1109	Éter cíclicos C-O-C
881	1,2, 3, 4,5-pentasustitución

Resorcinareno 7

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.46	n
22.58	m
26.79	l
27.93	k
31.66	j
32.57	ñ
34.55	o
35.89	p
46.31	g
51.52	i
83.06	h
108.82	f
120.82	d
123.10	b
124.03	c
125.80	r, v
128.35	s, u
128.52	t
141.84	q
148.20	a
149.86	e

EM FAB⁺ = 1404

RESORCINARENO 8



Desplazamiento químico (ppm)	Resorcinareno 8 Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.86	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.9$ Hz	r
0.91	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.9$ Hz	n
1.20-1.34	m, 40H, CH ₂	k- m, p, q
1.46-1.60	m, 8H, CH ₂	j
2.0-2.3	m, 8H, CH ₂ ,	o
2.5-2.72	m, 8H, CH ₂	i
3.88	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1= 17.4$ Hz, $J_2= 63.7$ Hz	g
4.20	t, 4H, Ar ₂ -CH-but, $J= 7.8$ Hz	ñ
4.91	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1= 9.5$ Hz, $J_2=13.0$ Hz	h
7.10	s, 4H, H-Ar	c
7.72	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 8

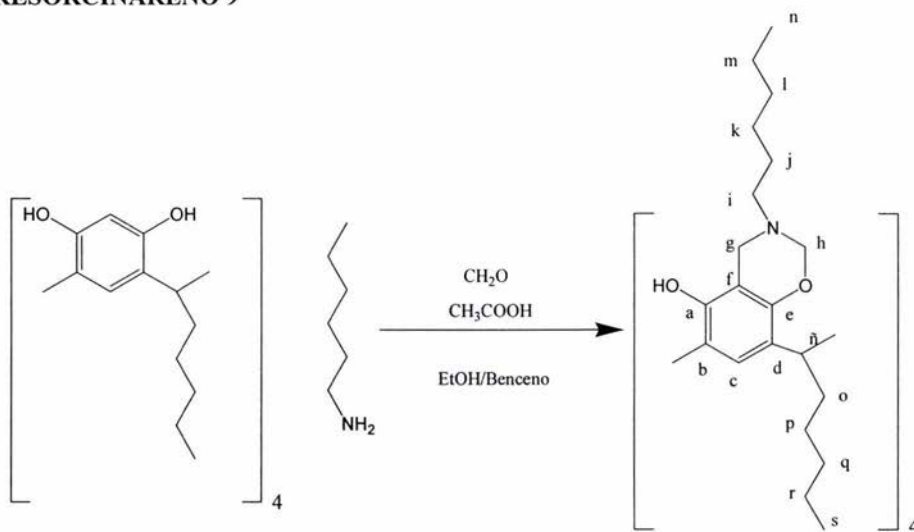
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3358	OH estiramiento
2954	Aromático C-H
2928	CH ₃ asimétrico CH ₂ asimétrico
2857	CH ₂ simétrico
1603	Aromático C=C
1469	CH ₃ asimétrico
1348	CH ₂ tijera
1290	Éter cíclico C-O-C
883	1,2, 3, 4,5-pentasustitución
727	CH ₂ >4

Resorcinareno 8

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.00	n
14.12	r
22.59	m
22.66	q
26.79	l
27.77	k
30.24	j
31.65	p
32.67	o
33.24	ñ
46.36	g
51.50	i
82.76	h
108.24	f
121.29	d
123.45	b
124.32	c
147.84	a
149.63	e

EM FAB⁺ = 1212

RESORCINARENO 9



Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.86	T, 12H, CH ₃ , $J= 6.9$ Hz	n
0.89	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.9$ Hz	s
1.20-1.40	m, 48H, CH ₂	k, l, m, p, q, r
1.42-1.60	m, 8H, CH ₂	j
2.02-2.28	m, 8H, CH ₂ ,	o
2.54-2.74	m, 8H, CH ₂	i
3.87	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1= 17.7$ Hz, $J_2= 62.5$ Hz	g
4.19	t, 4H, Ar ₂ -CH-pent, $J= 6.6$ Hz	ñ
4.91	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1=9.6$ Hz, $J_2=14.0$ Hz	h
7.09	s, 4H, H-Ar	c
7.73	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 9

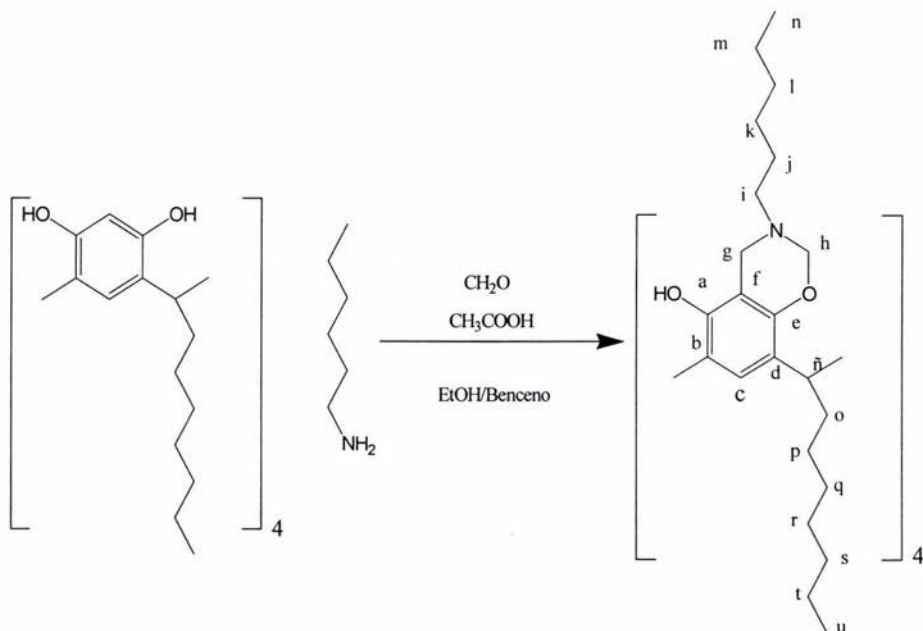
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3358	OH estiramiento
2954	Aromático C-H
2828	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2856	CH ₂ simétrico
1602	Aromático C=C
1469	CH ₃ asimétrico
1349	CH ₂ tijera
1225	Éter cíclico C-O-C
882	1,2, 3,4 ,5-pentasustitución
725	CH ₂ >4

Resorcinareno 9

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.00	n
14.14	s
22.59	m
22.68	r
26.79	l, k
27.77	q
31.65	j
31.93	p
32.73	ñ
33.56	o
46.37	g
51.50	i
82.67	h
108.15	f
121.16	d
123.44	b
124.35	c
147.78	a
149.63	e

EM FAB⁺ = 1269

RESORCINARENO 10



Esquema 10

Resorcinareno 10

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.85	t, 12H, CH_3 , $J= 6.9$ Hz	u
0.88	t, 12H, CH_3 , $J= 6.3$ Hz	n
1.20-1.40	m, 64H, CH_2	k-m, p-t
1.44-1.58	m, 8H, CH_2	j
2.04-2.24	m, 8H, CH_2 ,	o
2.52-2.72	m, 8H, CH_2	i
3.87	dd, 8H, $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$, $J_1= 17.4$ Hz, $J_2= 61.0$ Hz	g
4.20	t, 4H, $\text{Ar}_2\text{-CH-hep}$, $J= 7.8$ Hz	ñ
4.90	dd, 8H, $\text{N-CH}_2\text{-O}$, $J_1= 9.9$ Hz, $J_2= 12.7$ Hz	h
7.09	s, 4H, H-Ar	c
7.74	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 10

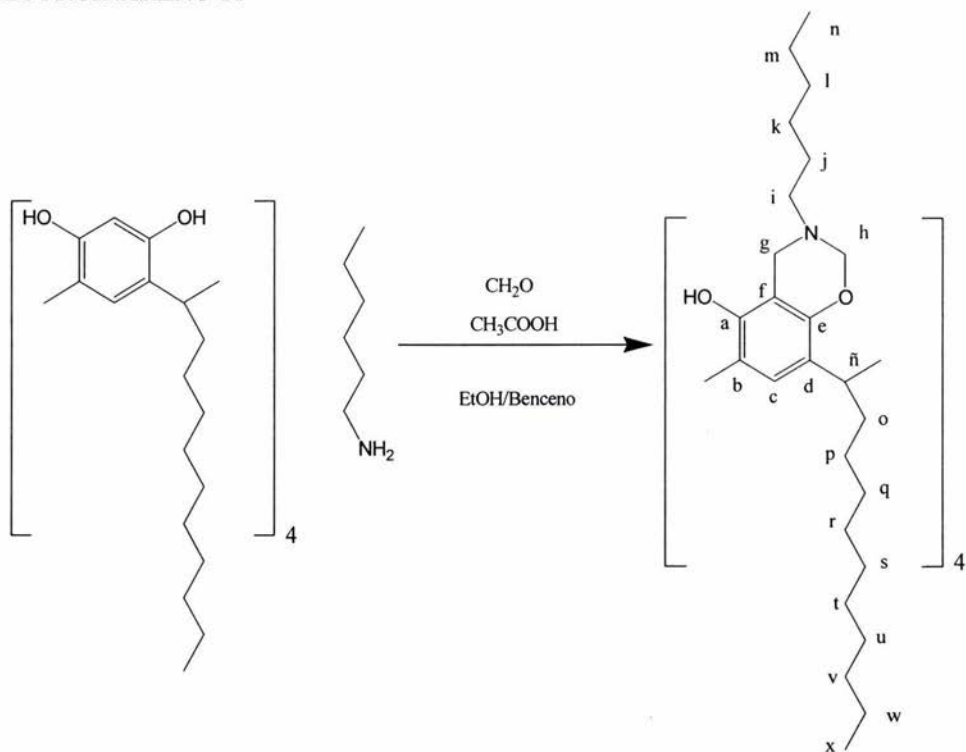
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3353	OH estiramiento
2926	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2854	CH ₂ simétrico
1601	Aromático C=C
1469	CH ₃ asimétrico
1349	CH ₂ tijera
1225	Éter cíclico C-O-C
882	1,2, 3, 4, 5-pentasustitución
724	CH ₂ >4

Resorcinareno 10

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.00	u
14.08	n
22.59	t
22.62	s
26.08	m
27.83	r
28.05	l
29.34	q
29.61	k
31.67	j
31.89	p
32.65	ñ
33.57	o
46.36	g
51.50	i
82.82	h
108.30	f
121.12	d
123.41	b
124.30	c
147.87	a
149.62	e

EM FAB⁺ = 1381

RESORCINARENO 11



Esquema 11

Resorcinareno 11

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.85	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.6$ Hz	x
0.88	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.3$ Hz	n
1.20-1.38	m, 88H, CH ₂	k-m, p-w
1.40-1.60	m, 8H, CH ₂	j
2.06-2.28	m, 8H, CH ₂ ,	o
2.52-2.74	m, , 8H, CH ₂	i
3.86	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1 = 17.4$ Hz, $J_2 = 61.2$ Hz	g
4.19	t, 4H, Ar ₂ -CH-dec, $J = 7.2$ Hz	ñ
4.90	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1 = 9.6$ Hz, $J_2 = 12.7$ Hz	h
7.09	br s, 4H, H-Ar	c
7.75	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 11

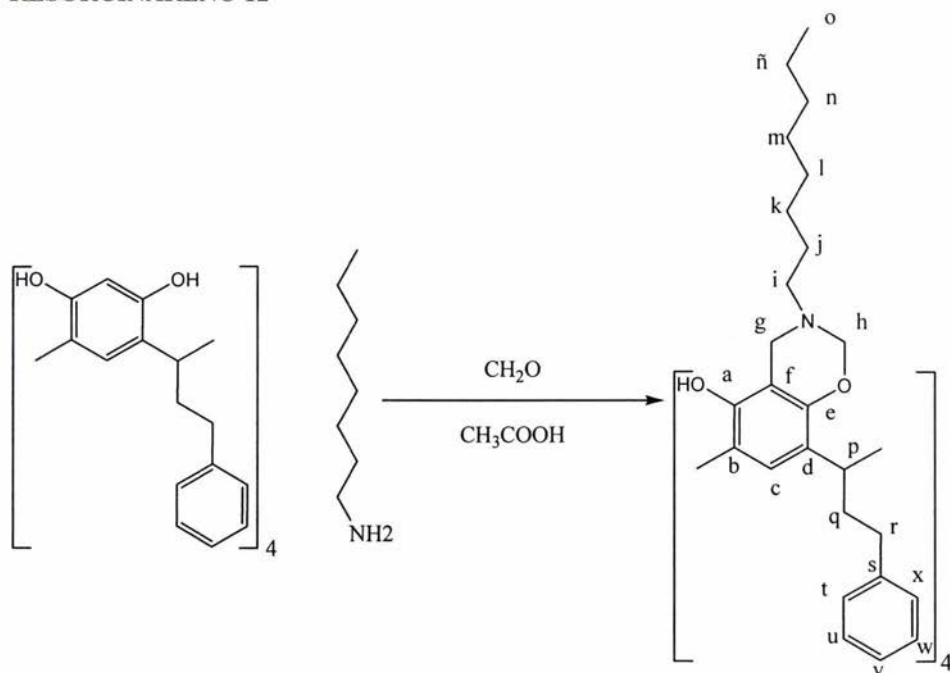
Frecuencia cm⁻¹	Vibración
3352	OH estiramiento
2924	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2853	CH ₂ simétrico
1601	Aromático C=C
1468	CH ₃ asimétrico
1349	CH ₂ tijera
1290	Éter cíclico C-O-C
884	1,2, 3, 4, 5-tetrasustitución
722	CH ₂ >4

Resorcinareno 11

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.00	x
14.09	n
22.59	v, w
22.69	u, t
26.80	s, m
27.83	l
28.09	r
29.40	q
29.75	k
31.67	j
31.94	p
32.65	o
33.58	ñ
46.37	g
51.51	i
82.75	h
108.30	f
121.12	d
123.42	b
124.33	c
147.89	a
149.62	e

EM FAB⁺ = 1552

RESORCINARENO 12



Esquema 12

Resorcinareno 12

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J= 7.0$ Hz	o
1.20-1.40	m, 40H, CH ₂	k- ñ
1.50-1.54	m, 8H, CH ₂	J
2.40-2.76	m, 8H, CH ₂	I
2.52-2.70	m, 16H, CH ₂	q, r
3.88	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1= 17.3$ Hz, $J_2= 57.7$ Hz	g
4.29	t, 4H, Ar ₂ -CH-but, $J= 7.6$ Hz	p
4.91	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1= 9.6$ Hz, $J_2= 12.7$ Hz	h
7.10-7.26	m, 24H, Ar	c, t-x
7.80	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 12

