



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
UNIDAD QUERÉTARO**

**AUTOENSAMBLE DE NUEVOS MATERIALES BASADOS EN  
PSEUDORROTAXANOS**

**CINVESTAV IPN**  
USB INFORMACION Y DOCUMENTACION  
SERVICIO DOCUMENTAL

**Pilar Montellano Sandoval**

**Maestra en Ciencias**

**en la Especialidad de**

**Materiales**

**Directores de Tesis**

**Dr. Jorge Tiburcio Báez  
Dr. Aldo Humberto Romero Castro**

**Santiago de Querétaro, Qro.**

**27 de marzo de 2008**

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

CLASIF.: TA404.2 . M66 2008
ADQUIS.: BC-109
FECHA: 18-XI-2008
PROCED.: Nov.-2008
\$

18: 144249-1001



## Dedicatorias

ES QUE NO CRISTALIZA...

Pilar Montellano S (estudiante).

AQUÍ NO HACEMOS MILAGROS...

Marco A. Leyva (cristalógrafo)

NOT ART AND SCIENCE SERVE, ALONE;  
PATIENCE MUST IN THE WORK BE SHOWN  
A QUIET SPIRIT PLODS AND PLODS AT LENGTH;  
NOTHING BUT TIME CAN GIVE THE BREW ITS STRENGTH.  
AND ALL, BELONGING THEREUNB,  
IS RARE AND STRANGE, HOWE'RE YOU TAKE IT.  
THE DEVIL TAUGHT THE THING, 'T, IS TRUE  
AND YET DE DEVIL CANNOT MAKE IT

J. Van Goethe

CON TODO MI RESPETO, A MAMÁ Y PAPÁ, A LUIS Y ALBERTO, POR SU APOYO Y AMOR.

A LUIS, POR QUE DESPUÉS DE MI Y MIS ASESORES, NO HUBO NADIE MÁS INTERESADO EN ESTA TESIS. POR TU APOYO, A TI CON TODO MI AMOR, CARIÑO Y ADMIRACIÓN.

## Agradecimientos

A mi país, **MÉXICO**, que nos brinda a todos los mexicanos la oportunidad de salir adelante y de continuar estudios de posgrado, y que a través de **CONACYT** nos proporciona los recursos necesarios. A todos los mexicanos, por que a través de su contribución, un sueño personal como éste se vuelve una realidad.

A **CINVESTAV-Querétaro**, que lo conforman todos sus investigadores, auxiliares, administrativos y estudiantes. Al departamento de **QUÍMICA** de CINVESTAV-Zacatenco, igualmente a sus investigadores, auxiliares, administrativos y estudiantes.

Con mi mas profundo respeto y admiración, al **Dr. Jorge Tiburcio** y al **Dr. Aldo Romero**, por haber sido las personas de las que más aprendí en estos últimos meses.

Al Centro Nacional de Supercómputo del **IPICYT**, por el tiempo de cálculo brindado.

A la Q. Dolores Castillo por su apoyo y enseñanza en la parte experimental. De la misma manera a la I.Q.I. Surisadai Moreno.

A Sidney, Dulce, Vianney; a Maris, Dany, Isa, Caro, Edgar, Jaz, Carlos y Omar.

A Mirna, a Nancy mi cuñada.

**Gracias**

# Índice general

Índice general	III
Índice de tablas	v
Índice de figuras	vi
RESUMEN	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	4
2.1. Introducción a la química supramolecular . . . . .	4
2.1.1. Reconocimiento molecular . . . . .	5
2.1.2. Interacciones no covalentes . . . . .	6
2.1.3. Diseño de estructuras supramoleculares . . . . .	15
2.1.4. Autoensamble . . . . .	18
2.1.5. Rotaxanos . . . . .	19
2.1.6. Nomenclatura, morfología y síntesis de los rotaxanos . . . . .	20
2.1.7. Pseudorrotaxanos . . . . .	22
2.2. [2]-Rotaxanos . . . . .	23
2.2.1. Polirrotaxanos . . . . .	26

2.2.2.	Estrategias de síntesis de polirrotaxanos . . . . .	26
2.3.	Ingeniería de cristales . . . . .	30
2.3.1.	Reconocimiento molecular . . . . .	32
2.3.2.	Interacciones intermoleculares . . . . .	32
2.3.3.	Sintones supramoleculares . . . . .	33
2.3.4.	Geometrías de coordinación de metales de transición . . . . .	34
2.3.5.	Estado sólido . . . . .	35
2.4.	Cálculos teóricos de pseudorrotaxanos . . . . .	37
<b>3.</b>	<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b>	<b>41</b>
3.1.	Hipótesis . . . . .	41
3.2.	Objetivos . . . . .	43
3.2.1.	Principal . . . . .	43
3.2.2.	Generales . . . . .	44
<b>4.</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	<b>45</b>
4.1.	Desarrollo experimental . . . . .	45
4.1.1.	Equipos y reactivos . . . . .	45
4.1.2.	Síntesis . . . . .	46
4.1.3.	Análisis termogravimétrico . . . . .	58
4.2.	Cálculos teóricos . . . . .	59
4.2.1.	La ecuación de Schrödinger . . . . .	59
4.2.2.	Teoría funcional de la densidad . . . . .	62
4.2.3.	Funciones de Wannier . . . . .	68
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>69</b>
5.1.	Compuestos con aniones bromuro . . . . .	70
5.1.1.	$[Eje] \cdot [Br]_2$ . . . . .	70
5.1.2.	$[Eje \cdot H_2] \cdot [Br]_4$ . . . . .	72
5.1.3.	$[Eje \cdot H_2]^{4+} \subset DB24C8$ . . . . .	73

5.2. Compuesto con aniones orgánicos ( $[Eje] \cdot [X]$ y $[Eje \cdot H_2] \cdot [X]_2$ ; X = Ftalato, Isoftalto, Tereftalato) . . . . .	76
5.2.1. $[Eje] \cdot [X]$ . . . . .	76
5.2.2. $[Eje \cdot H_2] \cdot [X]_2$ . . . . .	82
5.3. Compuestos con aniones organometálicos ( $[Eje] \cdot [Y]$ y $[Eje \cdot H_2] \cdot [Y]_2$ ; Y = $2[Au(CN)_2]^-$ , $[Pd(CN)_4]^{2-}$ , $0.5[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) . . . . .	87
5.3.1. $[Eje] \cdot [Y]$ . . . . .	88
5.3.2. $[Eje \cdot H_2] \cdot [Y]_2$ . . . . .	97
5.4. Cálculos teóricos mediante TFD . . . . .	104
5.4.1. Optimización geométrica de las estructuras . . . . .	104
5.4.2. Funciones de Wannier . . . . .	109
<b>6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b> . . . . .	<b>114</b>
6.1. Conclusiones . . . . .	114
6.2. Perspectivas . . . . .	117

# Índice de tablas

2.1. Energía de enlace para distintas interacciones [2], [3], [21] . . . . .	5
2.2. Comparación de la química supramolecular en estado sólido (ingeniería de cristales) y en disolución. . . . .	36
4.1. Compilación de las cantidades agregadas de cada compuesto para la síntesis de los ejes con aniones organometálicos. . . . .	56
5.1. Resumen de los datos obtenidos de los espectros de la resonancia de protón de los compuestos que contienen aniones orgánicos. . . . .	71
5.2. Resumen de la caracterización física y química para los ejes dicatiónicos con aniones organometálicos y para el pseudorrotaxano obtenido con el compuesto de paladio. . . . .	94
5.3. Resumen de la caracterización física y química para los ejes tetracatiónicos con aniones organometálicos, y para el polipseudorrotaxano obtenido con el compuesto de oro. . . . .	97

# Índice de figuras

2.1. Reconocimiento molecular debido a interacciones hidrofóbicas de la cadena alifática con el interior de la ciclodextrina. . . . .	6
2.2. Ejemplos clásicos de sales que pueden ser modeladas por la ley de Coulomb como interacciones ion-ion. a) sal iónica de cloruro de sodio. b) sal orgánica de cloruro de metilamonio. . . . .	7
2.3. a) esquematización de una interacción ion dipolo inducido, b) éter corona que actúa como anfitrión para un ion $K^+$ , el complejo se mantiene estable debido al dipolo de los oxígenos que apuntan su par electrónico libre hacia el potasio. . . . .	8
2.4. a) modelo ST2 para la molécula de agua; $q = 0,24e$ , $l = 0,1nm$ , $\theta = 109^\circ$ . b) red de ácido cianúrico y melanina mantenidas enlazadas mediante enlaces de hidrógeno [4]. . . . .	10
2.5. Ejemplo de compuestos sintetizados por Braga en las que se explotan los enlaces de hidrógeno asistidos por carga. En estas estructuras se pueden visualizar interacciones $(+)N-H \cdots O$ y $(+)C-H \cdots O$ . a) ácido dicarboxílico organometálico con bis amidina, b) el mismo ácido con diferente vista. . . .	11
2.6. Representación esquemática de un anillo de benceno según el modelo de Hunter y Sanders. Se considera un esqueleto constituido por hidrógenos con una carga de +1, y nubes electrónicas de los enlaces $\pi$ con carga de -1/2 por arriba y abajo del esqueleto. . . . .	12



2.7. Interacción entre dos moléculas con nubes $\pi$ idealizados como una función de la orientación. Se representan dos geometrías atractivas y una interacción repulsiva cara-cara. . . . .	12
2.8. Estructura de rayos-X donde se muestra la interacción de un benceno con un ión potasio; a su vez el catión $K^+$ se encuentra atrapado en la cavidad de un eter corona. . . . .	13
2.9. Nudo preparado por Sauvage y Dietrich-Buchecker en el que usan iones de cobre como plantillas para el ensamble, representados por las esferas verdes. . . . .	17
2.10. Representación del equilibrio entre dos productos, el cinético C y el termodinámico B, donde B tiene menor energía de formación pero mayor barrera energética comparado con C. . . . .	18
2.11. Representación esquemática de la formación de un [2]-rotaxano. Las esferas verdes representan los grupos voluminosos, el cilindro azul al eje con un sitio de reconocimiento a mitad del eje y en rojo el macrociclo. . . . .	20
2.12. Representación gráfica de algunos rotaxanos. a) [3]-rotaxano, b) [2]-rotaxano degenerado c) [4]-rotaxano de forma dendrítica. . . . .	21
2.13. Estrategias para la síntesis de [2]-rotaxanos. . . . .	22
2.14. Pseudorrotaxano creado a partir del paraquat/bis(parafenil)-[34]-corona-10. . . . .	23
2.15. Primer rotaxano reportado, creado por Harrison y Harrison. . . . .	24
2.16. Ejemplo de un [2]-rotaxano mediante el uso de éteres corona . . . . .	25
2.17. Polirrotaxanos formados por Kim en una dimensión que presentan diferentes formas de propagación. a) zig zag, b) semicuada, c) zig zag, d) linear, e) hélice. . . . .	28
2.18. Polirrotaxanos creados por Kimoon en dos dimensiones. a) esquema de reacción usando plata para propagar la estructura de polirrotaxanos. b) estructura de rayos-X de una red hexagonal c) estructura de rayos-X de una malla cuadrada. . . . .	29
2.19. Estructuras de rayos-X de polirrotaxanos en dos dimensiones sintetizados por Loeb y col. . . . .	30



2.20. Estructuras de rayos-X de polirrotaxanos en tres dimensiones sintetizados por Loeb y col. . . . .	31
2.21. a) sintón supramolecular para el diseño de estructuras tetraédricas usando bromo. b) uso de grupos fenilo y tetrabromo metano para crear el mismo sintón. c) uso de grupos fenilo bromados para reproducir el sintón. . . . .	34
2.22. Estructura de rayos-X del pseudorrotaxano sintetizado por Tiburcio y col., en rojo el DB24C8, en azul el 1,2-(bisbenzimidazolio)etano. Arriba, vista en esqueleto; abajo, vista en “space filling”. . . . .	38
2.23. Pseudorrotaxano simulado por Romero y col., DBM-DB24C8; en azul claro se muestran los hidrógenos, en gris los carbonos, en rojo los oxígenos y en azul el nitrógeno. . . . .	39
2.24. Simulación de las interacciones del tipo C-H···O. a) el complejo [MePy <sup>+</sup> ·Me <sub>2</sub> O], interacción del O de Me <sub>2</sub> O con el hidrógeno del metilo y con el hidrógeno orto al metilo de MePy <sup>+</sup> , b) los mismos que el inciso anterior pero la interacción del oxígeno es con el hidrógeno otro al metilo de MePy <sup>+</sup> , c) el complejo [MePy <sup>+</sup> ·(MeO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] interactuando con los O del anión (MeO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> con los hidrógenos meta y para del MePy <sup>+</sup> , d) los mismos que el inciso anterior pero esta vez la interacción es con un hidrógeno del metilo y con los orto y meta del MePy <sup>+</sup> . . . . .	40
3.1. [2]-pseudorrotaxano formado por el tetracatión [1,2-bis(piridonio)etano] diprotonado (en azul) y el macrociclo dibenzo-24-corona-8 (en rojo). . . . .	41
3.2. Ejemplos de aniones orgánicos y organometálicos que pueden permitir la formación de polirrotaxanos con diferente dimensionalidad a través de enlaces de hidrógeno. . . . .	42
3.3. Esquema de un polirrotaxano en una dimensión generado con aniones lineales. . . . .	42
3.4. Esquema de un polirrotaxano en dos dimensiones generado con aniones con geometría cuadrada plana. . . . .	43

