



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS

**Estudio de las propiedades receptoras de
compuestos derivados de calix[4]areno**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Paulina Raquel Martínez Alanis

TUTOR: Dr. Ivan Castillo Pérez



AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Agradecimientos

A CONACYT por otorgarme la becas No. 195788 para realizar los estudios de Maestría en Ciencias Químicas.

A los proyectos de DGAPA-PAPIIT IN247402 y IN216806 por el apoyo monetario para realizar el proyecto de investigación que da paso a ésta tesis de maestría.

Al Dr. Castillo por otorgar la infraestructura necesaria para realizar este proyecto de investigación .

A la M. en C. Virginia Gómez Valdés por su valiosa ayuda en la espectroscopia paramagnética electrónica.

A la Q. Eréndira García Ríos por su gran ayuda en la espectroscopía infrarroja.

Al Q.F.B. Simón Ortega y al Dr. Rubén A. Toscazo por su ayuda en la resolución de las estructuras cristalinas obtenidas por rayos-X.

A el M. en C. Francisco Javier Pérez Flores y al I. Q. Luis Velasco Ibarra por la ayuda en la espectrometría de masas.

A todo el personal administrativo, técnico y de servicios que laboran en el Instituto de Química.

A la UNAM por permitirme se orgullosamente estudiante de esta gran universidad.

A mi padres Raquel, José P., Margarita, Luís y Dolores; a mis hermanos Luís, Pedro, Adrián y Raquel, a mis niños Luís y Toño, a HRA, gracias...los amo.

Índice

Abreviaturas.....	1
Capítulo 1 Introducción.....	2
Capítulo 2 Antecedentes.....	5
Calixarenos.....	6
Procedimiento en un paso.....	9
Síntesis por pasos consecutivos.....	10
Condensación de fragmentos.....	11
Sustitución en el grupo hidroxilo.....	12
Química supramolecular.....	16
Fuerzas moleculares.....	17
Autoensamblado y reconocimiento molecular.....	20

Tectónica molecular y redes de inclusión.....	21
Química de coordinación.....	23
Calixarenos como ligantes en compuestos de coordinación.....	23
Capítulo 3 Objetivos.....	28
Objetivo general.....	28
Objetivos particulares.....	28
Capítulo 4 Hipótesis.....	29
Capítulo 5 Resultados	30
a) Síntesis y caracterización del compuesto C4-dialilo 1	30
b) Síntesis y caracterización del compuesto C4-dialil-diacetato 2	43

c) Síntesis y caracterización del compuesto	
C4-dialil-disilano 3	49
d) Síntesis y caracterización del compuesto	
C4-dialil-dipy 5	53
e) Síntesis y caracterización del compuesto	
C4-dipy-disilano 6	70
f) Síntesis y caracterización del compuesto	
C4-diBrBz 7	75
g) Reacción de 4 con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	82
h) Reacción de 1 con $\text{W}(\text{CO})_6$	86
i) Reacción de 4 con $\text{W}(\text{CO})_6$	89
j) Interacción de Ag^+ con grupos donadores.....	92
C4-dialilo (1).....	94

C4-dialil-diacetato (2).....	95
C4-dipy (4).....	96
C4-dialil-dipy (5B).....	97
Capitulo 6 Discusión	98
Capitulo 7 Conclusiones.....	103
Capitulo 8 Parte experimental.....	105
a) Síntesis del compuesto C4-dialilo 1	107
b) Síntesis del compuesto C4-dialil-diacetato 2	108
c) Síntesis del compuesto C4-dialil-disilano 3	108
d) Síntesis del compuesto C4-dialil-dipy 5	109
e) Síntesis del compuesto C4-dipy-disilano 6	109
f) Síntesis del compuesto C4-diBrBz 7	110

g) Reacción de 4 con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	110
h) Reacción de 1 con $\text{W}(\text{CO})_6$	111
i) Reacción de 4 con $\text{W}(\text{CO})_6$	111
Apéndice A.....	112
Datos cristalográficos.....	112
Compuesto C4-dialilo (1) en acetato de etilo.....	112
Compuesto C4-dialilo (1) en acetato de etilo/acetona.....	113
Compuesto C4-dialil-dipy (5A) cono	114
Compuesto C4-dialil-dipy (5B) cono parcial.....	115
Compuesto C4-diBrBz (7).....	116
Referencias.....	117

Abreviaturas

Ar	Grupo aromático
δ	Desplazamiento químico
CH₂Cl₂	Diclorometano
d	Doblete
DMF	N,N-dimetilformamida
IR	Espectroscopía infrarroja
K	Kelvin
m	Multiplete
MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
N₂	Bajo atmósfera de nitrógeno
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singulete
THF	Tetrahidrofurano

Capítulo 1

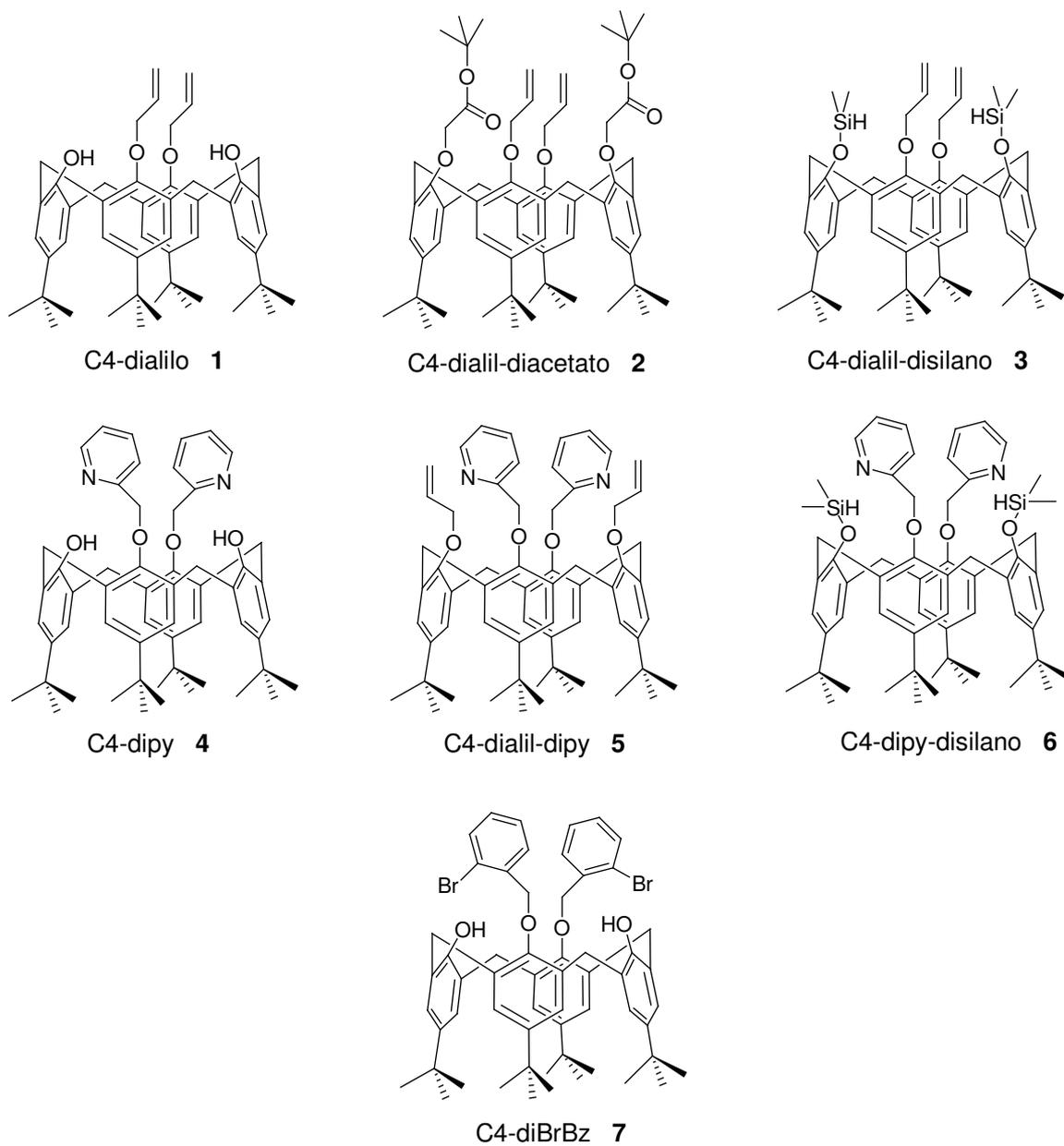
Introducción

La importancia de los compuestos macrocíclicos en química orgánica y bioquímica es evidente desde hace algún tiempo, y en años recientes han cobrado un nuevo auge gracias al aprovechamiento de este tipo de compuestos en química supramolecular. Entre los diferentes tipos de macrociclos, los llamados calixarenos destacan en este ámbito de la química. Esto se debe principalmente a su capacidad de actuar como receptores o anfitriones en fenómenos de reconocimiento molecular, cualidades que han sido exploradas parcialmente en el ensamblado de sistemas supramoleculares. La formación de dichos sistemas se basa en el desarrollo y aprovechamiento de interacciones débiles y reversibles entre bloques moleculares conocidos como tectones.

En este proyecto se emplea al macrociclo que consta de 4 grupos *p*-terbutilfenol, conocido como *p*-terbutilcalix[4]areno, con la finalidad de obtener derivados que incorporen diferentes sitios potenciales de interacción. Con estos derivados se estudió la formación de compuestos de inclusión con moléculas orgánicas, poniendo énfasis en las interacciones débiles presentes en las redes cristalinas.

Los derivados sintetizados en este proyecto abarcan compuestos con carácter de ligantes donadores como el caso de los sustituyentes picolilo,

vinilo y acetato. Además se estudiaron derivados con grupos bencílicos y con grupos protectores como los silanos. Dichos compuestos se muestran en el Esquema 1.



Esquema 1. Compuestos derivados de calix[4]areno.

La segunda parte de este trabajo consistió en explorar la capacidad de los derivados del *p*-terbutilcalix[4]areno para formar complejos con metales de transición como Ru (rutenio), W (tungsteno) y Ag (plata), mediante la interacción de los iones metálicos con los grupos donadores picolilo, vinilo y acetato.

Capítulo 2

Antecedentes

La química de los compuestos macrocíclicos se encuentra en pleno apogeo, en parte debido a su capacidad de participar en la formación de sistemas supramoleculares. En el caso específico de los compuestos llamados calix[n]arenos, el número de unidades fenólicas n determina un tamaño de cavidad, en la cual puede llevar a cabo fenómenos de reconocimiento molecular mediante interacciones débiles. Por mencionar entre algunas de las cualidades que presentan los calixarenos están la luminiscencia¹, la fluorescencia², su uso como sensores³, así como su capacidad como agentes secuestradores de metales alcalinos y alcalinotérreos⁴.

La mayoría de los calixarenos tienen la capacidad de actuar como hospederos⁵, cualidad que los hace muy atractivos en química supramolecular. Las propiedades de los calixarenos que son de interés para este trabajo son:

- La introducción de grupos funcionales al calixareno mediante la eterificación en medio básico de las posiciones fenólicas presentes en el compuesto⁶.
- La formación de complejos de inclusión mediante interacciones débiles.
- La disponibilidad de diferentes confórmeros de los compuestos⁷.

- La posibilidad de actuar como ligantes polidentados, que puedan delimitar la geometría y la accesibilidad de los sitios vacantes de coordinación al unirse a un metal de transición⁸.

En este capítulo se abordan las propiedades y reactividad de los calixarenos, una breve descripción de la química supramolecular referente a este tipo de moléculas, y por último se presentan los compuestos de coordinación más relevantes para el desarrollo del trabajo experimental que se realizó a lo largo del proyecto.

Calixarenos

En la definición mas general, los calixarenos son macrociclos formados por subunidades aromáticas que se enlazan entre si generando una especie similar a un éter corona. Estos compuestos se clasifican, en primera instancia, por el número de unidades aromáticas, así como por los grupos funcionales presentes en las unidades repetitivas⁹. Un ejemplo son los derivados de resorcinol que se nombran como resor[*n*]arenos, mientras que otro grupo de macrociclos son los *p*-alquilcalix[*n*]arenos, mismos que están formados por *n* subunidades fenólicas donde la diferencia radica en los sustituyentes alquílicos presentes en la posición *para* al grupo hidroxilo, ver Figura 1. En el caso específico del tetrámero cíclico del *p*-terbutilfenol llamado *p*-terbutilcalix[4]areno, éste es un macrociclo donde cada anillo aromático presenta un grupo terbutilo en posición *para* al grupo hidroxilo; éste

compuesto es una de las materias primas utilizadas en el presente trabajo de investigación.

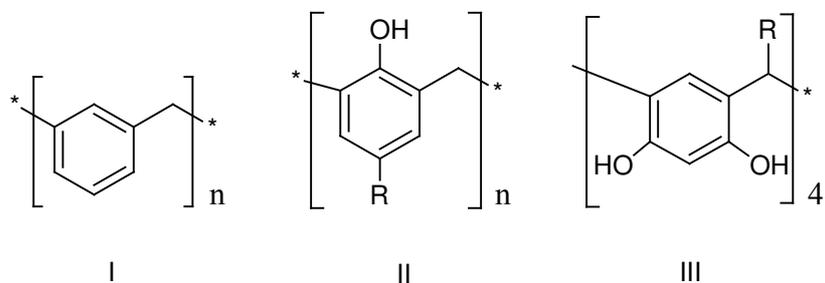


Figura 1. Calixarenos, I) Calix[n]arenos II) Calix[n]arenos de fenol III) Calix[4]areno derivado de resorcinol o resor[4]arenos¹⁰.

El nombre calixareno fue introducido por David Gutsche para los *p*-alquilcalix[n]arenos¹⁰, quien los identificó como oligómeros cíclicos obtenidos de la condensación de formaldehído y *p*-alquilfenoles en condiciones alcalinas. Originalmente fueron los *p*-alquilcalix[4]arenos en particular, descritos como tetrámeros formados por derivados fenólicos con los grupos arilo orientados hacia la periferia, lo que inspiró el nombre calix debido a la similitud que guardan con una copa o cáliz (calix en griego), ver Figura 2.

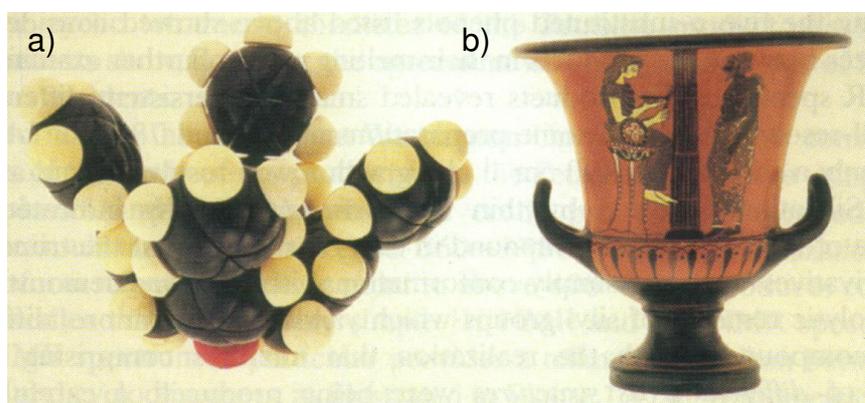
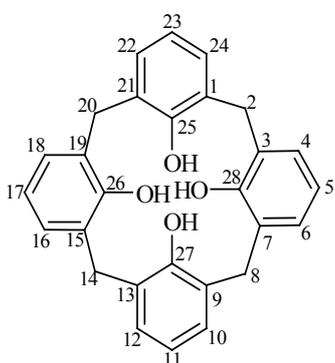


Figura 2. a) Figura del calix[4]areno y b) figura del cáliz¹⁰.

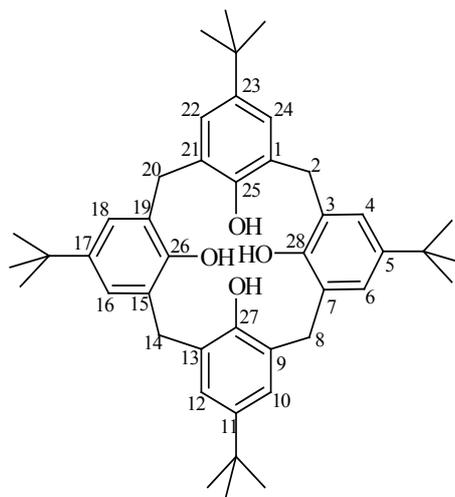
Para nombrar a los calixarenos bajo las normas de la IUPAC se numeran los átomos a partir de la posición *orto* con respecto al grupo hidroxilo en el anillo aromático, y se continúa la numeración consecutiva por prioridad de grupos funcionales. De ésta manera, el *p*-terbutilcalix[4]areno es 5,11,17,23-tetratertbutil-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno, ver Figura 3.

a)



25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno

b)



5,11,17,23-tetratertbutil-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno

Figura 3. Estructuras, numeración y nombre bajo las normas de la IUPAC del calix[4]areno (a) y el *p*-terbutilcalix[4]areno (b)¹⁰.

Existen tres métodos comúnmente empleados para sintetizar este tipo de calixarenos. Con base en las características del monómero o alquilfenol que se empleará, así como el macrociclo deseado, se escoge alguno de los métodos sintéticos conocidos¹¹.

Procedimiento en un paso

Consiste en la condensación entre *p*-terbutilfenol y formaldehído bajo condiciones alcalinas (NaOH, KOH), dando en un paso de reacción una mezcla de macrociclos de diferentes dimensiones. Generalmente alguno de ellos se forma en mayor proporción, como en la obtención de tetra-, hexa- u octámeros con rendimientos del 50, 85 y 63 % respectivamente, dependiendo de las condiciones de reacción.

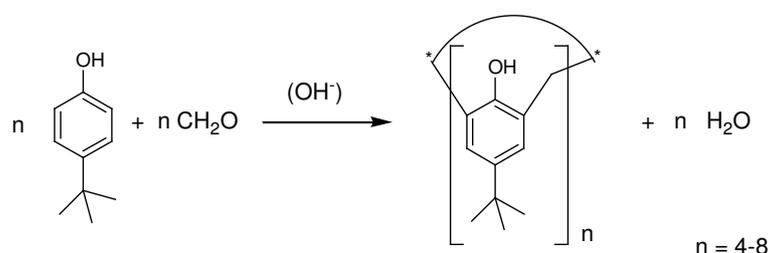


Figura 4. Esquema de la reacción en un paso para la síntesis de calixarenos¹¹.

Dichas condiciones, incluyendo temperatura, disolvente y base, son las que determinan que macrociclo se obtiene. El *p*-terbutilcalix[4]areno se sintetiza bajo este método haciendo una mezcla de *p*-terbutilfenol, formaldehído al 37% y NaOH correspondiente al 0.045 equivalentes con respecto al fenol; esta mezcla se calienta por 2 horas a 110-120 °C. Una vez formada una masa viscosa llamada precursor, esta se calienta a reflujo en difenil éter por 2 horas. La mezcla de reacción se enfría y el producto crudo se separa por filtración y se recristaliza de tolueno, dando cristales rómbicos incoloros con p.f. 342-344 °C¹⁰.

Síntesis por pasos consecutivos

En la síntesis de calixarenos en un solo paso es necesario utilizar el mismo sustituyente en todas las posiciones *para* al grupo hidroxilo. Como alternativa para la síntesis de calixarenos con diferentes sustituyentes en las posiciones *para* Hayes y Hunter¹¹ desarrollaron un método de síntesis por pasos, posteriormente optimizado por Kämmerer y colaboradores¹¹, y que consiste en someter el *o*-bromo-*p*-alquilfenol a una serie de hidroximetilaciones alternadas mediante condensaciones para construir un oligómero lineal. El oligómero formado deberá tener un grupo hidroxilo terminal con el que se llevará a cabo la ciclización bajo condiciones de dilución, después de que la posición *orto* propia para la condensación ha sido deshalogenada, ver Figura 5.

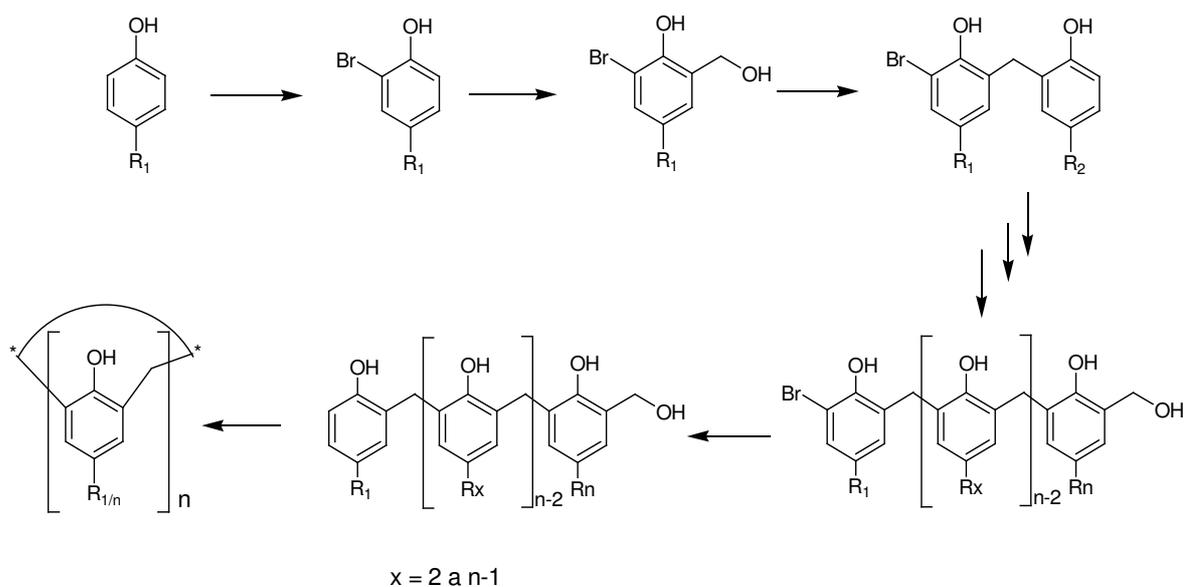


Figura 5. Esquema de la síntesis de calixarenos por el método en pasos consecutivos¹¹.

Los rendimientos obtenidos en los pasos individuales de la ciclización son generalmente muy buenos, pero debido al gran número de pasos el rendimiento final es bajo por lo que este método es poco utilizado.

Condensación de fragmentos

Las condensaciones “3+1” y “2+2” también se utilizan en la síntesis de calixarenos y éstas reacciones involucran una ciclización intermolecular¹¹. Éste método es utilizado para la obtención de calix[4]arenos con sustituyentes como COOR, NO₂, N=N-Ph y halógenos presentes en la posición *para* al grupo hidroxilo.

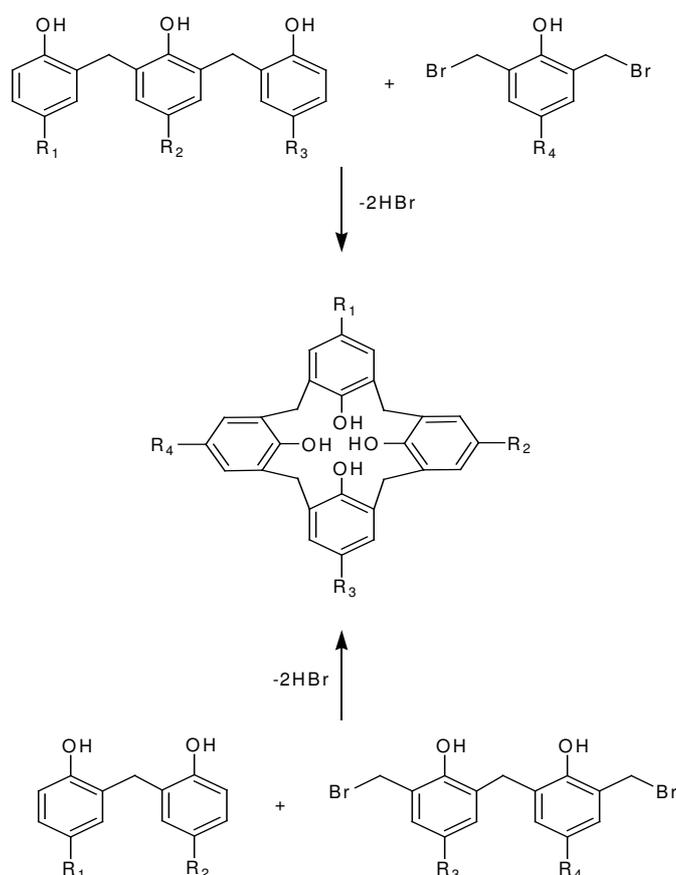


Figura 6. Esquema de la síntesis por condensación de fragmentos para la obtención de calixarenos¹¹.

Sustitución en el grupo hidroxilo

El *p*-terbutilcalix[4]areno, es el sistema base utilizado en este proyecto de investigación. Este macrociclo puede ser modificado de dos formas:

- Activación de la posición *para* al grupo fenol mediante una sustitución electrofílica aromática.
- Activación de la posición fenólica del macrociclo mediante una condensación para la formación de éteres o ésteres.

La activación de las posiciones fenólicas del macrociclo es el método de sustitución empleado en este trabajo de investigación. Esta reacción en la mayoría de los casos consiste en una deprotonación *in situ* del calixareno, seguida de una reacción de sustitución nucleofílica hacia un sustituyente halogenado. La figura 7 muestra un esquema general de los compuestos que se obtienen mediante sustitución en el grupo hidroxilo.

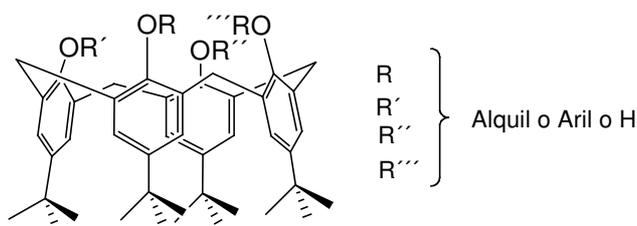


Figura 7. *p*-terbutilcalix[4]areno sustituido.

En el caso específico del *p*-terbutilcalix[4]areno son cuatro los conforméromos termodinámicamente más estables. Estos conforméromos se esquematizan en la Figura 8. La conformación de cono se presenta cuando todos los grupos fenólicos se encuentran apuntando hacia la misma dirección; para las conformaciones 1,2 y 1,3-alternada se destaca la inversión de dos de los grupos hidroxilo. El conforméromo llamado de cono parcial es aquel que presenta un anillo fenólico invertido con respecto a los demás en la molécula.

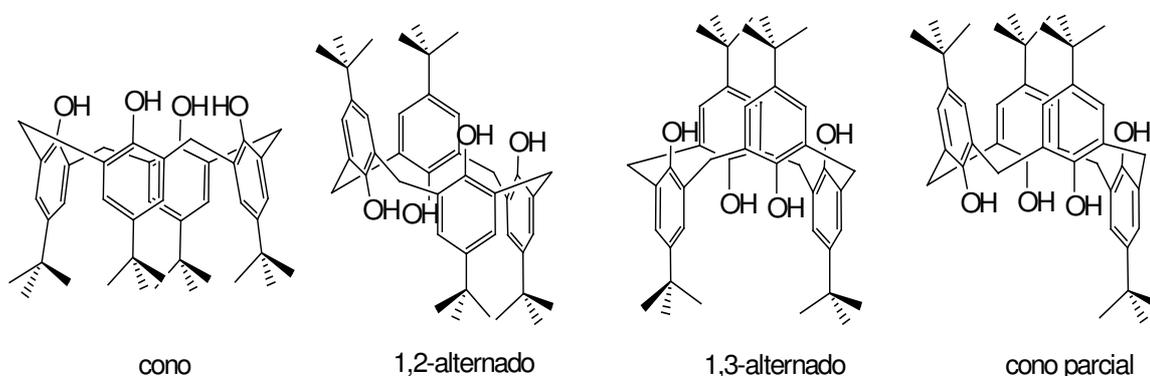


Figura 8. Conforméromos de *p*-terbutilcalix[4]areno¹⁰.

El *p*-terbutilcalix[4]areno se encuentra predominantemente en la conformación de cono, sin embargo es un compuesto conformacionalmente flexible. A temperatura ambiente los diferentes conforméromos se interconvierten a una velocidad aproximada de 100 s^{-1} .

La barrera energética ΔG^\ddagger de la interconversión de cono a 1,3-alternado en cloroformo a temperatura ambiente es de $15.7 \text{ kcal/mol}^{12}$. En solución y en estado sólido este tetrámero cíclico se encuentra predominantemente en conformación de cono, en la cual se maximizan los enlaces de hidrógeno

entre los grupos hidroxilo presentes en la molécula. Ésta situación se ve afectada cuando existe una sustitución en el macrociclo para la generación de un éter o éster, el cual puede llegar a evitar la interconversión de confórmeros. La sustitución y conformación del compuesto está fuertemente dirigida por la base deprotonadora. Por ejemplo, se ha observado que en algunos casos la obtención de confórmeros de cono parcial se ve favorecida en el siguientes orden $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{Cs}_2\text{CO}_3$.