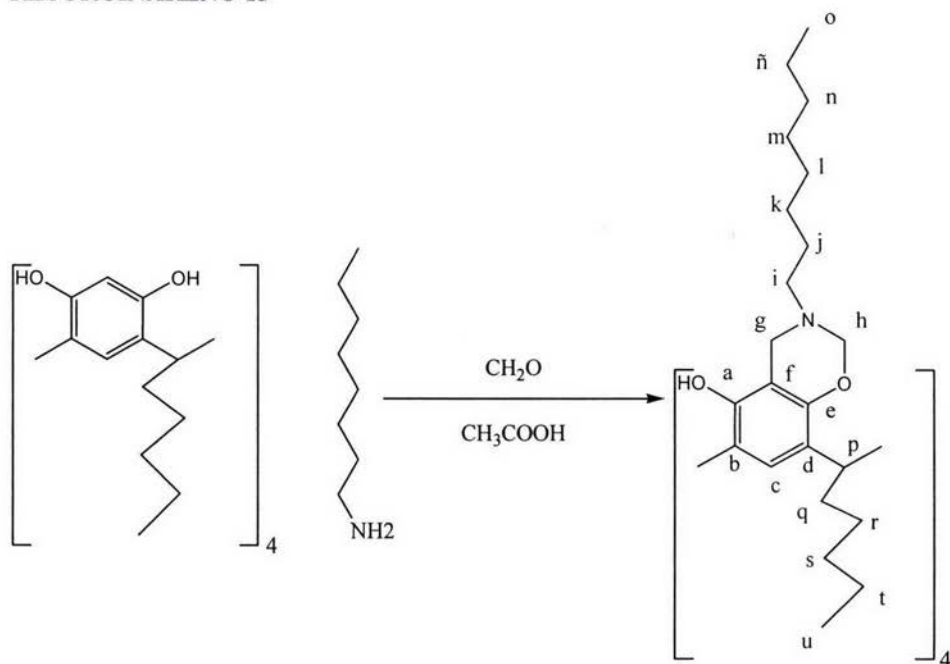
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3400	OH estiramiento
3027	Aromático C-H
2926	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2853	CH ₂ simétrico
1603	Aromático C=C
1468	CH ₃ asimétrico
1349	CH ₂ tijera
1225	Éter cíclico C-O-C
884	1,2,3,4,5-pentasustitución
750	CH ₂ >4

Resorcinareno 12

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.10	o
22.67	ñ
27.21	n
28.04	m
29.32	l
29.52	k
31.86	j
32.62	p
34.61	r
35.95	q
46.38	g
51.58	i
83.11	h
108.88	f
120.87	d
123.16	b
124.10	c
125.88	t, x
128.43	u, w
128.60	v
141.91	s
148.27	a
149.92	e

EM FAB⁺ = 1516

RESORCINARENO 13



Esquema 13

Resorcinareno 13

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.90	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.9$ Hz	u
0.91	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.9$ Hz	o
1.20-1.40	m, 64H, CH ₂	k- ñ, r-t
1.50-1.70	m, 8H, CH ₂	q
2.22-2.28	m, 8H, CH ₂	j
2.54-2.74	m, 8H, CH ₂	i
3.90	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1= 17.7$ Hz, $J_2= 62.5$ Hz	g
4.19	t, 4H, Ar ₂ -CH-pent, $J= 7.9$ Hz	p
4.93	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1= 9.4$ Hz, $J_2= 17.4$ Hz	h
7.14	s, 4H, H-Ar	c
7.48	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 13

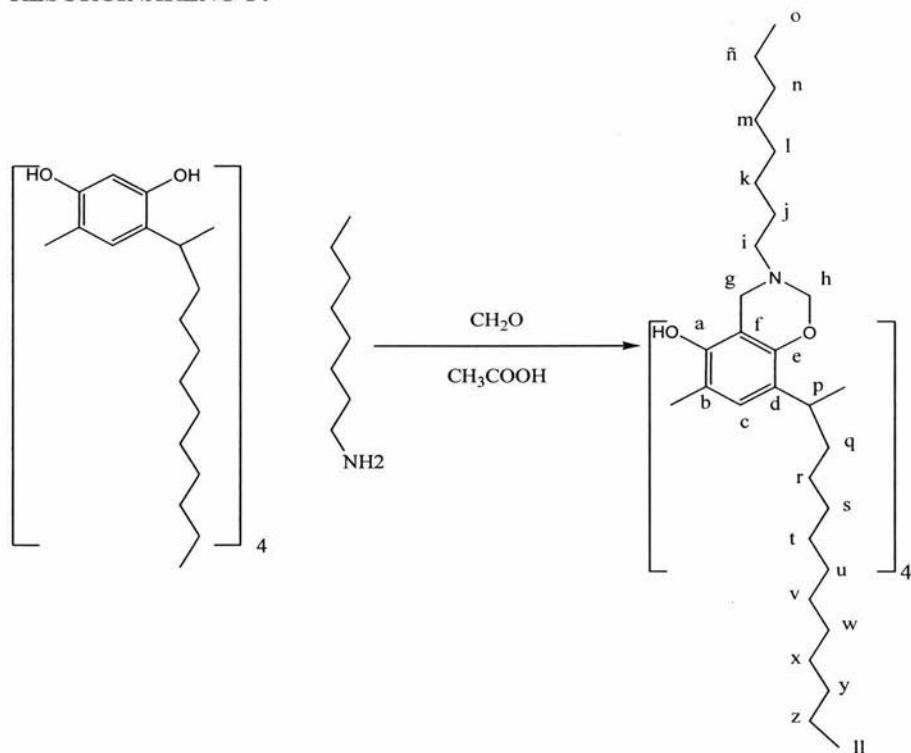
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3358	OH estiramiento
2954	Aromático C-H
2928	CH ₃ asimétrico CH ₂ asimétrico
2857	CH ₂ simétrico
1603	Aromático C=C
1469	CH ₃ asimétrico
1348	CH ₂ tijera
1290	Éter cíclico C-O-C
883	1,2,3,4,5-pentasustitución
727	CH ₂ >4

Resorcinareno 13

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.11	o
14.20	u
22.69	ñ
22.68	n
27.23	t
27.36	m
27.50	s
27.86	l
28.05	k
28.25	j
32.03	r
32.80	p
33.62	q
46.44	g
51.55	i
83.03	h
108.58	f
121.06	d
123.48	b
124.32	c
148.03	a
149.72	e

EM FAB⁺ = 1380

RESORCINARENO 14



Esquema 14

Resorcinareno 14

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J = 7.0$ Hz	ll
0.90	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.4$ Hz	o
1.20-1.38	m 120H, CH ₂	k-ñ, p, r- z
1.51	m 8H, CH ₂	j
2.06-2.28	m, 8H, CH ₂ ,	q
2.52-2.74	m, 8H, CH ₂	i
3.86	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1 = 17.4$ Hz, $J_2 = 61.2$ Hz	g
4.19	t, 4H, Ar ₂ -CH-but, $J = 7.2$ Hz	p
4.90	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1 = 9.6$ Hz, $J_2 = 12.7$ Hz	h
7.09	s, 4H, H-Ar	c
7.75	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 14

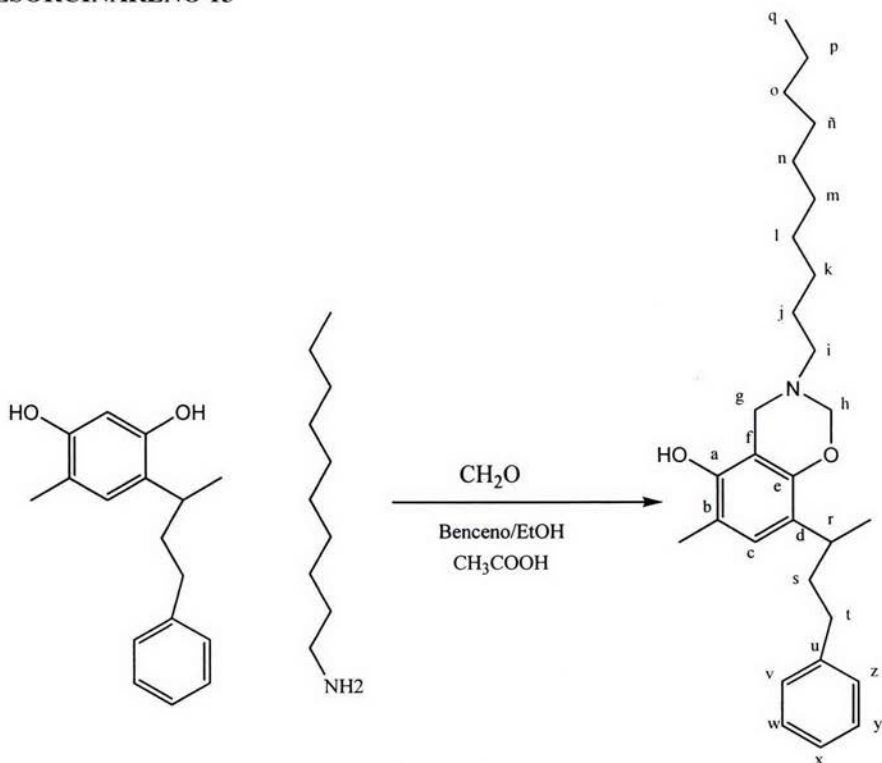
Frecuencia cm⁻¹	Vibración
3353	OH estiramiento
2926	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2854	CH ₂ simétrico
1601	Aromático C=C
1469	CH ₃ asimétrico
1349	CH ₂ tijera
1225	Éter cíclico C-O-C
882	1,2, 3, 4, 5-pentasustitución
724	CH ₂ >4

Resorcinareno 14

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.10	ll
14.14	o
22.68	z
22.73	y
27.22	w, x
28.05	v
28.15	ñ, n
29.33	u, t
29.45	m
29.53	s
29.76	l
29.81	k
31.88	j
31.99	q
32.70	p
33.62	r
46.42	g
51.54	i
83.01	h
108.55	f
121.08	d
123.44	b
124.30	c
148.01	a
149.67	e

EM FAB⁺ = 1450

RESORCINARENO 15



Esquema 15

Resorcinareno 15

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción de hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.9$ Hz	q
1.18-1.36	m, 56H, CH ₂	k-p
1.42-1.60	m, 8H, CH ₂	j
2.40-2.78	m, 24H, CH ₂	i, s, t
3.87	dd, N-CH ₂ -Ar, $J_1 = 17.7$ Hz, $J_2 = 57.4$ Hz	g
4.28	t, Ar ₂ -CH-(CH ₂)-Ar, $J = 6.9$ Hz	r
4.90	dd, N-CH ₂ -O, $J_1 = 9.9$, $J_2 = 14.1$ Hz	h
7.60-7.28	m, 24H, Ar, H	c, v-z
7.79	s, 4H, OH	a

Resorcinareno 15

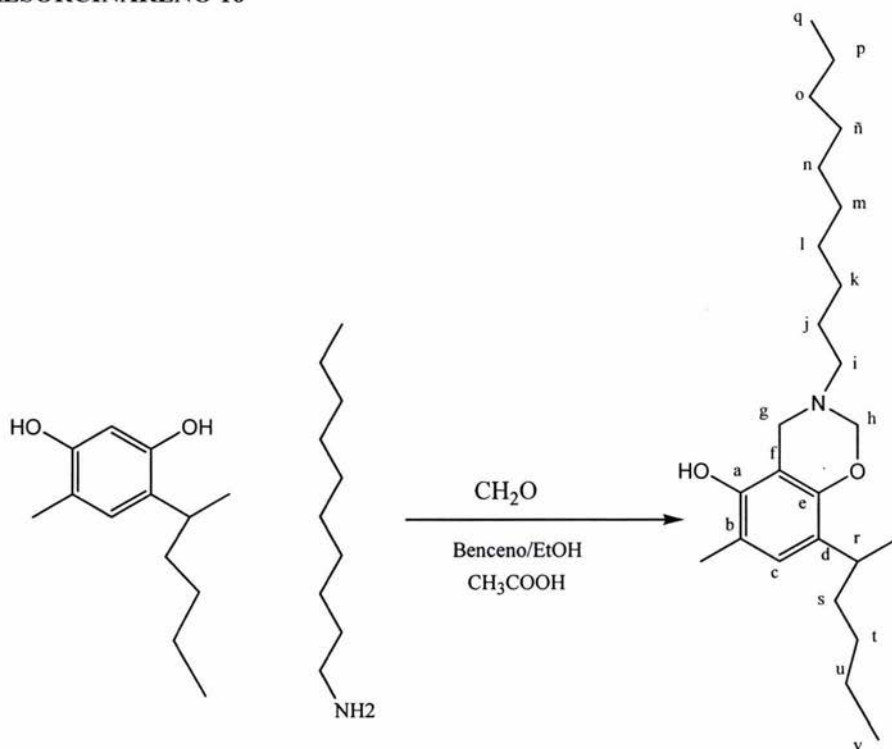
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3359	OH estiramiento
3024	Aromático C-H
2924	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2853	CH ₂ simétrico
1601	Aromático C=C
1468	CH ₃ asimétrico
1349	CH ₂ tijera
1227	Éter cíclico C-O-C
882	1,2,3,4,5-pentasustitución
750	CH ₂ >4

Resorcinareno 15

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.08	q
22.65	p
27.17	o
27.99	ñ
29.31	m, n
29.58	k, l
31.87	j
32.58	t
34.57	r
35.90	s
46.34	g
51.52	i
83.04	h
108.83	f
120.82	d
123.10	b
124.04	c
125.82	x
128.37	w, y
128.54	v, z
141.85	u
148.21	a
149.87	e

EM FAB⁺ = 1629

RESORCINARENO 16



Esquema 16

Resorcinareno 16

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.9$ Hz	v
0.91	t, 12H, CH ₃ , $J= 7.2$ Hz	q
1.18-1.36	m, 72H, CH ₂	k-p, t, u
1.40-1.60	m, 8H, CH ₂	j
2.06-2.28	m, 8H, CH ₂ ,	s
2.50-2.78	m, , 8H, CH ₂	i
3.85	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1= 17.4$ Hz, $J_2= 60.0$ Hz	g
4.20	t, 4H, Ar ₂ -CH-but, $J= 7.8$ Hz	r
4.89	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1=9.0$ Hz, $J_2= 14.4$ Hz	h
7.09	s, 4H, H-Ar	c
7.79	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 16

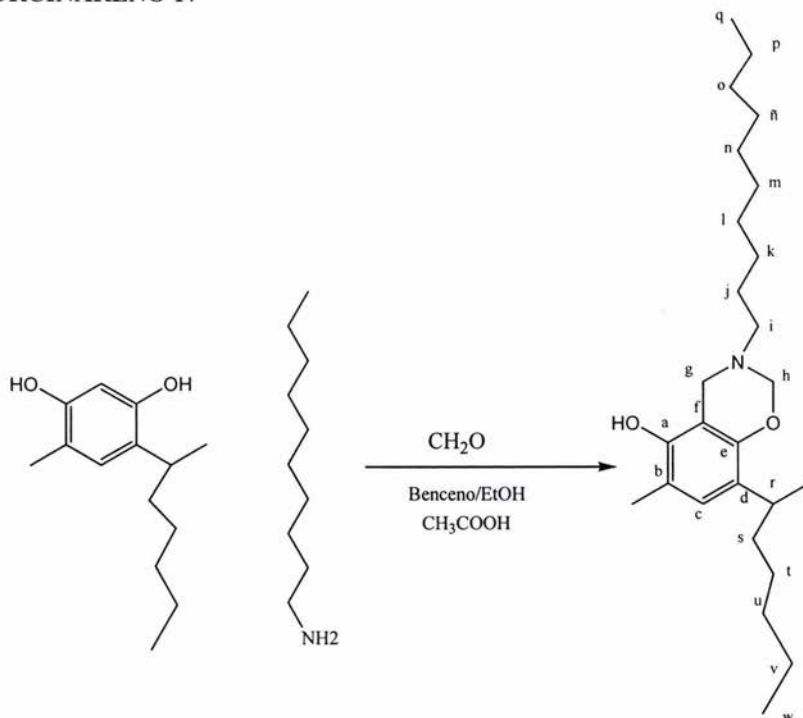
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3359	OH estiramiento
2924	CH ₃ asimétrico
	CH ₂ asimétrico
2853	CH ₂ simétrico
1599	Aromático C=C
1467	CH ₃ asimétrico
1347	CH ₂ tijera
1226	Éter cíclico C-O-C
886	1,2,3,4,5-pentasustitución
721	CH ₂ >4

Resorcinareno 16

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.07	v, q
22.65	o, p
27.16	ñ
27.46	n
27.97	m
29.30	l
29.58	k
30.25	j
31.87	t
32.65	r
33.22	s
46.34	g
51.46	i
82.93	h
108.49	f
120.98	d
123.42	b
124.24	c
149.93	a
149.60	e