4.1. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje] \cdot [Br]_2$ y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.	47
4.2. Esquema de reacción para la obtención de $[Na]_2 \cdot [Ftalato]$ .	48
4.3. Esquema de reacción para la obtención de $[Na]_2 \cdot [Isoftalato]$ .	49
4.4. Esquema de reacción para la obtención de $[Na]_2 \cdot [Tereftalato]$ .	49
4.5. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje] \cdot [Ftalato]$ y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.	50
4.6. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje] \cdot [Isoftalato]$ y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.	51
4.7. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje] \cdot [Tereftalato]$ y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.	52
4.8. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje \cdot H_2] \cdot [Ftalato]_2$ y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.	53
4.9. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje \cdot H_2] \cdot [Isoftalato]_2$ y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.	54
4.10. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje \cdot H_2] \cdot [Tereftalato]_2$ y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.	54
4.11. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje] \cdot 2[Au(CN)_2]$ .	56
4.12. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje] \cdot [Pd(CN)_4]$ .	56
4.13. Esquema de reacción para la obtención de $2[Eje] \cdot [Fe(CN)_6]$ .	57
4.14. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje \cdot H_2] \cdot 4[Au(CN)_2]$ .	57
4.15. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje \cdot H_2] \cdot 2[Pd(CN)_4]$ .	57
4.16. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje \cdot H_2] \cdot [Fe(CN)_6]$ .	57
4.17. Ajuste de $\psi_{pseudo}$ y $V_{pseudo}$ con $\psi$ y $V$ reales.	67
5.1. Espectro de RMN $^1H$ en metanol deuterado ( $CD_3OD$ ) de $[Eje] \cdot [Br]_2$ , en el que se pueden observar las cinco señales características de este compuesto.	72

5.2. Esquema de reacción para producir $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]\cdot[\text{Br}]_4$ . . . . .	73
5.3. Estructuran de rayos-X del pseudorrotarrotaxano obtenido con aniones bromuro como contraiones, los cuales se colocan cerca del enlace (+)N-H asistido por carga. . . . .	74
5.4. Misma estructura que la Figura 5.3 pero en vista tipo “space filling”, se pueden observar los apilamientos $\pi$ entre pseudorrotaxanos. En azul se muestra el eje y en gris el macrociclo, los aniones e hidrógenos de la estructura se omitieron en la imagen para mayor claridad. . . . .	75
5.5. Esquema de reacción para la obtención de $[\text{Eje}]\cdot[\text{Tereftalato}]$ . . . . .	77
5.6. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del $[\text{Eje}]\cdot[\text{Tereftalato}]$ donde se muestra la asignación de señales a los hidrógenos correspondientes del compuesto. . . . .	78
5.7. Estructura de rayos-X de $[\text{Eje}]\cdot[\text{Tereftalato}]$ . Se puede observar que los tereftalatos se colocan en el sitio de reconocimiento del eje, interactuando además con moléculas de agua que ayudan a propagar la estructura. . . . .	79
5.8. La misma estructura que la Figura 5.7, pero mostrando ahora el arreglo casi perpendicular que guarda $[\text{Eje}]^{2+}$ con los tereftalatos, además de evidenciar que se forman capas alternadas de anión y catión. En azul se presentan los aniones tereftalato y en gris el eje. . . . .	80
5.9. Espectro de RMN $^1\text{H}$ en metanol deuterado de $[\text{Eje}]\cdot[\text{Tereftalato}]$ . Las letras en azul muestran la asignación de hidrógenos para el $[\text{Eje}]^{2+}$ asociado con el macrociclo, el cual se encuentra asignado con letras rojas y en letras negras la que corresponde a cada uno de los compuestos libres. . . . .	81
5.10. Esquema de reacción para la obtención de $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]\cdot[\text{Isoftalato}]_2$ . . . . .	83
5.11. Espectro de resonancia de protón de $[\text{Eje}]\cdot[\text{Isoftalato}]_2$ en metanol deuterado. . . . .	84
5.12. Estructura de rayos-X de $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]\cdot[\text{Isoftalato}]_2$ . En esta imagen se aprecia la unidad básica de esta estructura y se muestran las etiquetas de los átomos N30, O10 y O11. . . . .	85

5.13. Misma estructura que la Figura 5.12. Se puede apreciar el inusual arreglo $\dots [Eje]^{4+} - [Isoftalato]^{2-} - [Isoftalato]^{2-} - [Eje]^{4+} - [Isoftalato]^{2-} - [Isoftalato]^{2-} \dots$ en dirección horizontal. En azul se muestra al isoftalato y en gris al eje. . . . .	86
5.14. Misma estructura que la Figura 5.13 en la que se pueden ver los apilamientos $\pi$ que propagan la estructura en dirección vertical. También es apreciable el arreglo $\dots [Eje]^{4+} - [Isoftalato]^{2-} - [Eje]^{4+} - [Isoftalato]^{2-} \dots$ en la misma dirección. . . . .	87
5.15. Esquema de reacción para la obtención de $[Eje] \cdot [Pd(CN)_4]$ . . . . .	89
5.16. Esquema de reacción para la obtención del pseudorrotaxano $[Eje]^{2+} \subset DB24C8$ con $[Pd(CN)_4]^{2-}$ como contraión. . . . .	91
5.17. Termograma en la que se ven algunas de las gráficas de ATG. a) pseudorrotaxano $[Eje]^{2+} \subset DB24C8$ con $[Pd(CN)_4]^{2-}$ como contraión; b) el eje $[Eje]^{2+} \cdot [Pd(CN)_4]^{2-}$ ; c) el eje $[Eje]^{2+} \cdot 0.5[Fe(CN)_6]^{4-}$ . . . . .	92
5.18. Estructura de rayos-X del pseudorrotaxano creado con tetracianopaladato, el cual se muestra en el centro de la imagen. . . . .	93
5.19. Vista en la que se observa la posición en la que se encuentran las moléculas de disolvente en relación al tetracianopaladato. . . . .	95
5.20. Imagen en la que se aprecian claramente los apilamientos $\pi$ entre bencenos y piridinas. En azul se muestra al eje y en gris al macrociclo, para mayor claridad se han omitido las moléculas de disolvente y del anión. . . . .	95
5.21. La misma estructura que la Figura 5.18, pero en esta se muestra que el anión metálico en verde que se encuentra rodeado de cuatro pseudorrotaxanos, el eje en azul y el macrociclo en gris, para mayor claridad de han omitido las moléculas de disolvente. . . . .	96
5.22. Esquema de reacción para la obtención del polipseudorrotaxano $[Eje]^{2+} \subset DB24C8$ con $[Au(CN)_2]^-$ como contraión. . . . .	99
5.23. Termograma en el que se muestran algunas de las gráficas de ATG para los compuestos tetracatiónicos. a) $[Eje \cdot H_2]^{4+} \subset DB24C8$ con $[Au(CN)_2]^{1-}$ como contraión; b) $[Eje \cdot H_2]^{4+} \cdot 4[Au(CN)_2]^{1-}$ ; c) $[Eje \cdot H_2]^{4+} \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}$ . . . . .	100



5.24. Estructura de rayos-X de $[\text{Eje}]^{4+} \subset [\text{DB24C8}]$ en el que se muestra la unidad básica de la estructura, compuesta por el pseudorrotaxano y cuatro moléculas del contraión. . . . .	101
5.25. Misma estructura que Figura 5.24. En esta imagen se observa la posición del contraión, las moléculas de agua y el hidrógeno terminal de las piridinas, lo que prueba que el eje se encuentra protonado. . . . .	102
5.26. La misma estructura que la Figura 5.25, pero con vista lateral donde se pueden apreciar las interacciones que propagan la red de forma vertical. Para lograr mayor claridad en la imagen, se omitió un grupo ciano de cada contraión metálico . . . . .	103
5.27. Apilamientos $\pi$ entre pseudorrotaxanos. Para mayor claridad se han omitido el contraión y las moléculas de agua. . . . .	104
5.28. Esquema del pseudorrotaxano usado como referencia. Mediante una flecha azul se señala el enlace C-C con mayor diferencia entre la distancia calculada y la experimental; con una flecha roja se señala el enlace del macrociclo con mayor diferencia. . . . .	105
5.29. Estructura de rayos-X del pseudorrotaxano referencia. En la esquina superior derecha se muestra la molécula de disolvente con la que interactúa el último enlace C-C del eje. Para mayor claridad se ha omitido al contraion ( $\text{BF}_4$ ) . . . . .	106
5.30. Representación del pseudorrotaxano tetracatiónico donde se muestra el enlace con mayor diferencia en distancia entre cálculos y datos experimentales.	109
5.31. Imagen que representa gráficamente las posiciones HOMO del macrociclo, mostradas en color café claro. . . . .	110
5.32. Lo mismo que la imagen de la Figura 5.31, pero esta vez mostrando las posiciones LUMO del macrociclo. . . . .	110
5.33. Representación gráfica de los pares electrónicos no enlazados (en azul) de los oxígenos del DB24C8. . . . .	111
5.34. Tipos de enlace en el macrociclo. . . . .	112

5.35. Imagen que representa gráficamente las posiciones HOMO del eje, mostradas en color café claro. . . . .	112
5.36. Lo mismo que la imagen de la Figura 5.35, pero esta vez mostrando las posiciones LUMO del eje. . . . .	113

## RESUMEN

La aplicación de conceptos derivados de la química supramolecular, tales como reconocimiento molecular, permite producir materiales con propiedades físicas, químicas y estructurales específicas. El objetivo principal de este trabajo es diseñar y generar materiales con dimensionalidad controlada, tanto en el tamaño de la red como en su dirección de expansión, explotando las propiedades de autorreconocimiento de los compuestos usados. El pseudorrotaxano con el que se trabajó se encuentra conformado por el dibenzo-24-corona-8 (DB24C8) como macrociclo y el [1,2-bis(4,4'-bipiridonio)etano] como eje, y como nodos conectores tres aniones orgánicos y tres organometálicos; la preparación se realizó a través de un intercambio aniónico de los bromuros del eje por los aniones orgánicos ftalato, isoftalato y tereftalato, y los organometálicos  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{1-}$ ,  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Todos los compuestos fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear, y en algunos casos por difracción de rayos-X de monocristal, análisis termogravimétrico (ATG), análisis elemental, entre otros. Tres nuevos polipseudorrotaxanos se lograron cristalizar mediante las técnicas de evaporación lenta y difusión lenta, dos con aniones organometálicos y uno con aniones bromuro. Las estructuras obtenidas muestran que la protonación del eje permite la expansión de las redes vía enlaces de hidrógeno asistidos por carga, mientras que para el eje sin protonar no es posible controlar el posicionamiento de los aniones. De la caracterización se extrae que las estructuras obtenidas se encuentran fuertemente influenciadas por el disolvente, ya que éste compite con los aniones por las posiciones de reconocimiento molecular en el pseudorrotaxano. Además del desarrollo experimental, se realizó la optimización de las estructuras del pseudorrotaxano en cuestión, mediante la aplicación de la teoría funcional de la densidad (TFD), observándose que las estructuras calculadas y las experimentales son muy similares.

## ABSTRACT

The application of concepts derived from supramolecular chemistry such as molecular self-recognition allows to produce materials with specific physical, chemical and structural properties. The main goal of this work was to design and generate materials with controlled dimensionality, as in the size of the net as in the expansion direction, utilizing the self-recognition of several components. The pseudorotaxane system which we worked on is based on dibenzo-24-crown-8 (DB24C8) as macrocycle and [1,2-bis(4,4'-bipyridinium)ethane] as axle, and three different organic and three organometallic anions as connectors; the preparation of these new materials was performed by anion exchange of the bromides from the original axle salt by the organic anions phthalate, isophthalate and terephthalate, and the organometallics  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{1-}$ ,  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . All the compounds were characterized by nuclear magnetic resonance, and in some cases by single-crystal X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis, among others. Three new polipseudorotaxanes were crystallized by slow evaporation and slow diffusion techniques, two with organometallic anions and one with bromide anions. The solid state structures proved that when the axle is protonated an expansion of the net by charge-assisted hydrogen bonding with the solvent and anions occurred while for the non-protonated axle it was not possible to control the position of solvent molecules or anions. From the structural characterization it was determined that the structures are strongly influenced by the solvent, because it competes with the anions for the positions of molecular recognition on the pseudorotaxane. In addition to the experimental work, the optimization of the pseudorotaxane structure was performed by application of the density functional theory (DFT), showing that the calculated and experimental structures were very similar.



# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los requerimientos tecnológicos y estructurales son cada vez más demandantes en el control de las propiedades físicas y químicas de los materiales del mundo moderno. El diseño adecuado de los materiales requiere del conocimiento de sus propiedades atómicas, moleculares y supramoleculares, las cuales le van a conferir sus características macroscópicas, y por lo tanto, su aplicabilidad.

Para el control adecuado de las propiedades supramoleculares, es necesario comprender las interacciones que mantienen unidas a las moléculas debido a enlaces no covalentes, que proporcionan herramientas para el diseño y construcción de materiales novedosos. Muchas de estas interacciones son entendidas a través de modelos electrostáticos basados en la ley de Coulomb.

Existen una gran variedad de estas interacciones que se estudian actualmente, entre ellas se encuentran los enlaces iónicos, los enlaces de hidrógeno, las fuerzas de van der Waals (Keesom, Debye y London), interacciones  $\pi$ , efectos hidrofóbicos, etc. En conjunto, todas ellas son capaces de mantener unidas a las moléculas y brindarles características que determinarán no solo sus propiedades ópticas, mecánicas, magnéticas, eléctricas y químicas, si no también las estructurales en el estado sólido.

Una propiedad muy importante de estas interacciones, es que poseen la capacidad de autorreconocimiento, lo que permite al ingeniero de cristales aprovecharlas de manera selectiva y controlada. Esto permite diversas aplicaciones, de entre las cuales las más recientes son las máquinas moleculares, que tienen como sus precursores a los pseudorrotaxanos y rotaxanos, también se encuentra el diseño de materiales porosos con propiedades dimensionales controladas y de reactividad química selectiva, los cuales pueden estar basados también en rotaxanos y pseudorrotaxanos.

Básicamente, los pseudorrotaxanos son moléculas entrecruzadas que constan de una o más macromoléculas, por lo regular con forma de anillos, también conocidos como macrociclos y que se encuentran penetrados por una molécula que funciona como eje. La molécula eje puede constar de un sitio particular donde el macrociclo prefiera asociarse debido a las interacciones no covalentes ya mencionadas, a este lugar se le llama sitio de reconocimiento. Sin embargo, la energía necesaria de asociación–disociación entre eje y anillo es poca, por lo que generalmente en disolución estas moléculas se encuentran en un proceso dinámico de entrada y salida. Para mantener asociados los componentes se puede hacer uso de moléculas voluminosas, denominadas tapones, que se enlazan covalentemente a los extremos del eje para no permitir la disociación del pseudorrotaxano, este sistema recibe el nombre de rotaxano.

Algunos grupos de investigación en química supramolecular, como los de A. Kaifer en Estados Unidos y K. Kim en Korea usan cucurbiturilos como macrociclos, como ejes utilizan derivados piridínicos. Otros grupos de investigación, como el de S. J. Loeb en Canadá, J. F. Stoddart en Estados Unidos y el de J. Tiburcio en México, usan éteres corona como anillos base y derivados de la 4,4'–bipiridina como ejes. Estas últimas moléculas son relativamente fáciles de sintetizar (para el caso de los derivados piridínicos) y funcionalizar (para el caso de los ejes y los anillos), por lo que en la presente investigación se hizo uso de dibenzo-24-corona-8 como macrociclo y del bromuro de [1,2–bis(4,4'–bipiridonio)etano]

como eje, para la creación del pseudorrotaxano.

El objetivo principal de este trabajo fue construir materiales en 1, 2 y 3 dimensiones usando como unidades básicas pseudorrotaxanos con el eje [1,2-bis(4,4'-bipiridonio)etano] y el anillo dibenzo-24-corona-8, y controlar la dimensionalidad usando moléculas tanto orgánicas como organometálicas que ocupen la posición de los tapones en el rotaxano, con la enorme diferencia de que no estarán unidos al anillo mediante enlaces covalentes, sino a través de enlaces no covalentes. Se emplearon dicarboxilatos derivados de ácidos carboxílicos sencillos como el ácido ftálico y sus isómeros como tapones orgánicos y como organometálicos se aprovecharon moléculas que contienen metales de transición, tales fueron compuestos de oro, paladio y hierro.

Además de la caracterización experimental de los polipseudorrotaxanos, se hizo la optimización geométrica del pseudorrotaxano en cuestión usando Teoría Funcional de la Densidad. Para ello se hizo uso de tres estructuras de rayos-X de distintos pseudorrotaxanos publicados, logrando una buena correspondencia dimensional entre los datos experimentales y los calculados.

Los cálculos se llevaron a cabo en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro. El desarrollo experimental y caracterización de los productos obtenidos se realizaron en el Departamento de Química del CINVESTAV, Unidad Zacatenco.

# Capítulo 2

## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

### 2.1. Introducción a la química supramolecular

Como es bien sabido los sólidos se conforman de iones o moléculas, los cuales a su vez lo hacen de átomos. Para los químicos es importante la comprensión de la forma en que estos átomos y moléculas interactúan para darle sus propiedades químicas y físicas a los materiales. Existen, además del enlace covalente, otro tipo de interacciones que van más allá de la molécula y gracias a las cuales éstas se mantienen unidas dentro del mismo material, por ejemplo: los enlaces de hidrógeno, las interacciones del tipo electrostático (iónicos y dipolares), las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , y las fuerzas de van der Waals, entre otras. Tales interacciones son el objeto de estudio de la química supramolecular y, exceptuando el enlace iónico, se consideran débiles en comparación con los enlaces covalentes; no obstante, desempeñan un papel importante en muchas áreas, destacando hasta ahora en las ciencias biológicas y bioquímicas, ya que, por ejemplo, muchas de las reacciones enzimáticas esenciales para la vida, se realizan a través del reconocimiento molecular y utilizando estas interacciones. En la Tabla 2.1 pueden observarse valores de energía para algunos enlaces covalentes más comunes en química orgánica y distintos enlaces no covalentes.

Tabla 2.1: Energía de enlace para distintas interacciones [2], [3], [21]

ENLACES COVALENTES		ENLACES NO COVALENTES	
Enlace	Energía (kJ/mol)	Enlace	Energía (kJ/mol)
H-H	432	NaCl	408
H-C	411	KBr	379
C-C	345.6	C=O...HN	17
C=C	602	O-H...O=C	31
C≡C	385.1	O-H...OR <sub>2</sub>	21
C-O	357.7	C=O...SR <sub>2</sub>	18
C=C	798.9	CN <sup>-</sup> ...HF	88
C-N	304.6	F...HF	163
C=N	615	F...HO <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub>	88
C≡N	887	Li <sup>+</sup> ...π (benceno)	159
N=N	418	Na <sup>+</sup> ...π (benceno)	113
N≡N	941.69	K <sup>+</sup> ...π (benceno)	79

### 2.1.1. Reconocimiento molecular

Para que el ensamble supramolecular se lleve a cabo se necesitan dos elementos, un receptor y un huésped, pero esta asociación no puede llevarse a cabo si el huésped no es capaz de reconocer en una molécula o ion a su receptor. Para que este reconocimiento se lleve a cabo es necesario que exista entre ambos alguna clase de interacción que sea termodinámicamente favorable para que receptor y huésped se asocien. Por ejemplo, un ácido de Lewis puede reconocer a su base conjugada, o bien, una ciclodextrina que contiene una cavidad hidrofóbica y grupos hidroxilos en sus extremos puede actuar como un buen receptor para huéspedes alifáticos del tipo X(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X, donde X es un grupo polar como nitrobenenos [1] (Figura 2.1) entre muchos otros. Así pues, el anfitrión debe enlazar una segunda molécula, el huésped, mediante enlaces no covalentes.



El reconocimiento molecular trae consigo asociado el concepto de complementariedad anfitrión-huésped, el cual involucra sitios de enlace en términos de la distribución de densidad electrónica.

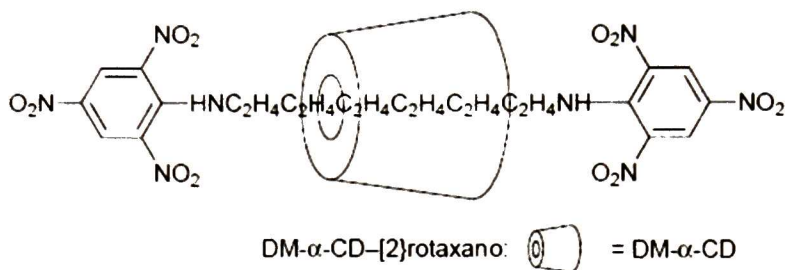


Figura 2.1: Reconocimiento molecular debido a interacciones hidrofóbicas de la cadena alifática con el interior de la ciclodextrina.

### 2.1.2. Interacciones no covalentes

Son diversos los tipos de interacciones que pueden llevar a cabo el ensamble molecular, un gran número de ellas son del tipo electrostático y pueden ser explicadas en buena medida mediante la ley de Coulomb, otro tipo son aquellas que se realizan mediante fuerzas de polarización y pueden explicarse adaptando la ley de Coulomb a dipolos eléctricos. Más complicados de explicar, son los enlaces de hidrógeno; ésta y otras interacciones se detallan a continuación:

#### Ion-Ion

Esta clase de interacción se da entre dos especies cargadas, sean átomos o moléculas, y se encuentra enteramente regida por la ley de Coulomb, donde la energía de la interacción está dada por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\mathbf{r}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\mathbf{r}} \quad (2.1)$$

Donde  $Q_1$  y  $Q_2$  son las cargas de cada ion interactuante,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del medio,  $e$  es la carga del electrón,  $z_1$  y  $z_2$  son las cargas de los iones y  $\mathbf{r}$  es la suma de los radios iónicos de los iones involucrados. Estas interacciones no son direccionales y sus energías de enlace son comparables con las del enlace covalente, como se puede apreciar en la Tabla 2.1, (100–350 kJ/mol). Hay una innumerable cantidad de ejemplos de esta clase de interacciones, entre ellas todas las sales iónicas, como NaCl, sales orgánicas como el cloruro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ), etc., un esquema de estos ejemplos se presenta en la Figura 2.2.

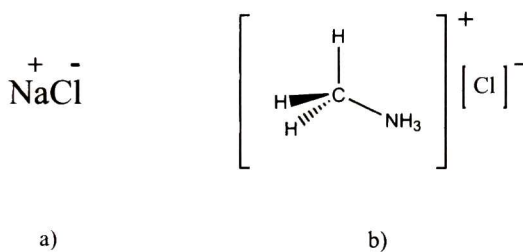


Figura 2.2: Ejemplos clásicos de sales que pueden ser modeladas por la ley de Coulomb como interacciones ion-ion. a) sal iónica de cloruro de sodio. b) sal orgánica de cloruro de metilamonio.

### Ion-Dipolo

Algunas moléculas que no poseen carga neta pueden tener dipolos eléctricos debido a que los electrones de enlace están localizados mayor parte del tiempo en uno de los átomos que en el resto de la molécula. Este dipolo puede interactuar con un ion para formar un par ion-dipolo (Figura 2.3).

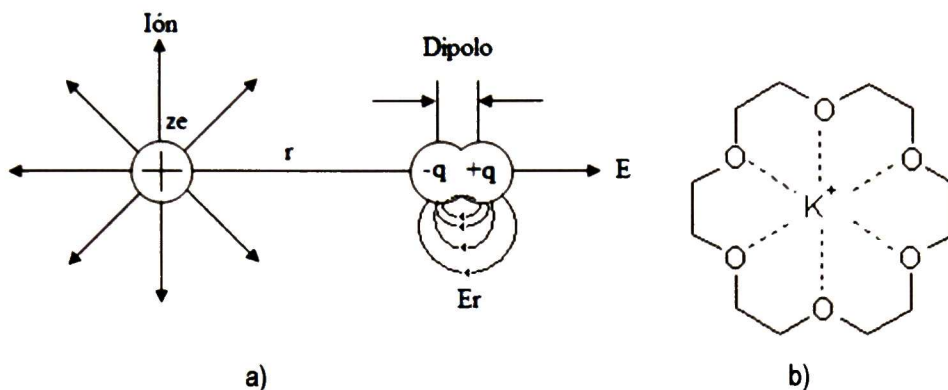


Figura 2.3: a) esquematización de una interacción ion dipolo inducido, b) éter corona que actúa como anfitrión para un ion  $K^+$ , el complejo se mantiene estable debido al dipolo de los oxígenos que apuntan su par electrónico libre hacia el potasio.