Los confórmeros pueden ser identificados por resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H)¹², donde se observa que el número de señales varía dependiendo de la simetría del compuesto. Un espectro típico para una conformación de cono se presenta en la Figura 9a, donde se observan dos dobletes cercanos a 3.8 ppm que corresponden a los metilenos puente que unen a los anillos aromáticos en la posición *orto* al hidroxilo; aparece también una señal cercana a 1 ppm debida a los terbutilos en la posición *para* al grupo hidroxilo. Cuando el confórmero cambia de cono a cono parcial o alternado el espectro presenta un mayor número de señales para los grupos metileno puente en el macrociclo, Figura 9b, 9c.

Los sustituyentes de interés para éste trabajo de investigación comprenden diversos grupos funcionales, tales como picolilo¹³, vinilo y terbutilacetoxilo, entre otros. Por ello es de suma importancia el diseño de la ruta sintética a seguir, ya que la preponderancia de alguno de los confórmeros se puede determinar mediante las condiciones de deprotonación empleada para

sustituir con dos grupos diferentes en posiciones anti al calixareno, como lo reportan McKerver y colaboradores (Figura 10)¹⁴.

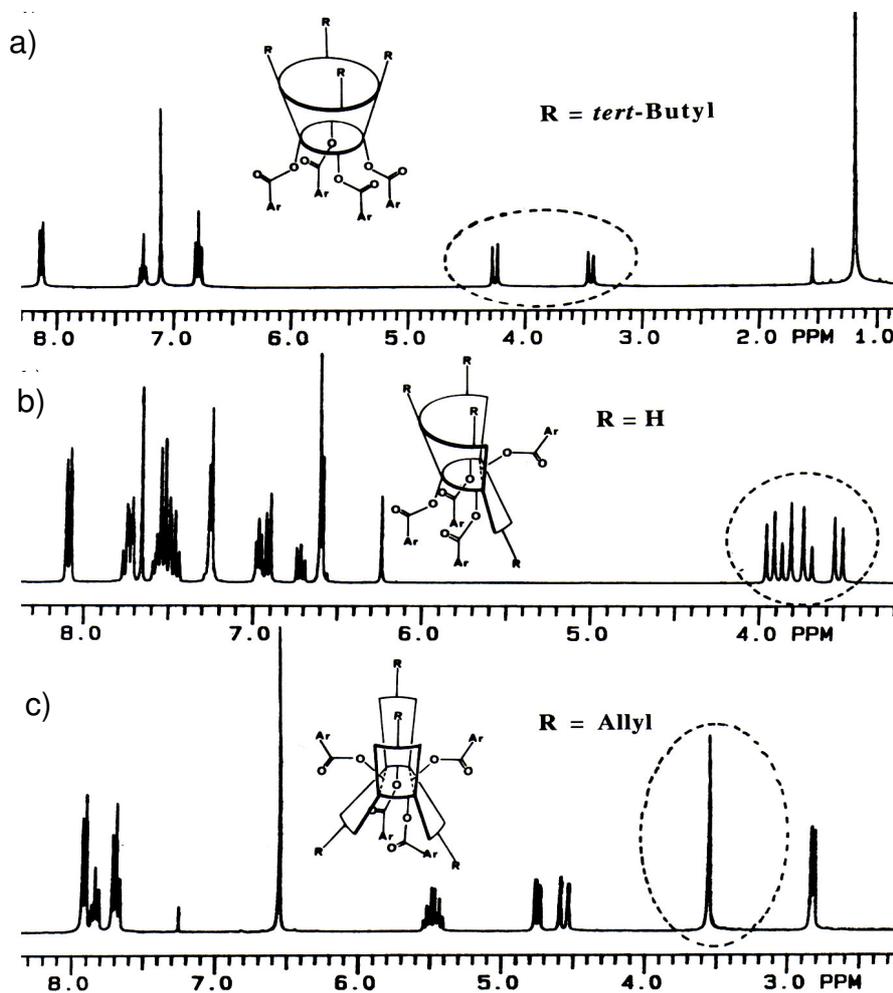


Figura 9. Espectros de RMN ¹H a 300 MHz de diferentes conformeros, a) cono, b) cono parcial, c) 1,3-alternado¹⁰.

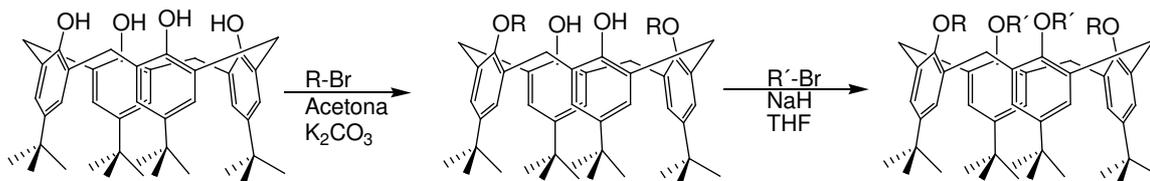


Figura 10. Ruta sintética para la obtención de calixarenos tetrasustituídos.

Química supramolecular

La química convencional comprende el estudio y la manipulación de las propiedades estructurales y electrónicas de compuestos moleculares, donde la interacción que mantiene la identidad de las moléculas es el enlace covalente. Sin embargo, se presentan otras interacciones fuertes y débiles que confieren a los conjuntos de moléculas nuevas propiedades. Así, la química supramolecular comprende el estudio de las interacciones intermoleculares que mantiene unidas a dos o más moléculas generando agregados conocidos como supermoléculas.

Los componentes más simples que conforman la entidad supramolecular son el receptor molecular, que es generalmente una especie grande, y un sustrato que se presenta como el componente más pequeño. Dentro de las interacciones que dirigen los procesos supramoleculares existe además la posibilidad de que el receptor transforme químicamente al sustrato. Un ejemplo de receptores que realizan transformaciones químicas en el sustrato son los catalizadores supramoleculares, siendo las enzimas un caso particular de este tipo de sistemas. También se pueden generar ensamblajes polinucleares sustrato-receptor cuando el receptor cuenta con varios sitios de interacción, llamado también receptor politópico. Debido a la versatilidad de estos sistemas es posible obtener dispositivos moleculares, donde las interacciones débiles favorecen la formación de cristales líquidos, membranas, capas, etc¹⁵.

Fuerzas moleculares

Las fuerzas moleculares pueden ser clasificadas en dos grupos, de corto y largo alcance. Las de corto alcance son aquellas del resultado de un traslape orbital; estas fuerzas de unión pueden ser atractivas o repulsivas y representan las interacciones más fuertes presentes en un sistema molecular. Por otro lado, las fuerzas de Van der Waals, interacciones π - π y electrostáticas, son clasificadas como de largo alcance, y son responsables de la formación de ensamblados supramoleculares^{15d}.

Las interacciones intermoleculares de tipo Van der Waals son dispersivas e inductivas de largo alcance. Se generan entre moléculas a distancias más grandes que la suma de las longitudes de sus radios covalentes. Estas fuerzas contribuyen de manera significativa a la estabilidad colectiva del sistema supramolecular, debido al efecto aditivo de sus interacciones, ya que de manera individual la magnitud de este tipo de interacción es débil. Dicha magnitud puede variar de forma inversamente proporcional a la distancia de las especies involucradas, aunque esto puede cambiar dependiendo del medio. De forma general, las fuerzas inductivas disminuyen en medio polar mientras que a las dispersivas les sucede lo contrario¹⁵.

Las interacciones de tipo dispersivas se generan como consecuencia de los cambios momentáneos de la densidad electrónica en las nubes electrónicas de las moléculas. Por otro lado, las interacciones de tipo inductivas son

generalmente atractivas con interacciones de tipo dipolo-dipolo en forma inducida y permanente¹⁶.

Otro tipo de interacciones son las llamadas π - π , con base en la definición propuesta por Hunter y Sanders¹⁷. El modelo correspondiente considera por separado el "esqueleto" σ de un grupo aromático y dos regiones con densidad electrónica tipo π (carga de $1/2 e^-$ cada una) que polariza a la estructura σ cargándola positivamente (+1).

Las interacciones π - π más favorables son las que se llevan a cabo entre la estructura σ y los electrones π (interacciones σ - π). Esto se debe a la repulsión electrónica π - π presente en un sistema, por lo cual la geometría preferida esta dictada por las interacciones favorables σ - π . De esta manera el modelo aporta las reglas de apilamiento para sistemas π : las interacciones atractivas σ - π presentan una geometría T y en apilamiento π desplazado, como se muestra en la Figura 11.

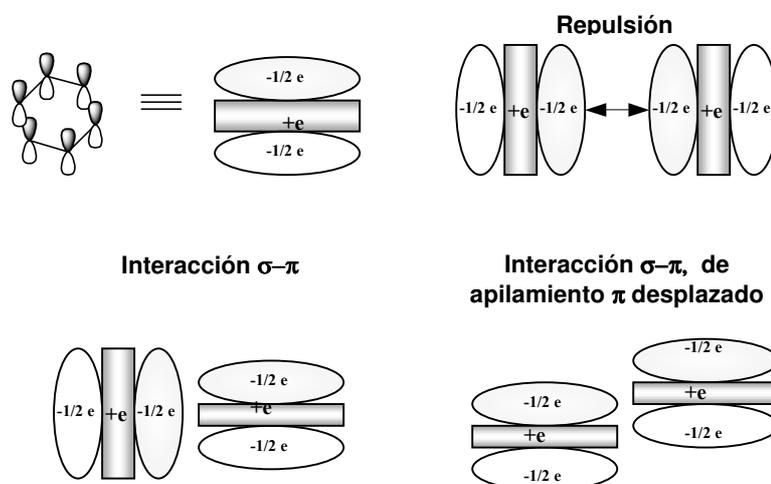


Figura 11. Interacciones π - π , con base en la definición de Hunter y Sanders¹⁷.

Otro tipo de interacción es la electrostática, la cual puede ser atractiva o repulsiva. Esta tiende a ser una interacción muy fuerte, pero depende tanto de la dirección como de la magnitud de las cargas en el sistema. La magnitud de la fuerza de interacción varía como el inverso de la distancia interatómica cuando la distancia es pequeña; si la distancia es grande, la magnitud depende del inverso del cuadrado de la distancia. Cabe resaltar que la magnitud de la interacción electrostática puede ser modulada por la constante dieléctrica del medio^{15d}.

Una de las interacciones débiles más importantes es el puente o enlace de hidrógeno. De forma sencilla se puede describir a un enlace de hidrógeno como la interacción entre un protón (H) unido a un átomo donador (D), y un átomo o grupo aceptor (A). Esta interacción es de tipo intermolecular cuando las especies donadora y aceptora están en moléculas separadas, e intramolecular cuando ambas especies están en la misma molécula.

Los arreglos que puede presentar un enlace de hidrógeno son muy variados, destacando el lineal (idealmente), angular, bifurcado, trifurcado y de puente o ciclo. Los grupos aceptores y donadores más comunes son aquellos que tienen átomos electronegativos como N, O, P, S, F, Cl, Br y I, así como nubes electrónicas de alquenos, alquinos, grupos π aromáticos y metales de transición.

En sistemas supramoleculares destacan los enlaces de hidrógeno generados por átomos aceptores más electronegativos que el carbono. La magnitud de

las interacciones enlace de hidrogeno son variadas y se pueden clasificar en fuertes, moderadas y débiles. Las interacciones fuertes se generan entre especies que presentan carga. Por ejemplo, para el caso del aceptor, aniones como hidroxilos o carboxilatos, mientras que los donadores pueden ser grupos como sales de amonio. Las interacciones moderadas se dan entre especies neutras, y las débiles entre grupos donadores donde D tiene una electronegatividad similar al H y A tiene electrones disponibles; un ejemplo de interacción débil son la interacciones $C-H \cdots \pi^{18}$, ver Figura 12.

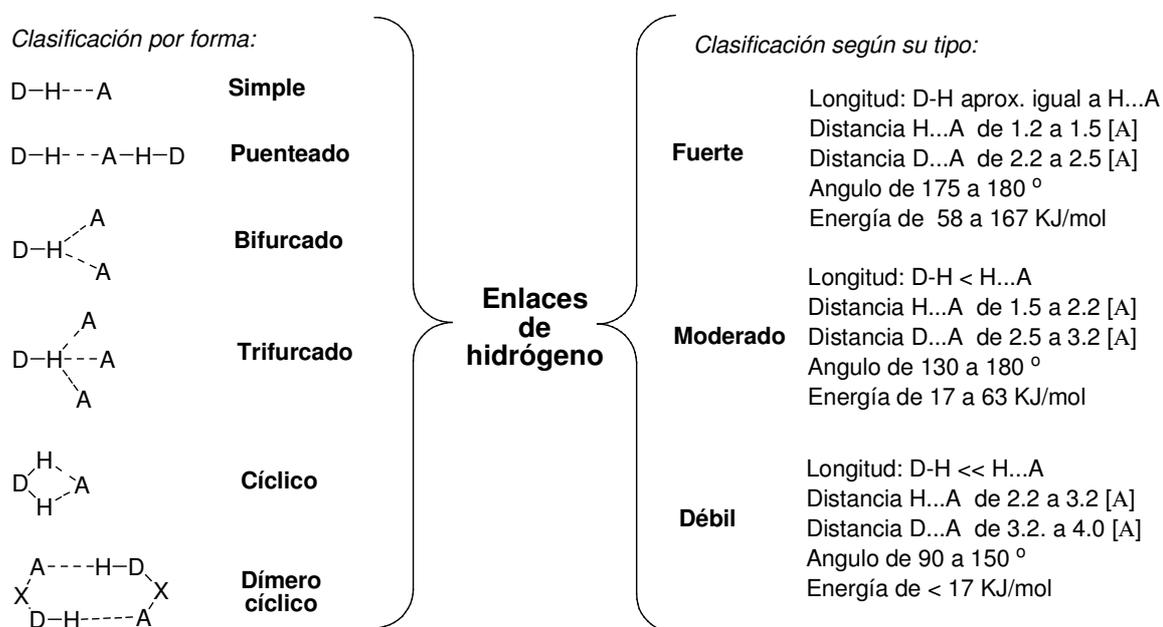


Figura 12. Características y clasificación de los enlaces de hidrógeno¹⁸.

Autoensamblado y reconocimiento molecular

El proceso de autoensamblado ocurre cuando una especie supramolecular se forma espontáneamente y mediante control termodinámico. Por lo tanto, el autoensamblado es un proceso reversible donde los productos formados son

los más estables desde el punto de vista termodinámico. Bajo condiciones de equilibrio estos sistemas tienden a regenerarse, aunque la obtención de un producto puede estar favorecida cinéticamente. En sistemas químicos, ejemplos que se destacan como de autoensamble son los cristales líquidos, los polímeros de coordinación y la alineación de moléculas en superficies¹⁷. Por otro lado, cuando en un proceso supramolecular una especie receptora involucra tanto la interacción como la selección de un sustrato con un propósito específico, como el de guardar información, se dice que se genera un proceso de reconocimiento molecular¹⁹.

Tectónica molecular y redes de inclusión

La tectónica molecular es una rama de la química supramolecular que comprende el diseño y generación de redes moleculares²⁰. Este proceso se lleva a cabo mediante la combinación de patrones de reconocimiento que se autoensamblan durante el proceso de cristalización. Los bloques constructores que forman las redes moleculares bajo condiciones de autoensamblado termodinámico han recibido el nombre de tectones.

Los tectones pueden presentar la capacidad de alojar un sustrato a través de un proceso de inclusión. A su vez, existen tectones con formas específicas que dan lugar a los llamados koilatos, que son especies cóncavas y convexas que forma redes a través de una interacción con un conector, tanto en estado sólido como en disolución. Estos koilatos deben de contar con al menos dos cavidades en una disposición geométrica divergente; de esta forma, cada

cavidad ofrece la posibilidad de formar complejos de inclusión con una molécula convexa para fusionarse y de esta forma generar una red rígida, llamada red de inclusión.

Los koilatos se clasifican por su forma en tres tipos: los lineales que presenta arreglos moleculares de cadena o unidimensional en los que tanto el conector como el koilato son unidades centrosimétricas; los koilatos direccionales; y los no direccionales donde al menos una unidad, ya sea el conector o el koilato deben de carecer de centro de simetría. Un ejemplo de bloque constructor para la generación de koilatos son los calixarenos, ya que son macrociclos que ofrecen una cavidad de tamaño variable. Estas propiedades han sido ampliamente aprovechadas por el grupo de Hosseini²¹ (Figura 13).

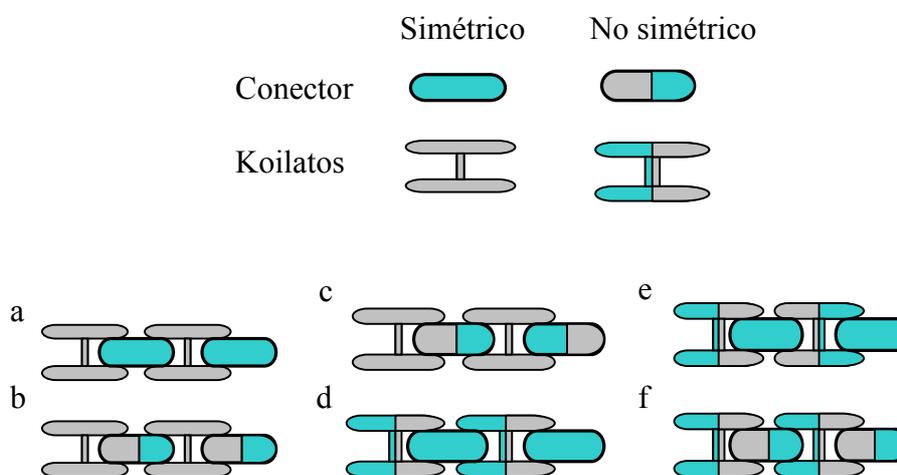


Figura 13. Esquema de redes de inclusión, a) koilato no direccional, b)-f) koilatos direccionales

En el área de la química supramolecular de compuestos orgánicos los calixarenos destacan por su capacidad para generar compuestos de

inclusión, así como por su capacidad para actuar en procesos de reconocimiento, como en los ejemplos reportados por Rudkevich y colaboradores²²; éste trabajo se centra en un proceso de reconocimiento molecular entre dos calixarenos con grupos donadores y aceptores simultáneamente²³.

Química de coordinación

Calixarenos como ligantes en compuestos de coordinación

Los complejos de calixarenos pueden variar de acuerdo a la estequiometría y al modo de coordinación, observándose principalmente tres tipos de estructuras: mononuclear *endo*, mononuclear *exo* y binuclear alternado (koilato). Algunos de estos complejos presentan actividad como modelos para el análisis de la catálisis en superficies oxo con metales como Ta y Zr, representando un área muy productiva de investigación. Se ha observado que los compuestos que contienen W y Zr pueden activar sustratos con grupos vinilo mediante el cambio en la hapticidad del sustrato, como fue reportado por Wieser y colaboradores²⁴. Otra de las cualidades que presentan los complejos de los calixarenos es la capacidad de actuar como hospederos, lo que permite generar diferentes estructuras cristalinas dependiendo del disolvente empleado²⁴.

Los calixarenos como ligantes presentan versatilidad al introducir sustituyentes con grupos donadores que permiten la coordinación a un centro

metálico. Sin embargo, la mayoría de los complejos reportados utilizan los calixarenos nativos o sin sustituyentes, por lo que los complejos correspondientes presentan metales oxofílicos. Esto puede ser entendido como la interacción entre metales (ácidos de Lewis) duros y ligantes (bases de Lewis) duros, según la definición de Pearson^{15d}. En ésta teoría de ácidos y bases duros y blandos, los orbitales de frontera, HOMO y LUMO por sus siglas en inglés, que corresponden al orbital molecular ocupado de mayor energía y el orbital molecular desocupado de menor energía, respectivamente, juegan un papel crucial en la interacción ácido-base. Esto se debe a que el HOMO representa la energía de ionización de la especie donadora, y el LUMO la afinidad electrónica de la especie aceptora. En el caso de la interacción ácido duro-base dura la diferencia energética entre HOMO y LUMO es grande, mientras que en blandos la diferencia es menor. Dentro de ésta clasificación, grupos donadores como el oxígeno carbonílico de un éster están considerados como una base dura, el nitrógeno de heterociclos aromáticos como una base intermedia, y la nube π de un alqueno como una base blanda.

Dentro de la categoría de complejos con metales oxofílicos existen ejemplos con lantánidos y actínidos reportados por Walter y colaboradores, mismos que se destacan por sus propiedades quimioluminiscentes²⁵, ver Figura 14.

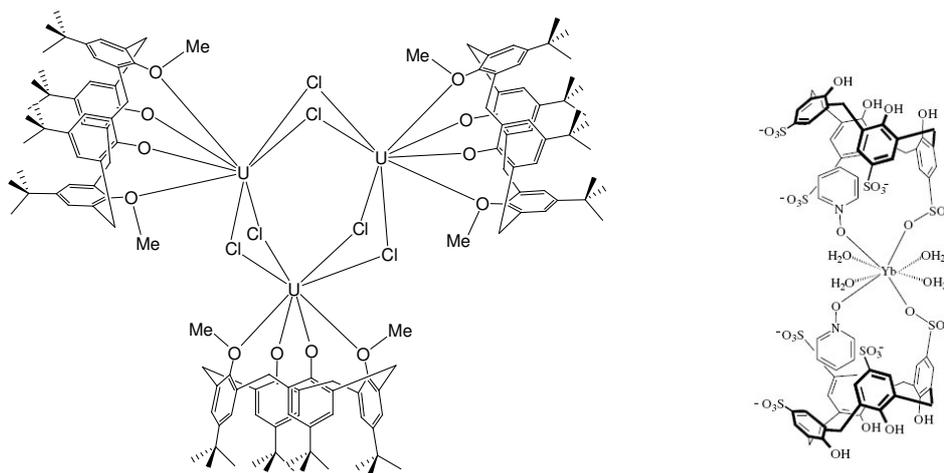


Figura 14. Complejos con lantánidos y actínidos²⁴.

En la categoría de metales de transición blandos entran rutenio y tungsteno en bajo estado de oxidación, así como platino. Estos iones metálicos han sido ampliamente estudiados por sus propiedades catalíticas. En el caso de rutenio con ligantes como piridinas²⁶, alquenos²⁷ y otros, han permitido desarrollar agentes antitumorales²⁸, catalizadores para activación de hidrógeno²⁹, metátesis de olefinas³⁰, acoplamiento C-C³¹, modelos de la enzima metano monooxigenasa³², complejos con ADN³³, así como sistemas supramoleculares³⁴.

En el caso de los calixarenos, se han obtenido complejos de platino con ligantes que incorporan fosfinas³⁵, específicamente con calix[6]areno³⁶. Otros complejos de importancia son los obtenidos de las reacciones de paladio y platino con piridina³⁷ y alquenos³⁸. La importancia de desarrollar este tipo de complejos radica en su uso potencial como catalizador en reacciones tipo Heck³⁹, catálisis de oxidación aeróbica⁴⁰, activación C-H⁴¹ y química supramolecular⁴², entre otras, ver Figura 15.

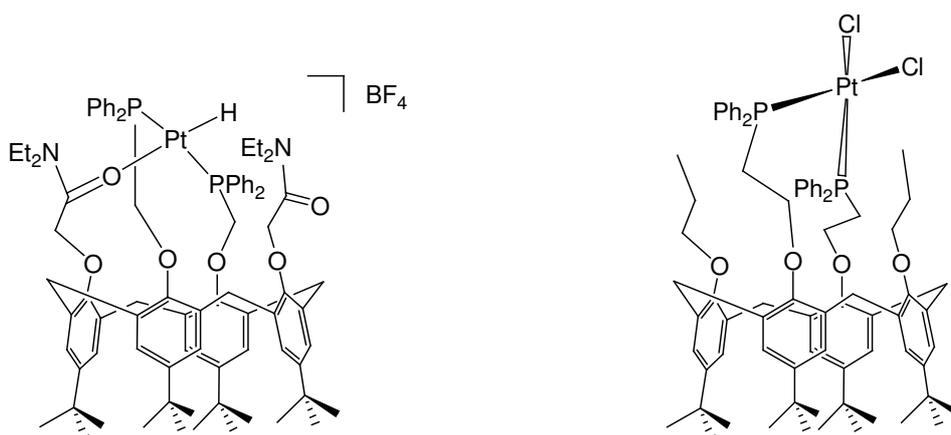


Figura 15. Complejos con Pt^{24e} .

En cuanto al tungsteno, se han reportado complejos con calixarenos como ligante⁴³, así como complejos diolato⁴⁴ y una gama de complejos con diferentes propiedades estructurales⁴⁵, Figura 16. También se ha observado la reactividad de este metal con ligantes donadores del tipo piridina⁴⁶ y con enlaces dobles⁴⁷.

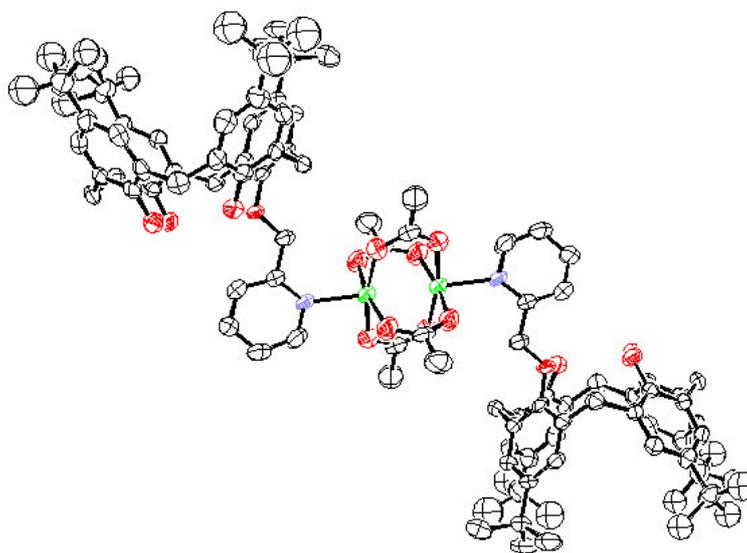


Figura 16. Complejos con Tungsteno⁴³ .

Otro metal relevante en catálisis es el cobre⁴⁸, del cual existen complejos con calix[6]arenos con propiedades biomiméticas. Recientemente nuestro grupo

de investigación ha estudiado complejos con calix[4]arenos que en algunos casos generan polímeros de coordinación^{48c}, ver Figura 17.

a)



b)

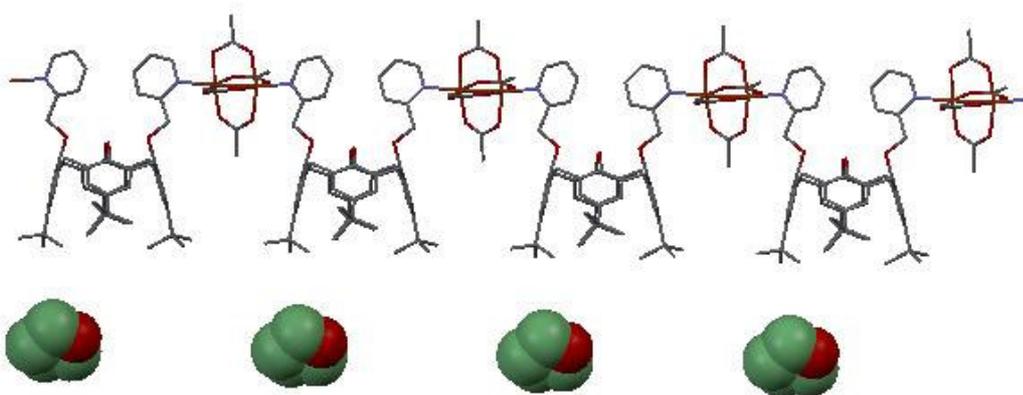


Figura 17. Complejos de $[\text{Cu}(\mu\text{-OAc})_2]_2$ con ligantes derivados de calix[4]areno

a) dímico, y b) polímero^{48c}.

Capítulo 3

Objetivos

Objetivo general

Explorar las interacciones de compuestos derivados heterotópicos de calix[4]areno con moléculas orgánicas como disolvente, y metales de transición. En los casos que sea posible, identificar en la red cristalina las interacciones que permitan la formación de especies supramoleculares.

Objetivos particulares

Sintetizar y caracterizar compuestos derivados del *p*-terbutilcalix[4]areno con grupos donadores como vinilo, picolilo y acetato.