EM FAB⁺ = 1437

RESORCINARENO 17



Esquema 17
Resorcinareno 17

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.9$ Hz	w
0.89	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.6$ Hz	q
1.18-1.38	m, 80H, CH ₂	k-p , t-v
1.42-1.58	m, 8H, CH ₂	j
2.06-2.30	m, 8H, CH ₂ ,	s
2.50-2.76	m, 8H, CH ₂	i
3.85	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1= 17.4$ Hz, $J_2= 59.5$ Hz	g
4.20	t, 4H, Ar ₂ -CH-pentil, $J= 7.5$ Hz	r
4.89	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1= 9.3$ Hz, $J_2= 14.7$ Hz	h
7.08	s, 4H, H-Ar	c
7.78	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 17

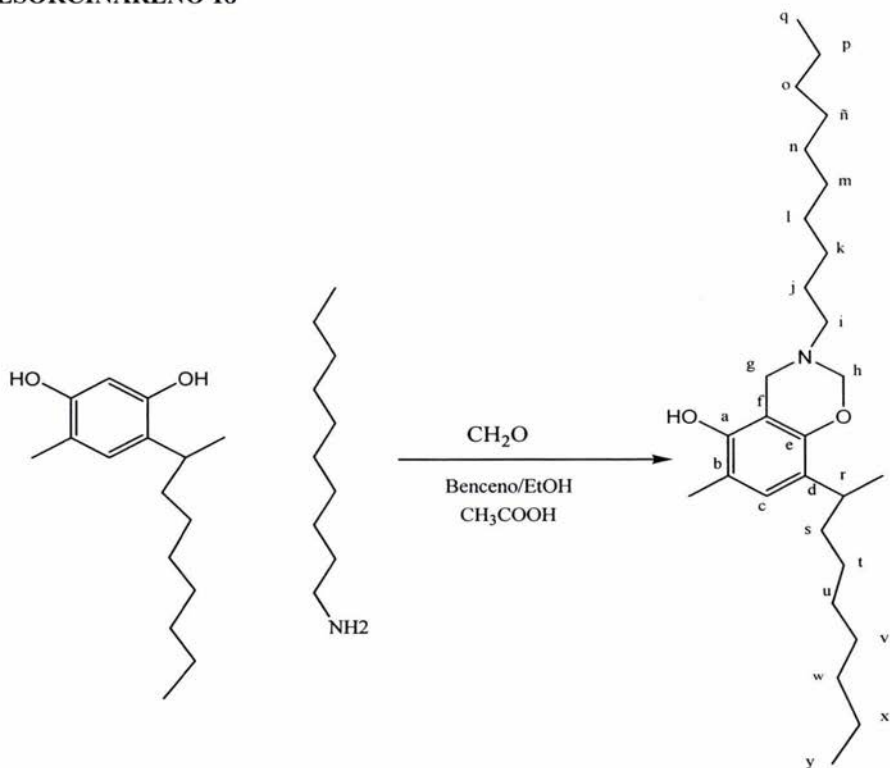
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3347	OH estiramiento
2923	CH ₃ simétrico CH ₂ simétrico
2852	CH ₂ asimétrico
1597	Aromático
1465	CH ₃ asimétrico
1336	CH ₂ tijera
1225	Éter cíclico C-O-O
882	1,2, 3, 4 ,5-pentasustitución
721	CH ₂ >4

Resorcinareno 17

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.07	w, q
22.65	p, o
27.17	n, ñ
27.78	k, w
27.97	l, v
29.31	m
29.58	j
31.87	t
32.72	r
33.53	s
46.35	g
51.47	i
82.93	h
108.48	f
120.98	d
123.42	b
124.25	c
147.93	a
149.59	e

EM FAB⁺ = 1494

RESORCINARENO 18



Esquema 18

Resorcinareno 18

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.9$ Hz	y
0.88	t, 12H, CH ₃ , $J= 6.3$ Hz	q
1.20-1.36	m, 96H, CH ₂	k-p, t-x
1.42-1.56	m, 8H, CH ₂	j
2.00-2.30	m, 8H, CH ₂ ,	s
2.50-2.70	m, , 8H, CH ₂	i
3.85	dd, 8H, Ar-CH ₂ -N, $J_1= 17.1$ Hz, $J_2= 59.7$ Hz	g
4.20	t, 4H, Ar ₂ -CH-hept, $J= 7.5$ Hz	r
4.89	dd, 8H, N-CH ₂ -O, $J_1= 9.9$ Hz, $J_2= 14.2$ Hz	h
7.09	s, 4H, H-Ar	c
7.78	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 18

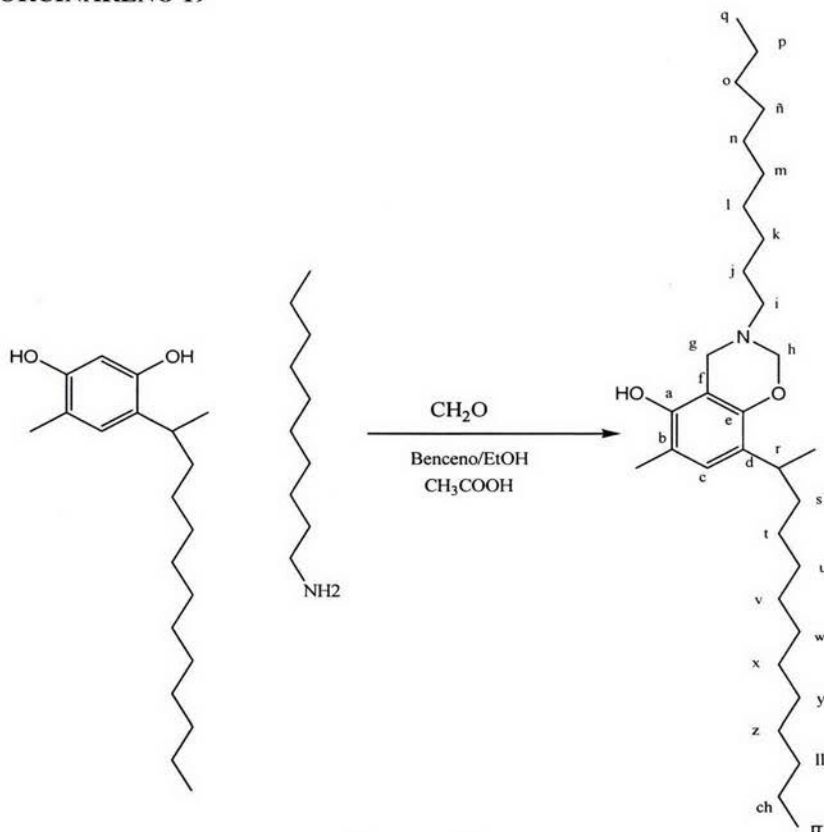
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3352	OH estiramiento
2924	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2852	CH ₂ simétrico
1601	Aromático C=C
1468	CH ₃ asimétrico
1349	CH ₂ tijera
1225	Éter cíclico C-O-C
885	1, 2, 3, 4, 5-pentasustitución
722	CH ₂ >4

Resorcinareno 18

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.09	q, y
22.66	p, o
27.17	ñ, n
27.95	m, l
28.06	k, x
29.34	w, v
29.62	u, j
31.89	t
32.36	r
33.55	s
46.36	g
51.47	i
82.90	h
108.42	f
121.04	d
123.39	b
124.26	c
147.91	a
149.60	e

EM FAB⁺ = 1604

RESORCINARENO 19



Esquema 19
Resorcinareno 19

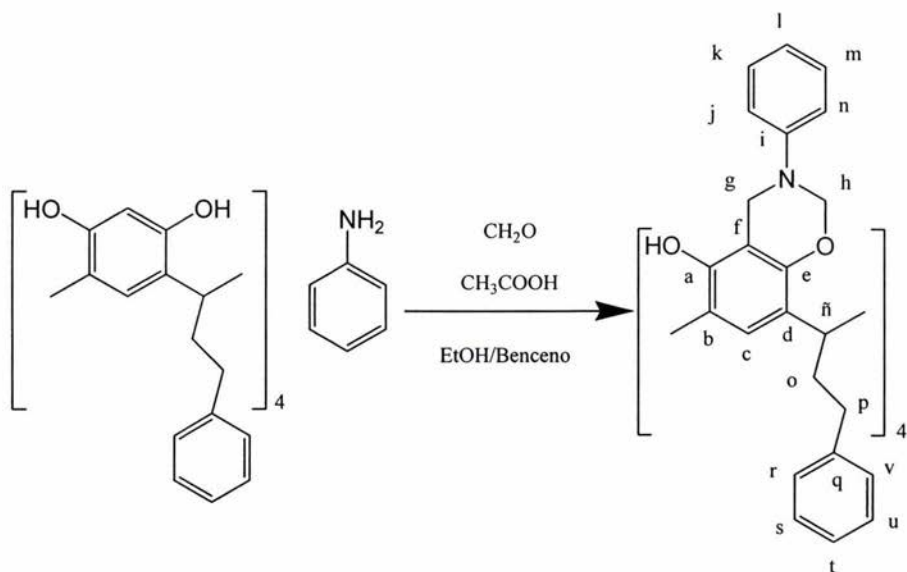
Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH_3 , $J= 6.9$ Hz	rr
0.88	t, 12H, CH_3 , $J= 6.3$ Hz	q
1.20-1.38	m, 128H, CH_2	k-p, t-ch
1.44-1.54	m, 8H, CH_2	j
2.00-2.30	m, 8H, CH_2 ,	s
2.50-2.70	m, 8H, CH_2	i
3.89	dd, 8H, Ar- CH_2 -N, $J_1= 17.1$ Hz, $J_2= 59.4$ Hz	g
4.20	t, 4H, Ar ₂ -CH-undecil, $J= 7.2$ Hz	r
4.89	dd, 8H, N- CH_2 -O, $J_1= 9.9$ Hz, $J_2= 14.1$ Hz	h
7.08	s, 4H, H-Ar	c
7.78	s, 4H, OH	a

Resorcinareno 19	
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3394	OH estiramiento
3028	Aromático C-H
2983	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2851	CH ₂ simétrico
1600	Aromático C=C
1470	CH ₃ asimétrico
1374	CH ₂ tijera
1219	Éter cíclico C-O-C
916	1, 2, 3, 4, 5-pentasustitución
752	CH ₂ >4

Resorcinareno 19	
Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.09	q, rr
22.68	ch, p
27.19	ll, o
28.00	z, ñ
28.10	y, ñ
29.34	x, m
29.40	w, l
29.61	v
29.65	k
29.72	j
31.90	u
31.94	t
32.65	r
33.57	s
46.38	g
51.49	i
82.95	h
108.50	f
121.03	d
123.40	b
124.25	c
147.95	a
149.61	e

EM FAB⁺ = 1829 – 70

RESORCINARENO 20



Esquema 20

Resorcinareno 20

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
2.32-2.60	m, 16H, CH_2	o, p
4.25	t, 4H, $\text{Ar}_2\text{-CH-(CH}_2)_2\text{-Ar}$, $J = 7.2$ Hz	ñ
4.45	dd, $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$, $J_1 = 17.4$ Hz $J_2 = 48.9$ Hz	g
5.35	dd, $\text{N-CH}_2\text{-O}$, $J_1 = 10.2$ Hz, $J_2 = 17.8$ Hz	h
7.00-7.25	m, 44H, Ar, H	c, j-n, r-v
7.67	s, 4H, OH	a

Resorcinareno 20

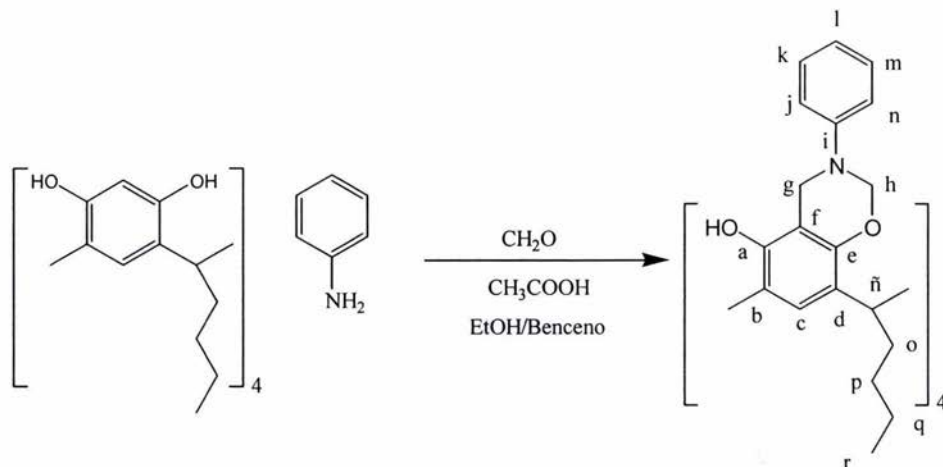
Frecuencia cm⁻¹	Tipo de estiramiento
	OH
3359	
3024	Aromático C-H
2928	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2855	CH ₂ simétrico
1602	Aromático C=C
1470	CH ₃ asimétrico
1348	CH ₂ tijera
881	1,2,4,5-pentasustitución

Resorcinareno 20

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
32.45	p
34.44	ñ
35.86	o
46.99	g
79.63	h
109.74	f
118.09	n, j
121.09	d
121.46	k, m
123.44	b
124.14	c
125.87	t
128.41	r, v
128.55	u, s
129.21	l
141.71	q
148.07	i
148.60	a
149.06	e

EM FAB⁺ = 1373

RESORCINARENO 21



Resorcinareno 21

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH_3 , $J = 7.2$ Hz	r
1.05-1.44	m, 16H, CH_2	p, q
2.04-2.30	m, 8H, CH_2	o
4.17	t, 4H, $\text{Ar}_2\text{-CH-pent}$, $J = 7.5$ Hz	ñ
4.46	dd, $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$, $J_1 = 17.1$ Hz, $J_2 = 47.8$ Hz	g
5.37	dd, $\text{N-CH}_2\text{-O}$, $J_1 = 10.2$ Hz, $J_2 = 19.5$ Hz	h
6.80-7.30	m, 24H, Ar, H	c, j-n
7.67	s, 4H, OH	a

Resorcinareno 21

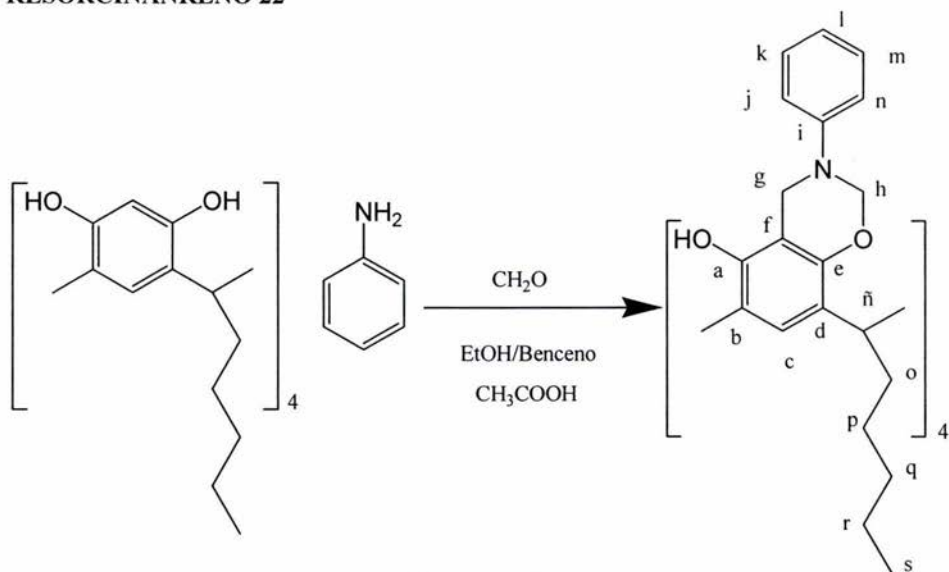
Frecuencia cm^{-1}	Tipo de estiramiento
3394	OH estiramiento
2953	Aromático C-H
2927	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2857	CH ₂ simétrico
1600	Aromático C=C
1473	CH ₃ asimétrico
1375	CH ₂ tijera
1255	Éter cíclico C-O-C
919	1,2,3,4,5-pentasustitución
753	CH ₂ >4