Estas interacciones son direccionales puesto que su energía depende fuertemente de la orientación del dipolo con respecto al ion, maximizándose cuando el momento dipolar y el ion de carga contraria se encuentran alineados, mientras que si son de igual carga la repulsión será máxima. Para un ion separado de un dipolo por una longitud  $r$  mayor que la longitud  $l$  del dipolo, la energía de interacción es

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\frac{ze\mathbf{u} \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon\mathbf{r}^2} \quad (2.2)$$

Donde  $\mathbf{u}$  es el momento dipolar dado por  $\mathbf{u} = \mathbf{q}l$  y  $\theta$  es el ángulo que guarda el dipolo con la carga a través de  $\mathbf{r}$ . Las energías de esta interacción están en el intervalo de los 50–200 kJ/mol y junto con las interacciones ion-ion son las más explotados en el diseño supramolecular. Algunos ejemplos de este tipo de interacción son la que presenta un ion



en disolución con las moléculas de disolvente o bien las que presentan éteres corona con algunos iones metálicos.

## Dipolo–Dipolo

Una interacción dipolo–dipolo se lleva a cabo cuando dos moléculas polares se encuentran cerca, sus energías de interacción son muy débiles en comparación con las anteriores, 5–50 kJ/mol y pueden ser representadas por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\frac{u_1 u_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\mathbf{r}^3} [2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi] \quad (2.3)$$

En la que  $\mathbf{u}_1$  y  $\mathbf{u}_2$  son los dipolos eléctricos de las moléculas 1 y 2,  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son el ángulo que guardan los respectivos dipolos con la línea imaginaria que los une,  $\mathbf{r}$  y  $\phi$  es el ángulo de precesión del dipolo. Puede ser un ejemplo de esta interacción la que presenta el grupo carbonilo de la acetona en el estado sólido. La fuerza de esta interacción se debilita en disolución.

## Enlaces de hidrógeno

Los enlaces de hidrógeno son considerados interacciones electrostáticas, tipo dipolo–dipolo, pero no pueden ser modelados mediante la ecuación descrita anteriormente. Se han propuesto diversos modelos para entender esta interacción, se puede citar como uno de los más simples una interacción atractiva entre un donador de protones y un aceptor de protones.

Los grupos donadores más comunes son: C–H, N–H, O–H, S–H, P–H, F–H, Cl–H, Br–

H e I-H, mientras que los grupos aceptores incluyen N, O, P, S, F, Cl, Br y I, alquenos, alquinos, nubes  $\pi$  aromáticas y metales de transición.

Otro modelo, el ST2, propuesto por Stillinger y Rahman visualiza a la molécula de agua considerando cuatro posiciones de forma tetraédrica (Figura 2.4 a)), dos localizadas en cada hidrógeno y dos en cada par no enlazado del oxígeno, donde cada posición tiene la capacidad de formar un enlace debido al momento dipolar de cada una, así cada átomo de hidrógeno tiene una carga  $+0,24e^-$  y cada par electrónico del oxígeno de  $-0,24e^-$ . Esta descripción le confiere alta direccionalidad a los enlaces de hidrógeno y pueden visualizarse distintos arreglos en la cantidad y forma de enlaces presentes (Figura 2.4 b)).

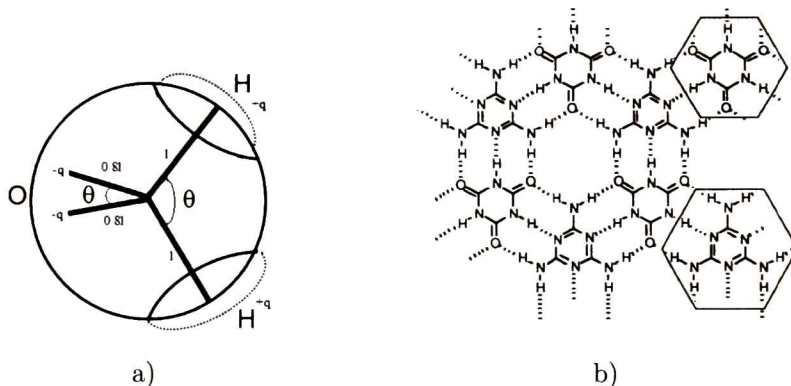


Figura 2.4: a) modelo ST2 para la molécula de agua;  $q = 0,24e$ ,  $l = 0,1nm$ ,  $\theta = 109^\circ$ . b) red de ácido cianúrico y melanina mantenidas enlazadas mediante enlaces de hidrógeno [4].

Por otra parte, el intervalo de energías de enlace es variado, va desde 4 a 120 kJ/mol donde los más fuertes son aquellos en los que el átomo aceptor es mas electronegativo que el carbono y entre los mas débiles se tienen los de tipo  $C-H \cdots A$  ( $A = F, O, N, Cl, Br, I$ ), y también el enlace de hidrógeno (1-5 kJ/mol) que se lleva a cabo entre éste y una nube  $\pi$  aromática.

Un tipo de enlace de hidrógeno considerado muy fuerte es aquel que es asistido por carga, este caso acopla el enlace de hidrógeno ya descrito y le adiciona una interacción electrostática ya sea en el átomo donador o en el átomo aceptor o incluso en ambos. Un ejemplo de ello se encuentra en las estructuras sintetizadas por Braga en el 2000 y que se muestran en la Figura 1.5 [5].

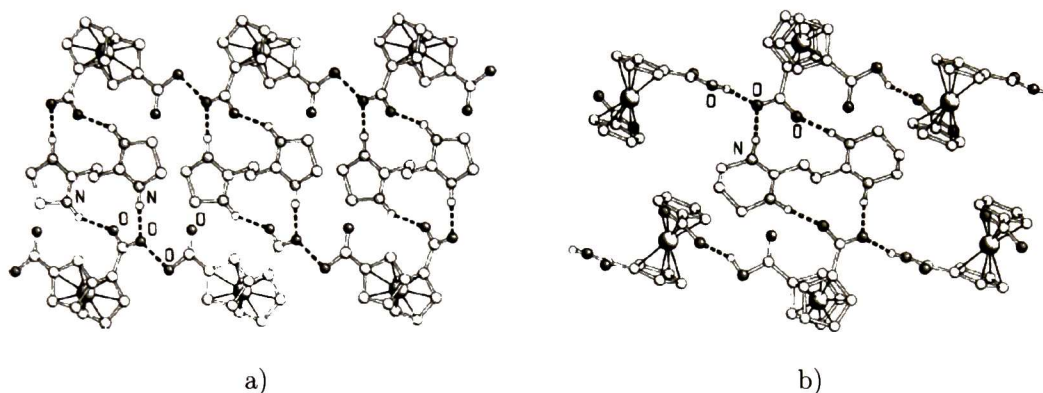


Figura 2.5: Ejemplo de compuestos sintetizados por Braga en las que se explotan los enlaces de hidrógeno asistidos por carga. En estas estructuras se pueden visualizar interacciones  $(+)N-H \cdots O$  y  $(+)C-H \cdots O$ . a) ácido dicarboxílico organometálico con bis amidina, b) el mismo ácido con diferente vista.

### Interacciones $\pi-\pi$

Este tipo de interacción ocurre entre anillos aromáticos cercanos, el modelo de más éxito que describe estas interacciones es el propuesto por Hunter y Sanders [6], en el que se considera un anillo bencénico compuesto de tres partes, una positiva que es el centro del anillo constituida por la cadena de carbonos e hidrógenos y dos partes negativas que son las nubes electrónicas de los electrones en los enlaces  $\pi$  que se encuentran localizadas arriba y abajo del anillo de carbonos. Esta localización de carga se ve afectada por los

sustituyentes en el anillo bencénico que pueden aportar o disminuir densidad electrónica localizada en la posición de sustitución, por ejemplo, un grupo electroattractor como el nitrilo disminuirá la densidad de carga negativa, mientras un grupo donador como las aminas la aumentará.

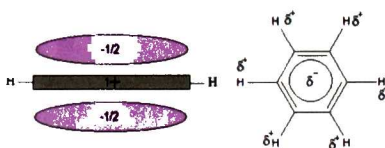


Figura 2.6: Representación esquemática de un anillo de benceno según el modelo de Hunter y Sanders. Se considera un esqueleto constituido por hidrógenos con una carga de +1, y nubes electrónicas de los enlaces  $\pi$  con carga de  $-1/2$  por arriba y abajo del esqueleto.

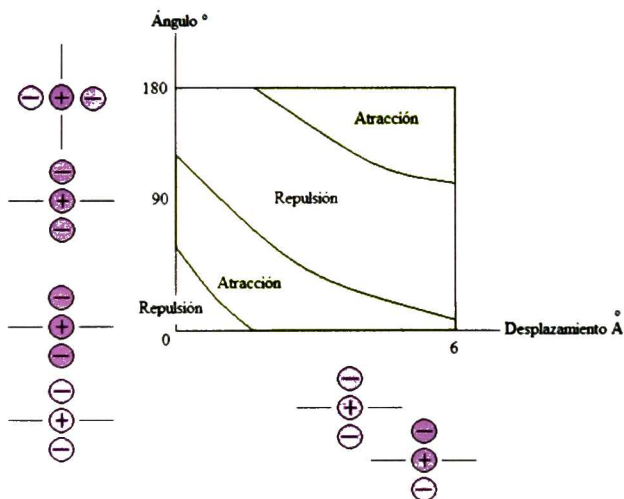


Figura 2.7: Interacción entre dos moléculas con nubes  $\pi$  idealizados como una función de la orientación. Se representan dos geometrías atractivas y una interacción repulsiva cara-cara.

Mediante esta visualización se pueden explicar interacciones  $\pi$ - $\pi$  de tres tipos, una repulsiva y dos atractivas. Esta diferencia depende fuertemente de la relación de ángulos que guarden los anillos bencénicos entre sí, por ejemplo, dos bencenos paralelos muestran repulsión a menos que se encuentren desplazados un medio de su longitud, este último caso ha sido observado en estructuras cristalinas demostrando que la interacción es atractiva. La otra conformación en la que se maximiza la atracción es en la que se encuentran los anillos perpendiculares entre sí.

### Interacciones catión- $\pi$

Este es un caso derivado del anterior, pues la carga electrónica negativa localizada en los extremos del benceno es capaz de interactuar con un catión. También se ha observado que algunos metales alcalinos y alcalinotérreos interactúan con enlaces dobles C=C. El intervalo de energías de estas interacciones se encuentran entre 5-80 kJ/mol. Se representa un ejemplo de estas interacciones en la Figura 2.8. Estructura de rayos-X de un eter corona (dibenzo-18-corona-6) que mantiene atrapado en su cavidad un catión potasio y por encima de él se encuentra un benceno interactuando con el catión.

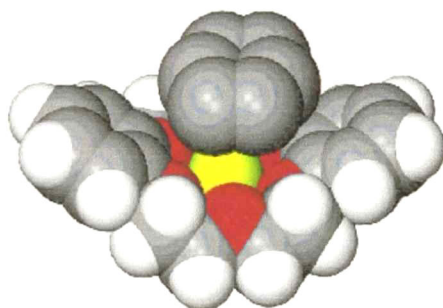


Figura 2.8: Estructura de rayos-X donde se muestra la interacción de un benceno con un ión potasio; a su vez el catión  $K^+$  se encuentra atrapado en la cavidad de un eter corona.



## **Fuerzas de van der Waals**

Las fuerzas de van der Waals se componen de tres tipos de interacciones: las de tipo Keesom, las de Debye y las de London y las tres siguen una ley: la energía de interacción es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia que separa a las moléculas que interactúan. Esto permite considerarlas como fenómenos de polarización en los que la interacción Keesom es entre dipolos permanentes; las de Debye son de dipolos inducidos por dipolos permanentes y finalmente las de London que tienen orígenes mecánico-cuánticos donde un átomo neutro en algún instante se polariza instantáneamente provocando la polarización de una segunda molécula neutra y generando así una fuerza de atracción entre ellas.

## **Efectos hidrofóbicos**

Es un hecho que las moléculas de agua se atraen fuertemente entre sí, si se deseara disolver una sustancia no polar en ella tendrían, que romperse enlaces de hidrógeno para que las moléculas de agua interactúen con las moléculas no polares, esto es entálpicamente desfavorable puesto que el agua tiende a maximizar sus propias interacciones provocando la tendencia de las moléculas no polares a agregarse formando micelas y vesículas, para mantener así una menor área de contacto superficial y por lo tanto mayor interacción entre las moléculas de agua.