Estudiar la interacción de los derivados obtenidos del *p*-terbutilcalix[4]areno con moléculas de disolvente en la red cristalina, y con los metales de transición rutenio (II), tungsteno (0) y plata (I).

Capítulo 4

Hipótesis

Dado que se ha observado que algunos calixarenos forman complejos de inclusión con moléculas de disolventes¹⁰, se puede esperar que algunos derivados heterotópicos también lo hagan. Al contar con grupos donadores, éstos derivados podrían formar compuestos de coordinación, ya que se conocen complejos con el *p*-terbutilcalix[4]areno y metales de transición²⁴.

a) Síntesis y caracterización del compuesto C4-dialilo (1)

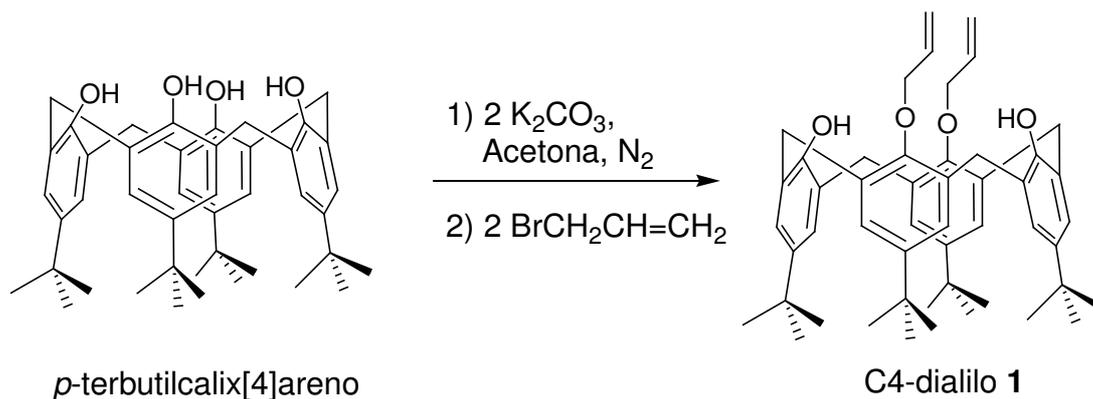


Figura 18. Esquema de reacción para la síntesis de 1.

La ruta sintética a seguir para la obtención del compuesto C4-dialilo fue una modificación de la ya reportada por Weber y Gloe ⁴⁹, que consiste en modificar los tiempos en que se hace el tratamiento del *p*-terbutylcalix[4]areno con K_2CO_3 y bromuro de alilo, la Figura 18 muestra el esquema de reacción para obtener 1.

En la caracterización del producto por RMN ¹H en disolución de CDCl_3 , se observan señales para la conformación de cono, esto es evidente por las dos señales observadas correspondientes a los cuatro grupos terbutilos presentes en la molécula y que se encuentran en dos ambientes distintos. También se observan las señales características para un sistema vinílico y

por la integración de todas las señales, se sabe que el macrociclo se encuentra disustituido, en la Tabla 1 se muestran los desplazamientos e integración de los protones asignados en la Figura 19, y la Figura 20 muestra el espectro de RMN ^1H .

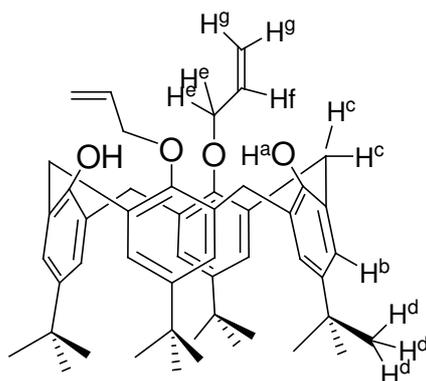


Figura 19. Protones marcados en la estructura del compuesto 1 para correlacionar con la Tabla 1.

Tabla 1. Desplazamiento e integración de las señales obtenidas del espectro de RMN ^1H del compuesto 1.

δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
0.96	singulete	9	H^{d}
1.29	singulete	9	H^{d}
3.29	doblete ($J = 13.05$ Hz)	4	H^{c}
4.28	doblete ($J = 13.05$ Hz)	4	H^{c}
4.51	doblete ($J = 4.95$ Hz)	4	H^{e}
5.35	doblete ($J = 10.44$ Hz)	2	H^{g}
5.70	doblete ($J = 17.31$ Hz)	2	H^{g}
6.22	multiplete	2	H^{f}
6.80	singulete	4	H^{b}
7.02	singulete	4	H^{b}
7.44	singulete	2	H^{a}

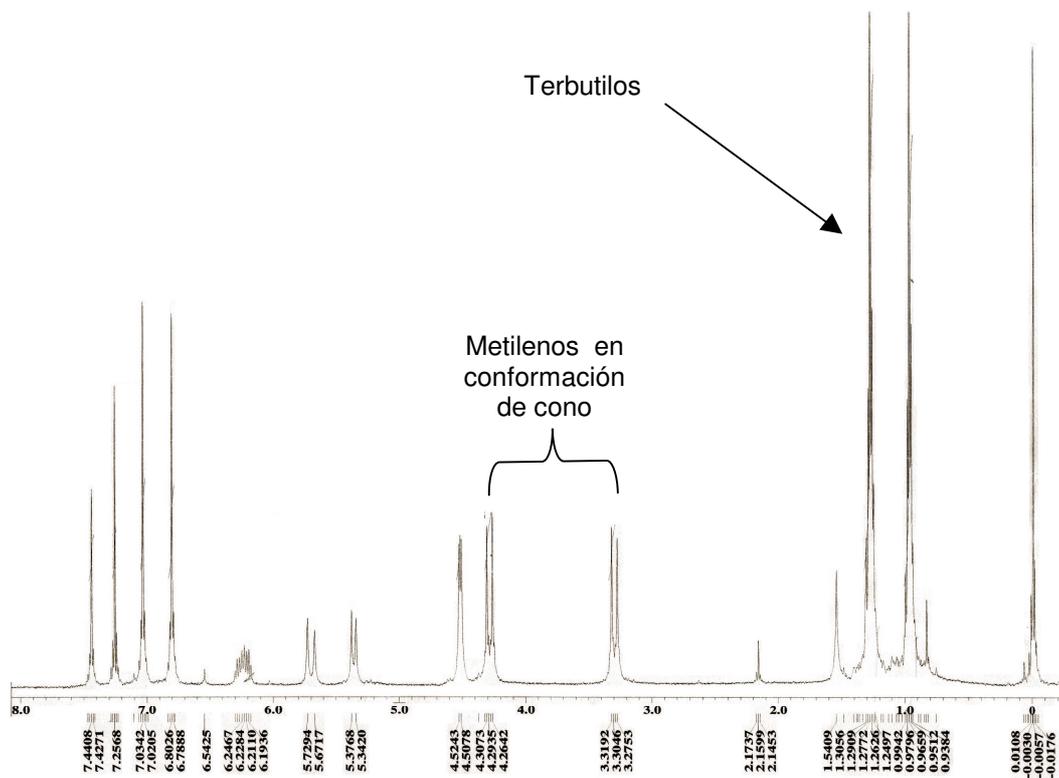


Figura 20. Espectro de RMN ^1H del compuesto 1 en CDCl_3 .

El espectro de carbono se observan 10 señales de los carbonos aromáticos y del vinilo entre 111 y 150 ppm, adicionalmente se observan 4 señales de los carbonos primarios, secundarios y terciarios presentes en el compuesto 1, el espectro se muestra en la Figura 21.

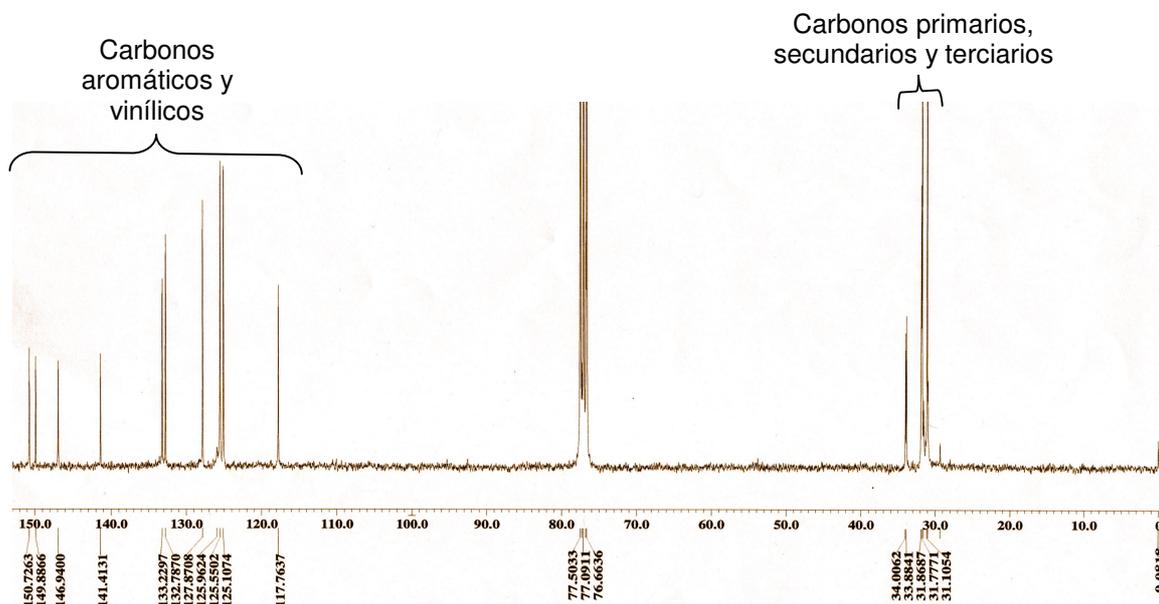


Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C de 1 en CDCl_3

En el espectro de IR se observan las señales características de las vibraciones de los enlaces C-C, C-H, C=C y O-H; las señales y números de onda se muestran en la Tabla 2, y en la Figura 22 se muestra el espectro de IR .

Tabla 2. Señales obtenidas del espectro de IR para el compuesto 1 en KBr.

Asignación	Números de onda [cm^{-1}]
V(O-H)	3442
V(C-H)	3016, 2960, 2867
V(C-C)	1484, 1198, 988
V(CH=CH)	2719, 2560, 2199, 1994, 1862, 1739

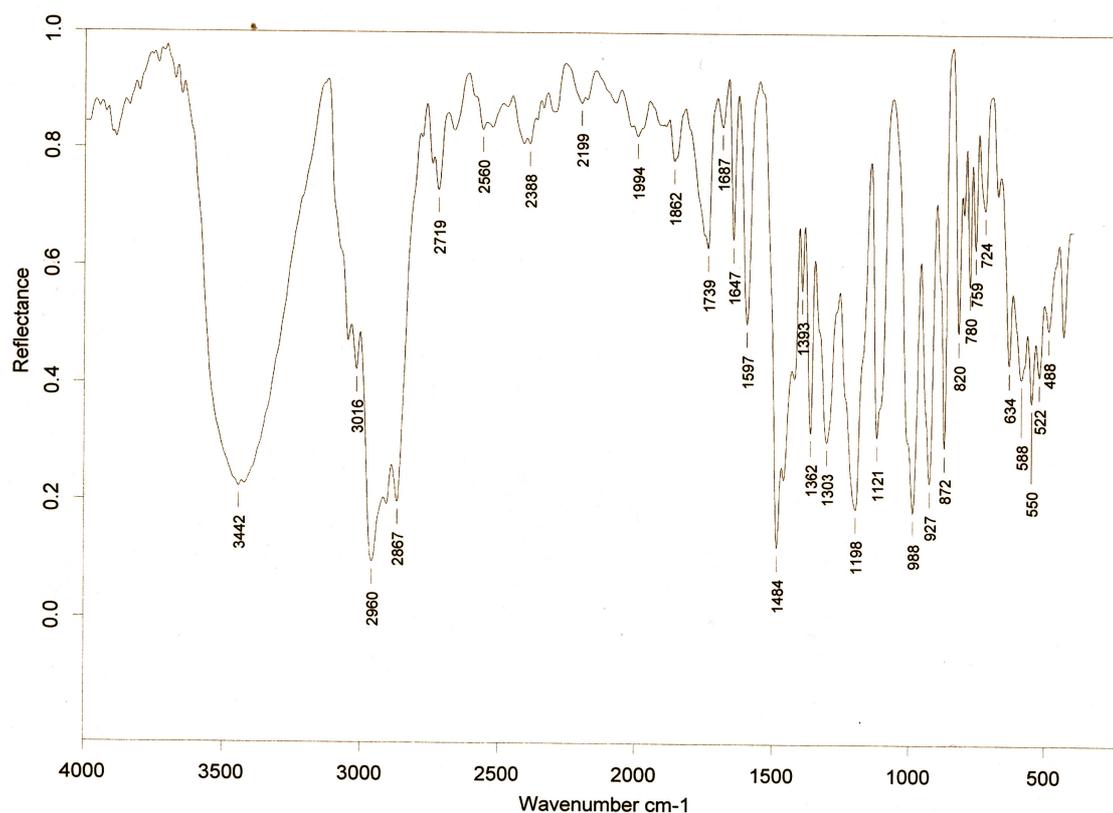
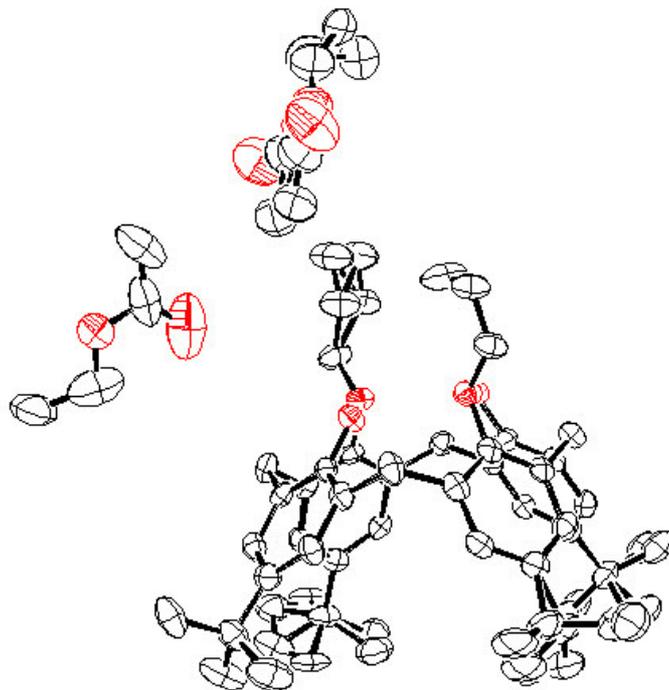


Figura 22. Espectro de IR de 1 en KBr.

El sólido obtenido es cristalizado por evaporación lenta de dos sistemas de disolventes acetato de etilo y una mezcla acetona/acetato de etilo; de ambas disoluciones se obtiene exitosamente cristales adecuados para difracción de rayos-X.

Los cristales obtenidos en acetato de etilo presentan una red cristalina trigonal, la cual pertenece al grupo espacial $P3_2$ (No. 145). El volumen de la celda unitaria es de 4020 Å³ con una densidad de 1.122 g/cm³. Los datos fueron colectados a una temperatura de 173 K, debido a que a temperatura ambiente los cristales pierden disolvente rápidamente, ver Figura 23.

a)



b)

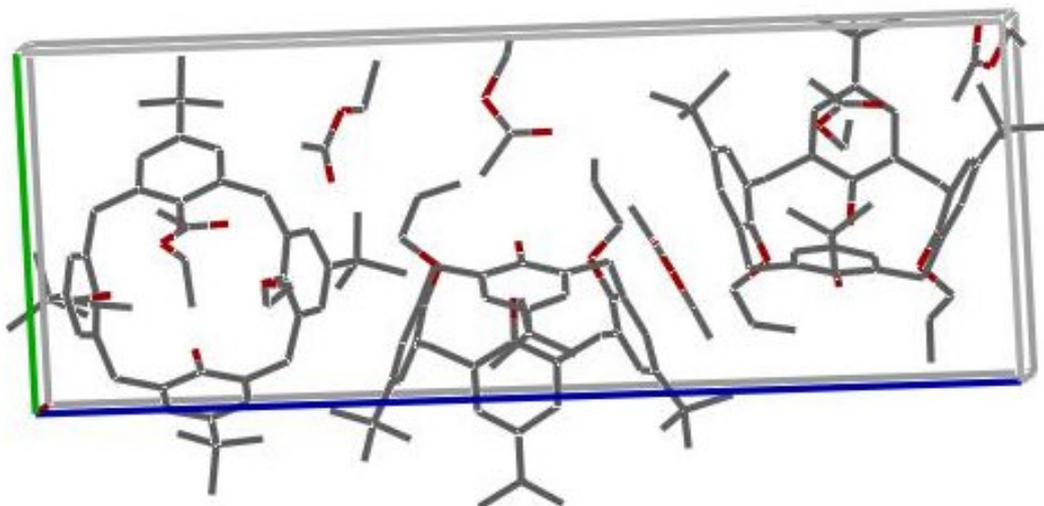


Figura 23. a) Ortep al 50% de probabilidad y b) celda unitaria de la estructura cristalina del compuesto 1 recristalizado en acetato de etilo.

Los enlaces de hidrógeno que presentan una interacción con los anillos aromáticos del macrociclo se muestran en forma resumida en la Tabla 3, donde Cg representa el centroide del anillo aromático. Destaca la interacción intermolecular entre el protón 47A proveniente del carbono 47 de un grupo alilo hacia el anillo aromático 4 de una molécula de calixareno vecina, así como la interacción intermolecular entre el protón 57B del carbono 57 de la molécula de acetato de etilo con el anillo aromático 1 del macrociclo; para identificación de los anillos aromáticos involucrados en estas interacciones ver Figura 24.

Tabla 3. Enlaces de hidrógenos con interacciones a los anillos aromáticos del macrociclo, presentes en la estructura cristalina del compuesto 1 recristalizado en acetato de etilo.

X-H(I)...Cg(J)	X...Cg [Å]	X-H...Cg [Å]	X-H...Cg [°]
C(47)-H(47A)->Cg(4)	3.649 (4)	2.72	156
C(57)-H(57B)->Cg(1)	3.479 (2)	2.79	127
C(36B)-H(36F)->Cg(1)	3.71 (3)	2.74	174
C(58B)-H(58E)->Cg(2)	3.63 (3)	2.75	149

De los enlaces de hidrógeno con átomos de oxígeno como aceptores, destacan las interacciones débiles entre los protones provenientes de los

metilenos puente en el macrociclo, carbonos 2 y 14 que interactúan con los átomos de oxígeno 1 y 3 . También se observa una interacción entre el protón proveniente del carbono 45 del grupo alilo con el O(1). Otra interacción presente es la que se observa de tipo intramolecular en la molécula de acetato de etilo entre el protón del carbono 57 y el oxígeno 7. Las interacciones más significativas se muestran en la Tabla 4 y en la Figura 24.

Tabla 4. Enlaces de hidrógeno donde el átomo aceptor es un oxígeno más significativos presentes en 1 recristalizado de acetato de etilo.

D-H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H..A [°]
C(2)--H(2B)..O(1)	2.48	2.875 (4)	103
C(8)--H(8B)..O(1)	2.47	2.874 (5)	104
C(8)--H(8B)..O(2)	2.49	2.835 (5)	100
C(14)--H(14A)..O(3)	2.47	2.864 (4)	103
C(45)--H(45A)..O(1)	2.44	2.765 (8)	100
C(57)--H(57A)..O(7)	2.31	2.659 (12)	100

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes entre 1 como anfitrión y la molécula de acetato de etilo huésped contribuyen a la estabilidad del clatrato, mientras que los enlaces de hidrógeno donde el aceptor es un átomo de oxígeno estabilizan la conformación de cono presente en la molécula.

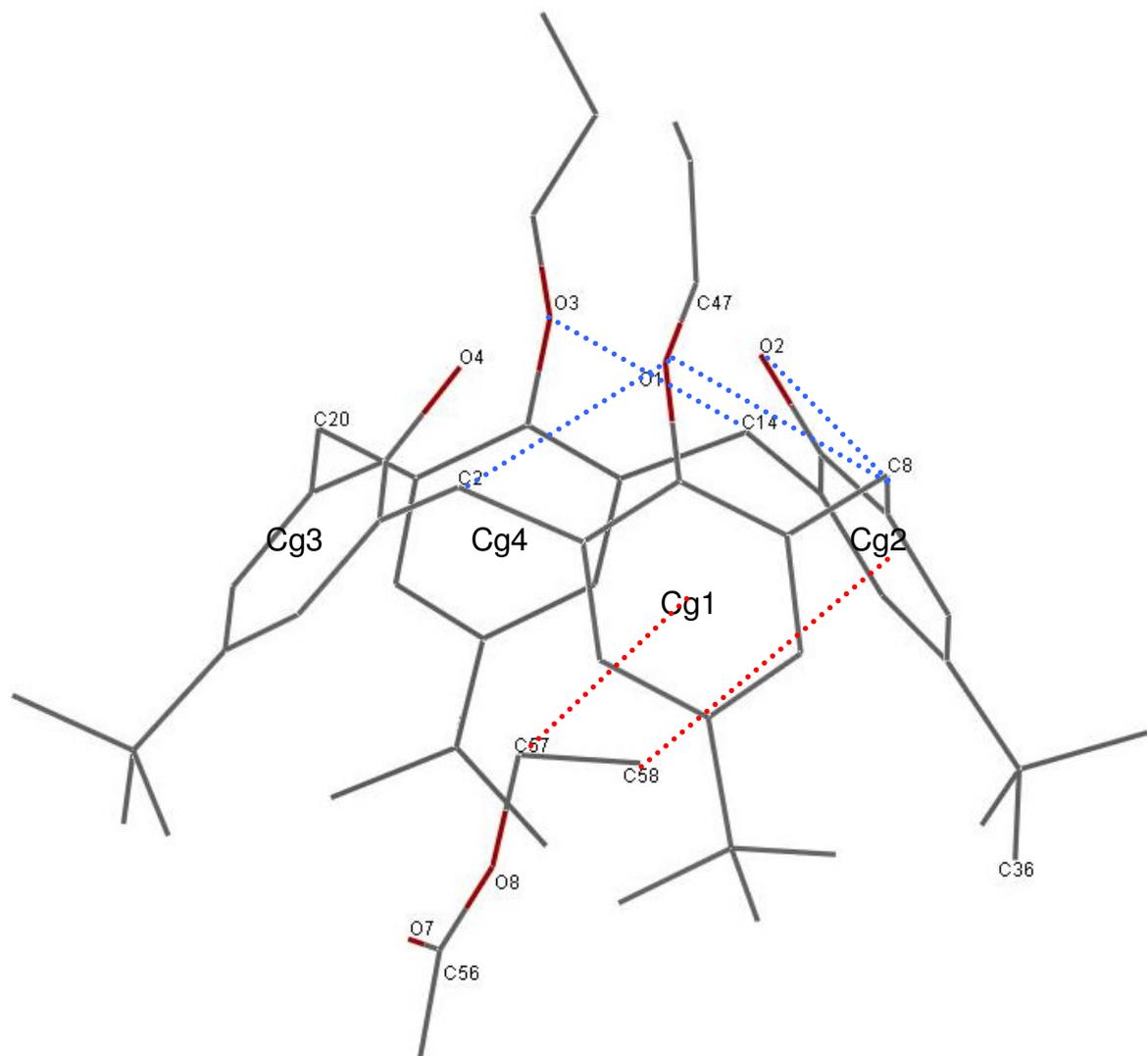
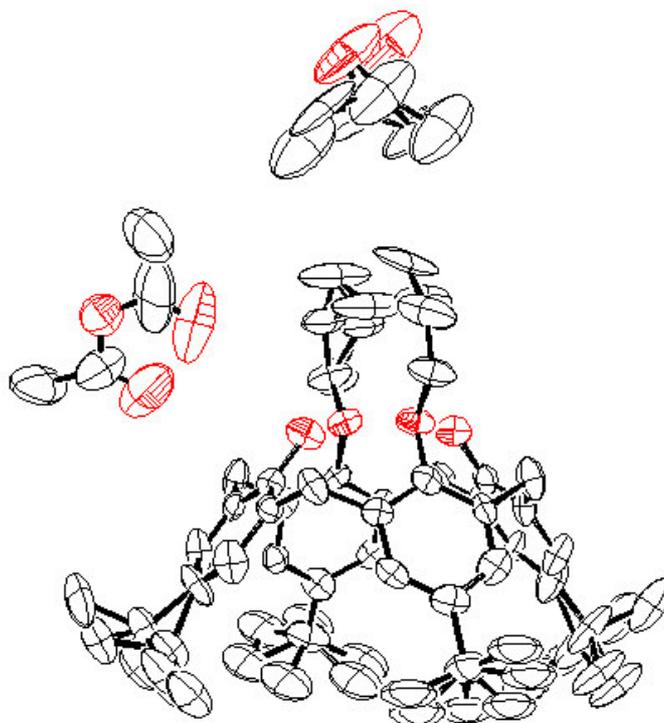


Figura 24. Interacciones significativas presentes en 1 recristalizado de acetato de etilo, para mayor claridad se omiten los protones presentes en la molécula; en color rojo las interacciones con anillos aromáticos y en azul las interacciones con átomos de oxígeno.

Los cristales obtenidos en la mezcla de disolventes acetona/acetato de etilo presentan una red cristalina trigonal en el mismo grupo espacial $P3_2$ (No. 145) , con una celda unitaria casi idéntica salvo porque a, b, y c presentan una magnitud es de 12.6, 12.6 y 28.7 Å respectivamente. En la Figura 25 se muestra el diagrama ortep al 50% de probabilidad y la celda unitaria del compuesto **1** obtenido de la cristalización con acetona/acetato de etilo. El volumen que la celda presenta es de 3995.8 Å³ y la densidad de 1.091 g/cm³. Los cristales pierden disolvente a temperatura ambiente, por lo que los datos fueron colectados a 173 K. En la estructura la molécula de acetona que se aloja en la cavidad se encuentra desordenada sobre dos posiciones, definidas por O(7) y O(7B).

a)



b)

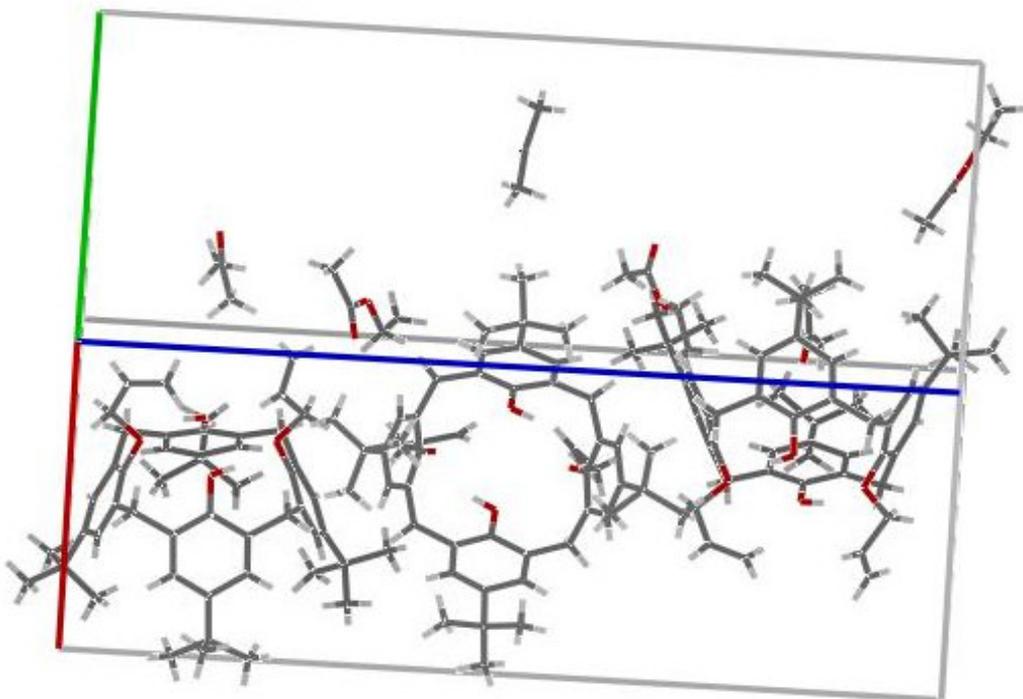


Figura 25. Ortep al 50% de probabilidad y celda unitaria del compuesto 1 recristalizado en acetona/acetato de etilo.

Los enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los protones de los metilenos puentes presentes en el macrociclo y aquellas de los grupos hidroxilos con los oxígenos vecinos se muestran en la Tabla 5, y se ejemplifican en la Figura 26.

Tabla 5. Enlaces de hidrógeno intramoleculares presentes en 1 recristalizado en acetona/acetato de etilo.