Resorcinareno 21

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.11	r
22.65	q
30.20	p
32.63	ñ
33.23	o
47.09	g
79.44	h
108.06	f
118.04	j, n
121.23	d
121.32	k, m
123.77	b
125.68	c
129.17	l
148.81	i
150.55	a
152.10	e

EM FAB⁺ = 1180

RESORCINARENO 22



Esquema 22

Resorcinareno 22

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.9$ Hz	s
1.18-1.42	m, 24H, CH ₂	p, q, r
2.00-2.23	m, 8H, CH ₂	o
4.17	t, 4H, Ar ₂ -CH-pent, $J = 7.8$ Hz	ñ
4.45	dd, Ar-CH ₂ -N, $J_1 = 17.1$ Hz, $J_2 = 47.4$ Hz	g
5.35	dd, N-CH ₂ -O, $J_1 = 10.2$ Hz, $J_2 = 18.4$ Hz	h
6.83-30	m, 24H, Ar, H	c, j-n
7.66	s, 4H, OH	a

Resorcinareno 22

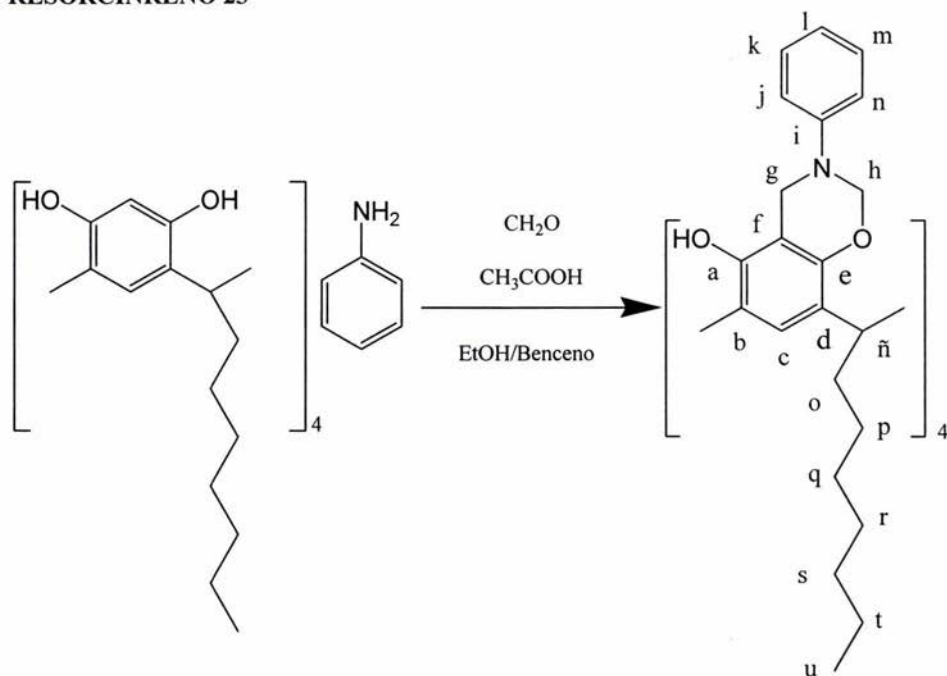
Frecuencia cm⁻¹	Tipo de estiramiento
3383	OH estiramiento
3026	Aromático C-H
2927	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2856	CH ₂ simétrico
1600	Aromático C=C
1473	CH ₃ asimétrico
1375	CH ₂ tijera
1255	Éter cíclico C-O-C
933	1,2,3,4,5-pentasustitución
754	CH ₂ >4

Resorcinareno 22

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.12	s
22.64	r
27.71	q
31.89	p
32.68	o
33.53	ñ
47.06	g
79.44	h
109.42	f
118.03	j, n
121.22	d
121.31	k, m
123.73	b
124.33	c
129.15	l
148.12	i
148.32	a
148.80	e

EM FAB⁺= 1236

RESORCINRENO 23



Esquema 23

Desplazamiento químico (ppm)	Resorcinareno 23 Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J = 9.9$ Hz	u
1.08-1.24	m, 40H, CH ₂	p-t
2.00-2.12	m, 8H, CH ₂	o
4.17	t, 4H, Ar ₂ -CH-hept, $J = 7.8$ Hz	g
4.30	dd, Ar-CH ₂ -N, $J_1 = 25.8$, Hz, $J_2 = 51$ Hz	ñ
5.36	dd, N-CH ₂ -O, $J_1 = 10.2$ Hz, $J_2 = 18.4$ Hz	n
6.82-7.30	m, 24H, Ar, H	c, j-n
7.67	s, 4H, OH	a

Resorcinareno 23

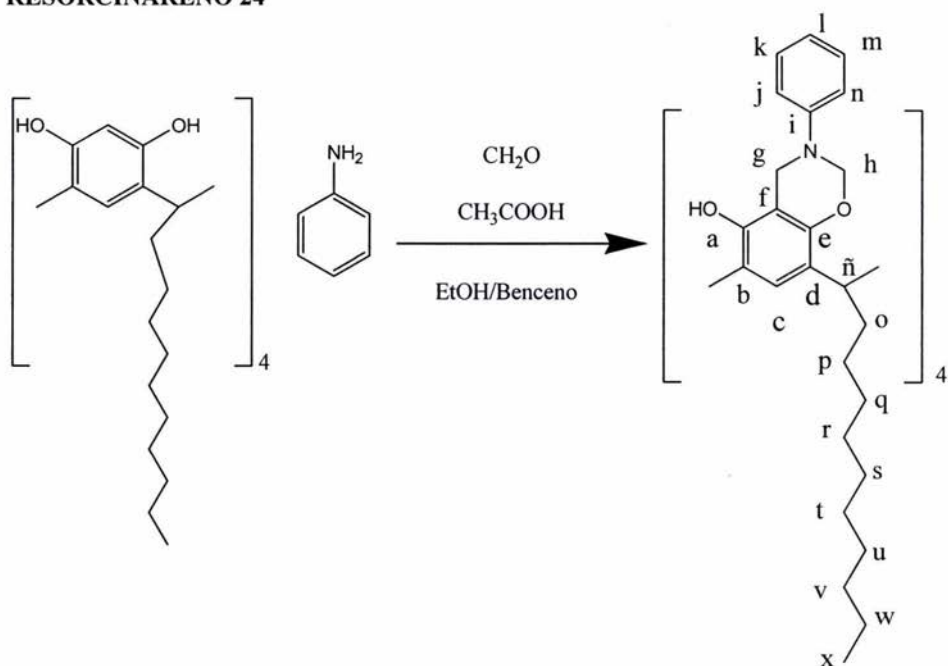
Frecuencia cm^{-1}	Tipo de estiramiento
3376	OH estiramiento
3028	Aromático C-H
2925	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2853	CH ₂ simétrico
1600	Aromático C=C
1472	CH ₃ asimétrico
1375	CH ₂ tijera
1257	Éter cíclico C-O-C
912	1,2,3,4,5-pentasustitución
754	CH ₂ >4

Resorcinareno 23

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.16	u
22.68	t
28.06	s
29.37	r
29.65	q
31.92	p
32.67	ñ
33.58	o
47.11	g
79.44	h
109.42	f
118.00	j, n
121.28	k, m, d
123.71	b
124.28	c
129.13	l
148.07	i
148.26	a
148.75	e

EM FAB⁺= 1348

RESORCINARENO 24



Esquema 24

Desplazamiento químico (ppm)	Resorcinareno 24 Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.88	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.3$ Hz	x
1.00-1.30	m, 64H, CH ₂	p-w
2.10-2.18	m, 8H, CH ₂	o
4.20	t, 4H, Ar ₂ -CH-dec, $J = 7.5$ Hz	ñ
4.45	dd, 8h, Ar-CH ₂ -N, $J_1 = 25.8$, Hz, $J_2 = 51$ Hz	g
5.32	dd, 8h, N-CH ₂ -O, $J_1 = 10.2$ Hz, $J_2 = 19.6$ Hz	h
6.75-7.30	m, 24H, Ar, H	c, j-n
7.66	s, 4H, OH	a

Resorcinareno 24

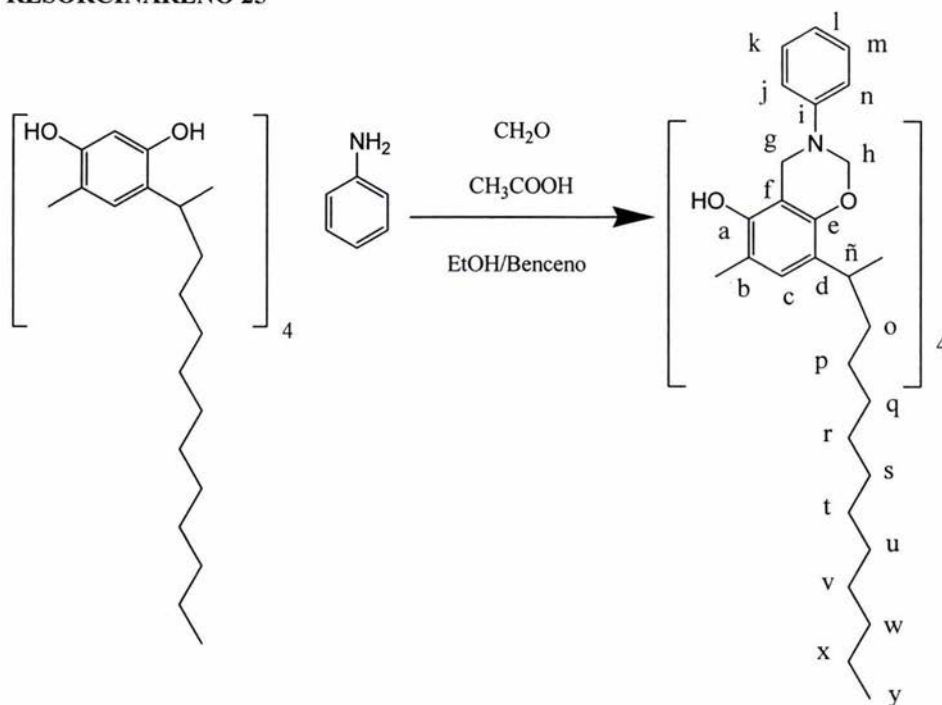
Frecuencia cm⁻¹	Tipo de estiramiento
3376	OH estiramiento
2925	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2853	CH ₂ simétrico
1600	Aromático C=C
1472	CH ₃ asimétrico
1376	CH ₂ tijera
1257	Éter cíclico C-O-C
912	1,2,3,4,5-pentasustitución
754	CH ₂ >4

Resorcinareno 24

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
13.59	x
22.18	w
27.53	u
28.88	v
29.14	t
29.17	r, s
29.23	q
31.43	p
32.11	ñ
33.05	o
46.57	g
78.93	h
108.93	f
117.52	j
117.62	n
120.76	d
120.80	m, k
123.23	b
123.81	c
128.65	l
147.61	i
147.83	a
148.30	e

EM FAB⁺ = 1518

RESORCINARENO 25



Esquema 25

Resorcinareno 25

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.88	t, 12H, CH ₃ , $J = 6.9$ Hz	y
1.12-1.28	m, 72H, CH ₂	p-x
2.00-2.14	m, 8H, CH ₂	o
4.17	t, 4H, Ar ₂ -CH-undec, $J = 7.5$ Hz	ñ
4.44	dd, 8h, Ar-CH ₂ -N, $J_1 = 17.1$, Hz, $J_2 = 47.4$ Hz	g
5.35	dd, 8h, N-CH ₂ -O, $J_1 = 10.2$ Hz, $J_2 = 19.5$ Hz	h
6.80-7.25	m, 24H, Ar, H	c, j-n
7.66	s, 4H, OH	a

Resorcinareno 25

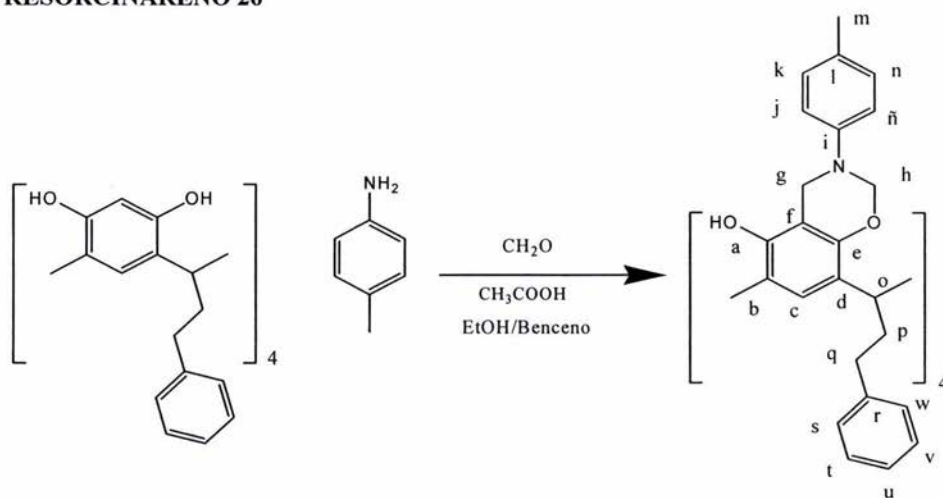
Frecuencia cm⁻¹	Tipo de estiramiento
3376	OH estiramiento
2926	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2853	CH ₂ simétrico
1601	Aromático C=C
1472	CH ₃ asimétrico
1375	CH ₂ tijera
1257	Éter cíclico C-O-C
912	1,2,3,4,5-pentasustitución
754	CH ₂ >4

Resorcinareno 25

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.10	y
22.68	x
28.04	w
29.40	u, v
29.58	r, s, t
29.71	q
31.93	p
32.62	ñ
33.56	o
47.08	g
79.44	h
109.44	f
118.03	j, n
120.89	d
121.28	k, m
123.75	b
124.32	c
129.17	l
148.13	i
148.34	a
148.81	e

EM FAB⁺ = 1573 – 90

RESORCINARENO 26



Esquema 26

Resorcinareno 26

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
2.15	s, 12H, CH ₃	n
2.30-2.60	m, 16H, CH ₂	p, q
4.16	t, 4H, Ar ₂ -CH-(CH ₂) ₂ Ar, $J = 6.9$ Hz	o
4.39	dd, 8H, N-CH ₂ -Ar, $J_1 = 17.1$ Hz, $J_2 = 48.3$ Hz	g
5.26	br s, 8H, N-CH ₂ -O	h
6.78-7.20	m, 40H, Ar, H _c	c, j, k, n, ñ, s-w
7.60	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 26