## **Interacciones metal-ligante**

Las interacciones con metales han servido enormemente para el diseño supramolecular de estructuras de distintas geometrías, suelen usarse ligantes que sean buenos donadores o aceptores de electrones  $\sigma$  y  $\pi$ , la interacción de estos ligantes permite estabilizar tanto bajos como altos estados de oxidación de iones metálicos. Además, los iones metálicos se usan como plantillas para la síntesis de diversas estructuras supramoleculares como los

rotaxanos, catenanos, nudos, etc.

### 2.1.3. Diseño de estructuras supramoleculares

En 1894 Emil Fisher propone por primera vez el uso del concepto “llave y cerradura” como una analogía al reconocimiento molecular huésped-anfitrión, desde entonces se ha venido desarrollando este concepto en la química supramolecular y su estudio se ha ido extendiendo a diversos campos científicos. Existe un gran interés en elaborar moléculas con propiedades muy específicas que sean controladas con precisión, por ejemplo en el 2002 [8] un grupo de investigación utilizó grupos tiourea como anfitriones para formar enlaces de hidrógeno con ácidos dicarboxílicos orgánicos como huéspedes, las formas asociadas y disociadas de este complejo tienen diferentes propiedades ópticas (emisión) lo que las vuelve atractivas para aplicaciones como sensores químicos, ver por ejemplo referencias [9], [10], [11], o bien en diversas separaciones de especies químicas.

Para producir especies químicas de utilidad es necesario hacer consideraciones específicas sobre el diseño de las moléculas que van a interactuar, así pues, pueden sintetizarse moléculas receptoras para especies catiónicas, aniónicas o neutras haciendo uso de las interacciones ya mencionadas, donde las más explotadas actualmente son los enlaces de hidrógeno e interacciones metal ligante [12].

Gautam Desiraju propone que para producir ensamblajes de alto peso molecular, se visualicen primero los sintones supramoleculares que pueden ser útiles [13], después pueden juntarse unidades moleculares complementarias para producir el autoensamble de varias decenas o centenas de nanómetros. El autoensamble puede ser definido como el proceso por el cual una especie supramolecular se forma espontáneamente a partir de sus componentes. Una característica distintiva de este proceso es que las interacciones son normalmente reversibles, por lo que el producto final está termodinámicamente en equi-

libro con sus componentes, lo que les confiere la capacidad de autocorrección

Diversas especies supramoleculares pueden producirse llevando a cabo cualquiera de las interacciones anteriores. Resulta muy atractivo en el estudio de la química supramolecular el desarrollo de macrociclos moleculares como los éteres corona que pueden ser o no funcionalizados, y forman complejos fuertes con iones metálicos. Una de las técnicas mediante las cuales se pueden producir estos macrociclos consiste en utilizar iones o moléculas orgánicas cargadas como plantillas. Otras técnicas de síntesis se pueden consultar en [14].

### **Efecto plantilla**

El uso de plantillas permite generar diversos tipos de sistemas moleculares autoensamblados tales como: catenanos, rotaxanos, helicatos, nudos, etc. La plantilla es un agente externo o interno que es capaz de interactuar a través de interacciones no covalentes con dos o más componentes para formar un sistema autoensamblado. Se usan como plantillas principalmente iones metálicos, aunque existen reportes de moléculas orgánicas que sirven de plantillas.

El efecto consiste en coordinar la plantilla con los componentes haciendo uso de las diversas interacciones supramoleculares ya mencionadas; un caso ilustrativo es el catenano creado por Stoddart [15], [16], [17] donde se aprovechan fuerzas intermoleculares débiles como los enlaces de hidrógeno y las interacciones  $\pi$ - $\pi$ ; muy famosos son también el nudo y el catenano creados por Sauvage y Dietrich-Buchecker en los que se utilizó iones cobre como plantilla [18], [19], [20], en esta síntesis se hace un buen aprovechamiento de las interacciones ion-dipolo y metal ligante (Figura 2.9).

En la técnica de la plantilla pueden dilucidarse dos efectos que actúan para la formación de los productos, y son el termodinámico y el cinético.



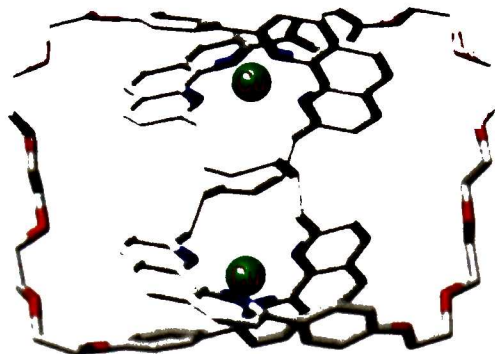


Figura 2.9: Nudo preparado por Sauvage y Dietrich-Buchecker en el que usan iones de cobre como plantillas para el ensamble, representados por las esferas verdes.

### **Efecto termodinámico**

Con respecto al efecto termodinámico, existen diversos productos de reacción en equilibrio termodinámico, pero se favorece el producto deseado sólo cuando se agrega la plantilla, desplazando el equilibrio hacia la formación del complejo deseado [21].

### **Efecto cinético**

En cuanto al efecto cinético la plantilla se usa para acercar los componentes y permitir la reacción, favoreciendo el producto deseado. En la Figura 2.10 se muestra un diagrama de equilibrio entre los efectos cinético y termofinámico.

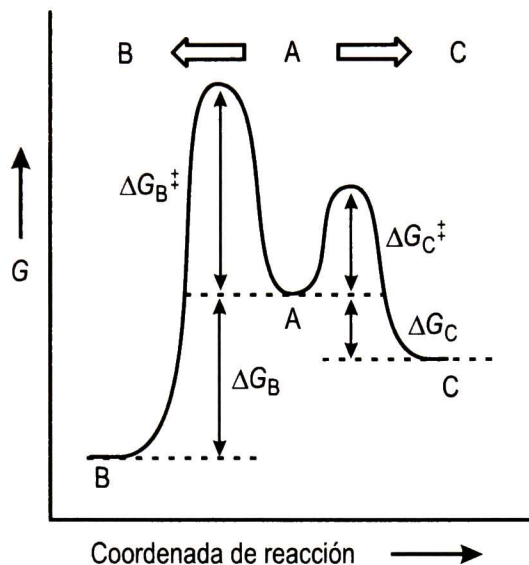


Figura 2.10: Representación del equilibrio entre dos productos, el cinético C y el termodinámico B, donde B tiene menor energía de formación pero mayor barrera energética comparado con C.

#### 2.1.4. Autoensamble

Actualmente no existe una definición generalizada de lo que es el autoensamble, sin embargo hay coincidencias entre diversas definiciones propuestas por varios autores [4], [22], [23], [24], que, en general concuerdan en que el autoensamble es un proceso espontáneo mediante el cual componentes específicos forman un agregado de mayor orden estructural vía interacciones no covalentes. El factor entrópico asociado a esta atracción entre componentes decrece con la formación del complejo, por lo que la entalpía debe ser lo suficientemente grande para contrarrestar este decremento.

Hay muchos ejemplos de autoensamble en los procesos biológicos, como la formación de la doble hélice de ADN a partir de dos cadenas de ácidos desoxirribonucleicos complementarios [21], la formación de membranas celulares, la acción de enzimas y virus, etc.

Estos sistemas autoensamblados se pueden autorreplicar y hacen posible una autocorrección de errores, esta selectividad de los sistemas controla el crecimiento de las especies supramoleculares.

Como se ha visto, el autoensamble mediante el uso de plantillas suele ser una técnica usada para la creación de pseudorrotaxanos, aunque no es la única técnica existente. A continuación, se detallará más sobre las principales técnicas para la obtención de pseudorrotaxanos y rotaxanos.

### 2.1.5. Rotaxanos

La palabra rotaxano fue acuñada en 1967 por Schill y Zollenkopf [25] y se deriva de sus componentes latinos, *rota* que significa rueda y *axis* que significa eje, así, los rotaxanos son moléculas que se componen de uno o más macrociclos ensartados en un componente lineal que a su vez contiene tapones en las orillas para prevenir la disociación del eje y el o los macrociclos (Figura 2.11). La formación de un rotaxano en algunos casos requiere de la formación previa de un pseudorrotaxano. Un pseudorrotaxano se diferencia de un rotaxano por la falta de los tapones, lo que permite la asociación y disociación libre del eje con el/los anillos.

Las propiedades de los rotaxanos los vuelven atractivos para generar dispositivos a escala nanoscópica [[26] [32]] con funciones y formas precisas. Desde la primera idea de moléculas enlazadas mecánicamente propuesta por Willstätter en 1910 [33] hasta la fecha y gracias al desarrollo de la química supramolecular se han ido mejorando los rendimientos de los productos [[34] [39]], aunque las técnicas de síntesis permanecen prácticamente invariables. Se pueden obtener rotaxanos mediante tres rutas sintéticas: ensartamiento, ciclación y deslizamiento (threading, clipping y slippage) las cuales se detallarán mas adelante.

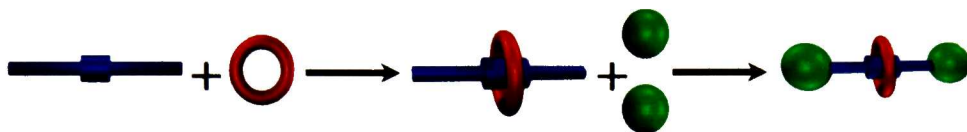


Figura 2.11: Representación esquemática de la formación de un [2]-rotaxano. Las esferas verdes representan los grupos voluminosos, el cilindro azul al eje con un sitio de reconocimiento a mitad del eje y en rojo el macrociclo.

### 2.1.6. Nomenclatura, morfología y síntesis de los rotaxanos

Existe una gran variedad de morfologías en las que pueden ser sintetizados los rotaxanos. Con las nuevas síntesis de máquinas moleculares el ingenio para producir determinadas topologías produce cada vez formas mas variadas y funcionales para aplicaciones tecnológicas muy precisas. Hasta ahora solo se han expuesto casos de rotaxanos que se componen de un macrociclo y un eje, estos reciben el nombre de [2]-rotaxano, sin embargo pueden encontrarse distintos arreglos moleculares, como se pueden ver en la Figura 2.12. En general, un [n]-rotaxano consiste de n-1 anillos insertados en un eje. Homólogos del [2]-rotaxano son el [3]-rotaxano y el [4]-rotaxano, el primero es relativamente común [[40] [44]], el segundo no tanto [45] y lo mismo para el [4]-rotaxano en su forma dendrítica [46]. Puede existir también dentro del eje uno o varios sitios de reconocimientos para el macrociclo (se entiende por sitio de reconocimiento el lugar en el que los componentes macrocíclicos prefieren asociarse con el eje para los rotaxanos o con otro anillo para los catenanos), así que éste puede estar moviéndose entre estos sitios de forma degenerada [[47] [49]] si los sitios son idénticos, o de manera controlada gracias a un estímulo externo si los sitios son diferentes [[50] [52]].

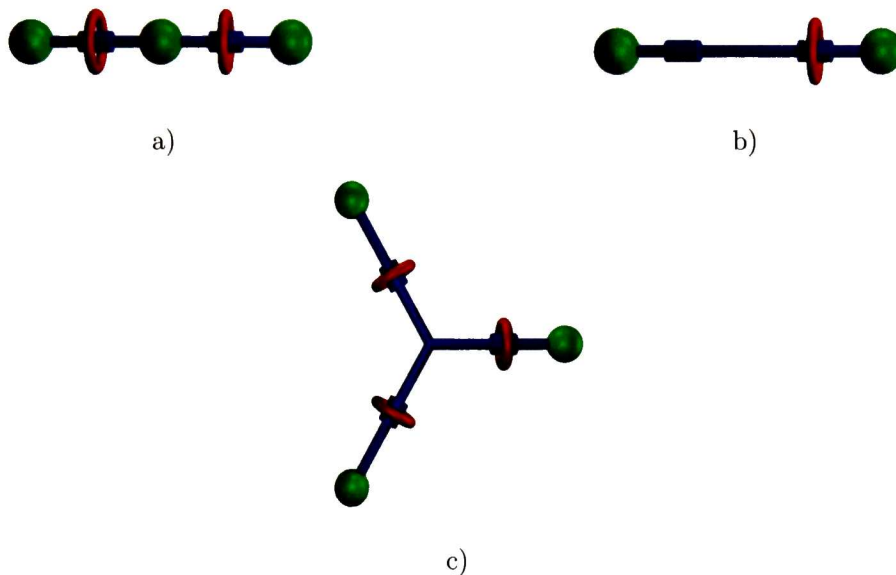


Figura 2.12: Representación gráfica de algunos rotaxanos. a) [3]-rotaxano, b) [2]-rotaxano degenerado c) [4]-rotaxano de forma dendrítica.