D-H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H..A [°]
O(2)--H(2C)..O(3)	2.05	2.811 (6)	151
O(2)--H(2D)..O(1)	2.44	2.878 (5)	113
O(4)--H(4A)..O(1)	2.00	2.787 (6)	156
O(4)--H(4B)..O(3)	2.17	2.827 (5)	134
C(2)--H(2A)..O(1)	2.46	2.858 (7)	103
C(8)--H(8A)..O(1)	2.45	2.870 (8)	105
C(8)--H(8A)..O(2)	2.48	2.841 (7)	101
C(14)--H(14B)..O(2)	2.52	2.863 (7)	100
C(14)--H(14B)..O(3)	2.50	2.898 (8)	104
C(20)--H(20B)..O(3)	2.43	2.851 (8)	105

Además de la acetona dentro de la cavidad del macrociclo, es evidente la presencia de una molécula de acetato de etilo de solvatación, misma que no presenta interacciones intermoleculares significativas, ver Figura 26.

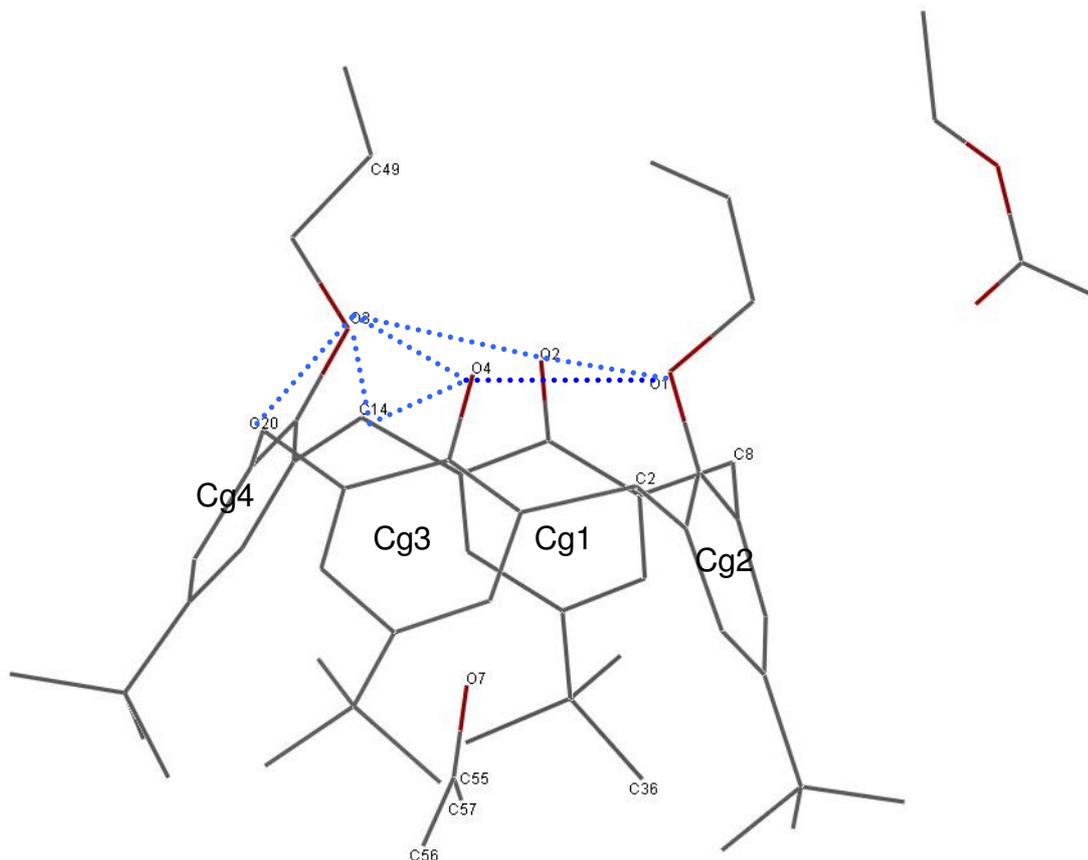


Figura 26. Interacciones intramoleculares (azul) presentes en 1 (acetona/acetato de etilo), para mayor claridad de las interacciones se omiten los protones presentes en las moléculas.

b) Síntesis y caracterización del compuestos C4-dialil-diacetato (2)

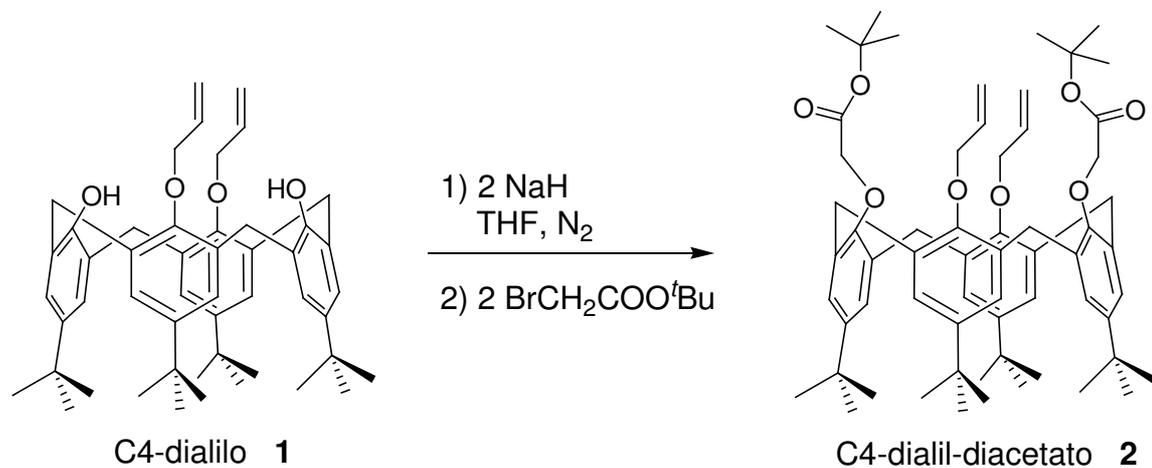


Figura 27. Esquema de la reacción para obtener el compuesto 2.

La síntesis de **2** consiste en deprotonar **1** con NaH, y posteriormente agregar bromoacetato de terbutilo. La reacción se calienta a reflujo para obtener **2**, ver Figura 27.

El espectro de RMN ¹H del sólido obtenido, presenta señales de la sustitución alternada con el grupo acetato en una conformación de cono. En la Tabla 6 se desglosan cada una de las señales así como la integración que presentan, para mayor claridad del sistema se hace referencia a cada señal con los protones de los distintos ambientes químicos que se muestra en la Figura 28 y en la Figura 29 se presenta el espectro de RMN ¹H.

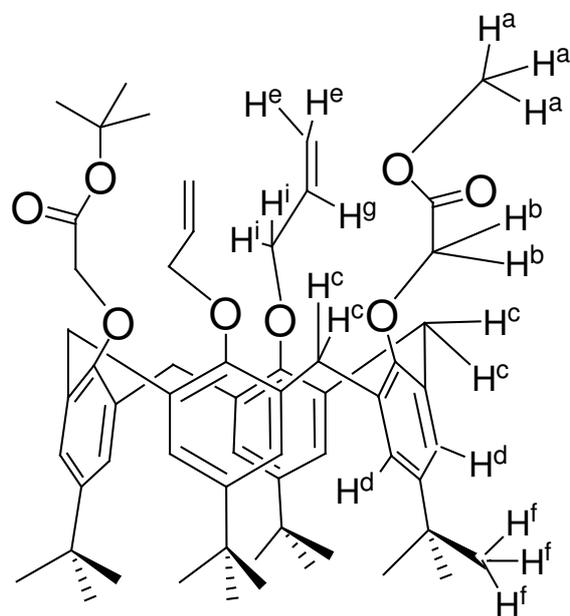


Figura 28. Asignación de los protones en distintos ambientes químicos del compuesto

2.

Tabla 6. Señales obtenidas del espectro de RMN ¹H del compuesto 2 en CDCl₃.

δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
0.90	singulete	18	H ^f
1.22	singulete	18	H ^f
1.48	singulete	18	H ^a
3.13	doblete (J = 12.9 Hz)	4	H ^c
4.43	singulete	4	H ^b
4.50	doblete (J = 12.63 Hz)	4	H ^c
4.70	doblete (J = 6.6 Hz)	4	H ⁱ
5.14	doblete (J = 18.7 Hz)	2	H ^e
5.19	doblete (J = 23.88 Hz)	2	H ^e
6.55	singulete	4	H ^d
6.96	singulete	4	H ^d

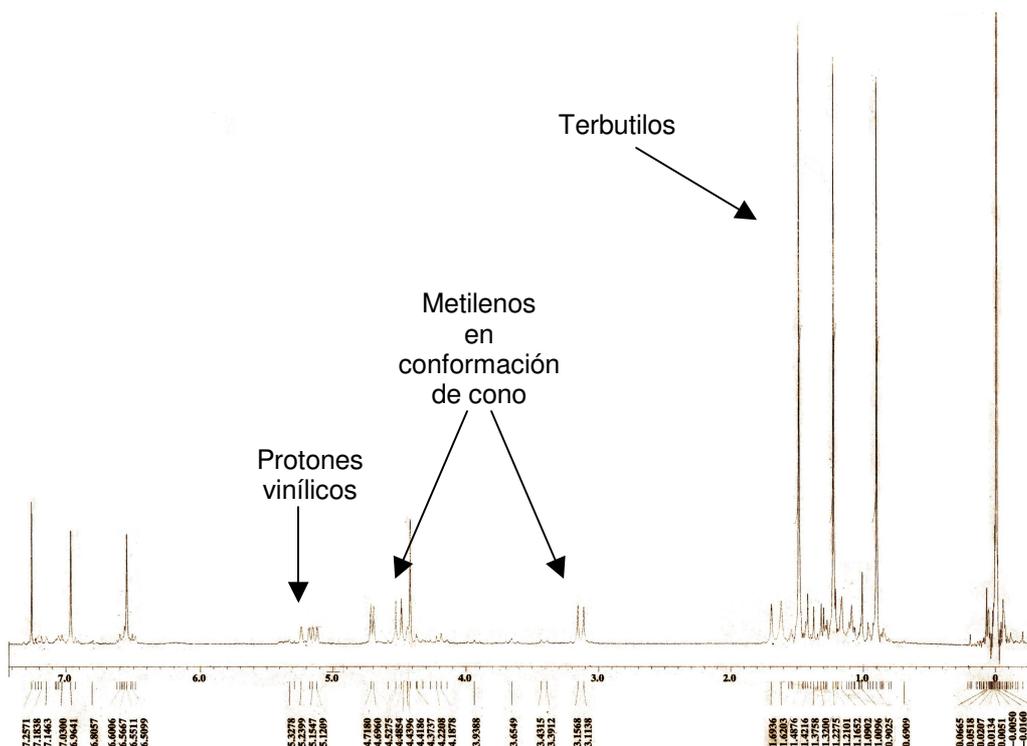


Figura 29. Espectro de RMN ¹H del compuesto 2 en CDCl₃.

En el espectro de RMN ^{13}C se observan las señales de los distintos tipos de átomos de carbono presentes en el compuesto **2** y en la Figura 30 se muestra el espectro obtenido.

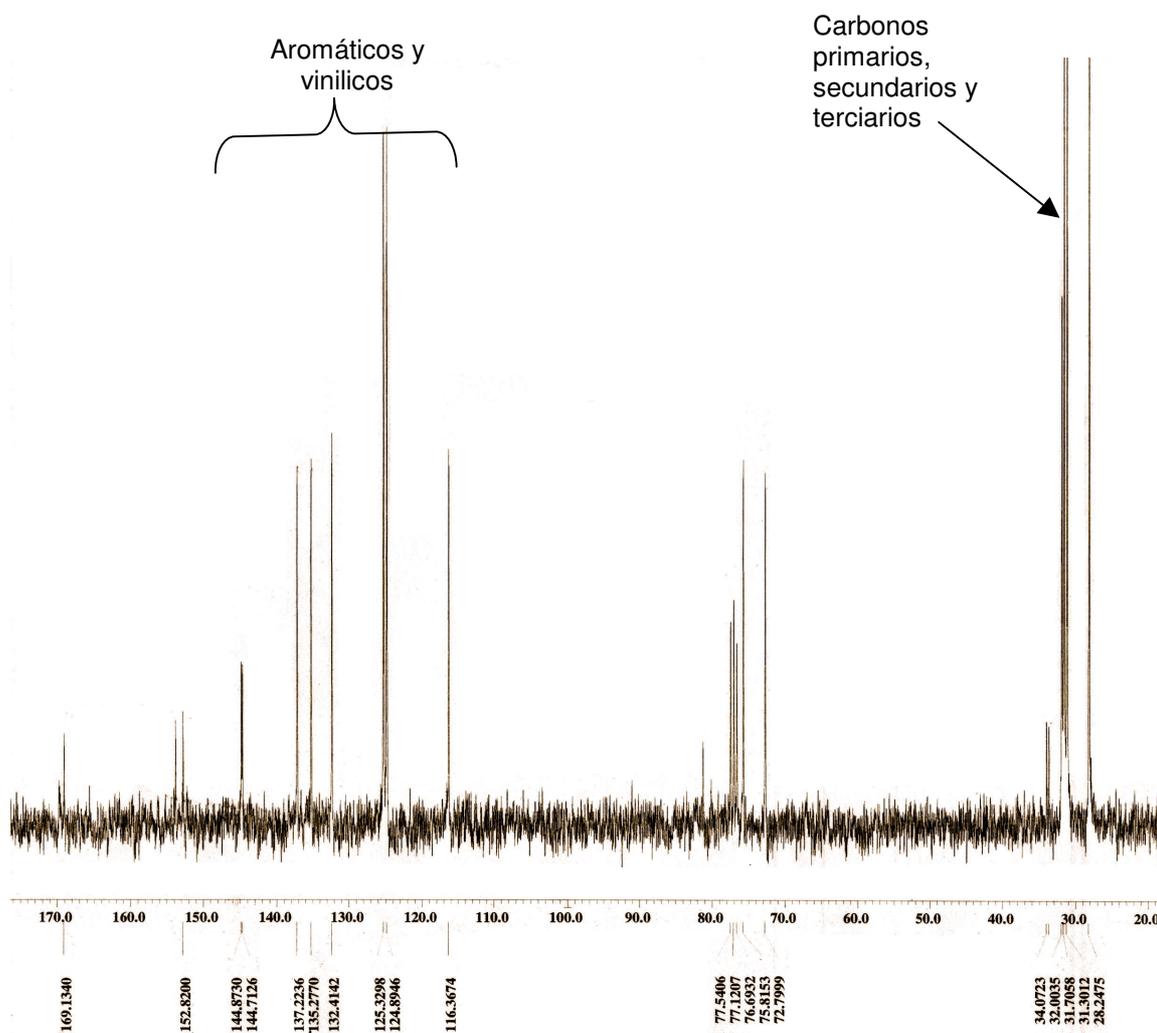


Figura 30. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **2** en CDCl_3

En el espectro de IR se observan principalmente las señales correspondientes a la vibración de los enlaces C-C, C=O, C-H y C=C. Las señales obtenidas del espectro de IR en KBr se muestran en la Tabla 7, y la Figura 31 muestra el espectro correspondiente.

En el espectro de masas adquirido por la técnica de átomos rápidos cargados positivamente (FAB⁺) se observa el pico base en 979 m/z que corresponde al ión molecular con un átomo de sodio incluido, mismo que puede provenir ya sea del NaH utilizado para la deprotonación o de la matriz empleada en el experimento de masas; en la Figura 32 se muestra el espectro correspondiente.

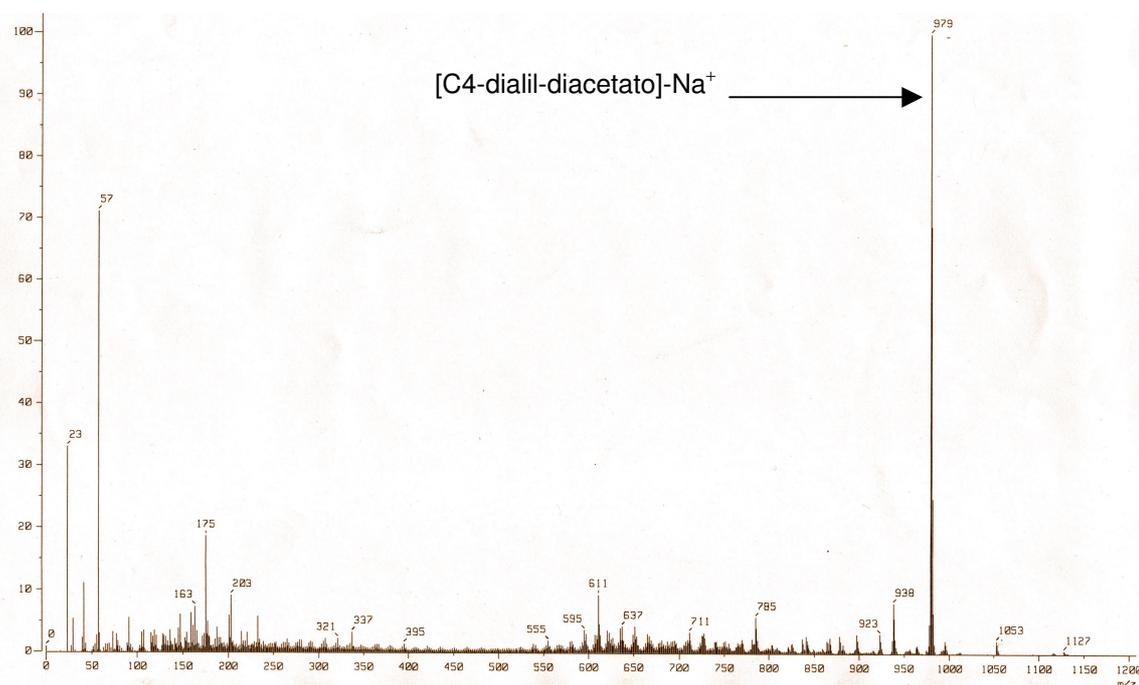


Figura 32. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto 2.

c) Síntesis y caracterización del compuesto C4-dialil-disilano (3)

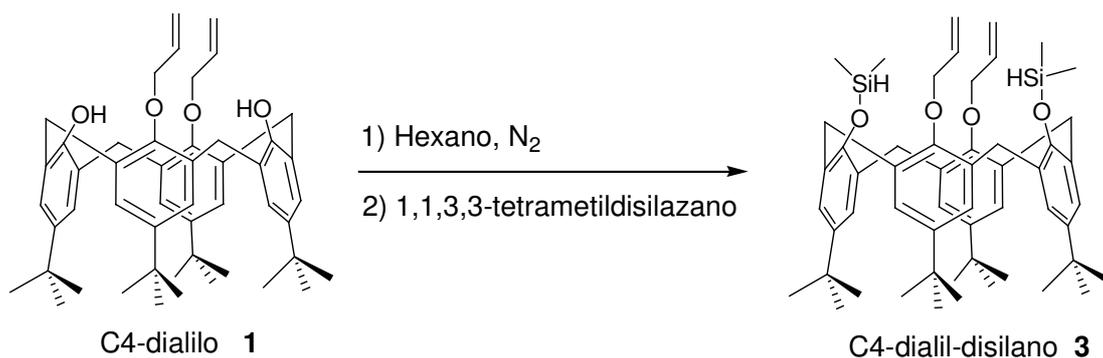


Figura 33. Esquema de la reacción en la síntesis de 3.

El compuesto 3 se intentó sintetizar bajo atmósfera de nitrógeno, al tratar 1 en hexano anhidro con 1,1,3,3-tetrametildisilazano. Los cristales obtenidos son sensibles al aire y se descomponen rápidamente, ver Figura 33.

El producto se caracterizó por IR, en la Tabla 8 se observan las señales características de compuesto así como una señal intensa proveniente de la vibración Si-H en 2134 cm^{-1} . En la Figura 34 se muestra el espectro de IR del compuesto 3.

Tabla 8. Asignación y frecuencia de las señales obtenidas de la prueba de IR del compuesto 3.

ERROR: rangecheck
OFFENDING COMMAND: .buildcmap

STACK:

-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT786613C3t
/CMap
-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT786613C3t

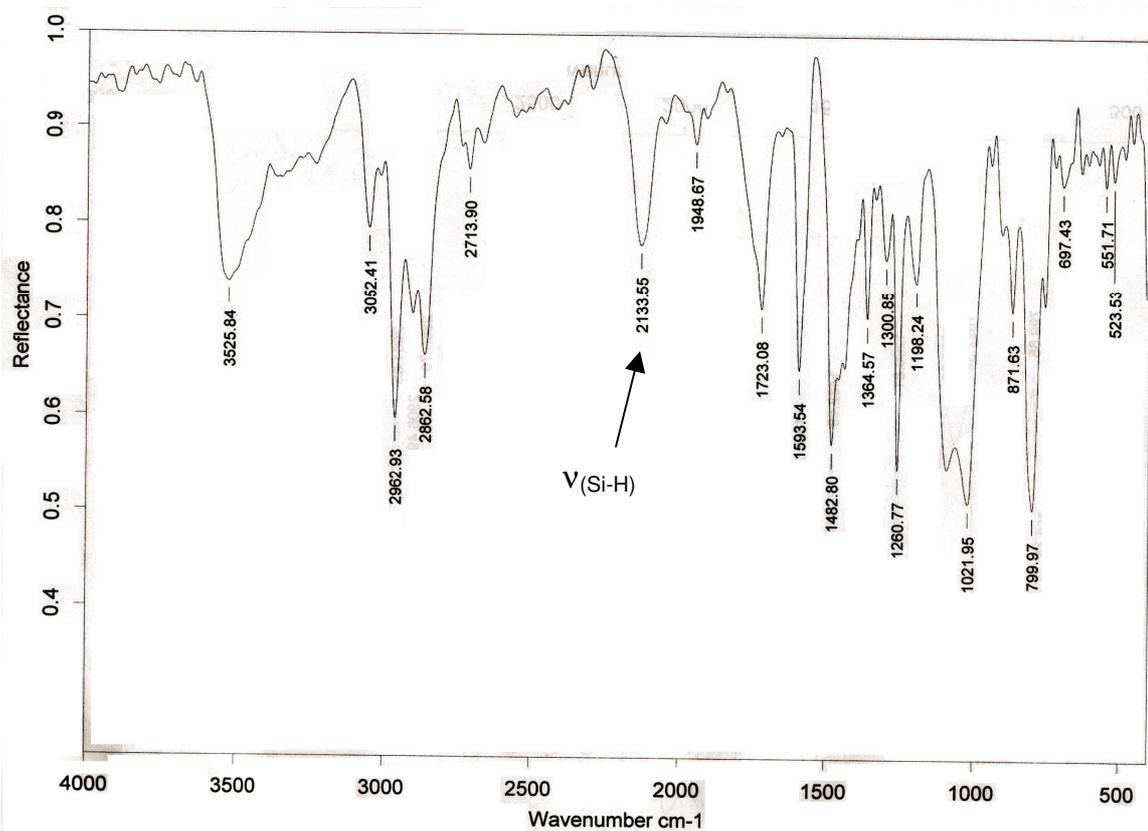


Figura 34. Espectro de IR del compuesto **3** en KBr.

De las señales presentes en el espectro de RMN ^1H se puede deducir que el compuesto **3** presenta una conformación de cono y que es visible un pico con una gran integración cercano a 0 ppm que se atribuye a los protones de los grupos metilo unidos al átomo de silicio, ver Figuras 35 y 36, así como Tabla 9.

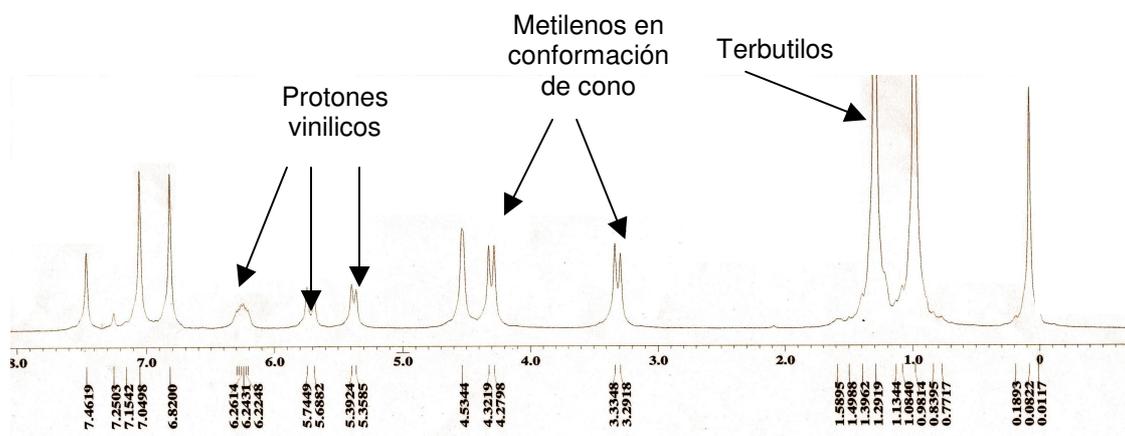


Figura 35. Espectro de RMN ^1H de 3 en CDCl_3 .

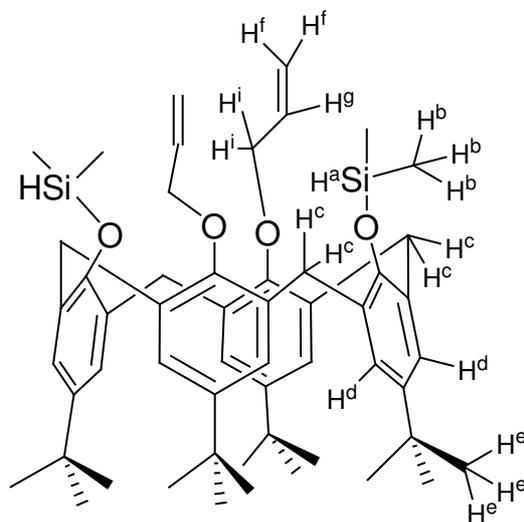


Figura 36. Protones de 3 en distinto ambientes químicos, para correlación con la Tabla

10.

Tabla 9. Señales obtenidas del espectro de RMN ^1H del compuesto 3.

δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
0.08	singulete	6	H^b
0.98	singulete	9	H^e
1.29	singulete	9	H^e
3.31	doblete ($J = 12.9 \text{ Hz}$)	4	H^c
4.30	doblete ($J = 12.63 \text{ Hz}$)	4	H^c
4.53	singulete	4	H^i
5.37	doblete ($J = 10.17 \text{ Hz}$)	2	H^f
5.71	doblete ($J = 17.01 \text{ Hz}$)	2	H^f
6.24	multiplete	4	H^g
6.82	singulete	4	H^d
7.04	singulete	2	H^d

Sin embargo, el compuesto **3** es sumamente inestable y en el espectro de RMN ^1H presenta señales que corresponden a descomposición del mismo, tales como los protones fenólicos del macrociclo, lo cual permite suponer una rápida descomposición por hidrólisis, ver Figura 37.

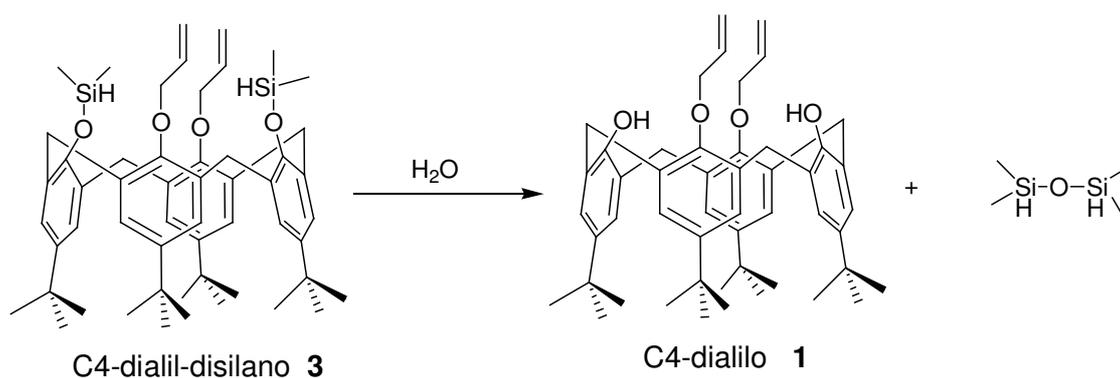


Figura 37. Esquema de la hidrólisis del compuesto 3.

d) Síntesis y caracterización del compuesto C4-dialil-dipy (5)

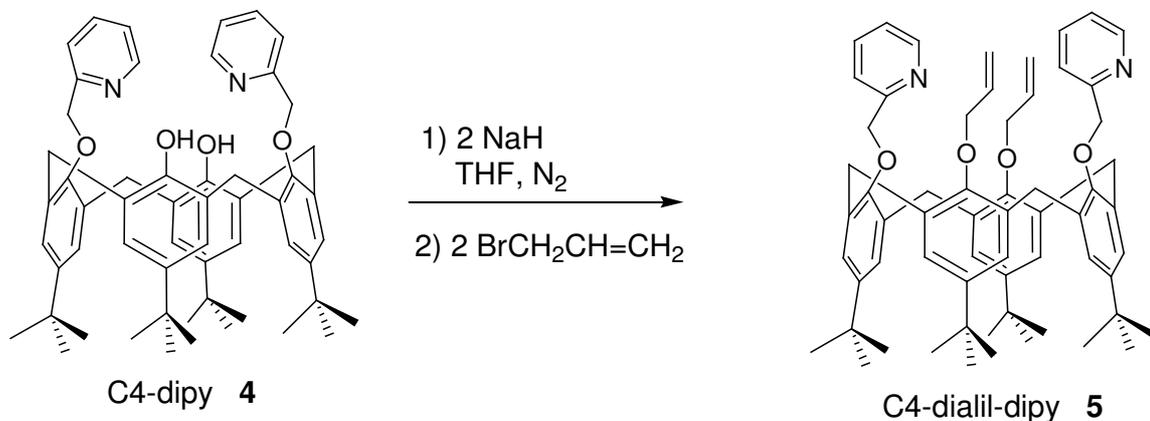


Figura 38. Esquema de la reacción para obtener el compuesto 5.