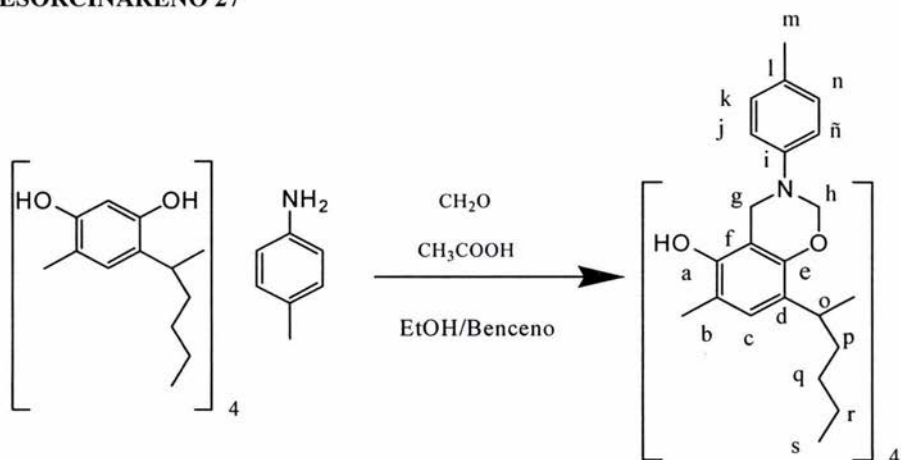
Frecuencia cm⁻¹	Vibración
3387	OH estiramiento
3023	Aromático C-H
2931	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2858	CH ₂ simétrico
1611	Aromático C=C
1514	CH ₃ asimétrico
1350	CH ₂ tijera
1255	Éter cíclico C-O-C
815	1,2,3,4,5-pentasustitución
747	CH ₂ >4

Resorcinareno 26

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
20.50	m
32.48	q
34.44	o
35.90	p
47.36	g
80.04	k
109.55	f
118.50	l
121.11	d
123.43	b
124.08	c
125.87	k, n
128.40	j, ñ
128.53	s, w
128.77	t, u
131.22	v
141.72	r
145.69	i
148.53	a
149.04	e

EM FAB⁺ = 1356

RESORCINARENO 27



Esquema 27
Resorcinareno 27
Descripción del hidrógeno

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.82	m, 12H, CH ₃ , $J=7.2$ Hz	s
1.10-1.22	m, 8H, CH ₂	r
1.22-1.39	m, 8H, CH ₂	q
2.20	m, 20H, CH ₂ , CH ₃	m, p
4.09	t, 12H, Ar ₂ -CH-but, $J=7.8$ Hz	o
4.37	br s, 8H, N-CH ₂ -Ar, $J_1=17.1$ Hz, $J_2=49.35$ Hz	g
5.25	br s, 8H, N-CH ₂ -O	h
6.84-7.20	m, 20H, Ar-H	c, j, k, n, ñ
7.57	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 27

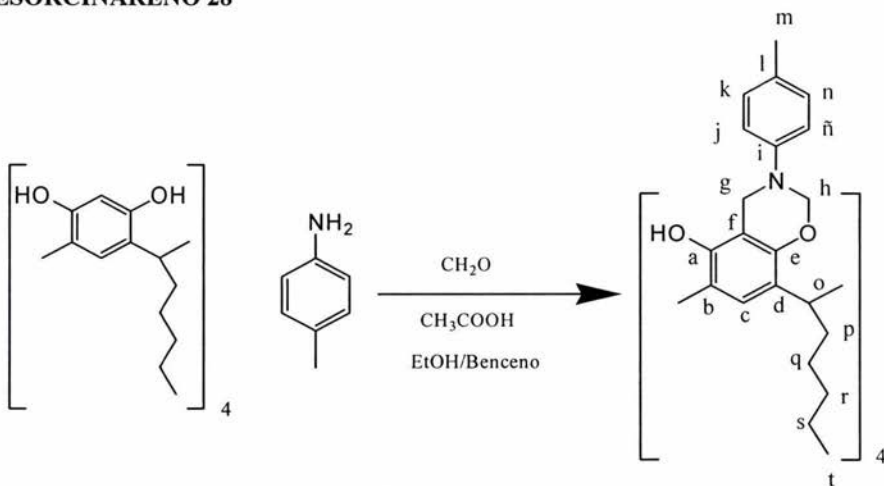
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3386	OH estiramiento
2953	Aromático C-H
2927	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2859	CH ₂ simétrico
1611	Aromático C=C
1515	CH ₃ asimétrico
1472	CH ₂ tijera
1255	Éter cíclico C-O-C
815	1, 2, 3, 4, 5-pentasustitución
778	CH ₂ >4

Resorcinareno 27

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.12	s
20.49	m
22.65	r
30.19	q
32.65	o
33.26	p
47.46	g
79.83	h
109.29	f
118.44	j, ñ
121.25	d
123.78	b
124.28	c
129.72	k, n
121.00	l
145.85	i
148.29	a
148.78	e

EM FAB⁺ = 1236

RESORCINARENO 28



Esquema 28

Desplazamiento químico (ppm)	Resorcinareno 28 Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J=6.3$ Hz	t
1.14-1.40	m, 24H, CH ₂	q, r, s
2.00-2.30	m, 16H, CH ₂	p, m
4.16	t, Ar ₂ -CH-pent, $J=7.5$ Hz	o
4.44	dd, Ar-CH ₂ -N, $J_1=17.4$ Hz, $J_2=49.8$ Hz	g
5.32	br s, 8H, N-CH ₂ -O	h
6.90-7.06	m, 20H, Ar, H	c, j, k, n, ñ
7.64	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 28

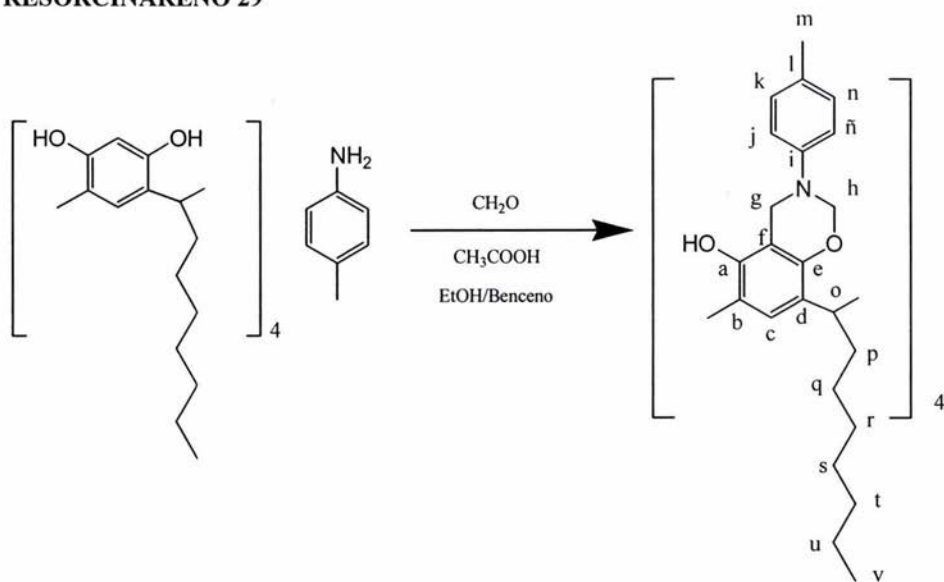
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3386	OH estiramiento
2957	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2827	CH ₂ simétrico
1611	Aromático C=C
1515	CH ₃ asimétrico
1472	CH ₂ tijera
1255	Éter cíclico C-O-C
815	1, 2, 3, 4, 5-pentasustitución

Resorcinareno 28

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.13	t
20.48	m
22.66	s
27.72	r
31.91	q
32.70	o
33.57	p
47.44	g
79.86	h
109.28	f
118.45	j, ñ
121.25	d
123.77	b
124.29	c
129.72	k, n
131.02	l
145.84	i
148.29	a
148.78	e

EM FAB⁺ = 1292

RESORCINARENO 29



Esquema 29

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.87	t, 12H, CH ₃ , $J=6.9$ Hz	v
1.16-1.42	m, 40H, CH ₂	q, r, s, t, u
2.00-2.34	m, 20H, CH ₂ /CH ₃	p, m
4.16	t, Ar ₂ -CH-heptil, $J=7.5$ Hz	o
4.44	dd, Ar-CH ₂ -N, $J_1=17.4$ Hz, $J_2=49.7$ Hz	g
5.32	br s, 8H, N-CH ₂ -O	h
6.92-7.08	m, 20H, Ar, H	c, j, k, n, ñ
7.61	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 29

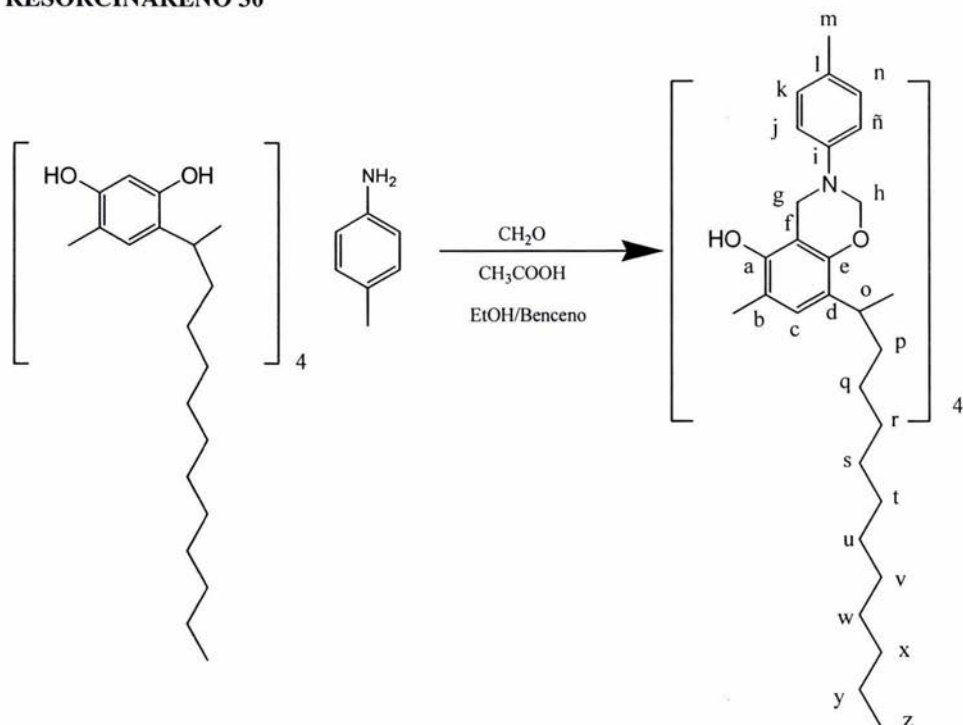
Frecuencia cm⁻¹	Vibración
3382	OH estiramiento
2925	CH ₃ simétrico CH ₂ asimétrico
2853	CH ₂ simétrico
1611	Aromático C=C
1515	CH ₃ asimétrico
1472	CH ₂ tijera
1257	Éter cíclico C-O-C
814	1,2,3,4,5-pentasustitución
720	CH ₂ >4

Resorcinareno 29

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.08	v
20.46	m
22.62	u
27.99	t
29.32	s
29.59	r
31.87	q
32.61	o
33.57	p
47.47	g
79.80	h
109.30	f
118.39	j, ñ
121.23	d
123.74	b
124.16	c
129.68	k, n
131.82	l
145.98	i
148.31	a
148.64	e

EM FAB⁺ = 1404

RESORCINARENO 30



ESQUEMA 30

Desplazamiento químico (ppm)	Resorcinareno 30 Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.88	t, 12H, CH_3 , $J=6.0$ Hz	z
1.14-1.40	m, 72H CH_2	q-y
2.10-2.40	m, 20H, CH_2/CH_3	p, m
4.16	t, $\text{Ar}_2\text{-CH-undec}$, $J=7.2$ Hz	o
4.44	dd, $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$, $J_1=17.1$ Hz, $J_2=49.3$ Hz	g
5.32	br s, 8H, $\text{N-CH}_2\text{-O}$	h
6.88-7.18	m, 20H, Ar, H	c, j, k, n, ñ
7.66	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 30

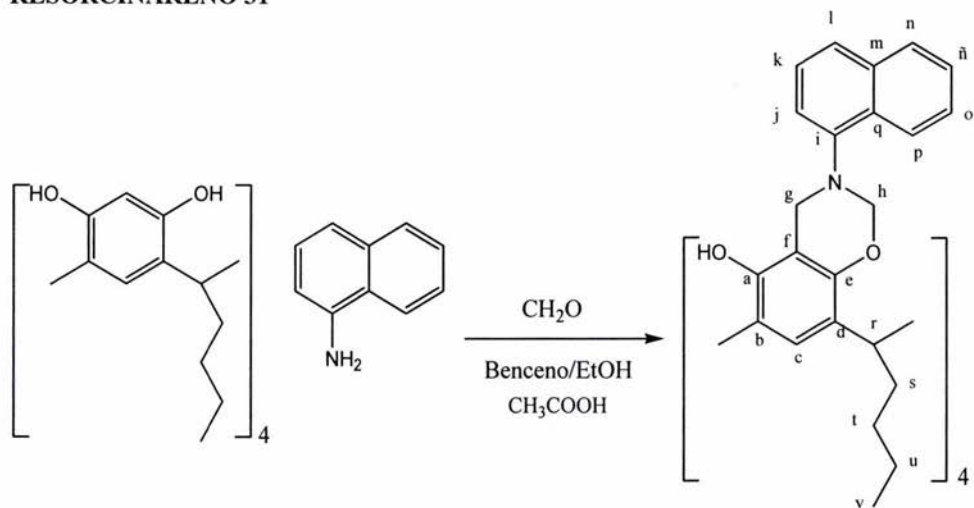
Frecuencia cm^{-1}	Vibración
3383	OH estiramiento
2923	CH ₃ simétrico
	CH ₂ asimétrico
2851	CH ₂ simétrico
1612	Aromático C=C
1515	CH ₃ asimétrico
1349	CH ₂ tijera
1257	Éter cíclico C-O-C
815	1,2,3,4,5-pentasustitución
719	CH ₂ >4

Resorcinareno 30

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.08	z
20.46	m
22.66	x, y
28.01	v, w
29.38	t, u
29.70	r, s
31.92	q
32.62	o
33.57	p
47.41	g
79.80	h
109.33	f
117.84	j
118.37	ñ
120.80	d
121.25	b
123.72	c
129.68	k
129.83	n
130.80	l
145.98	i
148.30	a
148.75	e

EM FAB⁺ = 1540 – 105

RESORCINARENO 31



Esquema 31

PROCEDIMIENTO: En un matraz bola de 150 mL se adicionó 500 mg del *Resorcinareno II* (0.702 mmol) y se disolvió en 15 mL de una mezcla de EtOH:Benceno (1:1). Se adicionó 1 mL de formaldehído (0.036 mol), gota a gota. Posteriormente se adiciono 700 mg de α -Naftilamina (0.005 mol) disueltos en 5 mL de la mezcla de disolventes. A continuación se añadieron 2 gotas de ácido acético y la mezcla de reacción se dejó a reflujo con agitación constante por 16 hrs. Después de este tiempo se extrajo el producto crudo con 3 porciones de 15 mL de benceno. Se concentro en el rotaevaporador y se separo por columna, de la fracción hexano-diclorometano 6:4. Se obtuvo un precipitado rojo 436 mg (rendimiento del 45%) que descompone por arriba de los 330°C.

Resorcinareno 31

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción del hidrógeno	Hidrógeno
0.93	t, CH ₃ , 12H, $J = 7.5$ Hz	v
1.24-1.52	m, 8H, CH ₂	t
1.58-1.70	m, 8H, CH ₂	u
2.18-2.38	m, 8H, CH ₂	s
4.26	t, Ar ₂ -CH-but, 4H, $J = 7.8$ Hz	r
4.82	br s, 8H, Ar-CH ₂ -N	g
5.37	br s, 8H, N-CH ₂ -O	h
7.12-8.11	m, Ar, 32H,	c, j, k, l, n, ñ, o, p
8.13	br s, 4H, OH	a

Resorcinareno 31

Frecuencia cm⁻¹	Vibración
3383	OH estiramiento
3048	Aromático C-H
2952	CH ₃ simétrico
	CH ₂ asimétrico
2927	CH ₂ simétrico
2857	Aromático C=C
1728	CH ₃ asimétrico
1471	CH ₂ tijera
773	1, 2, 3, 4, 5-pentasustitución

Resorcinareno 31

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de carbono
14.18	v
22.71	u
30.31	t
32.73	r
33.27	s
48371	g
82.00	h
109.64	f
121.37	d
123.65	b
123.80	c
124.39	l,p,j
125.72	o,k
128.45	n,q
134.61	m
145.54	i
148.03	a
148.85	e

EM FAB⁺ = (1380) en 1365, sin un metilo.