## Técnicas de síntesis de rotaxanos

### Ensartamiento

Esta técnica consiste principalmente en tener en disolución la molécula eje y el anillo y mezclarlos para permitir que las moléculas se enlacen de forma espontánea. Este proceso es estadístico, pero controlado termodinámicamente; generalmente se agrega un exceso de macrociclo para desplazar el equilibrio hacia el complejo. Una vez lograda la inserción de los componentes se procede a una reacción para añadir a los extremos del eje dos grupos suficientemente voluminosos para evitar la salida del macrociclo, estos grupos se unen al eje mediante enlaces covalentes.

## Ciclación

La metodología de ciclación consiste en tener al eje con los componentes terminales ya unidos y después proceder a formar el anillo envolviendo al eje mediante el uso de plantillas. Esta técnica es llamada también síntesis directa.

## Deslizamiento

Para este procedimiento es necesario tener formado el eje con los componentes terminales los cuales no han de ser muy voluminosos de manera tal que cuando se agregue el macrociclo y a elevadas temperaturas, el anillo sea capaz de atravesar el componente terminal que lo obstaculiza y se coloque alrededor del eje.

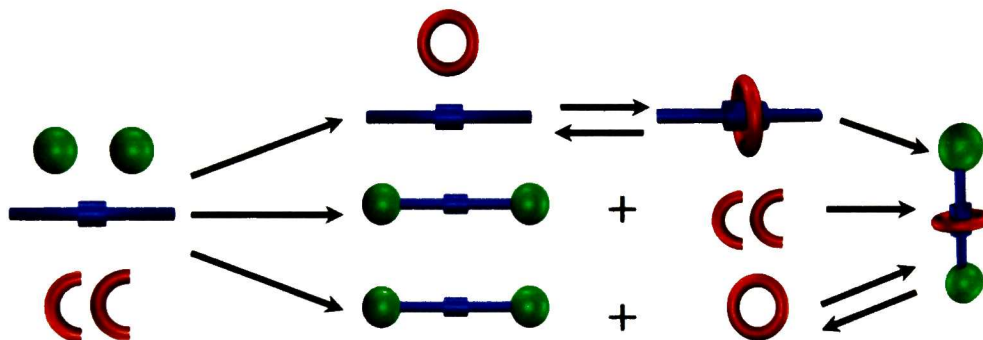


Figura 2.13: Estrategias para la síntesis de [2]-rotaxanos.

### 2.1.7. Pseudorrotaxanos

Como ya se ha mencionado un pseudorrotaxano difiere de un rotaxano en que el primero no cuenta con los grupos terminales que le impedirán al eje disociarse del anillo.



La formación de un pseudorrotaxano es un paso obligado en algunas técnicas para producir rotaxanos y catenanos. Un ejemplo clásico son los [2]-pseudorrotaxanos generados a partir del paraquat/bis(parafenil)-[34]-corona-10, mostrado en la Figura 2.14, sintetizado por Stoddart y col. [55], [56]. Este complejo se encuentra estabilizado por enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos aromáticos del paraquat y los oxígenos del éter corona, además por un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre los fenilos ricos en electrones del éter corona y los fenilos carentes de electrones del dicatión paraquat [21].

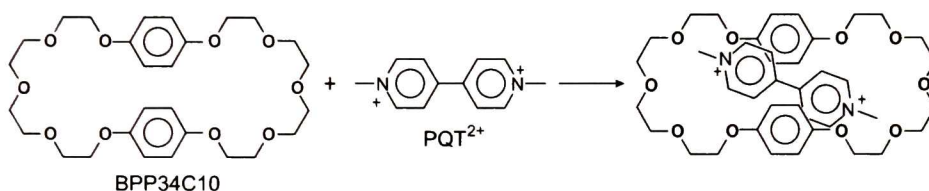


Figura 2.14: Pseudorrotaxano creado a partir del paraquat/bis(parafenil)-[34]-corona-10.

Otro diseño interesante desarrollado por Stoddart y col. [57], [58], entre 1988 y 1992 fue la formación de pseudorrotaxanos usando como anillo un ciclofano tetracatiónico y como eje una hidroquinona sustituida con diferentes grupos. En este caso la interacción es inversa al del diseño del paraquat, ya que ahora el anillo es deficiente en electrones y el eje rico en estos. Ellos encontraron que las constantes de asociación en acetonitrilo en complejos 1:1 aumenta conforme el sustituyente es más rico en oxígenos, aportando mayor cantidad de electrones al sistema.

## 2.2. [2]-Rotaxanos

Esta clase de rotaxanos es la más simple topológicamente hablando, ya que solo incorporan un macrociclo a un eje. Para lograr el autoensamble de estos rotaxanos puede emplearse cualquiera de las tres metodologías descritas anteriormente. La primer síntesis

sis reportada de un [2]-rotaxano fue en 1967 por Harrison y Harrison [61], [62]; ellos obtuvieron el [2]-rotaxano en un rendimiento del 6% por el método estadístico, usando como macrociclo una cetona cíclica funcionalizada con un ácido carboxílico, como eje un 1,10-decanodiol y como grupos terminales cloruro de trifenilmetano. Existen muchos ejemplos de síntesis de rotaxanos que emplean el método estadístico, que, en un principio se obtenían con bajos rendimientos, sin embargo, actualmente se explota el autorreconocimiento molecular para obtener rotaxanos en mayores rendimientos, un ejemplo de ello es el rotaxano obtenido por Gilliat y col., [63] en 1992, con un rendimiento del 49%; otros ejemplos son también los producidos por Ashton y col., [64] obteniendo rendimientos del 52% al 47% para los rotaxanos.

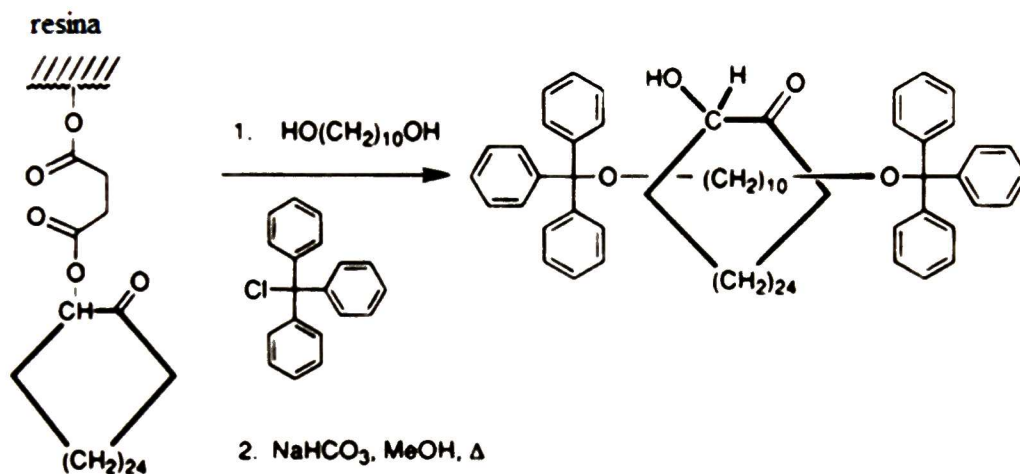


Figura 2.15: Primer rotaxano reportado, creado por Harrison y Harrison.

Entre los rotaxanos más estudiados se encuentran aquellos que tienen ciclodextrinas como macrociclos. El primer [2]-rotaxano de bajo peso molecular bien caracterizado fue reportado por Ogino en 1981 [65], que usó  $\alpha$  y  $\beta$  ciclodextrinas como anillos, un diaminoalcano como eje y como grupos terminales  $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2\text{Cl}]$  (en, diaminoetileno) con

rendimientos del 2-19%. Otro ejemplo representativo lo proporcionan Harada y col., [66], quienes usaron  $\alpha$ -ciclodextrina y su forma metilada, 1,13-diamino-tridecano como eje y 2,4,6-trinitrobenzensulfonato de sodio como grupos terminales con rendimientos del 42 y 48 % respectivamente.

También es muy común el uso de éteres corona simples y funcionalizados para la síntesis de [2]-rotaxanos, por ejemplo los sintetizados por Loeb y col., [67], [68] usando dibenzo-24-corona-8 como anillos, [1,2-bis(4,4'-bipiridonio)etano] como eje y diversos grupos terminales como aminas [69], [70] fosfinas [71], ésteres, carbonatos [72], [73] etc.

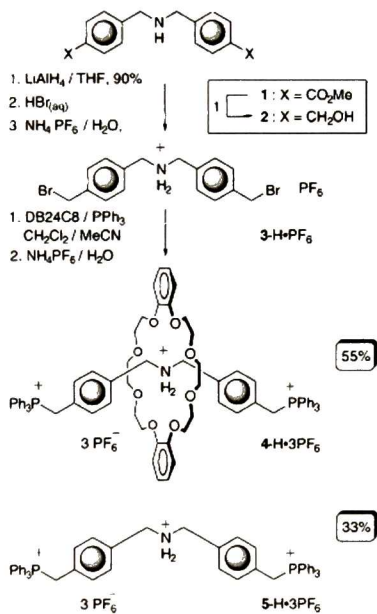


Figura 2.16: Ejemplo de un [2]-rotaxano mediante el uso de éteres corona

### 2.2.1. Polirrotaxanos

La preparación de polirrotaxanos es menos común que la de [2]-rotaxanos o [n]-rotaxanos, aunque actualmente empieza a despuntar la creación de este tipo de moléculas entrelazadas. Existen sólo dos ejemplos en los que es posible controlar la dimensionalidad de las estructuras y el número de anillos ensartados. De los primeros polirrotaxanos reportados se encuentran aquellos que contienen ciclodextrinas, los cuales fueron sintetizados por varios grupos, entre los que destacan los de Harada y col., [74] [77], en 1990, Dagani [78] en 1992 y Wentz y col., [79], [80] en 1993.

Más reciente es el trabajo desarrollado por Kimoon Kim y col., [84], [85], en los que destaca el control dimensional mediante diversos metales de transición y densidad de anillos ensartados mediante una estrategia de síntesis bien planeada y que se detalla a continuación.

### 2.2.2. Estrategias de síntesis de polirrotaxanos

Como se ha mencionado, básicamente el grupo de Kim ha desarrollado una estrategia para una síntesis controlada de polirrotaxanos usando principalmente metales de transición para controlar la dimensionalidad de sus estructuras, basados en la geometría de estos iones metálicos. Una de las ideas fue diseñar una cadena de diaminoalcanos como ejes y cucurbiturilos como macrociclos para formar el [2]-pseudorrotaxano, después unir covalentemente grupos terminales con metales de transición como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$  [81].

Otro grupo de investigación en esta área es el dirigido por Loeb [82] que ha desarrollado la formación de estructuras basadas en rotaxanos unidas mediante metales de transición (metal-organic rotaxane frameworks, MORFs [83]). En 1998 Loeb [84] propone el uso de ejes basados en 4,4'-bipiridinas y dibenzo-24-corona-8 como macrociclos que

son fácilmente funcionalizados para crear nuevos anillos y ejes con distintas propiedades de reconocimiento molecular. Así, forma un [2]-pseudorotaxano que se mantiene unido mediante una serie de interacciones C-H...O y ion-dipolo entre las cargas positivas de los nitrógenos piridínicos y los oxígenos electronegativos del éter corona. Para propagar las estructuras en diversas direcciones Loeb usa grupos terminales que contienen metales como Co, Pd, Cd, Ln, Sm, etc., y así crea redes que se extienden en 1, 2 y 3-D.

En seguida se presentan algunas estructuras preparadas por Kim y Loeb en cada dimensión para ejemplificar sus propuestas de procedimiento.

### En una dimensión

Para obtener polirrotaxanos en 1-D Kim utilizó cucurbiturilo como macrociclo, 1,8-bipiridil-2,7-diaza-octano como eje y como grupos terminales diversos compuestos con metales de transición como:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}[\text{NO}_3]_2$ ,  $\text{Ni}[\text{NO}_3]_2$ ,  $\text{Ag}(\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3)$ ,  $\text{AgNO}_3$ , [86], [85] entre otros (Figura 2.17, a), b), c), d) y e) respectivamente). En todos los casos logra ensartar un anillo en cada eje mantenidos juntos mediante enlaces de hidrógeno entre los nitrógenos protonados de las aminas del eje y los oxígenos del cucurbiturilo. La geometría de coordinación del ion cobre es pirámide cuadrada mientras que los de Co y Ni son octaédricos. Para el compuesto de cobre, los ejes se encuentran en posición cis en la base de la pirámide, mientras que las otras tres posiciones están ocupadas por moléculas de agua coordinadas, lo cual provoca que el polirrotaxano se propague en forma de zig zag como se muestra en la Figura 2.17a). En las estructuras de Co y Ni estos se encuentran coordinados por cuatro moléculas de agua y dos grupos piridilos, sin embargo en el compuesto de Co ocupan la posición cis, mientras que en el de Ni la trans, por lo que el primero tiene una forma de zig zag mientras el segundo una forma lineal, como puede verse en la Figura 2.17 b) y c) respectivamente. En la Figura 2.17 d) y e) los compuestos de plata con diferentes geometrías de propagación.