El compuesto **5** se obtiene a partir de **4** por tratamiento con NaH, seguido de bromuro de alilo. De la reacción se aíslan los compuestos **5A** y **5B**; en la Figura 38 se muestra un esquema de la ruta sintética para obtener el compuesto **5**.

El compuesto **5A** se caracterizó mediante RMN ¹H, donde se observan las señales características del compuesto en conformación de cono; para mayor claridad de los datos obtenidos se muestra en la Figura 39 las señales asignadas a los distintos protones en la molécula, así como la Tabla 10 que los correlaciona con su desplazamiento e integración. En la Figura 40 se muestra el espectro correspondiente.

d) Síntesis y caracterización del compuesto C4-dialil-dipy (5)

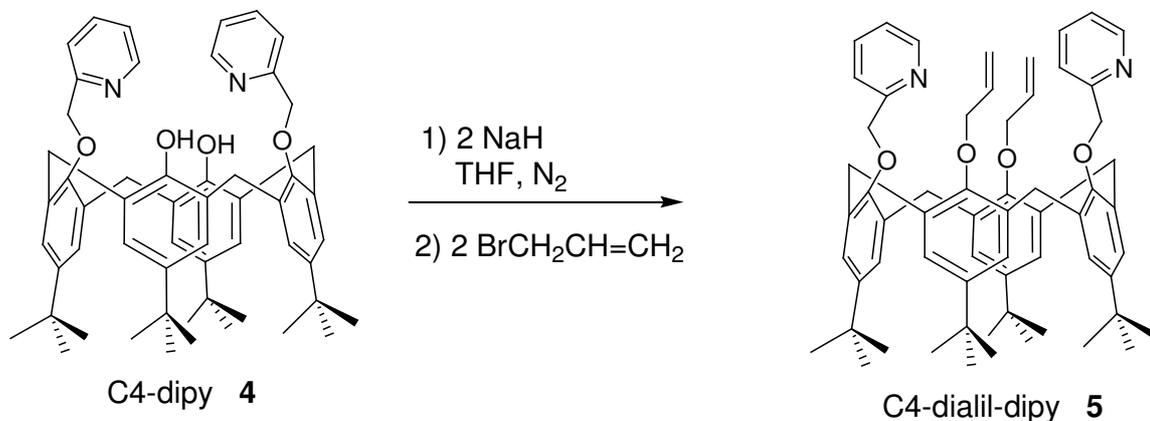


Figura 38. Esquema de la reacción para obtener el compuesto 5.

El compuesto **5** se obtiene a partir de **4** por tratamiento con NaH, seguido de bromuro de alilo. De la reacción se aíslan los compuestos **5A** y **5B**; en la Figura 38 se muestra un esquema de la ruta sintética para obtener el compuesto **5**.

El compuesto **5A** se caracterizó mediante RMN ¹H, donde se observan las señales características del compuesto en conformación de cono; para mayor claridad de los datos obtenidos se muestra en la Figura 39 las señales asignadas a los distintos protones en la molécula, así como la Tabla 10 que los correlaciona con su desplazamiento e integración. En la Figura 40 se muestra el espectro correspondiente.

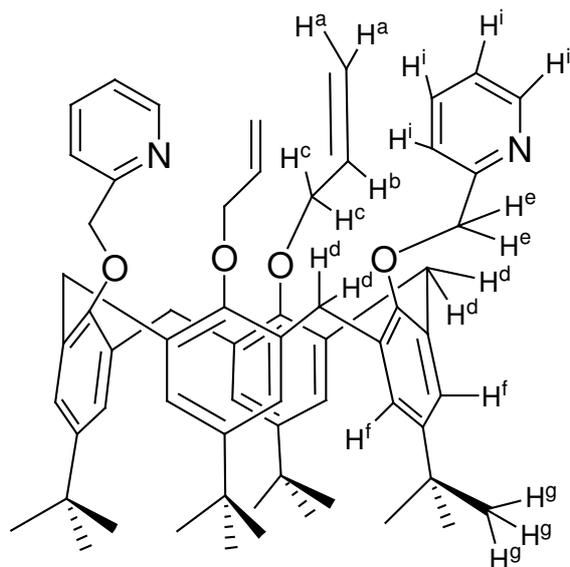


Figura 39. Asignación de protones del compuesto 5A (cono).

Tabla 10. Señales obtenidas del espectro de RMN ¹H del compuesto 5A obtenido en CDCl₃.

δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
0.86	singulete	9	H ^g
1.29	singulete	9	H ^g
3.10	doblete (J = 12.63 Hz)	4	H ^d
4.39	doblete (J = 12.66 Hz)	4	H ^d
4.51	doblete (J = 6.33 Hz)	4	H ^c
4.85	doblete (J = 16.23 Hz)	2	H ^a
4.88	singulete	4	H ^e
4.90	doblete (J = 25.83 Hz)	2	H ^a
6.29	multiplete	1	H ^b
6.49	singulete	4	H ^f
7.06	singulete	4	H ^f
7.24	multiplete	1	H ⁱ
7.70	triplete	2	H ⁱ
8.59	doblete (J = 4.68 Hz)	1	H ⁱ

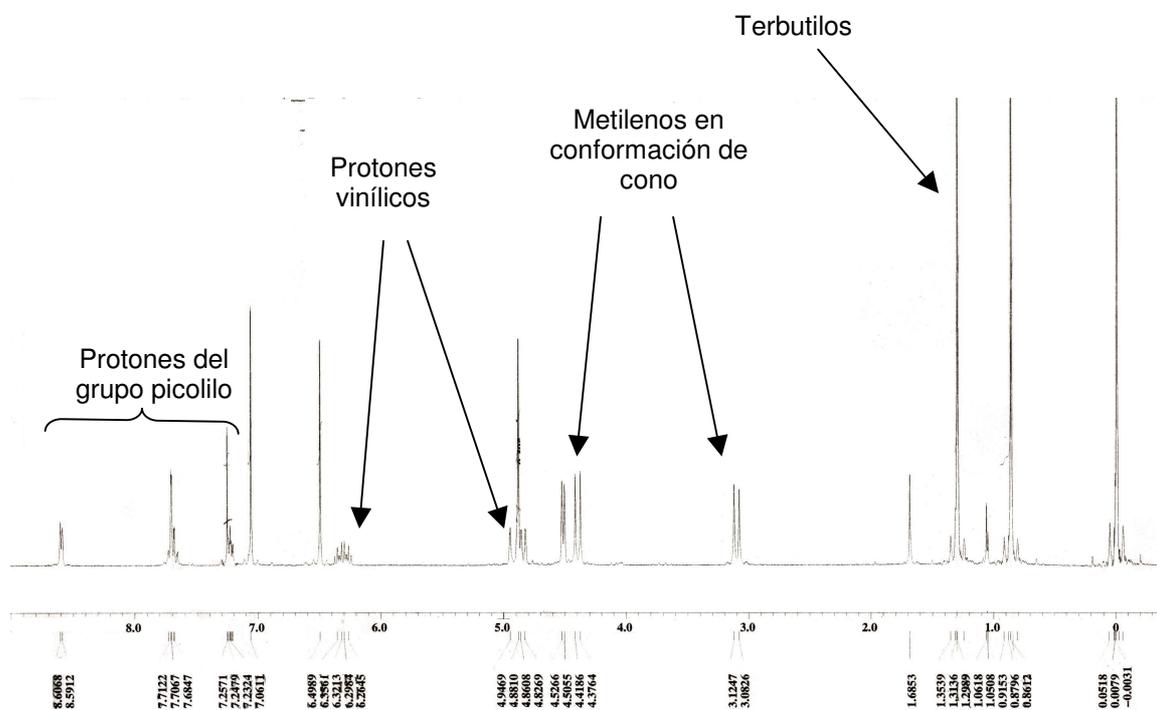


Figura 40. Espectro de RMN ^1H del compuesto **5A** en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{13}C se observan las señales de cada uno de los distintos carbonos presentes en la molécula de **5A**, entre 115-160 ppm aparecen las señales correspondientes a los carbonos aromáticos y vinílicos. Señales cercanas a 30 ppm se observan las señales de carbonos primarios, secundarios y terciarios, de metilenos y terbutilos .

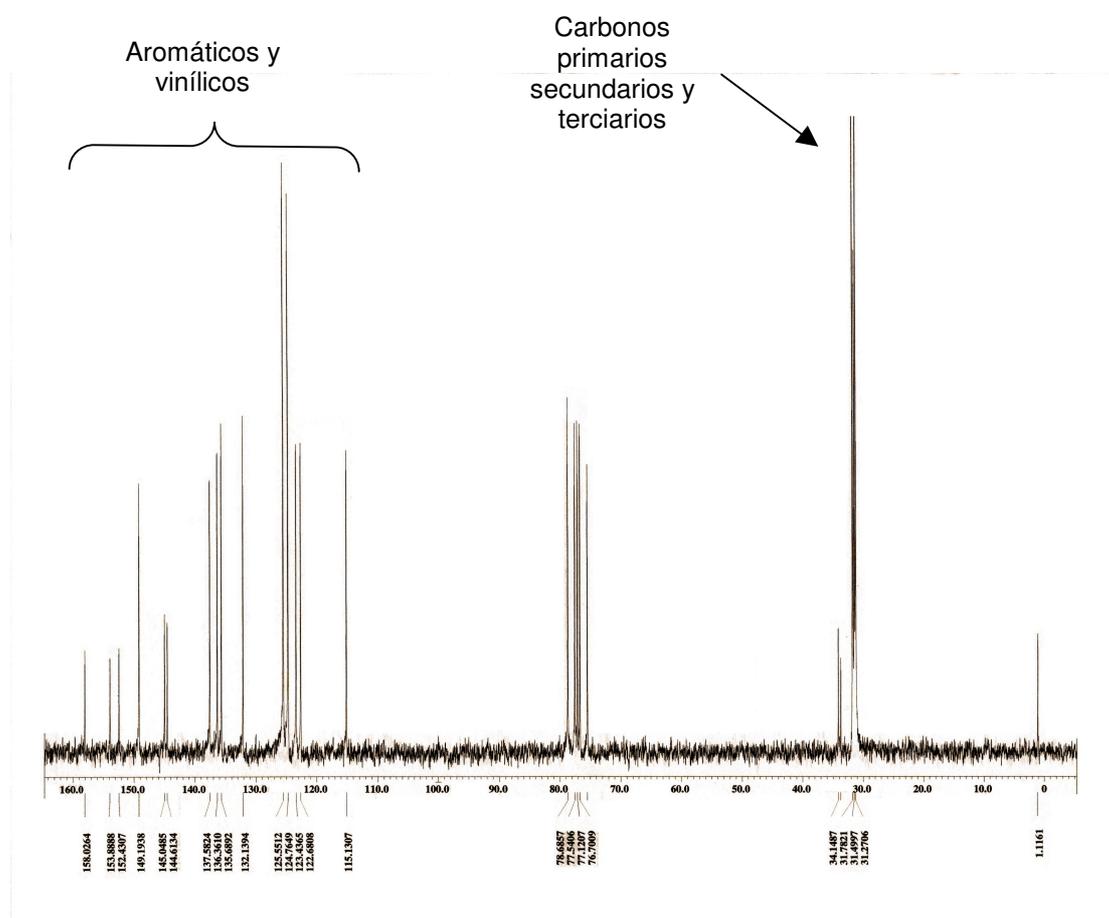


Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 5A en CDCl_3 .

En el espectro de IR se observan las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H de grupos metilo y metileno, así como las bandas correspondientes a elongación de enlaces C=C, C-C y C-N, como se puede observar en la Tabla 11 y en la Figura 42.

Tabla 11. Datos obtenidos del espectro de IR del compuesto 5A (cono) en KBr.

ERROR: rangecheck
OFFENDING COMMAND: .buildcmap

STACK:

-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT786613C3t
/CMap
-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT786613C3t

En el espectro de masas FAB⁺ se observa el pico base que corresponde a la masa molecular menos una molécula de etileno, ver Figura 43. Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos-X al recrystalizar el compuesto de acetonitrilo.

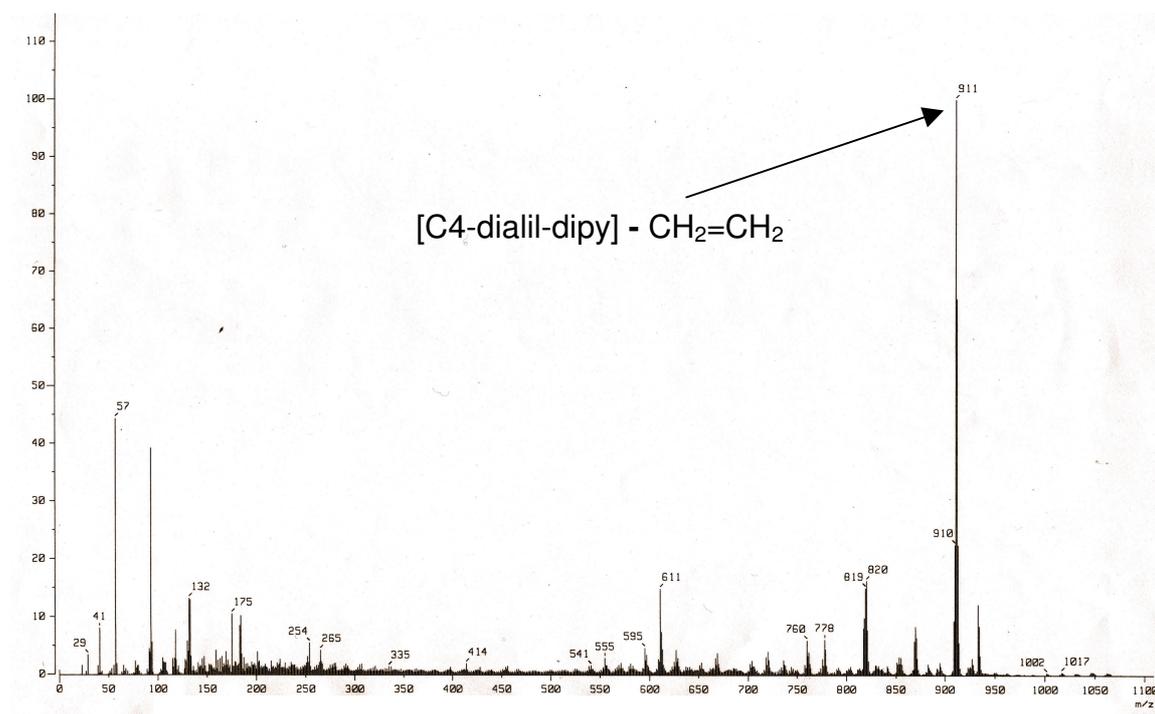


Figura 43. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto 5A (cono).

Los cristales obtenidos presentan un sistema cristalino triclinico en el grupo espacial *P*-1. El volumen de la celda en este sistema cristalino es de 2866 Å³ y presenta una densidad de 1.03 g/cm³. Los datos se obtuvieron a una temperatura de 298 K. En la figura 44 se muestra un diagrama ortep al 50% de probabilidad.

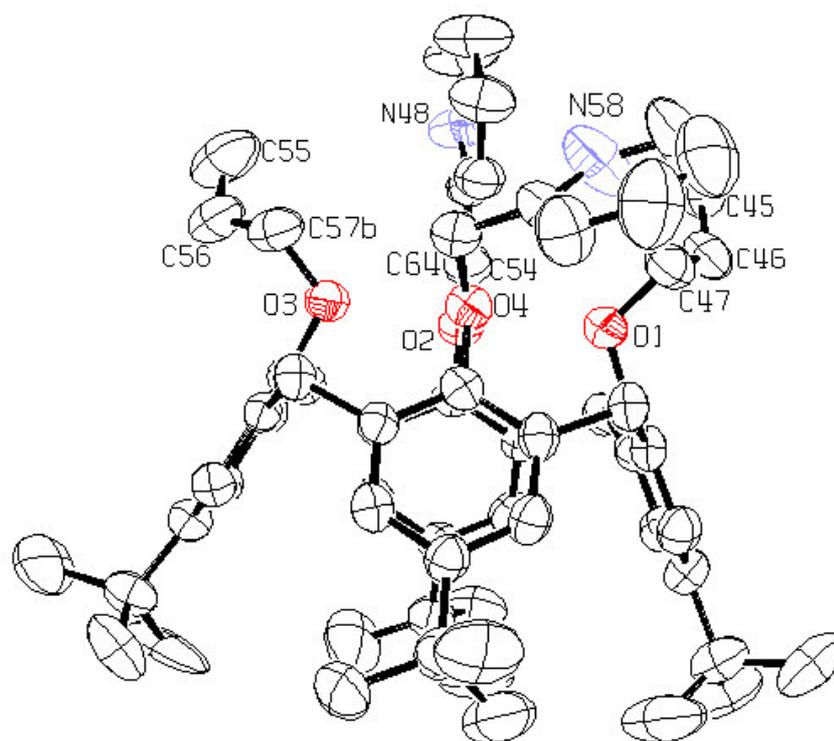


Figura 44. Ortep al 50% de probabilidad del compuesto 5A (cono).

Los enlaces de hidrógeno intramoleculares mas importantes en la estructura cristalina se presentan en la Tabla 12. Destaca la presencia de una molécula de acetonitrilo incluida en la cavidad, sin embargo las interacciones que mantienen el clatrato parecen ser débiles, pues no se presenta ninguna interacción intermolecular menor a los 4 Å. Los enlaces de hidrógeno

intermoleculares más importantes se dan entre los protones vinílicos con los anillos aromáticos 1 y 5 de moléculas vecinas.

Tabla 12. Enlaces de hidrógeno intramoleculares del compuesto 5A (cono).

X-H(I)...Cg(J)	X...Cg [Å]	X-H...Cg [Å]	X-H...Cg [°]
C(45)-H(45B)->Cg(5)	3.699 (7)	2.85	152
C(45B)-H(45B)->Cg(5)	3.61 (4)	2.85	139
C(56B)-H(56B)->Cg(1)	3.797 (12)	3	145

Los enlaces de hidrógeno intramoleculares de mayor fuerza se muestran en la Tabla 13, donde resalta la interacción de los protones de los metilenos puente con los oxígenos cercanos. Para mayor claridad de las interacciones más importantes presentes en la molécula, en la Figura 45 se muestra la numeración de los átomos relevantes.

Tabla 13. Enlaces de hidrógeno intramoleculares presentes en 5A (cono).

D-H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H..A [°]
C(2)--H(2A)..O(1)	2.45	2.879 (3)	104
C(2)--H(2A)..O(4)	2.51	2.901 (3)	104
C(8)--H(8B)..O(1)	2.45	2.864 (3)	105
C(8)--H(8B)..O(2)	2.5	2.877 (3)	103
C(14)--H(14B)..O(2)	2.49	2.862 (3)	103
C(14)--H(14B)..O(3)	2.49	2.882 (3)	104
C(20)--H(20B)..O(3)	2.48	2.878 (3)	104
C(20)--H(20B)..O(4)	2.49	2.897 (3)	105
C(50)--H(50)..O(2)	2.42	2.742 (3)	100

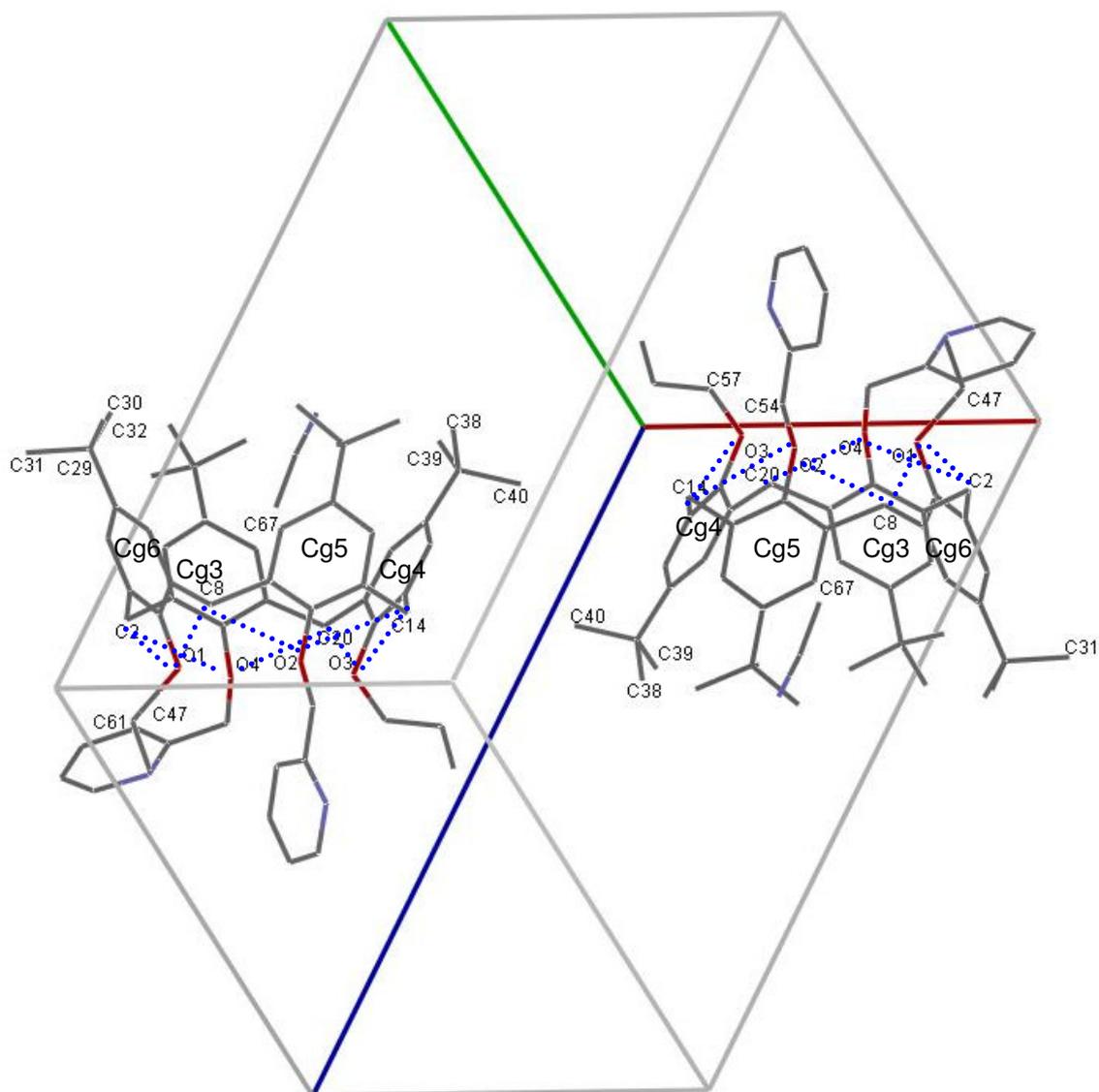


Figura 45. Enlaces de hidrógeno presentes en el compuesto 5A (cono), para mayor claridad de la figura se omiten los protones en la molécula.

Por lo tanto los datos obtenidos por difracción de rayos-X confirman que la conformación de la molécula es de cono, que la sustitución se llevó a cabo y que todas las interacciones le confieren al sistema la estabilidad para

mantener la red cristalina del compuesto **5A** y presenta una pseudo-simetría C_2 en esta conformación.

El compuesto **5B** también fue caracterizado mediante RMN 1H y se observaron las señales apropiadas para un compuesto tetrasustituido en conformación de cono parcial. En la Figura 46 se marcan los diferentes ambientes químicos de los protones y en la Tabla 14 se observan los desplazamientos e integración de los distintos protones presentes en la molécula; en la Figura 47 se anexa el espectro correspondiente.

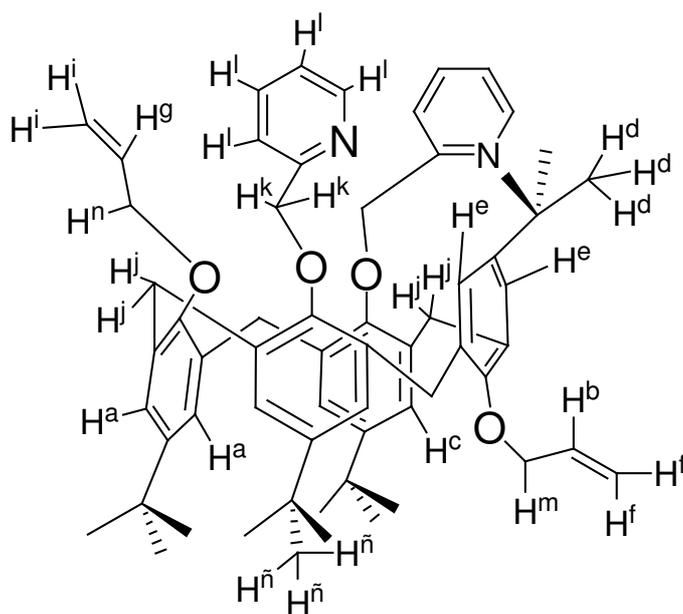


Figura 46. Asignación de protones en distintos ambientes químicos del compuesto 5B (cono parcial).

Tabla 14. Señales obtenidas del espectro de RMN ¹H del compuesto 5B (cono parcial).

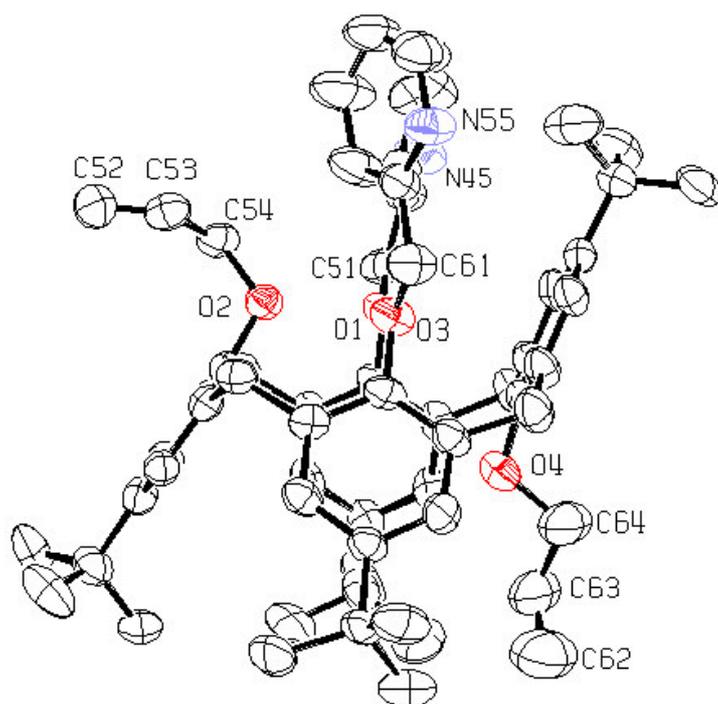
δ

ERROR: rangecheck
OFFENDING COMMAND: .buildcmap

STACK:

-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT786613C3t
/CMap
-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT786613C3t

a)



b)

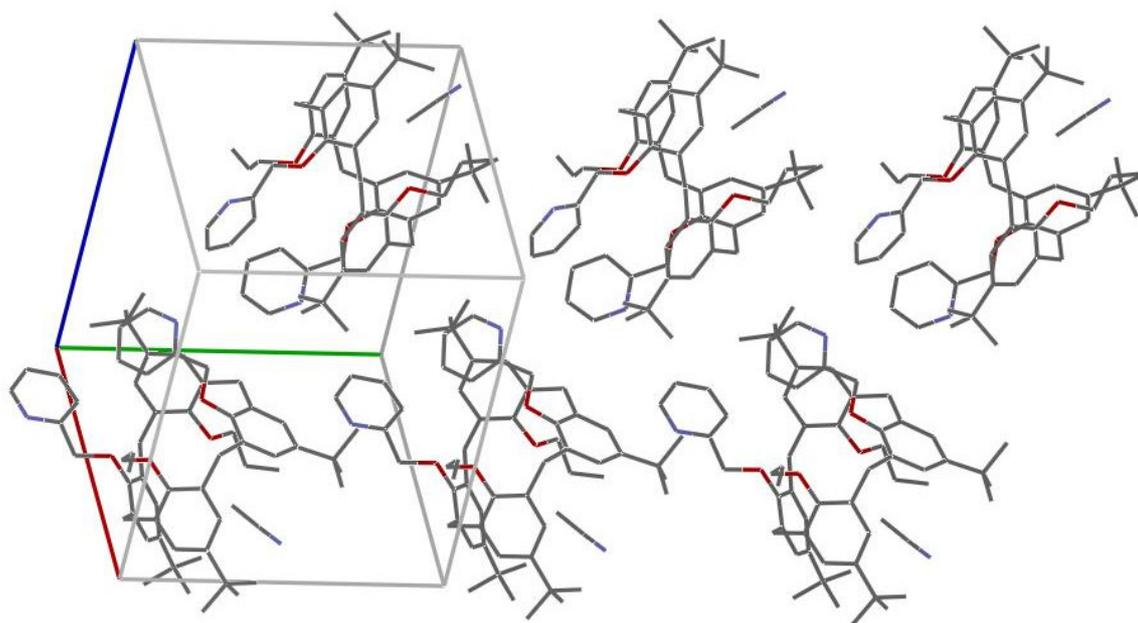


Figura 50. a) Ortep al 50 % de probabilidad y b) celda unitaria del compuesto 5B (cono parcial).