ANEXO 2**TABLA 1. Síntesis de Resorcinarenos**

SINTESIS DE RESORCINARENOS OBTENIDOS						
Aldehído	mol de resorcinol	mol de aldehído	HCl (mL)	Tiempo de reacción (horas)	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
Hidroxinamaldehído	0.0454 mol	0.045 mol (5.9 mL)	13.2 mL	12 hrs.	>300°C	98
Pentanaldehído	0.0454 mol	0.045 mol (4.8 mL)	10 mL	12 hrs.	>300°C	96
Hexanaldehído	0.0454 mol	0.046 mol (5.52 mL)	13 mL	16 hrs.	>300°C	93
Octanaldehído	0.0454 mol	0.044 mol (7 mL)	15 mL	18 hrs.	>300°C	88
Undecilaldehído	0.0454 mol	0.047 mol (9.93 mL)	15 mL	22 hrs.	>300°C	89
Dodecilaldehído	0.0454 mol	0.049 mol (10.89 mL)	13 mL	12 hrs.	>300°C	94

TABLA 2. Síntesis de oxazinas con *n*-Hexilamina.

SINTESIS DE TETRABENZOXAZINAS CON <i>n</i> -HEXILAMINA							
	Resorcinareno (mol)	Amina (mol)	Formaldehído (mol)	Disolvente (mL)	Tiempo de reacción (hrs.)	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
Resorcinareno 7	0.277mmol (250 mg)	0.004 mol (0.4 mL)	0.011 mol (0.33 mL)	20 mL	10 hrs	>320 °C	88
Resorcinareno 8	0.702mmol (500 mg)	0.007 mol (0.86 mL)	0.039 mol (1.1 mL)	20 mL	12 hrs	>320	96
Resorcinareno 9	0.326 mmol (250 mg)	0.003 mol (0.34 mL)	0.014 mol (0.38 mL)	20 mL	10 hrs	>320	93
Resorcinareno 10	0.287 mmol (250 mg)	0.002 mol (0.3 mL)	0.013 mol (0.35 mL)	16 mL	12 hrs	>320	88
Resorcinareno 11	0.234 mmol (250 mg)	0.002 mol (0.25 mL)	0.011 mol (0.3 mL)	20 mL	12 hrs	>320	89

TABLA 3. Síntesis de oxazinas con con *n*-Octilamina.

SINTESIS DE TETRABENZOXAZINAS CON <i>n</i> -OCTILAMINA							
	Resorcinareno (mol)	Amina (mol)	Formaldehído (mol)	Disolvente (mol)	Tiempo de reacción (hrs.)	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
Resorcinareno 12	0.277 mmol (250 mg)	0.002 mol (0.34 mL)	0.012 mol (0.03 mL)	20 mL	13 hrs	>320	94
Resorcinareno 13	0.326 mmol (250 mg)	0.003 mol (0.5 mL)	0.015 mol (0.4 mL)	20 mL	13 hrs	>320	90
Resorcinareno 14	0.226 mmol (250 mg)	0.002 mol (0.34 mL)	0.010 mol (0.3 mL)	20 mL	13 hrs	>320	92

TABLA 7. Síntesis de oxazinas con α -Naftilamina.

SINTESIS DE TETRABENZOXAZINAS CON α -NAFTILAMINA							
	Resorcinareno (mol)	Amina (mol)	Formaldehído (mol)	Disolvente (mL)	Tiempo de reacción (hrs.)	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
Resorcinareno 31	0.702 mmol (500 mg)	0.005 mol (700 mg)	0.036 mol (1.0 mL)	20 mL	16 hrs	>320	54

TABLA 4. Síntesis de oxazinas con *n*-Decilamina.

SINTESIS DE TETRABENZOAZINAS CON <i>n</i> -DECILAMINA							
Resorcinareno	Resorcinareno (mol)	Amina (mol)	Formaldehído (mol)	Disolvente (mL)	Tiempo de reacción (hrs.)	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
Resorcinareno 15	0.277mmol (250 mg)	0.002 mol (0.25 mL)	0.012 mol (0.33 mL)	20	12	>320	94
Resorcinareno 16	0.351 mmol (250 mg)	0.003 mol (0.31mL)	0.015 mol (0.42 mL)	20	14	>320	96
Resorcinareno 17	0.326 mmol (250 mg)	0.003 mol (0.31 mL)	0.015 mol (0.42 mL)	20	12	>320	90
Resorcinareno 18	0.287 mmol (250 mg)	0.002 mol (0.25 mL)	0.012 mol (0.33 mL)	20	12	>320	92
Resorcinareno 19	0.226 mmol (250 mg)	0.002 mol (0.21 mL)	0.010 mol (0.28 mL)	20	12	>320	93

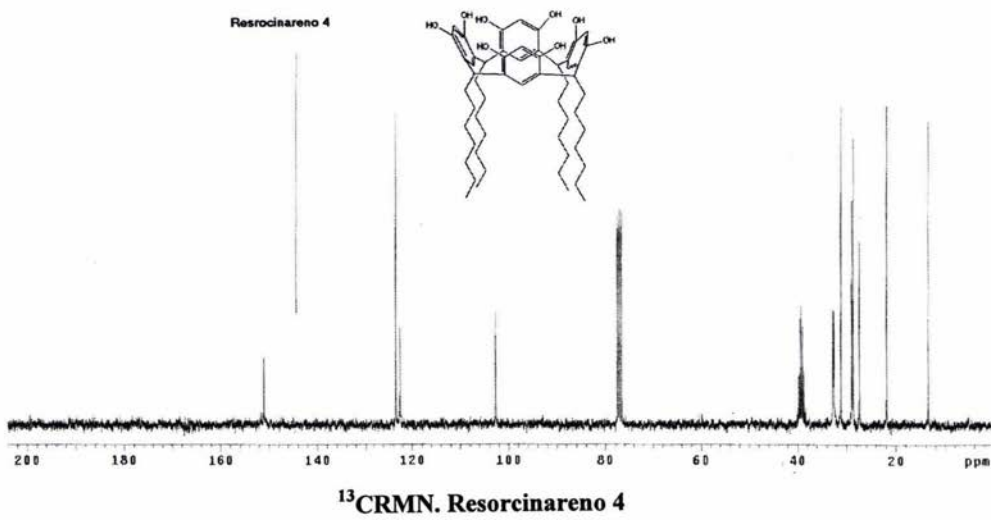
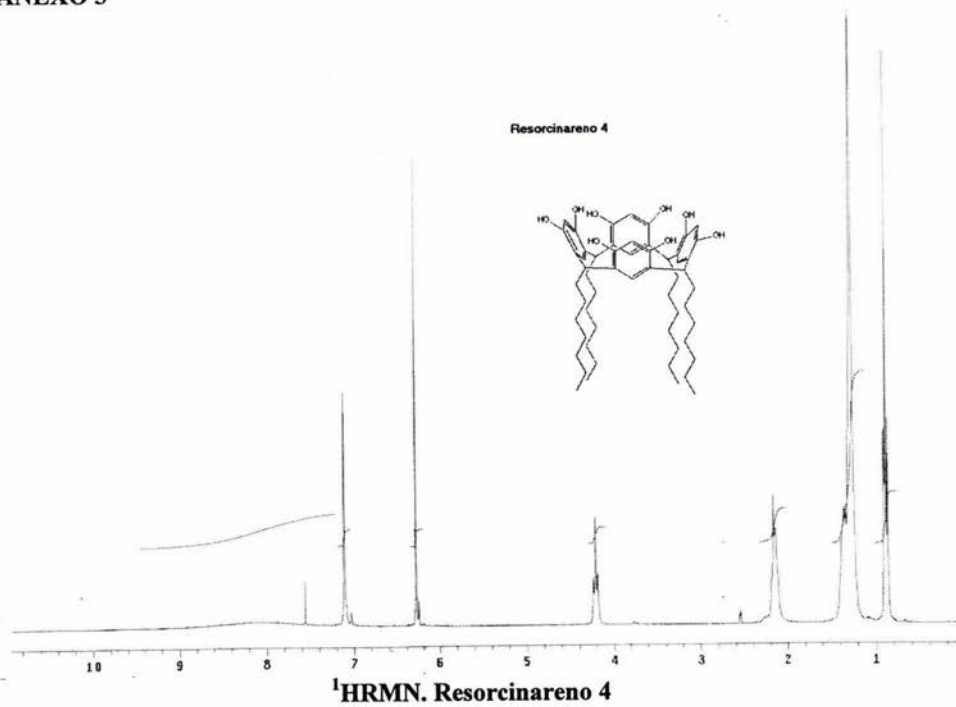
TABLA 5. Síntesis de oxazinas con Anilina.

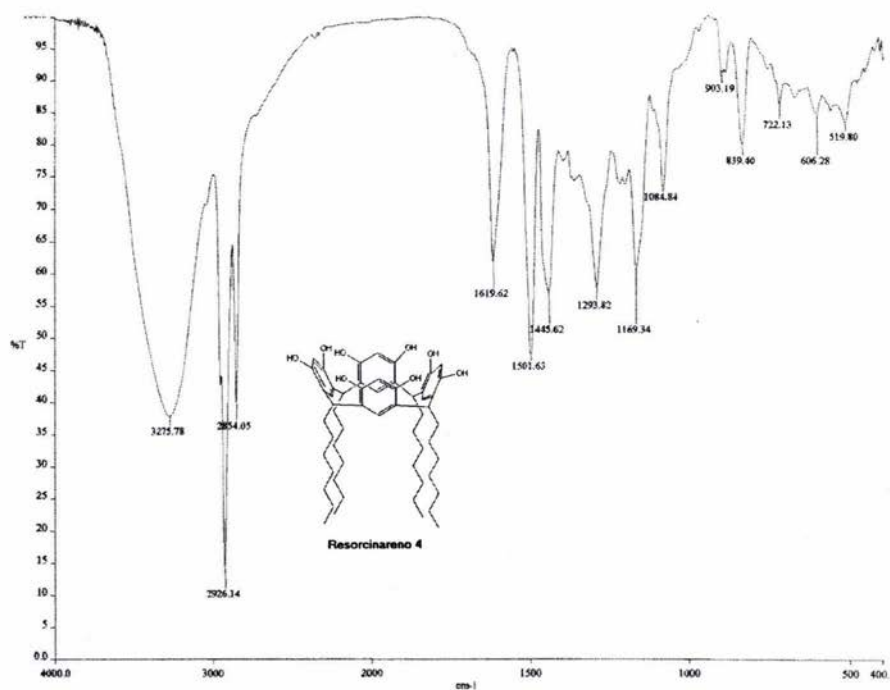
SINTESIS DE TETRABENZOXAZINAS CON ANILINA							
	Resorcinareno (mol)	Amina (mol)	Formaldehído (mol)	Disolvente (mL)	Tiempo se reacción (hrs.)	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
Resorcinareno 20	0.001 mol (1 g)	0.005 mol (0.46 mL)	0.045 mol (1.23 mL)	25	12	>320	89
Resorcinareno 21	0.001 mol (1 g)	0.011 mol (0.85 mL)	0.047 mol (1.9 mL)	20	12	>320	93
Resorcinareno 22	0.001 mol (1 g)	0.011mol (0.85 mL)	0.063 mol (1.73 mL)	15	10	>320	98
Resorcinareno 23	0.001 mol (1 g)	0.008 mol (0.74 mL)	0.053 mol (1.47 mL)	20	12	>320	89
Resorcinareno 24	0.001 mol (1 g)	0.006 mol (0.59 mL)	0.05 mol (1.38 mL)	20	10	>320	95

TABLA 6. Síntesis de oxazinas con *p*-Metilamina.

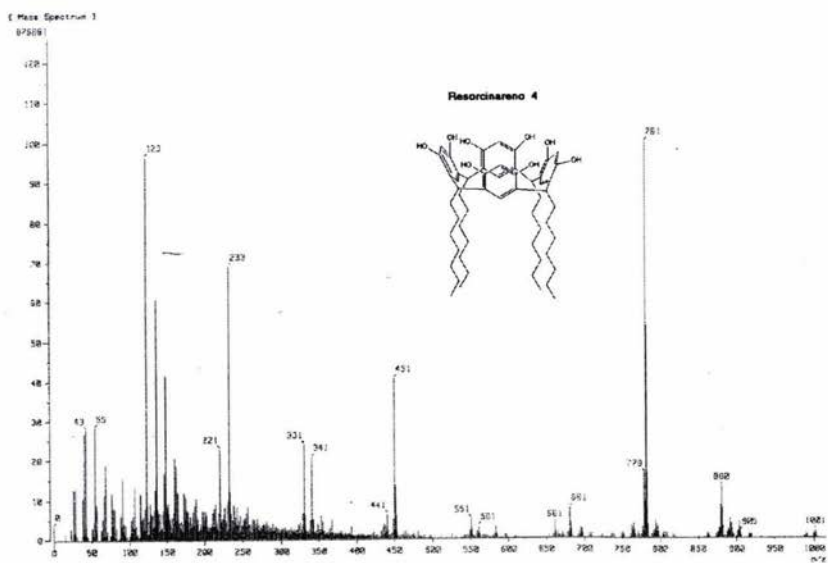
SINTESIS DE TETRABENZOXAZINAS CON <i>p</i> -METILAMINA							
	Resorcinareno (mol)	Amina (mol)	Formaldehído (mol)	Disolvente (mL)	Tiempo de reacción (hrs.)	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
Resorcinareno 25	0.277mmol (250 mg)	0.002 mol (240 mg)	0.018 mol (0.33 mL)	20	12	>320	85
Resorcinareno 26	0.351 mmol (250 mg)	0.003 mol (300 mg)	0.015 mol (0.42 mL)	20	15	>320	86
Resorcinareno 27	0.326 mmol (250 mg)	0.003 mol (278 mg)	0.014 mol (0.38 mL)	20	12	>320	96
Resorcinareno 28	0.287 mmol (250 mg)	0.002 mol (234 mg)	0.012 mol (0.34 mL)	20	10	>320	84
Resorcinareno 29	0.234 mmol (250 mg)	0.002 mol (204 mg)	0.010 mol (0.28 mL)	20	10	>320	95
Resorcinareno 30	0.905 mmol (1 g)	0.006 mol (0.59 mL)	0.05 mol (1.38 mL)	20	10	>320	88