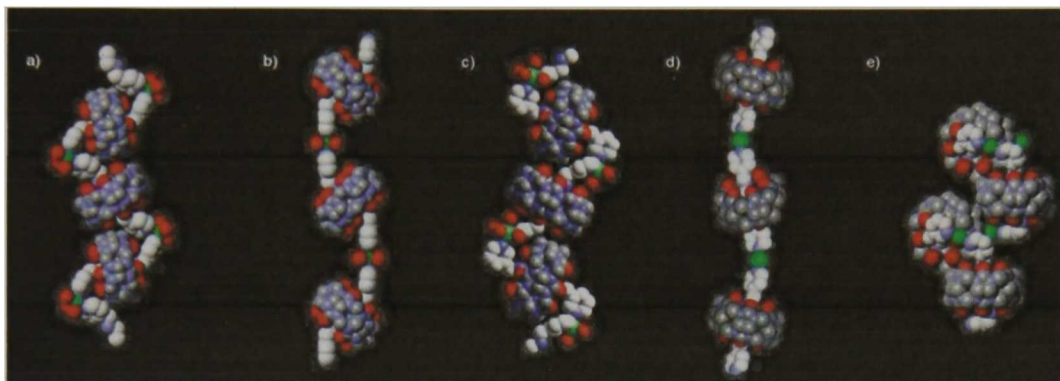


Figura 2.17: Polirrotaxanos formados por Kim en una dimensión que presentan diferentes formas de propagación. a) zig zag, b) semicuada, c) zig zag, d) linear, e) hélice.

Loeb [87] preparó polirrotaxanos en 1-D usando  $[M(H_2O)_6][BF_4]_2$  ( $M = Co, Zn$ ). Para el compuesto de Co por cada metal se unen dos ejes, dos moléculas de agua y dos de MeCN (disolvente), cada ligante en una posición trans.

### En dos dimensiones

Con respecto a la obtención de polirrotaxanos en 2D, Kim ha reportado dos estructuras, ambas con compuestos de Ag, uno que tiene nitratos como contraiones y el otro triflato [88], el eje y el anillo son los mismos que para las estructuras 1-D. Estas dos estructuras muestran evidencia de que el contraion juega un rol importante en la conformación en el estado sólido de las estructuras, ya que para el primer caso la estructura formada es una red hexagonal y en el segundo caso la malla es cuadrada. En ambos casos el contraion se sitúa en medio de la malla, ocupando los espacios vacíos en la red (Figura 2.18).

Loeb y col., [87], pensaron en la posibilidad de inducir dimensionalidades de mayor orden simplemente empleando una mayor cantidad de [2]-pseudorotaxano en un disolvente



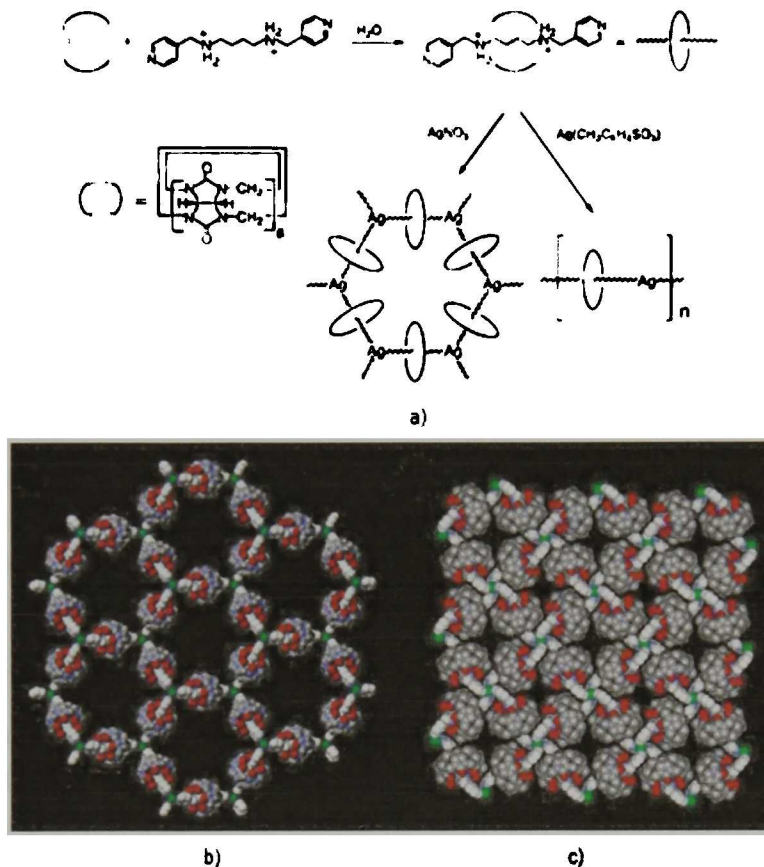


Figura 2.18: Polirrotaxanos creados por Kimoon en dos dimensiones. a) esquema de reacción usando plata para propagar la estructura de polirrotaxanos. b) estructura de rayos-X de una red hexagonal c) estructura de rayos-X de una malla cuadrada.

muy poco coordinante como  $MeNO_2$  así que puso dos equivalentes de su eje, cuatro del DB24C8 y un equivalente de  $[M(H_2O)_6][BF_4]_2$  ( $M = Cu, Cd, Ni$ ). Obtuvieron de estas reacciones cuatro [2]-rotaxanos ligados en un arreglo cuadrado plano y en las posiciones apicales coordinadas una molécula de agua y un anión  $BF_4^-$ , propagando la estructura en una red cuadrada como se muestra en la Figura 2.19.

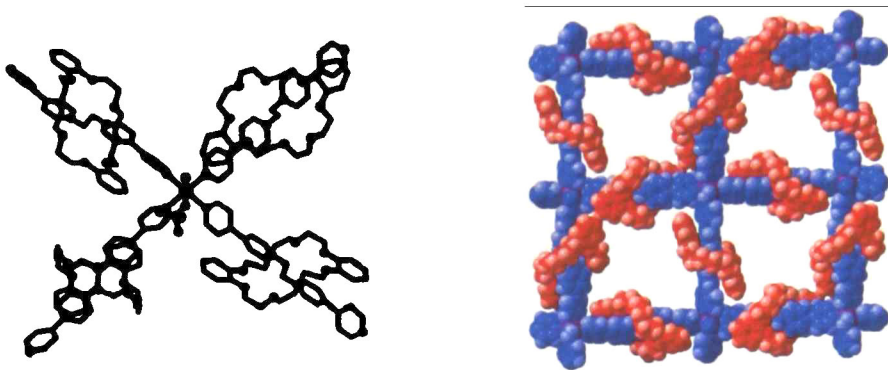


Figura 2.19: Estructuras de rayos-X de polirrotaxanos en dos dimensiones sintetizados por Loeb y col.

### En tres dimensiones

Para la creación de una red en 3-D Loeb hizo uso de  $[M(OTf)_3]$  ( $M = Sm, Eu, Gd, Tb$ ; Tf = triflato) y  $Ln(III)$  que actúan como nodos metálicos octacoordinados con una geometría antiprismática cuadrada, con seis [2]-rotaxanos, una molécula de agua y un ion triflato, todos coordinados al metal como se muestra en la Figura 2.20. Intercambiando el Tb por un lantanoide más pequeño como Yb(III), se obtuvo un MORF 3-D completamente diferente, heptacoordinado con cinco [2]-rotaxanos, una molécula de agua y un ion triflato [86].

## 2.3. Ingeniería de cristales

El término de ingeniería cristalina fue acuñado por Schmidt en 1971 en el contexto de reacciones topoquímicas de sólidos orgánicos [90]. El objetivo original era diseñar moléculas

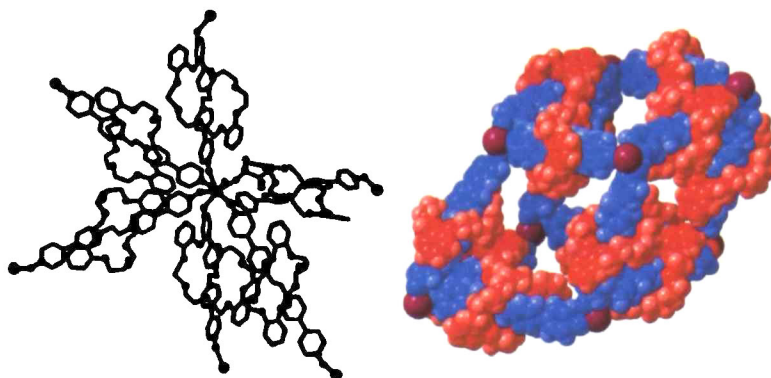


Figura 2.20: Estructuras de rayos-X de polirrotaxanos en tres dimensiones sintetizados por Loeb y col.

las orgánicas que adoptaran una estructura cristalina particular. El diseño de estructuras en el estado sólido se ha ido desarrollando rápidamente debido al interés que existe en manipular las propiedades de materiales (conductivas, magnéticas, ópticas, etc. [91]) y biomoléculas (enlaces receptor-proteínas, funciones enzimáticas, etc.) derivadas del origen natural de las interacciones intermoleculares[92]. Para la creación de estas estructuras se explota el reconocimiento molecular, identificando los sintones apropiados mediante las interacciones intermoleculares aprovechables (ver sección 2.3.3), que optimicen el número de interacciones intermoleculares variando las propiedades de fuerza, direccionalidad y distancia de interacción. Una definición más general propuesta por Desiraju para ingeniería de cristales, es el entendimiento de interacciones intermoleculares en el contexto de empaquetamiento cristalino y en el uso de tal entendimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas específicas [93].

### 2.3.1. Reconocimiento molecular

Los receptores que pueden efectuar el reconocimiento molecular pueden clasificarse en dos tipos según sus propiedades de direccionalidad: en exorreceptores y en endorreceptores [94]. En los primeros el tamaño y forma de las moléculas participantes no es tan crítico, sin embargo para los segundos, que albergan al huésped en una cavidad, esas propiedades son de suma importancia; así, para el diseño, los factores geométricos y químicos juegan un rol importante, y si se desea un aprovechamiento eficiente, tamaño, forma y funcionalidad son elementos esenciales a considerar.

### 2.3.2. Interacciones intermoleculares

Las interacciones intermoleculares de compuestos orgánicos pueden clasificarse como isotrópicas, que son fuerzas de mediano alcance y definen la forma molecular, tamaño y empaquetamiento; y las anisotrópicas, fuerzas de largo alcance, principalmente electrostáticas que involucran interacciones heteroatómicas. En un cristal coexisten fuerzas intermoleculares fuertes y débiles y en el diseño cristalino se pueden definir las estructuras primaria, secundaria y terciaria manipulando apropiadamente éstas. A continuación se describen brevemente dichas interacciones.

#### Isotrópicas

Las interacciones isotrópicas o de van der Waals son en general fuerzas dispersivas y repulsivas, las primeras son atractivas causadas por la interacción entre multipolos. La magnitud de esas fuerzas es inversamente proporcional a la sexta potencia de la separación interatómica ( $r^{-6}$ ) y proporcional al tamaño de la molécula. Las segundas son fuerzas que balancean a las dispersivas y son dependientes de  $r^{-12}$ . Balanceando estas fuerzas y las electrostáticas, según el principio de Kitaigorodskii (asume que las moléculas en un cristal tienden a colocarse en sus posiciones de equilibrio minimizando la energía potencial del

sistema [95]), puede hacerse una aproximación para obtener el empaquetamiento cristalino.