Los enlaces de hidrógeno C-H... π presentes en la red cristalina se muestran en la Tabla 16, destacando la interacción de los protones del acetonitrilo incluido en la cavidad con los anillos aromáticos 4, 5 y 6. Dado que las distancias C-H... π son mas cortas en este caso, cabe suponer que el compuesto de inclusión del conformero de cono parcial **5B** con acetonitrilo es más estable que el correspondiente con el conformero de cono **5A**.

Tabla 16. Interacciones C-H... π presentes en el compuesto 5B (cono parcial).

X-H(I)...Cg(J)	X...Cg [Å]	X-H...Cg [Å]	X-H...Cg [°]
C(67)-H(67A)->Cg(6)	3.544 (5)	2.62	157
C(67)-H(67B)->Cg(5)	3.508 (6)	2.57	161
C(67)-H(67C)->Cg(4)	3.609 (6)	2.77	144

Los enlaces de hidrógeno intramoleculares mas importantes se muestran en la Tabla 17, y destacan los contactos intramoleculares de los protones de los grupos metileno puente con los átomos de oxígeno 1, 2 y 3.

Tabla 17. Enlaces de hidrógeno presentes en el compuesto 5B (cono parcial).

D-H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
C(8)--H(8B)..O(1)	2.48	2.904 (5)	105
C(8)--H(8B)..O(2)	2.52	2.889 (6)	102
C(14)--H(14A)..O(2)	2.49	2.891 (5)	104
C(14)--H(14A)..O(3)	2.45	2.875 (5)	106
C(47)--H(47)..O(1)	2.46	2.78 (3)	100
C(57)--H(57)..O(2)	2.48	3.411 (7)	167
C(57)--H(57)..O(3)	2.4	2.736 (6)	100

En la Figura 51 se marcan para mayor claridad los átomos involucrados en las interacciones C-H \cdots π y enlaces de hidrógeno presentes en el compuesto.

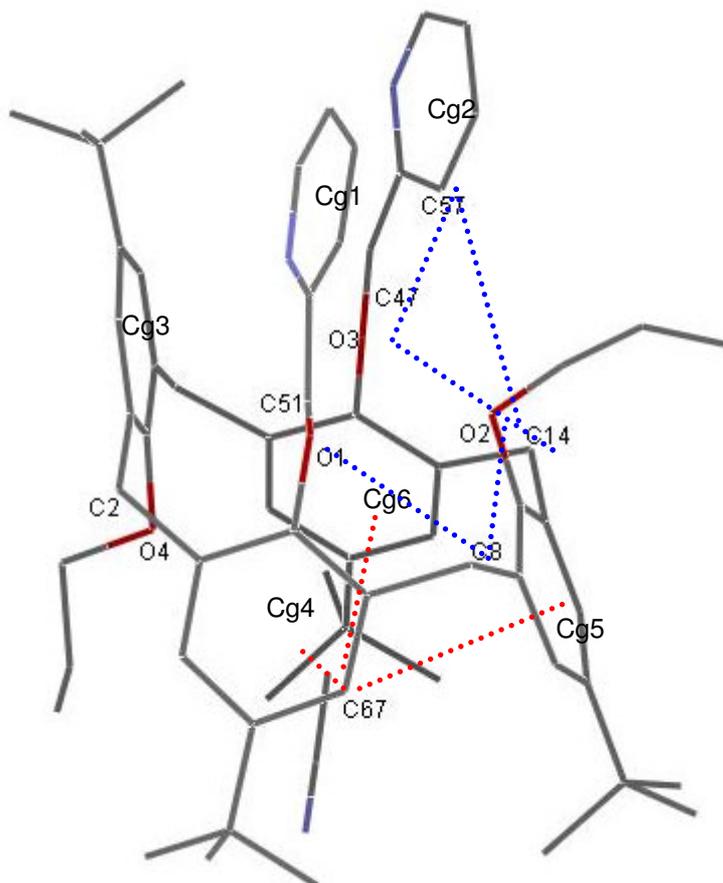


Figura 51. Enlaces de hidrógeno intermoleculares (rojo) e intramoleculares (azul) presentes en 5B (como parcial), para mayor claridad de las interacciones se omiten los protones presentes en la molécula.

Tabla 18. Datos obtenidos del espectro de IR en KBr del compuesto 6.

ERROR: rangecheck
OFFENDING COMMAND: .buildcmap

STACK:

-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT786613C3t
/CMap
-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT786613C3t

Debido a que el compuesto es muy sensible al aire ha sido difícil el manejar los cristales obtenidos para ser estudiados por difracción de rayos-X, al descomponerse incluso en la caja de guantes con la que cuenta el laboratorio; en la Figura 56 se muestra el esquema de hidrólisis propuesto.

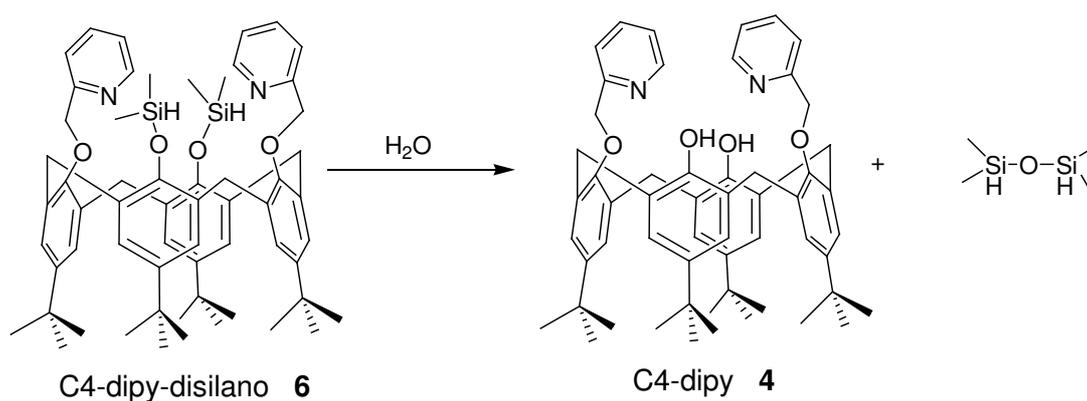


Figura 56. Esquema de la descomposición del compuesto 6.

f) Síntesis y caracterización del compuesto C4-diBrBz (7)

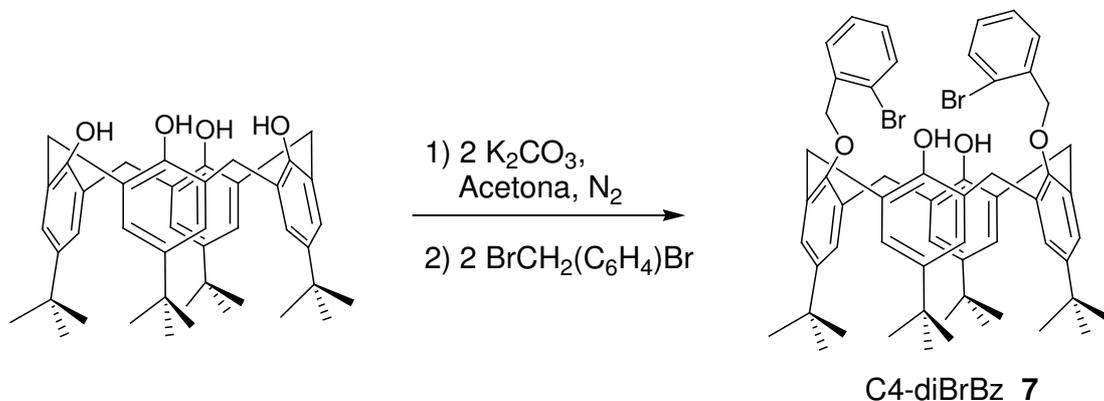


Figura 57. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto 7.

El compuesto 7 se sintetiza a partir de *p*-terbutilcalix[4]areno con K_2CO_3 como base y bromuro de 2-bromobencilo. En la Figura 57 se muestra el esquema de reacción para la obtención del compuesto 7.

El espectro de RMN ^1H presenta las señales correspondientes a un compuesto disustituido en conformación de cono. Los desplazamientos e integración de las señales se muestran en la Tabla 20, y en la Figura 58 se muestra la asignación de los protones en distintos ambientes químicos. En la Figura 59 se aprecia el espectro correspondiente.

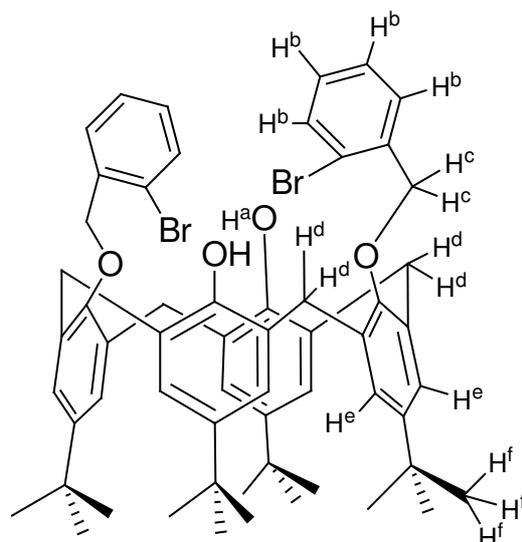


Figura 58. Esquema del compuesto 7 con la asignación de los protones presentes en distintos ambientes químicos.

Tabla 20. Desplazamiento e integración del espectro de RMN ^1H de 7 en CDCl_3 .

δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
0.88	singulete	9	H^f
1.27	singulete	9	H^f
3.32	doblete ($J = 13.17 \text{ Hz}$)	4	H^d
4.28	doblete ($J = 13.2 \text{ Hz}$)	4	H^d
5.11	singulete	4	H^c
6.77	singulete	4	H^e
7.07	singulete	4	H^e
7.21	multiplete	2	H^b
7.32	multiplete	2	H^b
7.59	doblete ($J = 7.95 \text{ Hz}$)	2	H^b
8.27	doblete ($J = 7.68 \text{ Hz}$)	2	H^b

Tabla 22. Enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de 7.

HX-H(I)...Cg(J)	X...Cg [Å]	X-H...Cg [Å]	X-H...Cg [°]
C(54)-H(54)->Cg(1)	3.528 (7)	2.61	163
C(62)-H(62)->Cg(1)	3.517 (6)	2.63	155
C(55B)-H(55B)->Cg(1)	3.19 (5)	2.29	158

Los enlaces de hidrógeno donde el aceptor es un átomo de oxígeno encontrados en la estructura cristalina del compuesto **7** se presentan en la Tabla 23. Cabe destacar que todas las interacciones son intramoleculares y la mayoría se dan entre los protones provenientes de los grupos metileno puente con átomos de oxígeno cercanos.

Tabla 23. Enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de 7 recristalizado de tolueno.

D-H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H..A [°]
O(2)--H(2)..O(1)	2.06 (5)	2.753 (5)	161 (5)
O(4)--H(4A)..O(3)	2.05 (6)	2.745 (4)	166 (6)
C(2)--H(2A)..O(1)	2.43	2.879 (4)	107
C(8)--H(8B)..O(1)	2.44	2.858 (4)	105
C(14)--H(14B)..O(3)	2.48	2.915 (5)	106
C(20)--H(20B)..O(3)	2.46	2.876 (4)	104
C(50)--H(50)..O(1)	2.38	2.732 (5)	102
C(58)--H(58A)..Br(2)	2.72	3.248 (5)	114

Los datos cristalográficos fueron colectados a 173 K, ya que el cristal pierde disolvente con facilidad. Para mayor claridad de las interacciones la Figura 62 muestra los átomos involucrados en la formación de enlaces de hidrógeno

marcados numéricamente.

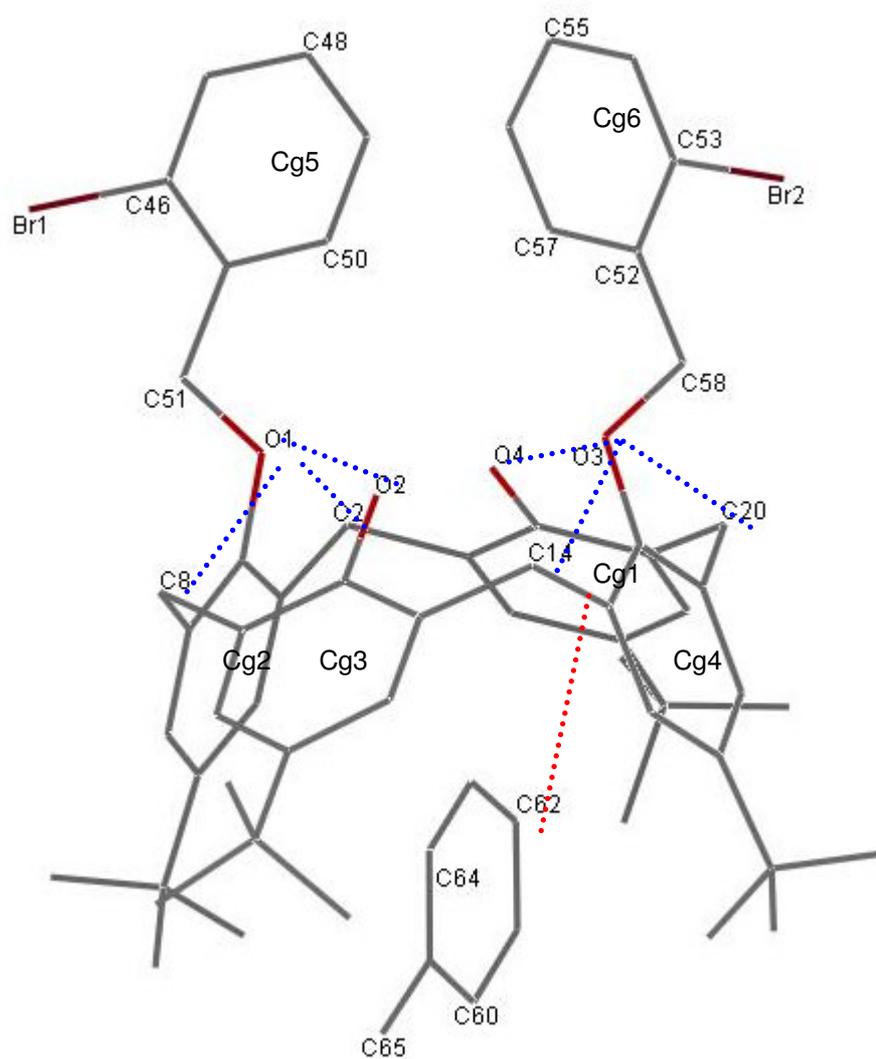


Figura 62. Estructura de 7 con numeración de átomos involucrados en enlaces de hidrógeno C-H \cdots π y C-H \cdots O.

g) Reacción de **4** con $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$

La reacción se llevo a cabo con **4** y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ previamente disueltos en CH_2Cl_2 . La mezcla de reacción se mantiene en agitación y se observa un cambio de color de café rojizo a verde al momento de mezclar las dos disoluciones, y la formación de un precipitado color verde musgo después de 12 horas. El precipitado se aísla por filtración a presión reducida, y se lava con hexano y metanol, ver esquema de reacción Figura 63.

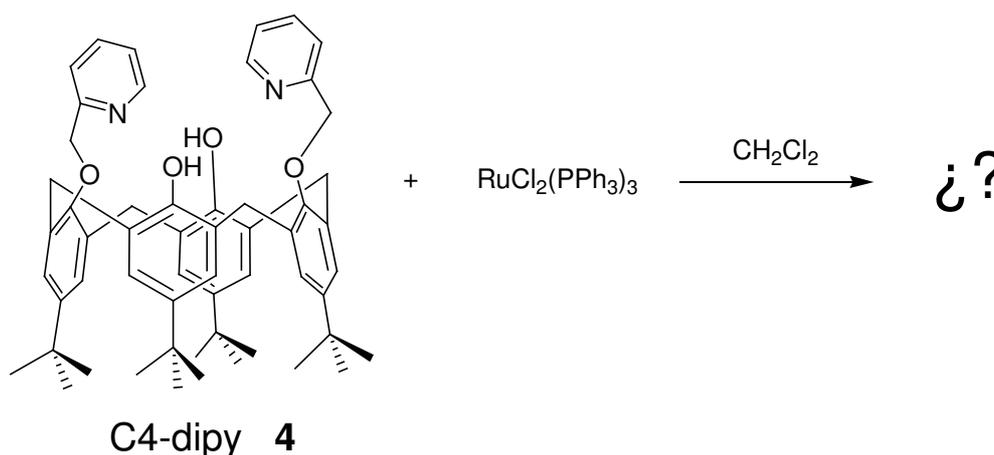


Figura 63. Esquema de la reacción de **4** con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

El producto obtenido se caracterizó inicialmente por espectroscopía IR, donde se observa la vibración del enlace O-H a una frecuencia de 3440 cm^{-1} , así como señales características de las vibraciones de los enlaces C-H en 2958 , 2868 y 2906 cm^{-1} . Destaca el desplazamiento de la banda correspondiente a la vibración del enlace C-N de los grupos picolilo a 1626 cm^{-1} , comparado con el valor de 1754 cm^{-1} en **4**, lo que permite suponer que el metal se encuentra coordinado al nitrógeno, ver Figura 64.

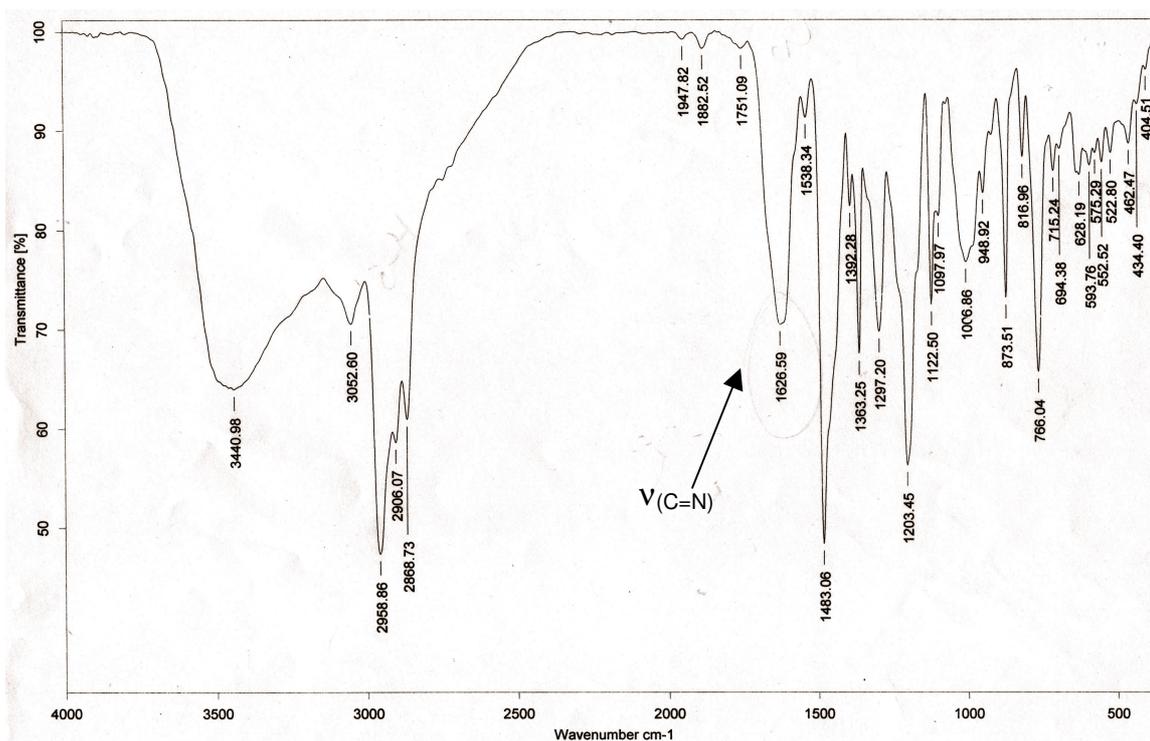


Figura 64. Espectro de IR del producto de la reacción de 4 con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

En el espectro de masas FAB^+ se observa la señal correspondiente al ligante protonado $[\text{C4-dipyH}]^+$ en 831 m/z, y una señal que corresponde al fragmento $[\text{C4-dipyRuH}]^+$ en 933 m/z, ver Figura 65.

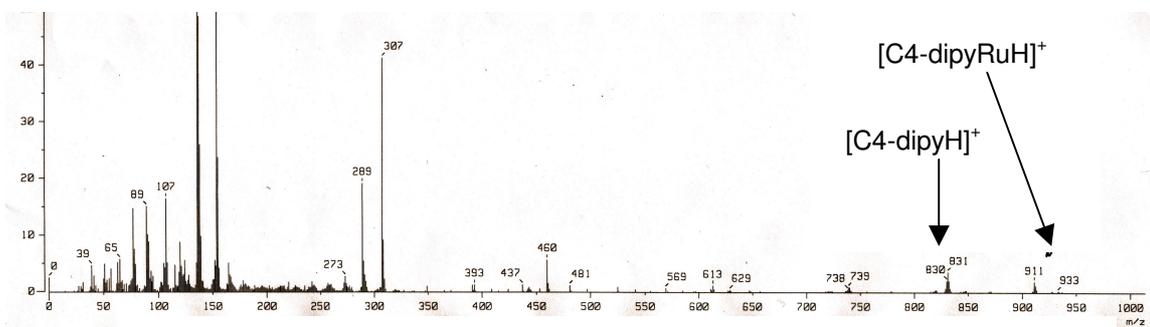


Figura 65. Espectro de masas FAB^+ del producto de la reacción de 4 con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

La muestra se intentó caracterizar por RMN ^1H , observándose que las señales típicas del **4** ensanchadas lo que dificulta su interpretación. Este cambio puede deberse a la presencia de un centro paramagnético, es decir el compuesto presenta un estado de oxidación del metal de Ru^{3+} . Para confirmar esto se realizaron pruebas de RPE a 77 K, y los resultados arrojaron el patrón característico de un sistema con simetría axial con $g_{\perp} = 2.44$ y $g_{\parallel} = 2.99$, ver Figura 66.

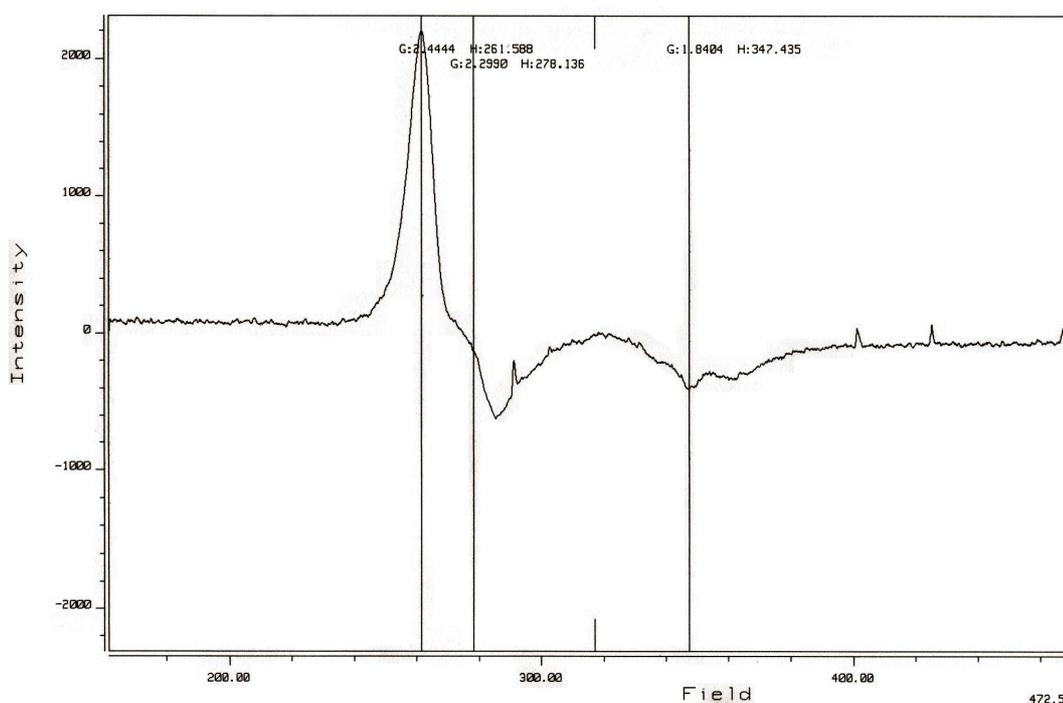


Figura 66 Espectro de RPE del producto de la reacción de **4** con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Los resultados obtenidos permiten suponer que el metal está coordinado al ligante por los grupos picolilo, es de esperar que los ligantes que completan la esfera de coordinación sean cloruros, debido a la ausencia de señales de fosfina en los resultados obtenidos de las técnicas espectroscópicas

realizadas (RMN ^{31}P). El compuesto obtenido se intentó cristalizar con distintos disolventes pero en todos los casos se observó una rápida descomposición del complejo y la cristalización del ligante libre. La estructura propuesta se muestran en la Figura 67.

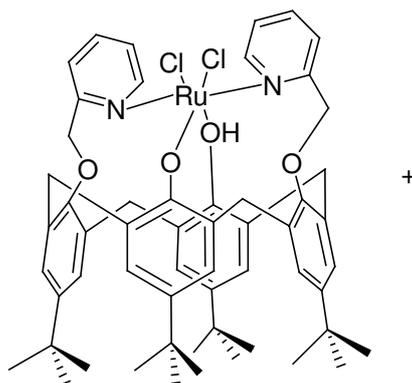


Figura 67. Estructura propuesta para el producto de la reacción de 4 con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

i) Reacción de 4 con $W(CO)_6$

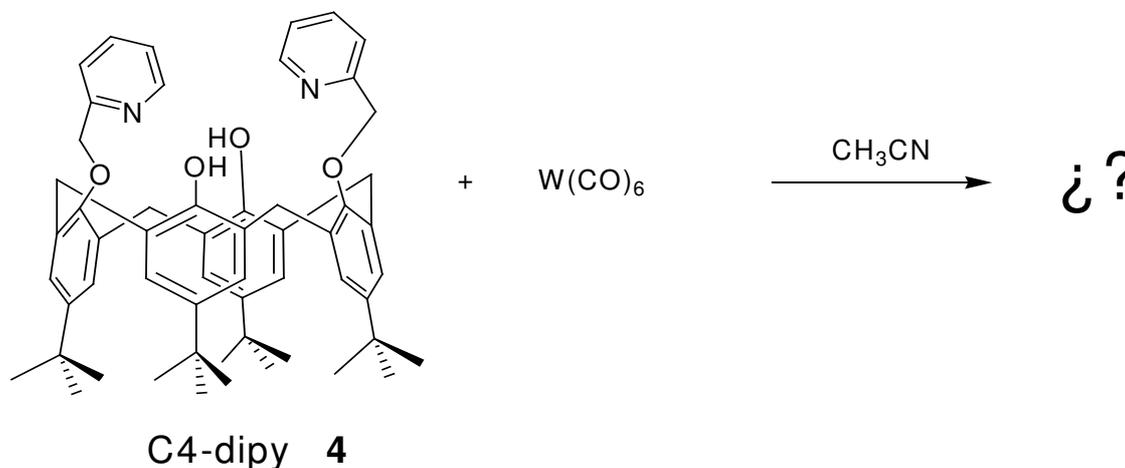


Figura 72. Esquema de la reacción de 4 con $W(CO)_6$.