ANEXO 3

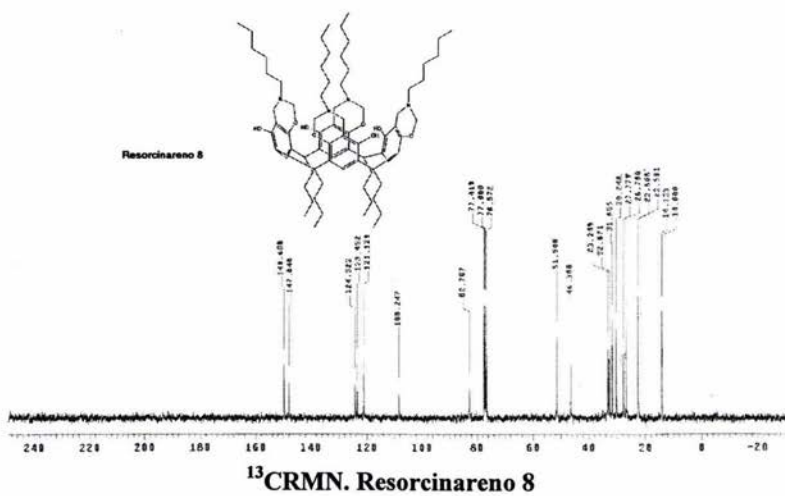
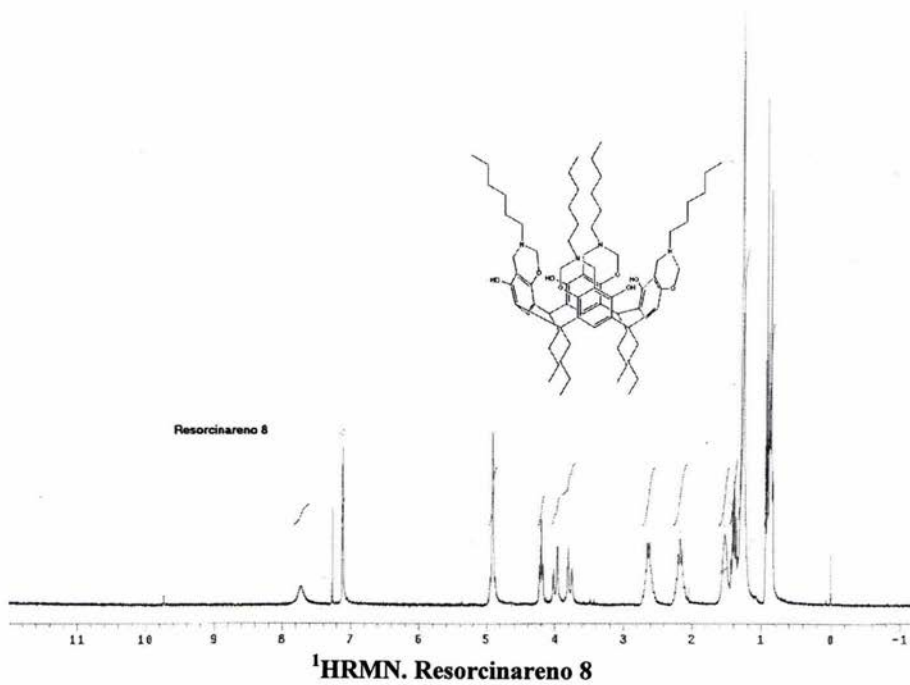


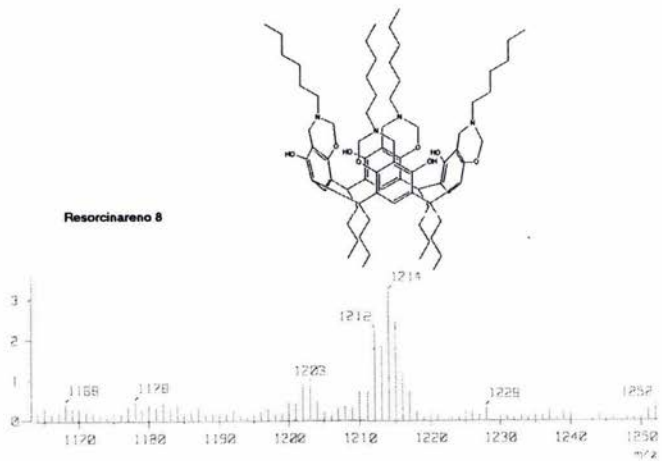
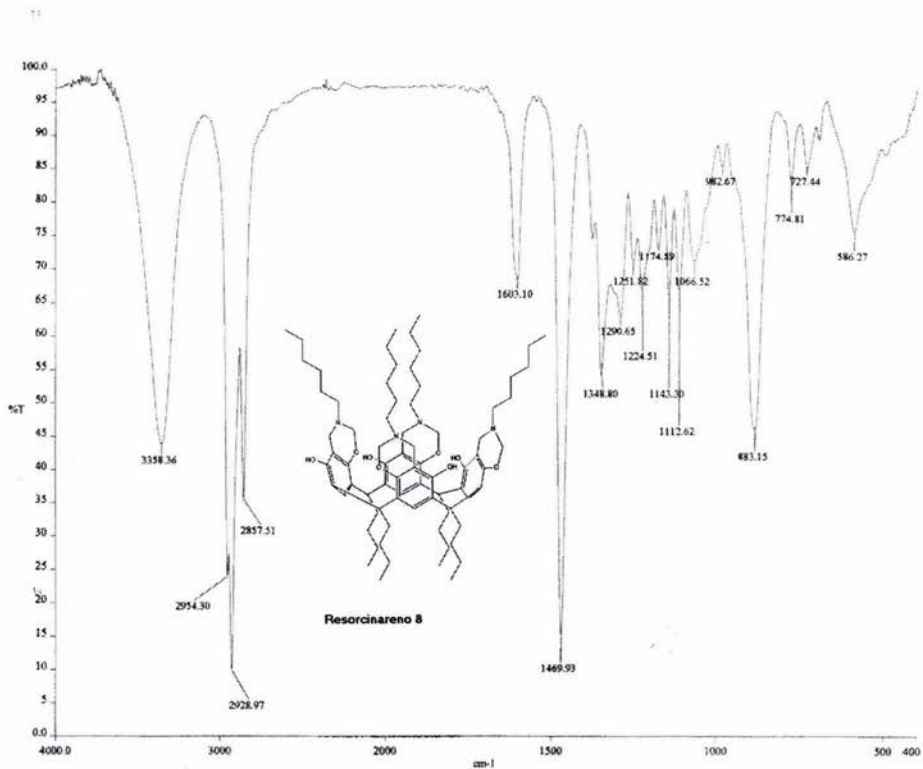


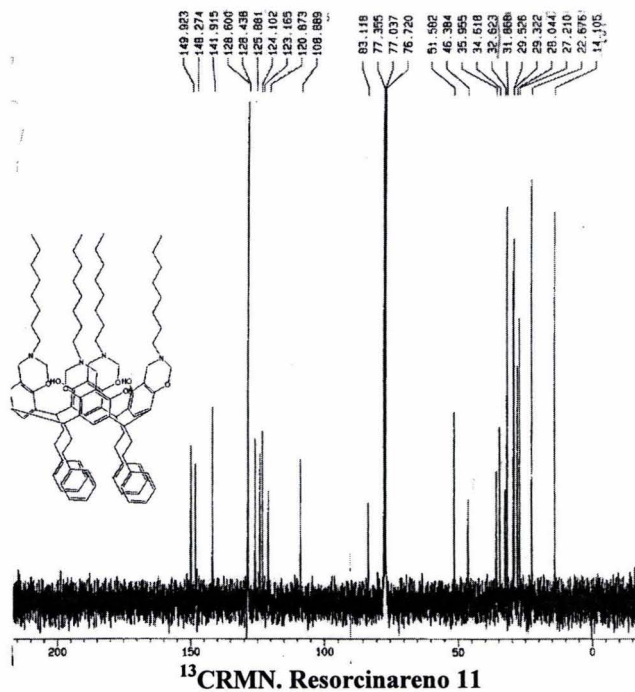
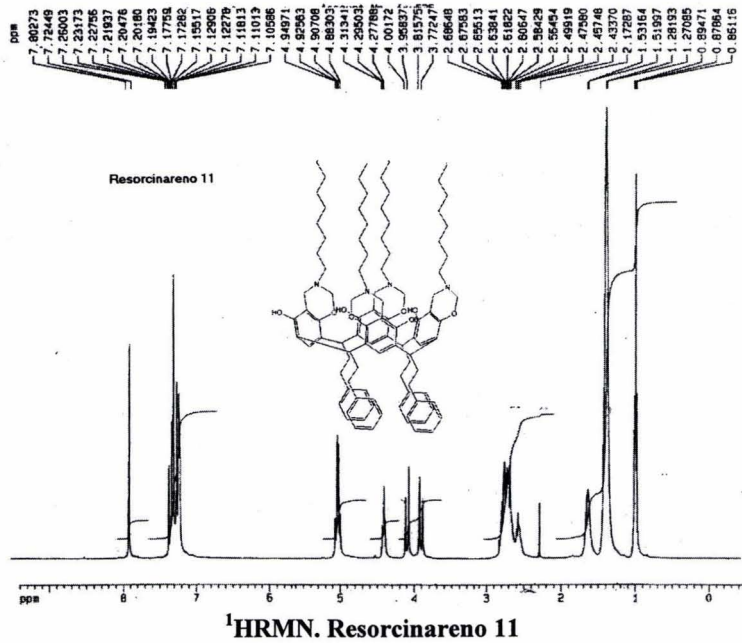
IR. Resorcinareno 4

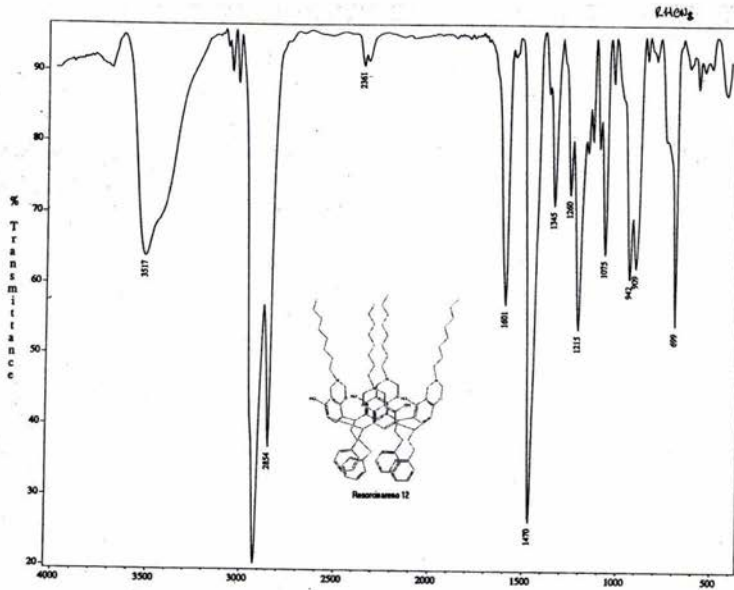


EM FAB⁺. Resorcinareno 4

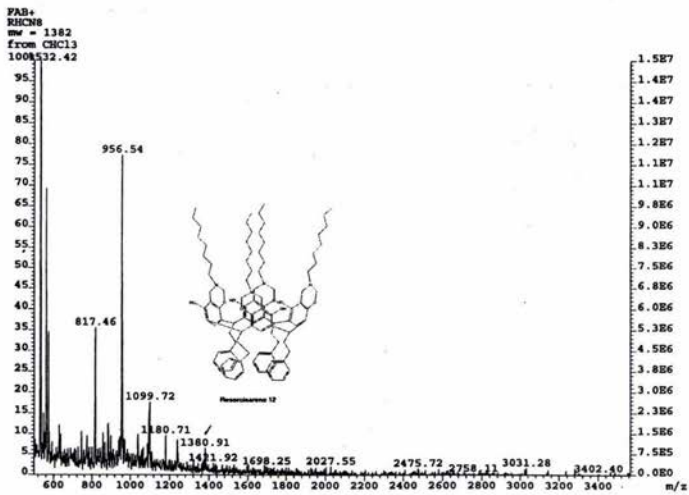




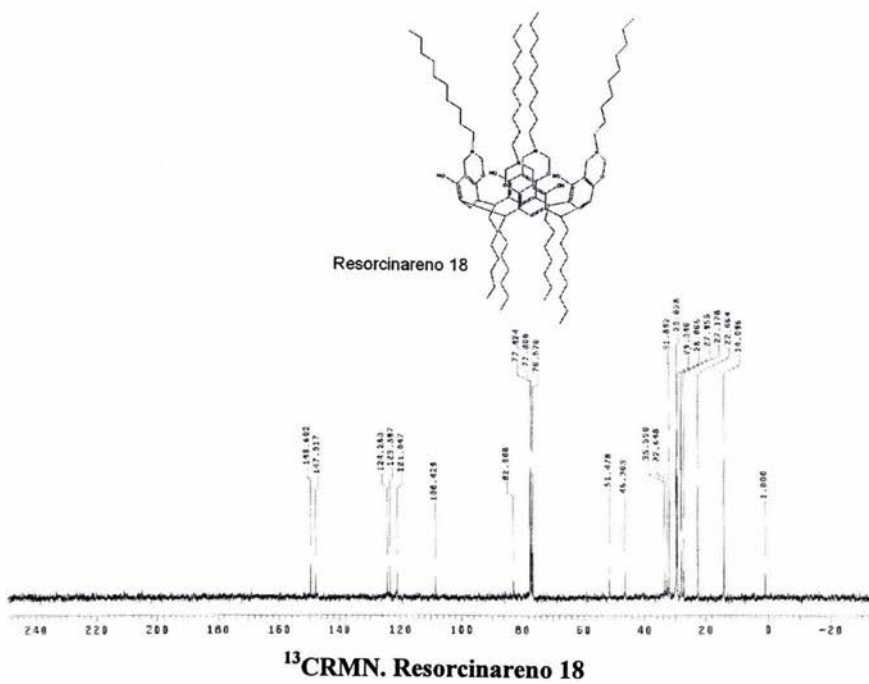
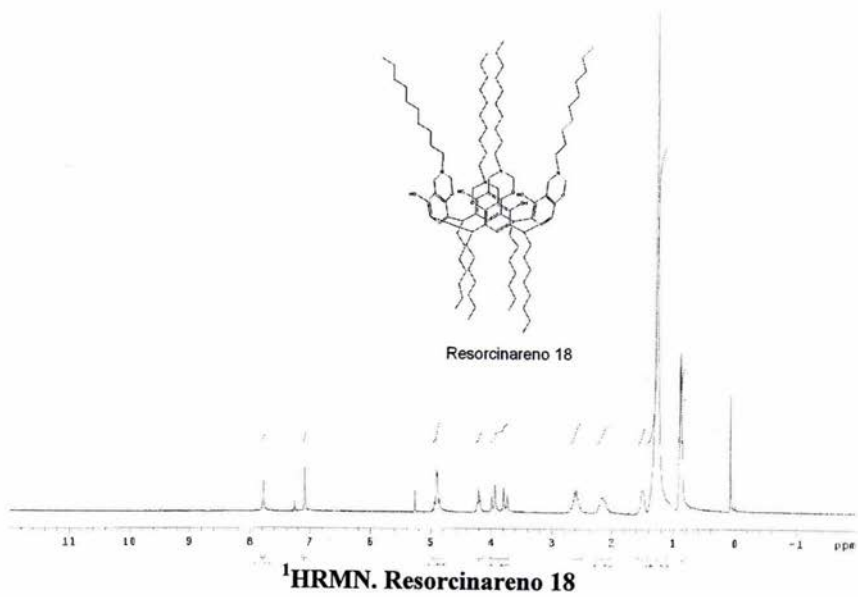


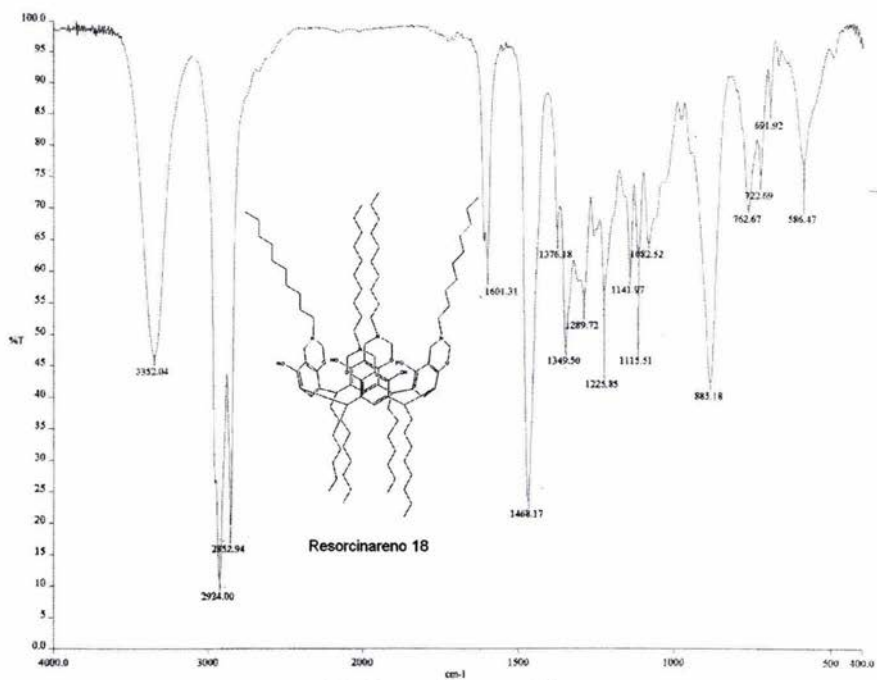


IR. Resorcinareno 11

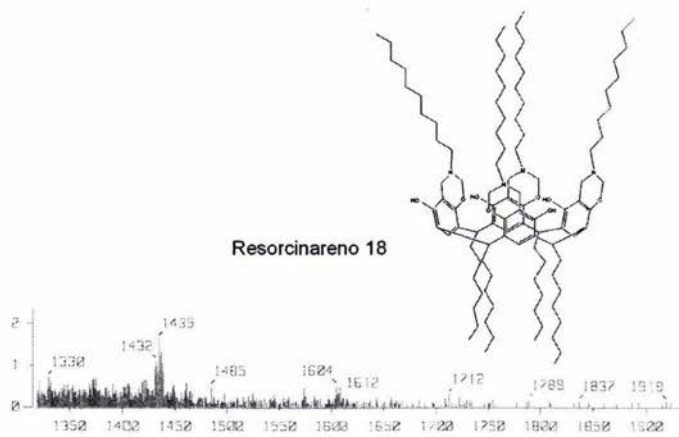


EM FAB⁺. Resorcinareno 11

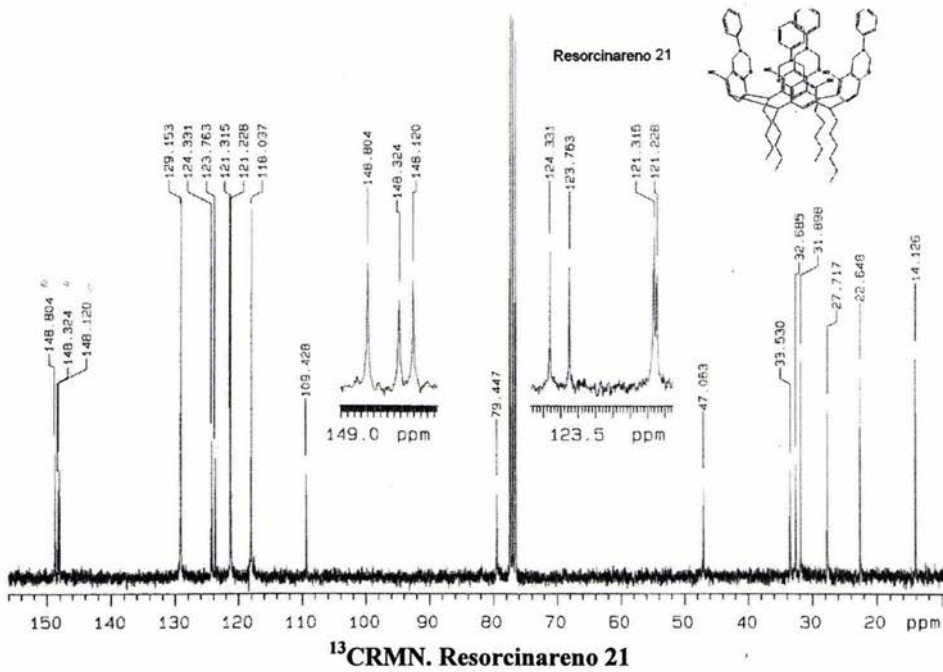
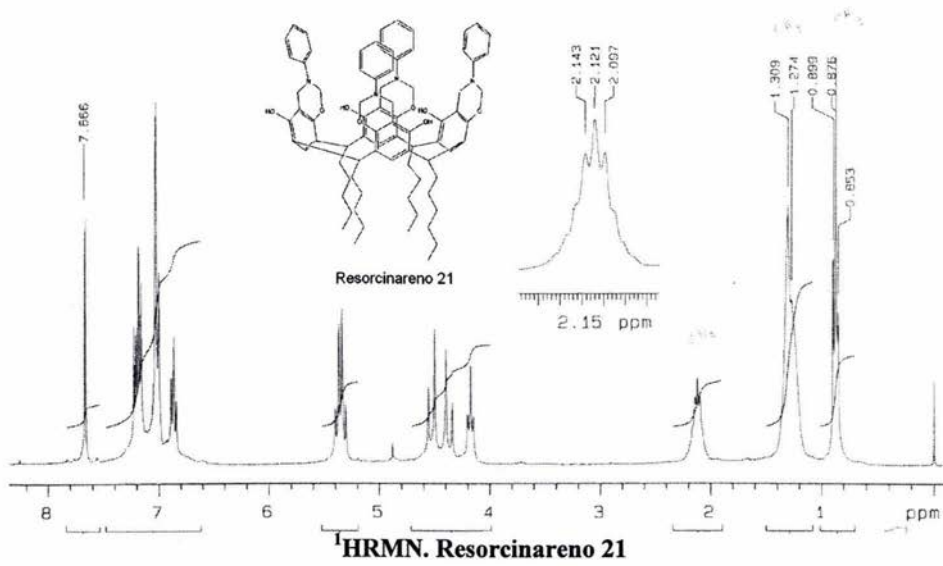


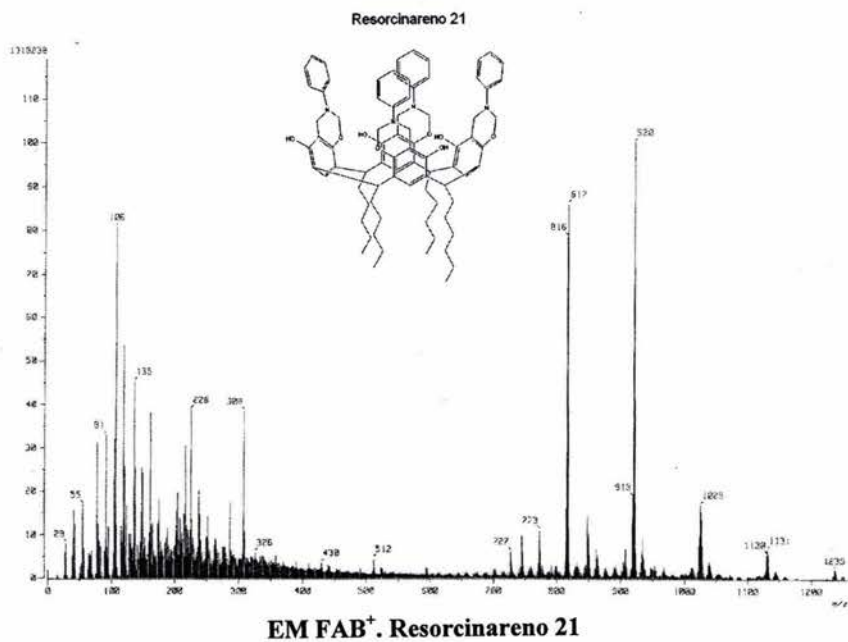
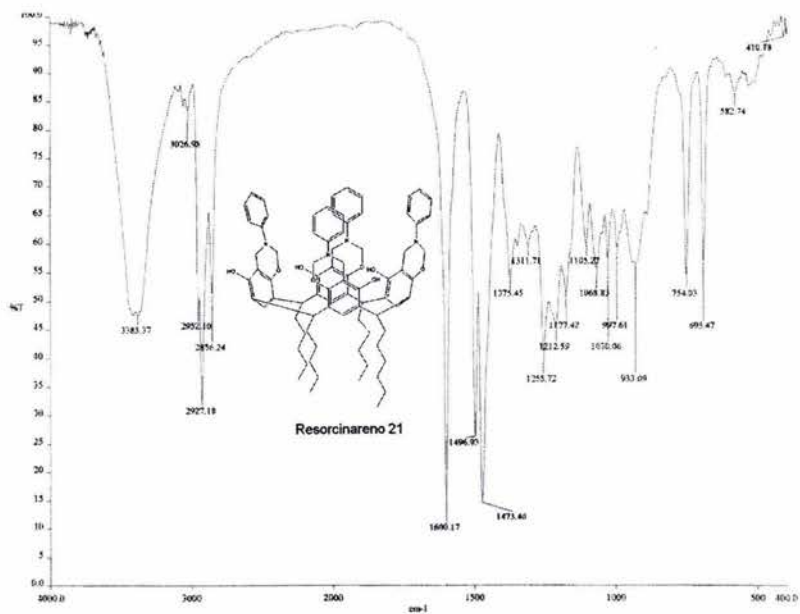


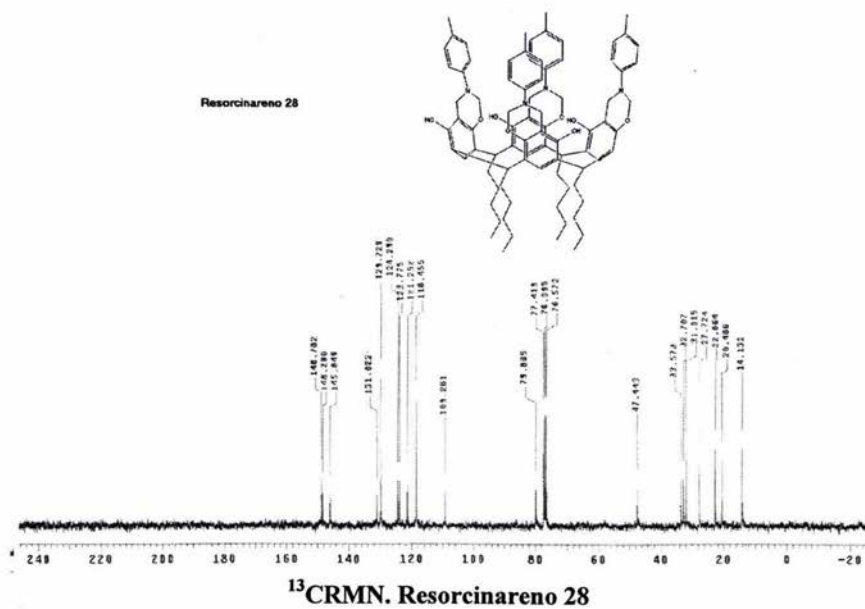
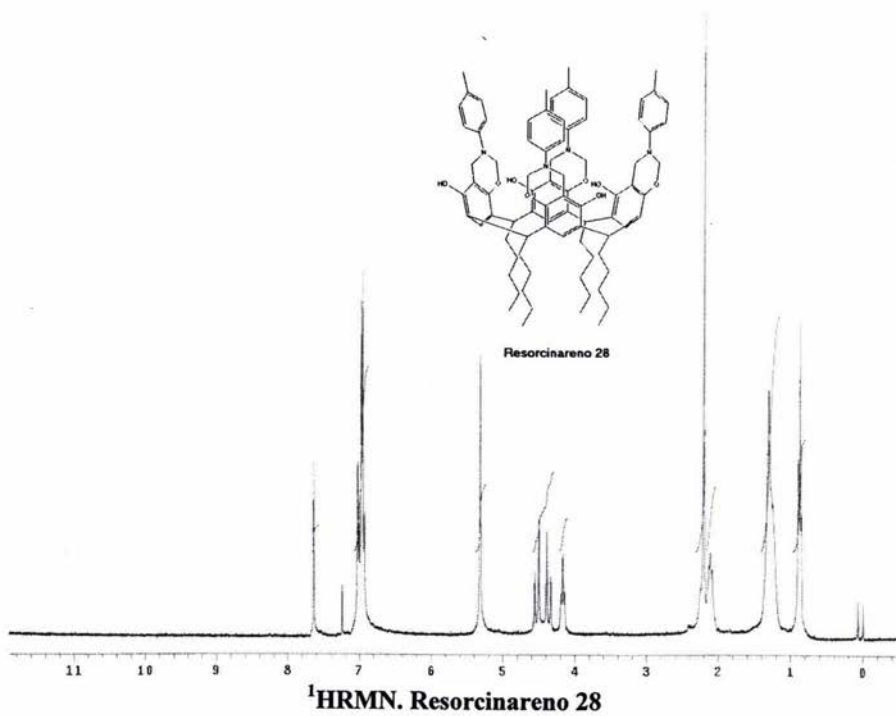
IR. Resorcinareno 18

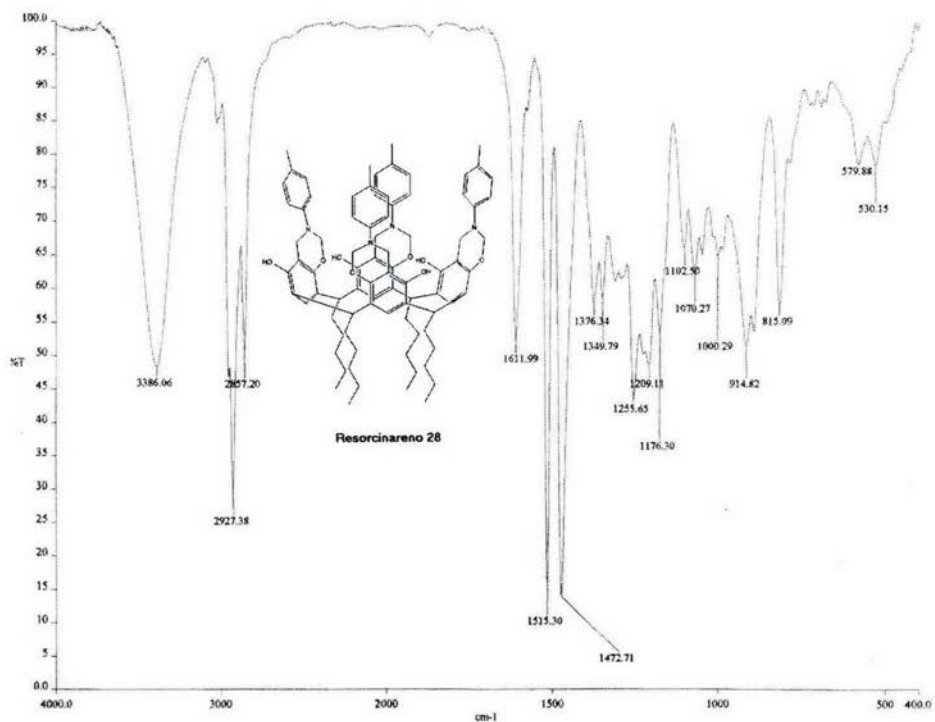


EM FAB⁺. Resorcinareno 18

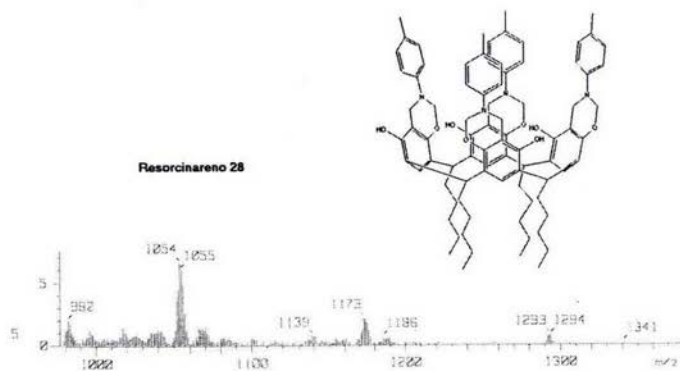








IR. Resorcinareno 28



EM FAB⁺. Resorcinareno 28