La reacción se lleva a cabo en un matraz Schlenk, con **4** y $W(CO)_6$ en 3 mL de CH_3CN anhidro. El sistema se conecta a la línea de vacío gas inerte y se evacua a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, dejando calentar a temperatura ambiente, y repitiendo la operación por triplicado. Después se calienta el sistema $120\text{ }^\circ\text{C}$, y al transcurrir 24 horas se observa que la solución cambia de incolora a amarilla. La reacción se deja enfriar lentamente conforme el baño adquiere la temperatura ambiente y se observa la formación de cristales incoloros, que corresponde a $W(CO)_6$. La solución se aísla por filtración y se enfría a -20°C , obteniendo cristales amarillos.

Los cristales obtenidos pierden rápidamente disolvente por lo que fue imposible someterlos a difracción de rayos-X, pero se caracterizaron por espectroscopía IR donde se observan señales en 2955 y 2867 cm^{-1}

correspondientes a la vibración de los enlaces C-H, y en 1483 y 1203 cm^{-1} que se asocian con la vibración de los enlaces C-C del macrociclo. Destaca la señal intensa en 1936 cm^{-1} que corresponde a los carbonilos presentes en el compuesto, la cual está desplazada respecto a la señal de carbonilo de $\text{W}(\text{CO})_6$ en 1975 cm^{-1} . También se observa una señal de la vibración del enlace O-H en 3391 cm^{-1} .

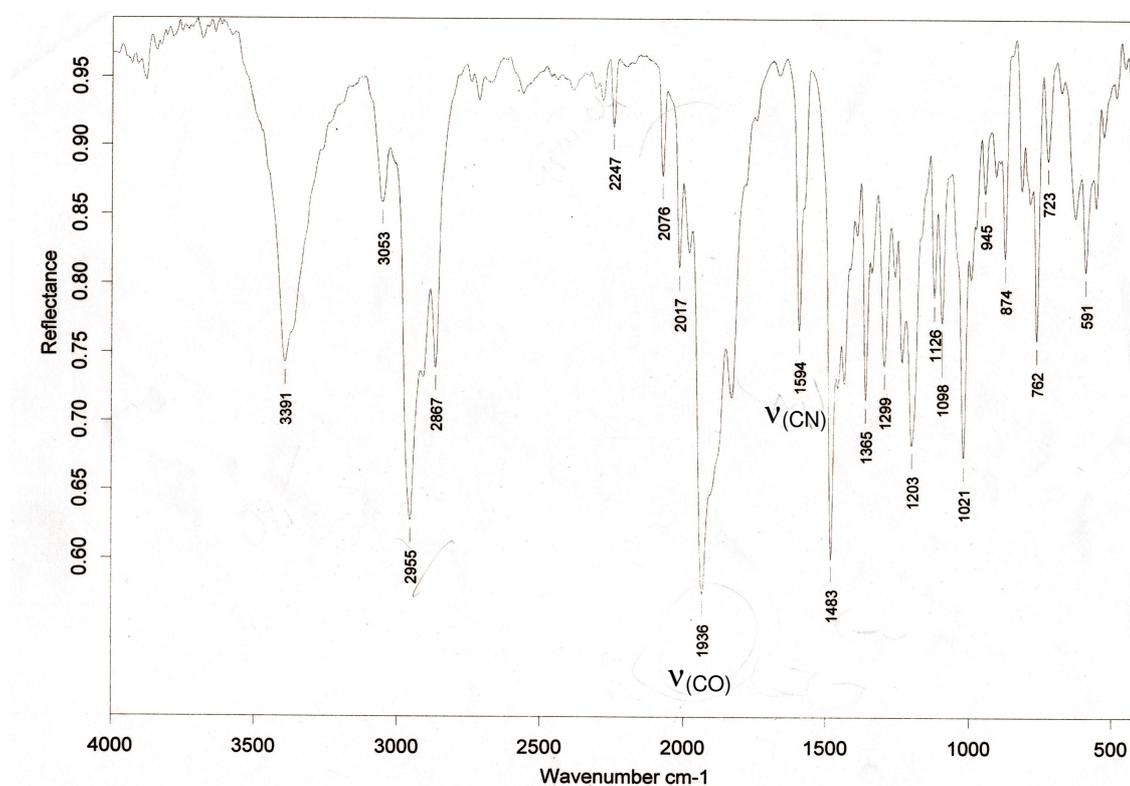


Figura 72. Espectro de reacción del compuesto obtenido de la reacción entre 4 y $\text{W}(\text{CO})_6$.

En el espectro de RMN ^1H se observa que todas la señales están desplazadas a campo alto, que la conformación del macrociclo es de cono, ver Figura 73. El compuesto descompone al ser expuesto al aire.

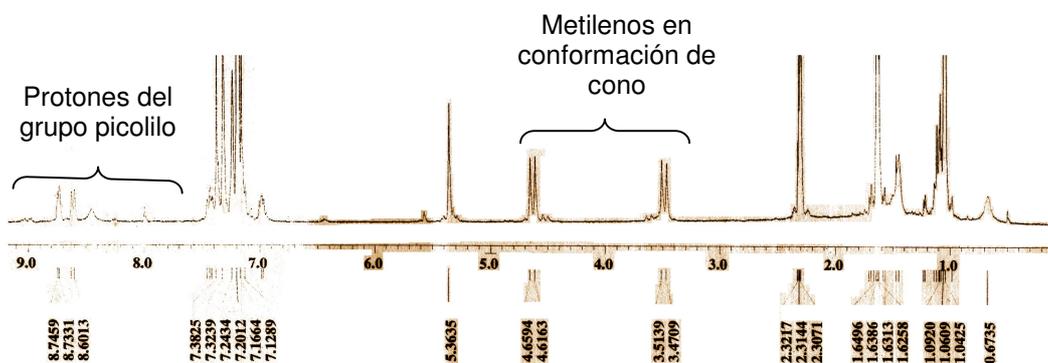


Figura 73. Espectro de RMN ^1H de la reacción de C4-dipy (4) con $\text{W}(\text{CO})_6$.

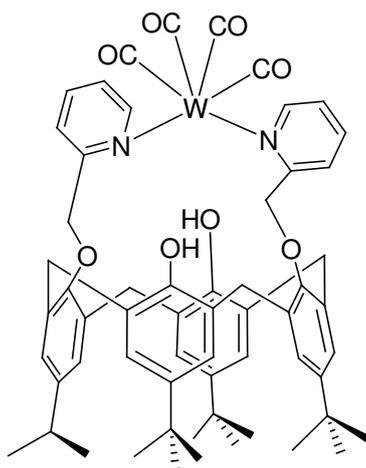
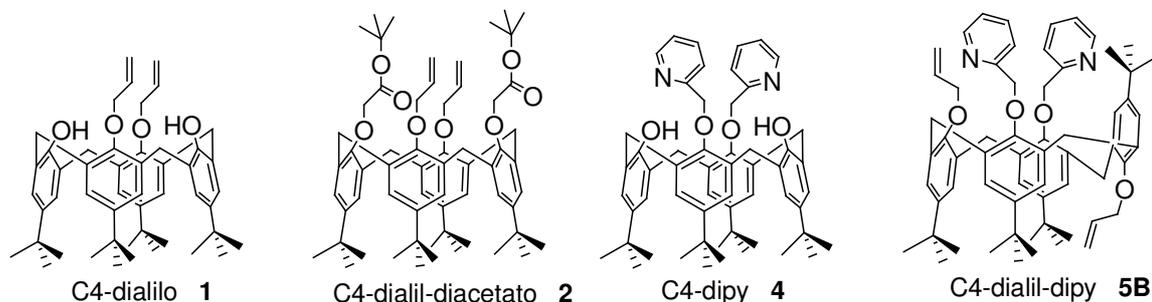


Figura 74. Estructura posible del compuesto obtenido de la reacción de 4 con W

j) Interacción de Ag⁺ con grupos donadores



El estudio de interacción del catión Ag⁺ de AgO₃SCF₃ con los compuestos **1**, **2**, **4** y **5B** (como parcial) y se realizó por RMN ¹H a temperatura ambiente y con cloroformo deuterado como disolvente.

De la interacción con C4-dialilo (**1**) se observa el desplazamiento de la señales de los protones vinílicos a campo bajo conforme aumenta la cantidad de plata, Figura 75.

En la interacción de Ag⁺ con C4-dialilo-diacetato (**2**) el cambio mas significativo presente en lo espectros es el desplazamiento a campo bajo de los protones vinílicos del macrociclo, así como un ensanchamiento de las mismas. De nuevo se observa que el desplazamiento de las señales correspondientes a dichos protones vinílicos es mayor que la de los sustituyentes acetato en el macrociclo, ver Figura 76.

Con el compuesto **4**, se observa una interacción entre el catión Ag^+ con los grupos picolilo presentes en el macrociclo, esto se observa por el ligero desplazamiento a campo bajo de las señales que corresponde a los protones de los grupos sustituyentes, ver Figura 77.

De la interacción con **5B** se observa el desplazamiento de una de las señales de los protones vinílicos así como el corrimiento a campo bajo cuando se encuentra en una equivalencia de 0.5 con respecto al metal. Pero al aumentar la cantidad de Ag^+ a una equivalencia 1:1 la señal de los protones vinílicos se corren a campo bajo como se observa en la figura 78. Las señales correspondientes a los grupos picolilo se desplazan en una magnitud menor a la observada en la interacción de Ag^+ con **1**.

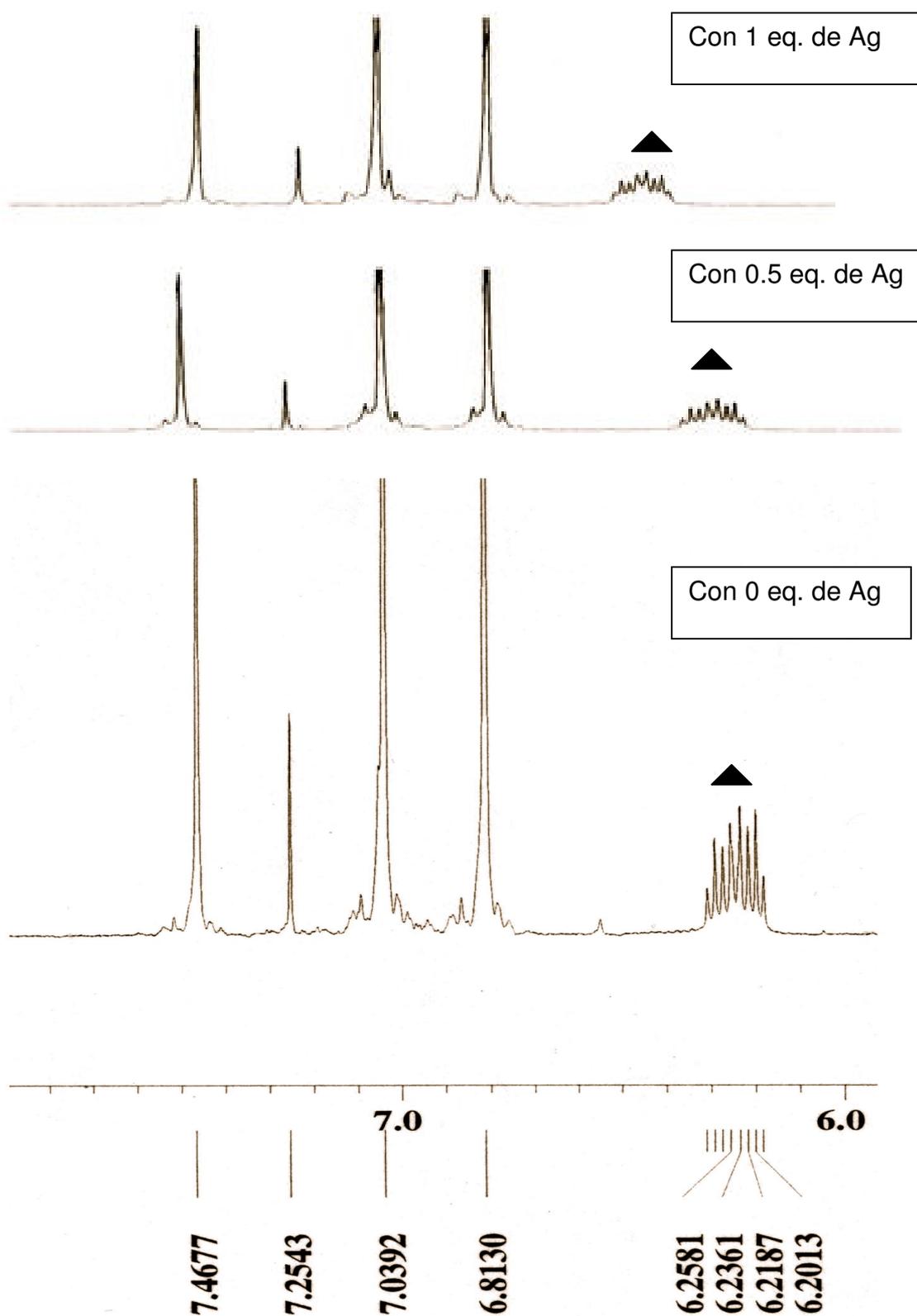


Figura 75. Espectros de RMN ^1H de la interacción de 1 con Ag, se marca con un triángulo el multiplete correspondiente a uno de los protones vinílicos.

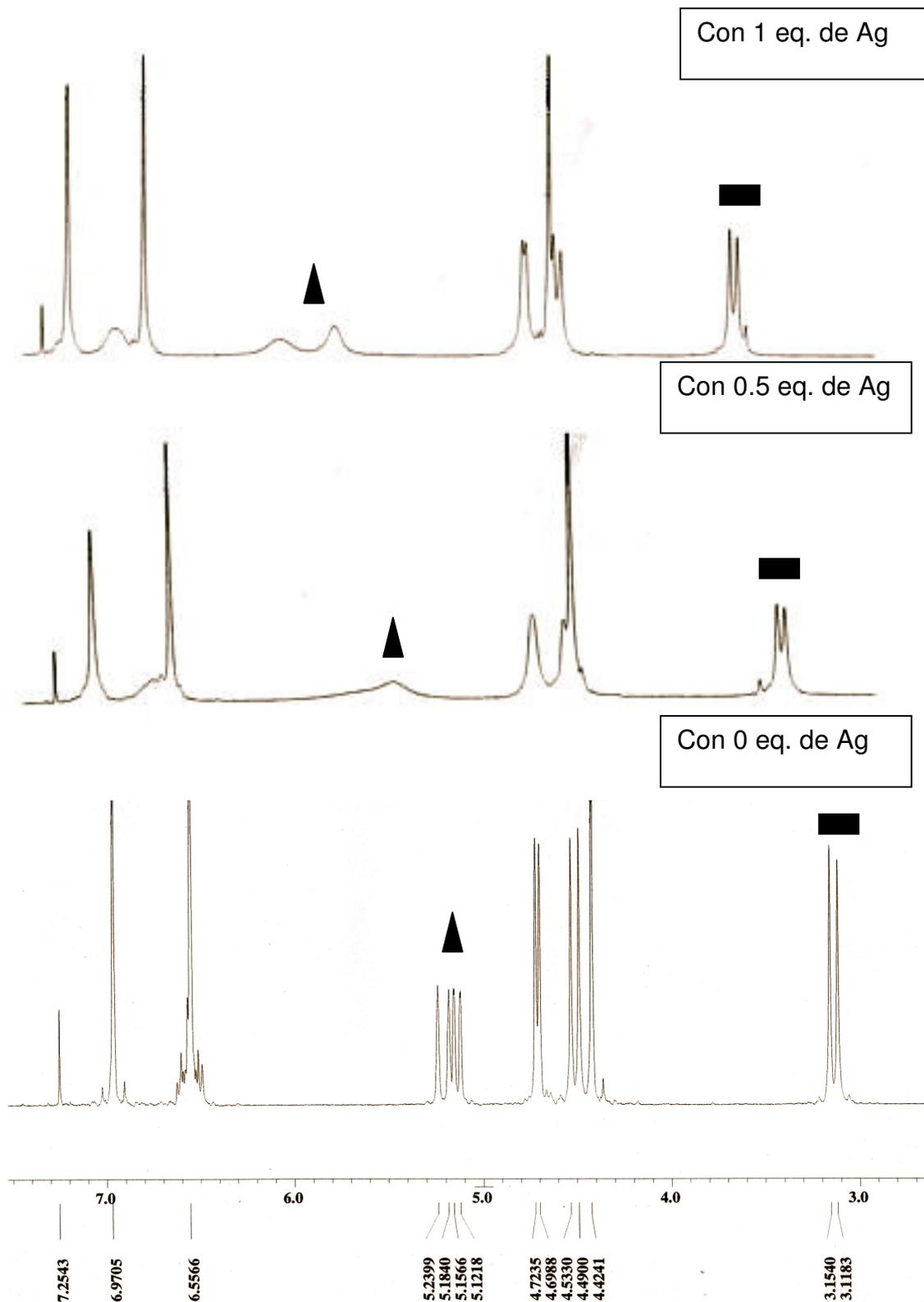


Figura 76. Espectros de RMN ^1H de la interacción de C4-dialil-diacetato (2) con Ag^+ , los protones vinílicos se marcan con un triángulo y los protones del metileno puente en el macrociclo con un rectángulo.

Con 1 eq. de Ag

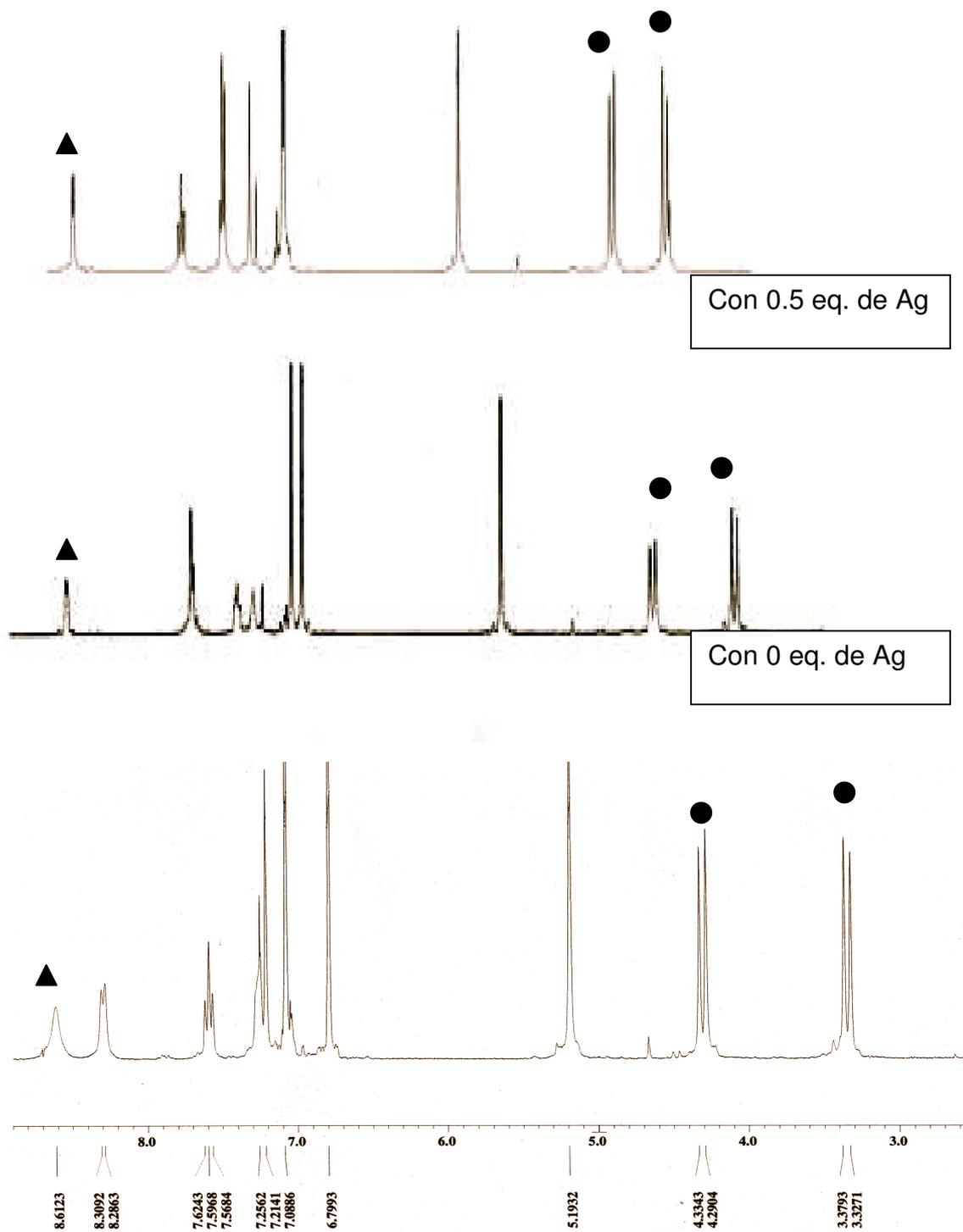


Figura 77. Espectros de RMN ^1H de la interacción de 4 con Ag^+ , en círculo se marcan las señales de los protones de metilenos puente en el macrociclo y en triángulo uno de los protones del grupo picolilo.

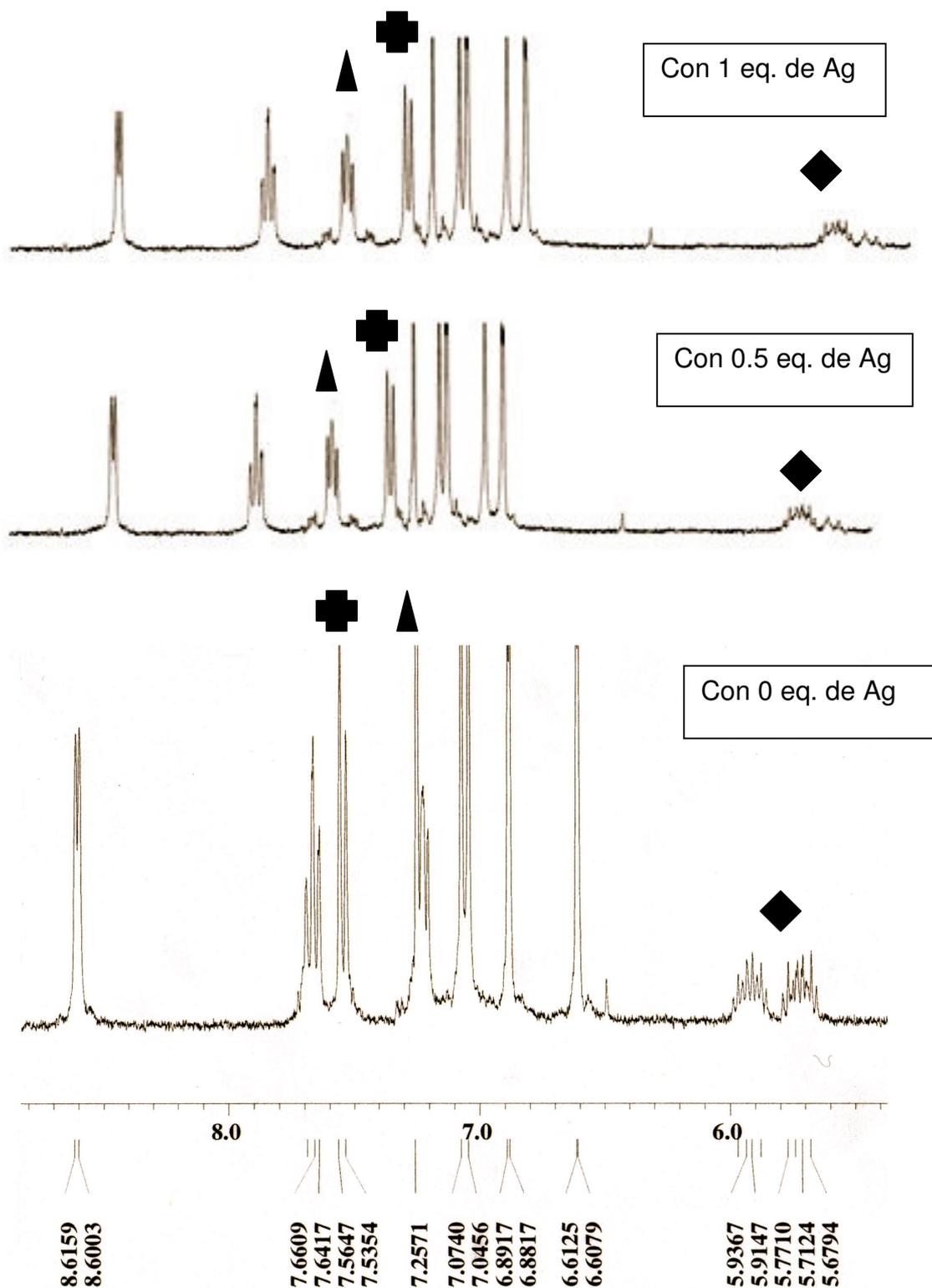


Figura 78. Espectros de RMN ^1H de la interacción de 5B con Ag^+ , se observa el desplazamiento de las señales de los grupos picolilo marcadas con triangulo y cruz, también se marca con un rombo los protones vinílicos.

Capítulo 6

Discusión

En todos los casos de derivados disustituídos del *p*-terbutilcalix[4]areno es posible obtener los conformeros de cono, probablemente debido a que en ésta conformación se maximizan los enlaces de hidrógeno intramoleculares clásicos O-H \cdots O. Los derivados tetrasustituídos **2** y **5**, al emplear las mismas condiciones de reacción (NaH como base y THF como disolvente), se requiere más información para conocer si la obtención de los conformeros de cono o cono parcial está dictada por factores estéricos o por la flexibilidad de la molécula cuando se encuentra disustituída.

En todas las estructuras cristalinas se encuentra una molécula de disolvente incluida en la cavidad del calixareno, y en todos los casos excepto en el compuesto **5A**, se observan enlaces de hidrógeno intermoleculares de tipo C-H \cdots π entre los protones de los disolventes y los anillos aromáticos del macrociclo. También se observan enlaces de hidrógeno de tipo C-H \cdots O intramoleculares entre los protones de los grupos metileno puente y los átomos de oxígeno fenólicos.

En el caso del compuesto **1**, ya sea obtenido de acetato de etilo o de la mezcla acetona/acetato de etilo, cristaliza en el sistema triclinico que es diferente al ortorrómbico reportado por Gloe⁴⁸, lo que muestra la versatilidad del sistema para generar compuestos de inclusión con moléculas de un

tamaño comparable al de la cavidad y que se mantiene estabilizadas por enlaces de hidrógenos C-H \cdots π .

Sin embargo, también se observó que la única estructura cristalina que no requiere que la difracción del monocristal sea a baja temperatura (173 K), no presenta enlaces de hidrógeno intermoleculares entre la molécula de disolvente alojada en la cavidad y los anillos aromáticos de **5A**. Este caso permite suponer una estabilidad debida a interacciones de Van der Waals, y puede especularse que en la cavidad del compuesto **5A** se puedan alojar moléculas de mayor tamaño.

De lo anteriormente expuesto resulta evidente la importancia del tamaño de las especies que se pretende estudiar en fenómenos de inclusión. Si la molécula es demasiado grande no se observará la formación de un complejo de inclusión, aunque esto no quiere decir que no se puedan obtener estructuras por co-cristalización; por otra parte si la molécula es demasiado pequeña o no tiene la morfología adecuada, puede ocurrir como en el compuesto **5A** donde se forma un compuesto de inclusión pero con interacciones débiles anfitrión-huésped.

La relación observada entre la estabilidad de las redes cristalinas de los derivados del *p*-terbutilcalix[4]areno y los disolventes incluidos en la cavidad permite plantear que la inclusión de una molécula es crucial para mantener las estructuras cristalinas. Además observamos que la interacción entre los disolventes huéspedes con la cavidad de los derivados de *p*-

terbutilcalix[4]areno es preponderantemente por enlaces de hidrógeno tipo C-H $\cdots\pi$, específicamente entre los enlaces C-H de los disolventes y la nube π de los fenoles que definen la cavidad.

En cuanto a la interacción de los derivados de *p*-terbutilcalix[4]areno con metales de transición, obtuvimos en primera instancia un complejo de Ru(III) y **4** con base en los resultados de RPE. La presencia de enlaces Ru-N(picolilo) se evidencia en el desplazamiento de la banda característica C-N del grupo picolilo de 1754 en **4** a 1626 cm⁻¹ en el complejo. Sin embargo, parece que este tipo de compuestos de coordinación no son lo suficientemente estables para obtener datos cristalográficos que nos permitan determinar su estructura inequívocamente.

En el caso de las reacciones de **1** y **4** con W(CO)₆, la evidencia espectroscópica indica la formación de complejos diamagnéticos que conservan los grupos hidroxilo fenólicos intactos (RMN ¹H). Además es posible inferir que en ambos complejos los ligantes mantienen una conformación de cono. Mediante espectroscopía IR es posible detectar la formación de complejos por la variación de las bandas de vibración C-O características de los ligantes carbonilo. En ambos casos la banda original de W(CO)₆ en 1975 cm⁻¹ se transforma en 4 bandas en los complejos. Considerando que dos ligantes carbonilo son sustituidos por los grupos donadores alilo (**1**) y picolilo (**4**), éstos tendrían que encontrarse en posición *cis* para generar un complejo de W(0) hexacoordinado con una simetría C_{2v}. Dicha simetría es consistente con las 4 bandas de vibración C-O observadas

en IR, ya que una disposición *trans* correspondería a una simetría idealizada D_{4h} , con una sola banda activa. A pesar de que se obtuvieron cristales de los complejos de tungsteno con **1** y **4**, éstos se descomponen rápidamente al aire y no fue posible obtener las estructuras por difracción de rayos-X. Esto puede deberse a la conformación que debe adoptar el macrociclo para actuar como ligante bidentado *cis*.

Por otra parte, la interacción de los derivados de *p*-terbutilcalix[4]areno con Ag^+ en disolución se manifiesta en los cambios observados en los espectros de RMN 1H , principalmente en los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los grupos donadores. En el caso de la interacción de **1** con 0.5 equivalentes de Ag^+ , se observa un desplazamiento de las señales de los protones vinílicos 0.12 ppm a campo bajo. Al tener una proporción 1:1 Ag^+ :**1**, el desplazamiento es de 0.24 ppm. Éste comportamiento es congruente con una interacción de la plata con los grupos alilo y un intercambio rápido de ligantes⁵⁰.

Cuando a una solución de **2** se le agrega medio equivalente de Ag^+ se observa inicialmente un ensanchamiento de todas las señales en el espectro de RMN 1H , siendo este cambio más evidente en las señales de los grupos alilo. El desplazamiento en este caso es asimismo más marcado, con un valor de 0.23 ppm. Al tener una proporción 1:1 de plata:ligante, se definen dos señales vinílicas con mayor desplazamiento hacia campo bajo ($\delta = 5.90$ y 5.58 ppm), manteniéndose la conformación de cono como se evidencia por la presencia de 3 señales correspondientes a los grupos terbutilo.

El ligante **4** cuenta con grupos donadores picolilo que interactúan con Ag^+ , como se puede ver en los espectros de RMN ^1H . Se observan desplazamientos tanto a campo alto como a campo bajo de las señales de los grupos picolilo, por una posible protección/desprotección de protones alternados en el heterociclo en al interactuar con el ión Ag^+ . Serán necesarios estudios detallados para determinar el modo de coordinación del catión plata con el grupo picolilo.

El caso de **5B** es similar al de **4** en cuanto al efecto de Ag^+ sobre las señales de los grupos picolilo, ya que al añadir 0.5 ó 1 equivalente del catión metálico se observa un desplazamiento cruzado de las señales. El comportamiento de la señales de los grupos alilo contrasta con lo anterior: al encontrarse en diferentes ambientes químicos, estando uno invertido con respecto al resto de los donadores en la conformación de cono parcial, el catión interactúa preferentemente con uno de los grupos alilo. Esto se refleja en el cambio drástico del desplazamiento químico de una señal vinílica, misma que no se puede identificar en el espectro. El otro protón vinílico se desplaza inicialmente a $\delta = 5.53$ ppm con 0.5 equivalentes de Ag^+ , y a 6.21 ppm con 1 equivalente. Las demás señales presentes en el espectro son congruentes con una conformación de cono parcial. Serán necesarios estudios mas detallados de titulación por RMN ^1H , así como experimentos bidimensionales para asignar todas las señales presentes en la interacción de **5B** con Ag^+ .

Capítulo 7

Conclusiones

La capacidad que presentan los derivados del *p*-terbutilcalix[4]areno para hospedar moléculas pequeñas, se observa en estado sólido en aquellos compuestos que fueron sometidos a difracción de rayos-X. En estos compuestos se observan la presencia de enlaces de hidrógeno C-H \cdots π intermoleculares. También se observan interacciones débiles entre disolventes de solvatación y las moléculas de los derivados del calixareno en las redes cristalinas. Además, la conformación que los derivados de *p*-terbutilcalix[4]areno pueden presentar se ve influenciada por el tamaño de los sustituyentes, así como por la ruta sintética empleada.

Como ligantes hacia rutenio y tungsteno, los derivados de calix[4]areno obtenidos forman compuestos de coordinación que pueden ser caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas. Sin embargo los complejos no son lo suficientemente estables para ser caracterizados por difracción de rayos-X.

Finalmente, los estudios de la interacción de Ag⁺ con los compuestos **1**, **2**, **4** y **5B** fueron realizados con base en la variaciones observadas en los espectros de RMN ¹H. La mayor variación del desplazamiento de las señales se

observó en la interacción del catión plata con grupos alilo, evidenciado en la desprotección de los protones vinílicos. A pesar de que es imposible establecer el modo de interacción de Ag^+ con los grupos picolilo con la información disponible, es evidente que la magnitud del desplazamiento de las señales es menor que en la interacción con grupos alilo. En esta escala, los desplazamientos observados de los grupos terbutilacetoxilo de **2** son los de menor magnitud. Aunque puede concluirse de lo anteriormente expuesto que la interacción del catión Ag^+ es mas fuerte con los donadores alilo, serán necesarios estudios complementarios para corroborar esto mediante la determinación de constantes de asociación.

Capítulo 8

Parte Experimental

Reactivos, disolventes y equipos

Todos los reactivos utilizados, incluido el p-terbutilcalix[4]areno, son grado analítico y se usaron como el proveedor los envía (Aldrich Chemical Co., Fluka). El complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ fue sintetizado mediante una modificación del método reportado por Stephenson⁵¹. Los disolventes utilizados bajo la técnica de línea de vacío/gas inerte fueron previamente secados por diferentes técnicas y almacenados en matraces bajo atmósfera de N_2 ⁵².

El compuesto C4-bipy (**4**) se sintetizó como reportado en nuestro grupo de investigación, en la Tesis de Maestría del Q. Juan Leopoldo Olgún Talavera, Programa de Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, 2006. Las pruebas espectroscópicas para la identificación de compuestos se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM con los siguientes aparatos:

Espectroscopia infrarroja (IR)

Espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna 750, adquiridos en la región de 4000-400 cm^{-1} utilizando la técnica apropiada según la muestra lo requiera, ya sea en pastilla con KBr mediante reflectancia difusa, o en CHCl_3 grado espectroscópico por transmitancia.

Espectrometría de masas

Espectrómetro Jeol JMS-SX-102A, para la técnica de bombardeo de átomos rápidos cargados positivamente (FAB^+), operado a un voltaje acelerador de 10 kV, utilizando átomos de Xenón a 6 keV.

Punto de fusión (p.f.)

Se determinaron con un aparato Mel-Temp marca Electrothermal y no fueron corregidos.

Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Los espectros de RPE fueron adquiridos en tubo de cuarzo con un espectrómetro que opera en banda X (9.4 GHz) y una modulación de campo de 100 kHz con una cavidad cilíndrica (modo TE_{011}). La medición externa del campo magnético se realizó con gaussómetro de precisión Jeol ES-FC5. En la determinaciones a baja temperatura se acopló una unidad controladora de temperatura variable ITC⁵⁰³ (Oxford). La adquisición y manipulación de los espectros se hizo mediante el programa computacional ESPIRIT-382, v1.916.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se adquirieron en un aparato Jeol Eclipse que opera a 300 y 75 MHz, respectivamente, a una temperatura de 20 °C en cloroformo deuterado (CDCl_3 , 99.8% D), y con tetrametilsilano como referencia interna (TMS, 0.1% v/v). En las pruebas de RMN de compuestos sensibles al aire o a temperatura variable se emplea benceno (C_6D_6) y

tolueno deuterados (C_7D_8) como disolventes, en tubos de resonancia con adaptador J-Young. Ambos disolventes fueron secados sobre Na^0 y destilados bajo atmósfera de N_2 .

Rayos-X

Los monocristales fueron montados en un difractómetro Bruker SMART equipado con un detector de área Apex CCD. Los marcos fueron colectados e integrados con el programa Bruker SAINT. Todas las estructuras fueron resueltas con el programa SHELXS-97 y refinadas con SHELXL-97. Todos los indicadores (R, R_w , Goodness of fit) se basaron en F^2 . Todos los átomos distintos de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente en el último ciclo de refinamiento, mientras que los átomos de hidrógeno fueron colocados en posiciones ideales con parámetros térmicos isotrópicos de $U_{iso} = 1.2$ veces el valor del parámetro térmico del átomo al que está unido. Para generar las figura de las estructuras cristalinas se emplearon los programas ORTEP3 y MERCURY versión 1.4.1 para Windows.

a) Síntesis de C4-dialilo (1)

5,11,17,23-Tetra-terbutil-25,27-di(hidroxi)-26,28-bis(vinilmetoxi)calix[4]areno

El ligante alqueno **1** se obtiene optimizando el método reportado por Weber y Gloe⁴⁹: en 20 mL de acetona anhidra se suspende K_2CO_3 (0.43 g, 3.04 mmol) y *p*-terbutilcalix[4]areno (1.00 g, 1.54 mmol); después de 30 min. de agitación se agrega bromuro de alilo (0.40 g, 3.36 mmol), y posteriormente la reacción se mantiene a reflujo por 17 horas. La mezcla de reacción se filtra en caliente a través de celita y se lava con 3 porciones de 20 mL de CH_2Cl_2 ,

para después concentrar las aguas madres a presión reducida. El compuesto se aísla por recristalización del precipitado obtenido de las aguas madres con una mezcla 2:1 CH₂Cl₂/hexanos. Rendimiento 70%.

b) Síntesis de C4-dialilo-diacetato (2)

5,11,17,23-tetra-terbutil-25,27-di(terbutoxicarbonil)-26,28-bis(vinilmetoxi)calix[4]areno

Bajo atmósfera de N₂ se suspende **1** (0.30 g, 0.41 mmol) en 20 mL de THF anhidro y se añade NaH (0.03 g, 1.24 mmol). La mezcla se agita por 1 hora; se agrega bromoacetato de terbutilo (0.18 g, 0.90 mmol), y la reacción se calienta a reflujo por 24 hrs. La mezcla se filtra en caliente sobre celita, y la masa insoluble se lava con 3 porciones de 20 mL de 1:1 Acetona/CH₂Cl₂. Las aguas madres se concentran a presión reducida y el sólido obtenido se recristaliza por evaporación lenta de una mezcla 1:2 acetato de etilo/hexanos. Rendimiento 85%.

c) Síntesis de C4-dialil-disilano (3)

5,11,17,23-Tetra-terbutil-25,27-di(vinilmetoxi)-26,28-bis(dimetilsililoxi)calix[4]areno

En atmósfera de N₂ se disuelve **1** (0.50 g, 0.68 mmol) en 20 mL de n-hexano anhidro y se añade 1,1,3,3-tetrametildisilazano (0.20 mL, 0.75 mmol), la mezcla se calienta a reflujo por 17 hrs. La suspensión obtenida de la reacción se filtra con cánula y se concentra a un volumen de 5 mL, se cristaliza a -20 °C y se filtra con cánula. El precipitado obtenido se redisuelve en 10 mL de

Tolueno y se deja cristalizar a -20 °C. Se aíslan los cristales incoloros sensibles al aire con un rendimiento aproximado 40%.

d) Síntesis de C4-dialilo-dipy (5)

5,11,17,23-Tetra-terbutil-25,27-bis(2-piridilmetoxi)-26,28-bis(vinilmetoxi)calix[4]areno

A una suspensión de **4** (0.50 g, 0.60 mmol) en 30 mL de THF anhidro se agrega NaH (0.03 g, 1.32 mmol) y se agita por una hora, después de lo cual se añade bromuro de alilo (0.1 mL, 1.32 mmol). La mezcla se calienta a reflujo por 48 hrs. bajo atmósfera de N₂, y después de enfriar a temperatura ambiente se filtra, y la materia insoluble se lava con 3×20 mL de CH₂Cl₂. Las aguas madres se concentran a presión reducida y el sólido se purifica mediante columna cromatográfica en gel de sílice, eluyendo con un gradiente 1:9 hasta 1:1 de una mezcla acetato de etilo/hexanos. Se obtiene una mezcla de confórmeros de cono 5A y cono parcial 5B. Rendimiento aproximado de 5A 10 % y de 5B <10 %.

e) Síntesis de C4-dipy-disilano (6)

5,11,17,23-Tetra-terbutil-25,27-bis(2-piridilmetoxi)-26,28-bis(dimetilsililoxi)calix[4]areno

En 20 mL de hexano anhidro y bajo atmósfera de N₂ se suspende **4** (0.50 g, 0.60 mmol) y se agrega con jeringa 1,1,3,3-tetrametildisilazano (0.20 mL,

0.75 mmol). La mezcla se calienta a reflujo por 17 hrs. y la solución obtenida se filtra con cánula y se concentra a un volumen de 5 mL. La solución se cristaliza a -20 °C y se filtra con cánula. Se agregan 15 mL de Tolueno al precipitado obtenido y se deja cristalizar a -20 °C. Se obtienen cristales con una rendimiento aproximado del 60%.

f) Síntesis de C4-diBrBz (7)

5,11,17,23-Tetra-terbutil-25,27-di(hidroxi)-26,28-bis(2-bromobencil)calix[4]areno

En atmósfera de N₂ se suspende *p*-terbutilcalix[4]areno (3.00 g, 4.62 mmol) en 250 mL de acetona anhidra y se agrega K₂CO₃ (1.26 g, 9.12 mmol), agitando por 1 hr. Posteriormente se agrega bromuro de 2-bromobencilo (2.52 g, 10 mmol), y la mezcla se calienta a reflujo por 18 hrs. La suspensión se filtra en caliente a través de celita y la materia insoluble se lava con 3 porciones de 20 mL de acetona. La disolución se concentra a presión reducida, y el sólido se recristaliza de una mezcla 1:1 acetona/metanol. Rendimiento 80%

g) Reacción de 4 con RuCl₂(PPh₃)₃

La síntesis consiste en colocar en un matraz Erlenmeyer de 50 mL **4** (0.05 g, 0.06 mmol) disuelto en 15 mL de CH₂Cl₂, después se agrega RuCl₂(PPh₃)₃

(0.06 g, 0.06 mmol) previamente disuelto en 5 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla de reacción se deja agitando por 12 horas, se observa la formación de un precipitado y la solución cambia de color café a verde, la solución se filtra y el precipitado se lava con 20 mL de hexano y 20 mL de metanol. Se aísla un precipitado de color verde musgo.

h) Reacción de 1 con $\text{W}(\text{CO})_6$

En un matraz Schlenk de 50 mL se coloca **1** (0.1 g, 0.1 mmol) y $\text{W}(\text{CO})_6$ (0.05 g, 0.1 mmol) en 3 mL de CH_3CN , se evacua a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se calienta por 24 hrs. a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Se obtiene una solución de color naranja que al enfriarse lentamente produce cristales incoloros que es $\text{W}(\text{CO})_6$ sin reaccionar. La solución naranja se filtra y cristaliza a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y se obtienen cristales naranjas, sensibles al aire.

i) Reacción de 4 con $\text{W}(\text{CO})_6$

En un matraz Schlenk de 50 mL se coloca **4** (0.10 g, 0.01 mmol), $\text{W}(\text{CO})_6$ (0.05 g, 0.10 mmol) en 3 mL de CH_3CN , se evacua a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se calienta a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 hrs. Se obtiene una solución de color amarillo que al enfriarse lentamente produce cristales incoloros, los cristales incoloros es $\text{W}(\text{CO})_6$ sin reaccionar que se aísla mediante filtración con cánula de la solución amarilla. La solución se enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de donde se obtiene cristales amarillos, sensibles al aire.

Apéndice A

Datos cristalográficos

Compuesto	C4-dialilo (acetato de etilo)
Formula	C ₅₀ , H ₆₄ , O ₄ , 2 (C ₄ , H ₈ , O ₂)
Peso molecular	905.22
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo especial	<i>P</i> 3 ₂ (No. 145)
a, b, c [Å]	12.694 (10), 12.694 (10), 28.811 (2)
α, β, γ [°]	90.000, 90.000, 120.000
V [Å³]	4020.6 (5)
Z	3
ρ_{calc} [g/cm³]	1.122
F (000)	1476
Tamaño del cristal [mm]	0.22 x 0.25 x 0.46
μ (mm⁻¹)	0.073
Radiación MoKα [Å]	0.71073
Difractómetro	Bruker Smart
θ min/max [°]	1.4/25.4
Reflexiones	9776
R_{int}	0.034
R	0.0539
R_w	0.1166
Goodness-of-fit on F²	1.01
Picos max/min (e Å⁻³)	0.25/-0.16
Temperatura [K]	173

Compuesto	C4-dialilo (acetona/acetato de etilo)
Formula	C50, H64, O4, (C3, H6, O), (C4, H8, O2)
Peso molecular	875.19
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo especial	$P3_2$ (No. 145)
a, b, c [Å]	12.669 (10), 12.669 (10), 28.747 (2)
α, β, γ [°]	90.000, 90.000, 120.000
V [Å³]	3995.8 (6)
Z	3
ρ_{calc} [g/cm³]	1.091
F (000)	1428
Tamaño del cristal [mm]	0.11 x 0.13 x 0.39
μ (mm⁻¹)	0.070
Radiación MoKα [Å]	0.71073
Difractómetro	Bruker Smart
θ min/max [°]	1.4/25.4
Reflexiones	9396
R_{int}	0.049
R	0.0665
R_w	0.1909
Goodness-of-fit on F²	1.02
Picos max/min (e Å⁻³)	0.49/-0.16
Temperatura [K]	173

Compuesto	C4-dialil-dipy (conformación de cono)
Formula	C62, H74, N2, O4
Peso molecular	952.29
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo especial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	12.243 (10), 13.408 (10), 18.625 (10)
α, β, γ [°]	107.500 (10), 99.534 (10), 91.390 (10)
V [Å³]	2866.7 (4)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm³]	1.103
F (000)	1028
Tamaño del cristal [mm]	0.18 x 0.23 x 0.31
μ [mm⁻¹]	0.068
Radiación MoK_α [Å]	0.71073
Difractómetro	Bruker Smart
θ min/max [°]	1.6, 25.4
Reflexiones	10530
R_{int}	0.62
R	0.0504
R_w	0.1184
Goodness-of-fit on F²	0.8
Picos max/min (e Å⁻³)	0.24/-0.17
Temperatura [K]	298

Compuesto	C4-dialil-dipy (conformación de cono parcial)
Formula	C62, H74, N2, O4,
Peso molecular	952.29
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	$P2_1$
a, b, c [Å]	13.142 (3), 13.131 (3), 15.885 (4)
α, β, γ [°]	90.000, 92.970 (4), 90.000
V [Å³]	2737.6 (11)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm³]	1.155
F (000)	1028
Tamaño del cristal [mm]	0.15 x 0.22 x 0.34
μ (mm⁻¹)	0.071
Radiación MoKα [Å]	0.71073
Difractómetro	Bruker Smart
θ min/max [°]	2.0/25.4
Reflexiones	5207
R_{int}	0.072
R	0.0580
R_w	0.1306
Goodness-of-fit on F²	1.02
Picos max/min (e Å⁻³)	0.19/-0.18
Temperatura [K]	173

Compuesto	C4-diBrBz (tolueno)
Formula	C58, H66, Br2 O4, (C7, H8)
Peso molecular	1079.06
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> -1 (No. 2)
a, b, c [Å]	12.862 (10), 12.916 (10), 19.742 (2)
α, β, γ [°]	105.131 (10), 93.6720 (10) 115.193 (10)
V [Å³]	2806.6 (3)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm³]	1.277
F (000)	1132
Tamaño del cristal [mm]	0.30 x 0.46 x 0.49
μ (mm⁻¹)	1.491
Radiación MoKα [Å]	0.71073
Difractómetro	Bruker Smart
θ min/max [°]	1.8/25.4
Reflexiones	10299
R_{int}	0.045
R	0.0652
R_w	0.1686
Goodness-of-fit on F²	1.05
Picos max/min (e Å⁻³)	1.99/-1.53
Temperatura [K]	173

Referencias

-
- ¹ Zhang, L. And Coffey, J.L. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 6874.
- ² Grady, T., Harris, S. J., Smyth, M. R., Diamond, D., and Hailey, P. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3775.
- ³ a) Rathore, R., Abdelwashed, S. H., and Guzei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13582-13583. b) Schazmann, B., Alhashimy, N., and Diamond, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8607.
- ⁴ Arnaud-Neu, F., Barbosa, S., Fanni, S., Schwing-Weill, M. J., McKervey, M. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3489.
- ⁵ Huges, E., Jordan, J., and Gullion, T. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 5887.
- ⁶ Ferguson, G., Gallagher, J. F., Giunta, L., Neri, P., Pappalardo, S., and Parisi, M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 42.
- ⁷ Shinkai, S., Fujimoto, K., Otsuka, T., and Ammon, H. L. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1516.
- ⁸ Alexandratos, S. D., and Natesan, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3998.
- ⁹ a) Yamakawa, Y., Ueda, M., Nagahata, R., Takeuchi, K., and Asai, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 4135. b) Haba, O., Haga, K., and Ueda, M. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 427.

¹⁰ Gutsche, C. D. *Calixarenes*. 1989, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

¹¹ a) Böhmer, V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713. b) Hayes, B. T.; Hunter, R. F. *J. Appl. Chem.* **1958**, *8*, 743. c) Kämmerer, H., Happel, G., Mathiasch, B. *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 1685. d) de Mendoza, J., Nieto, P. M., Prados, P., Sánchez, C. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 671.

¹² Iwamoto, K., Yanagi, A., Arimura, T., Matsuda, T., and Shinkai, S. *Chem. Lett.* **1990**, 1901.

¹³ a) Pappalardo, S., Ferguson, G., Neri, P., and Rocco, C. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4576. b) Bottino, F., Giunta, L., and Pappalardo, S. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5409. c) Fujimoto, K., Nishiyama, N., Tsuzuki, H., and Shinkai, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1992**, 643.

¹⁴ a) Pitarch, M., Browne, J. K., and McKervey, M. A. *Tetrahedron* **1997**, *47*, 16195. b) Pitarch, M., Browne, J. K., and McKervey, M. A. *Tetrahedron* **1997**, *30*, 10503.

¹⁵ a) Lehn, J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89. b) Wolf, K. L., Frahm, H., Harms, H., *Pys. Chem. Abt.* **1937**, *B36*, 17. c) Wolf, K. L., Wolff, R., *Angew. Chem.* **1949**, *61*, 191. d) Huheey, J. E., Keiter, E. A. Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity.* 1993, 4th ed., Harper Collins Collage Publishers., N.Y., E.U.A.

-
- ¹⁶ Lindoy, L. F. , Atkinson, I. M. *Self-assembly in Supramolecular System. Monographs in supramolecular chemistry.* 2000, RSC Cambridge University Press, UK.
- ¹⁷ Hunter, C. A., Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- ¹⁸ Jeffrey, G. A., *An introduction to hydrogen bonding.* 1997, Oxford University Press, New York, E.U.A.
- ¹⁹ Lehn, J. M. *Struct. Bonding* **1973**, *16*, 1.
- ²⁰ Hosseini, M. W. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313.
- ²¹ Hosseini, M. W., De Cian, A. *Chem. Commun.* **1998**, 727.
- ²² **a)** Le Gac, S., Marrot, J., Reinaud, O., and Jabin, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1. **b)** Xu, H., Stampf, S. P., and Rudkevich, D. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4583.
- ²³ Mendes, A. R., Gregório, C. C., Barata, P. D., Costa, A. I., and Prata J. V. *React. Funct. Polym.* **2005**, *65*, 9.
- ²⁴ **a)** Wieser, C., Dieleman, C. B., Matt, D. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 93. **b)** Löffler, F., Lüning, U., and Gohar, G. *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 935. **c)** Dorta, R., Shimon, L. J. W., Rozenberg, H., Ben-David, Yehoshoa., and Milstein, D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3160. **d)** Sliwa, W. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2005**, *52*, 13. **e)** Jeunesse, C., Armspach, D., and Matt, D. *Chem. Commun.* **2005**, 5603.

-
- ²⁵ Arnaud-Neu, F., Cremin, S., Harris, S., McKervey, A., Schwing-Weill, M. J., Schwinté, P., and Walker, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 329.
- ²⁶ **a)** Valli, M., Miyata, S., Wakita, H., Yamaguchi, T., Kikuchi, A., Umakoshi, K., Imamura, T., and Sasaki, Y. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4622. **b)** Silva, D. O. et al. *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, *112*, 209.
- ²⁷ **a)** Abel, E. W., Bennett, M. A., and Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3178. **b)** Powell, P. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 89.
- ²⁸ Köpf-Maler, P. and Köpf, H. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1137.
- ²⁹ Justice, A. K., Linck, R. C., Rauchfuss, T. B., and Wilson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13214.
- ³⁰ Anderson, D. R., Hickstein, D. D., O'Leary, D. J., and Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8386.
- ³¹ Trost, B. M., Toste, F. D., and Pinkerton, A. B. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067.
- ³² Hussain, A., Shukla, R. S., Thorat, R. B., Padhiyar, H. J., and Bhatt, K. N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *193*, 1.
- ³³ Romerosa, A., Campos-Malpartida, T., Lidrissi, C., Saound, M., Serrano-Ruiz, M., Peruzzini, M., Garrido-Cárdenas, J. A., and García-Maroto, F. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1289.

-
- ³⁴ Khoshbin, M. S., Ovchinnikov, M. V., Mirkin, C. A., Zakharov, L. N., and Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 496.
- ³⁵ Dieleman, C., Loeber, C., Matt, D., De Cian, A., and Fischer, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3097.
- ³⁶ Parlevliet, F. J., Zuideveld, M. A., Kiener, C., Kooijman, H., Spek, A. L., Kamer, P. C. J., and van Leeuwen, P. W. N. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 3394.
- ³⁷ **a)** Bosch, E., and Barnes, C. L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3097. **b)** Sutton, G. J. *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 2059.
- ³⁸ **a)** Schultz, R. G. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 435. **b)** Boag, N. M., and Ravetz, M. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3473.
- ³⁹ Beletskaya, I. P., and Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
- ⁴⁰ **a)** Stahl, S. S., Thorman, J. L., Nelson, R. C., and Kozee, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7188. **b)** Stahl, S. S., and Popp, B. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2804. **c)** Denney, M. C., Smythe, N. A., Cetto, K. L., Kemp, R. A., and Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2508.
- ⁴¹ Romeo, R., and D'Amico, G. *Organometallics* **2006**, *25*, 3435.
- ⁴² Paulusse, J. M. J., Huijbers, J. P. J., and Sijbesma, R. P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6290.

-
- ⁴³ Brown, M., and Jablonski, C. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 436.
- ⁴⁴ Lehtonen, A., and Sillanpää, R. *Polyhedron* **1998**, *17*, 3327.
- ⁴⁵ Radius, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 957.
- ⁴⁶ Ye, Q., Wu, Q., Zhao, H., Song, Y. M., Xue, X., Xiong, R.G., Pang, S. M., and Lee, G. H. *J. of Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 286.
- ⁴⁷ Rivera-Rivera, L. A., Crespo-Román, G., Acevedo-Acevedo, D., Ocasio-Delgado, Y., and Cortés-Figueroa, J. E. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *375*, 881.
- ⁴⁸ **a)** Xie, D., and Gutsche, C. D. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9270. **b)** Le Poul, N., Champion, M., Izzet, G., Douziech, B., Reinaud, O., and Le Mest, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5280. **c)** Olguín, J., Gómez-Vidal, V., Muñoz, E., Toscano, R. A., Castillo, I. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1096.
- ⁴⁹ Stumpf, S., Goretzki, G., Gloe, K., Gloe, K., Seichter, W., Weber, E., Bats, J. W. *J. Inclusion Phenom. and Macrocyclic Chem.* **2003**, *45*, 225-233.
- ⁵⁰ Casas, C. P., Yamato, T. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2005**, *53*, 1-8.
- ⁵¹ Stephenson, T. A., Wilkinson, J.G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945.
- ⁵² Perrin, D. D. and Armarey W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals.* 1996, Butterworth-Heinemann. 4th Edition.