### **Anisotrópicas**

Para este caso el reconocimiento molecular implica preferencias direccionales en la atracción de moléculas en disolución o durante la cristalización; y desde el punto de vista de ingeniería, esta direccionalidad puede ser muy aprovechable en el diseño cristalino. Generalmente en estas interacciones la participación es de heteroátomos como por ejemplo: N, O, Cl, Br, I, P, S y Se con otro elemento o también C $\cdots$ H [93]. Sin embargo la interacción anisotrópica por excelencia en el diseño supramolecular es el enlace de hidrógeno. Los enlaces de hidrógeno del tipo O–H $\cdots$ O y N–H $\cdots$ O pueden ser llamados fuertes (20–40 kJ/mol) y débiles a los C–H $\cdots$ O u O–H $\cdots$  $\pi$  (2–20 kJ/mol). En los enlaces de hidrógeno fuertes X–H $\cdots$ A–Y, X es muy electronegativo (F, O, N) y atrae densidad electrónica dejando al hidrógeno con una carga parcial positiva que le permite interacciones coulombicas con el átomo aceptor A que también es muy electronegativo. Las características principales para denominar a un enlace de hidrógeno fuerte son: las longitudes X $\cdots$ A y H $\cdots$ A, los ángulos de enlace X–H $\cdots$ A o  $\theta$  y H $\cdots$ A–Y o  $\phi$ .

### **2.3.3. Sintones supramoleculares**

El diseño supramolecular consiste en generar una estructura utilizando interacciones no covalentes entre sintones supramoleculares, los cuales son utilizados como bloques de construcción de redes para la creación de nuevos materiales con características estructurales específicas. Los sintones supramoleculares son diseños subestructurales, los cuales incorporan características químicas y geométricas de gran importancia en el diseño cristalino. Algunos sintones supramoleculares representativos se muestran en la Figura 2.21 e incluyen ácidos carboxílicos, amidas primarias y secundarias, piridonas, pirimidinas, etc.



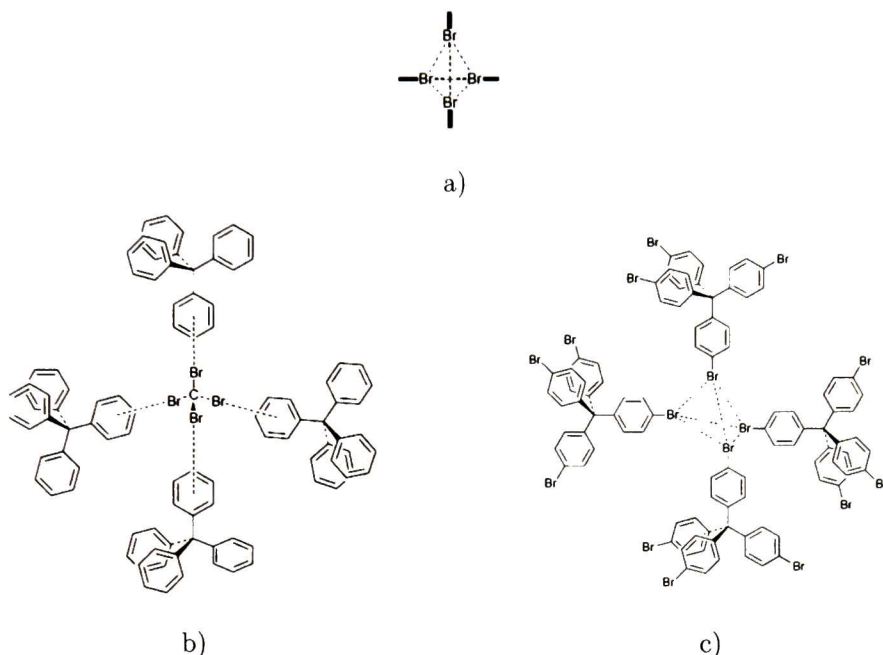


Figura 2.21: a) sintón supramolecular para el diseño de estructuras tetraédricas usando bromo. b) uso de grupos fenilo y tetrabromo metano para crear el mismo sintón. c) uso de grupos fenilo bromados para reproducir el sintón.

### 2.3.4. Geometrías de coordinación de metales de transición

#### Número de coordinación 2

Se encuentra principalmente en algunos de los complejos iónicos de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , que tienen una configuración electrónica basal  $d^{10}$ . Ejemplos típicos de estos complejos son  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  y  $\text{HgCl}_2$ . Todos estos complejos son lineales y el ángulo de enlace ligante–metal–ligante es de  $180^\circ$  [97].



## Número de coordinación 4

Para este número de coordinación se observan comúnmente dos arreglos: tetraédrico y cuadrado plano. Al primer caso pertenecen casi siempre complejos que no contienen metales de transición en los cuales el átomo central no tiene electrones no apareados, por ejemplo  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{MnO}_4]^-$ ,  $[\text{VO}_4]^-$ ,  $[\text{FeO}_4]^{2-}$ . Sin embargo la geometría cuadrada plana es más común. Algunos ejemplos de complejos tetraédricos  $d^8$  son  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ ,  $\text{NiCl}_3\text{OPPh}_3$ , y los complejos Co(I), Co(II) que tienen ligandos con sustituyentes voluminosos. Ejemplos de complejos cuadrados planos  $d^8$  son  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Pet}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{AgF}_4]^-$ ,  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ , etc. [97].

## Número de coordinación 6

Este número de coordinación es el más común para complejos de metales de transición. La geometría corresponde generalmente a átomos hexacoordinados en las esquinas de un octaedro o de un octaedro distorsionado, poliedro de muy alta simetría. También se puede presentar una geometría de prisma trigonal. Prácticamente cualquier compuesto de coordinación de fórmula  $\text{MA}_6$  presenta una geometría octaédrica regular [97].

### 2.3.5. Estado sólido

Al hablar de ingeniería cristalina automáticamente se habla del estado sólido, sin embargo los patrones de reconocimiento en disolución son los mismos que en el estado sólido, aunque actualmente en los sólidos es más fácil constatar las interacciones más débiles que en disolución. Una comparación entre ingeniería de cristales (estado sólido) y reconocimiento molecular (en disolución) se da en la Tabla 2.2, [98].

Tabla 2.2: Comparación de la química supramolecular en estado sólido (ingeniería de cristales) y en disolución.

INGENIERÍA CRISTALINA	RECONOCIMIENTO MOLECULAR
Estudio de las interacciones en estado sólido	Estudio de las interacciones en disolución
Se estudian exorreceptores y endorreceptores	Se estudian mas las moléculas endorreceptoras
Las interacciones intermoleculares son estudiadas directamente en términos de sus características geométricas mediante cirstalografía de rayos-X	Las interacciones intermoleculares se estudian indirectamente en términos de las constantes de asociación obtenidas de estudios de RMN y UV
La estrategia de diseño envuelve el control de los arreglos tridimensionales de moléculas en el cristal. Idealmente tal arreglo trae consigo las propiedades físicas y químicas deseadas	La estrategia de diseño esta confinada al reconocimiento de dos especies. El anfitrión y el huésped
Tanto las interacciones fuertes como débiles se consideran en la estrategia de diseño	Generalmente solo se consideran las interacciones fuertes para el reconocimiento
El diseño puede involucrar uno o varios componentes	El diseño usualmente involucra dos especies diferentes
En los complejos anfitrión-huésped, la cavidad del anfitrión se compone de varias moléculas y su síntesis puede ser muy simple la geometría y funcionalidad del huésped generalmente tienen gran importancia en la complejación	En los complejos anfitrión-huésped la cavidad del anfitrión está formada por una macromolécula y su síntesis es generalmente tediosa. La geometría y funcionalidad tanto del huésped como del anfitrión juegan un rol crítico en la complejación
Puede visualizarse un camino para la retrosíntesis sistemática con ayuda del CSD y diseñar nuevos patrones de reconocimiento usando tanto interacciones fuertes como débiles	No hay un conjunto sistemático de protocolos para la identificación de nuevos patrones de reconocimiento

## 2.4. Cálculos teóricos de pseudorrotaxanos

A pesar del gran desarrollo computacional y teórico de los últimos años, sistemas autoensamblados de pseudorrotaxanos y catenanos han sido poco estudiados a los niveles de la Teoría Funcional de la Densidad (TFD). Existen pocas referencias bibliográficas que hagan este tipo de cálculos, tal vez debido a la gran cantidad de átomos que constituyen a los sistemas, y a que las comparaciones más adecuadas con datos experimentales son los obtenidos por difracción de rayos-X, los cuales implican una gran cantidad de unidades (tomando un pseudorrotaxano como la unidad principal).

El análisis más cercano a nuestro sistema de estudio hasta ahora es, tal vez, el realizado por Jorge Tiburcio y Alberto Vela y col. recientemente [107]. En él, se hace una simulación de los cationes derivados del [1,2-(bisbenzimidazolio)etano] [2] diprotonado como eje y DB24C8 como anillo, este sistema se muestra en la Figura 2.22. Los cálculos teóricos se hicieron con el paquete de programas deMon2K para estimar la energía de interacción de [2], [2·H]<sup>+</sup> y [2·H<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> con DB24C8, los que dieron como resultado -17.8, -31.6 y -70.5 Kcal/mol respectivamente, lo que indica un incremento en la estabilidad del pseudorrotaxano conforme incrementa la carga (número de protones) del eje.

La estimación experimental de esta energía se determinó por medio de RMN solo para [2·H<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> con DB24C8 resultando de 61.9 kcal, relativamente cercano al teórico. El análisis de la estructura de rayos-X de este compuesto muestra que las distancias (+)N-H...O(N...O), C-H...O(C...OAr) y (C...O-R) son de 2.93, 3.54 y 3.68 Å respectivamente. La distancia entre bencenos del mismo pseudorrotaxano es de 4 Å.

Otro trabajo muy cercano publicado en el 2005 [108], usa DB24C8 como anillo y n-dibutilamonio (DBM) como eje; un esquema de este sistema se presenta en la Figura 2.23. Todas las optimizaciones geométricas se realizaron con TFD usando el paquete de programas Jaguar 5.5, se usó el código Gaussian 03. Los cálculos se llevaron a cabo usando el n-

dibutilamonio neutro y monoprotonado. De acuerdo a los autores, las energías calculadas son similares a las determinadas experimentalmente.

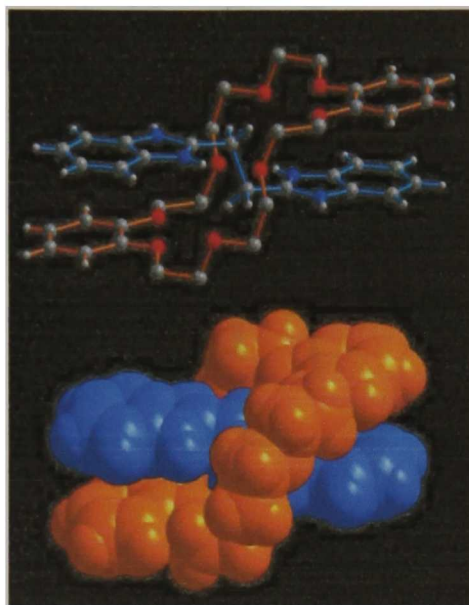


Figura 2.22: Estructura de rayos-X del pseudorrotaxano sintetizado por Tiburcio y col., en rojo el DB24C8, en azul el 1,2-(bisbenzimidazolio)etano. Arriba, vista en esqueleto; abajo, vista en “space filling”.

Otros cálculos de DFT se realizaron en el grupo de Stoddart [109] para sistemas más sencillos, y ya más específicamente para interacciones del tipo C–H ··· O. Ellos usaron el catión N–metilpiridinio (MePy<sup>+</sup>), dimetileter (Me<sub>2</sub>O) y el anión dimetilfosfato [(MeO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>] como componentes del complejo. En la Figura 2.24 se muestran diferentes geometrías del sistema estudiado.

Las energías de asociación de los complejos que se muestran en la Figura son de -10.0, -7.5, -88.1 y -79.6 kcal/mol para los incisos a, b, c y d respectivamente. En la misma

Figura se observan ángulos y distancias entre los átomos que interactúan.

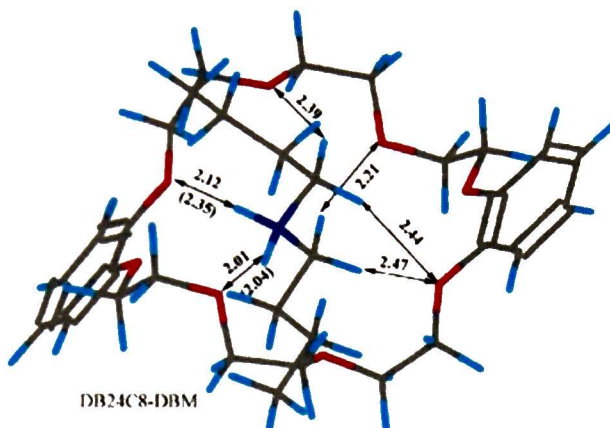


Figura 2.23: Pseudorrotaxano simulado por Romero y col., DBM-DB24C8; en azul claro se muestran los hidrógenos, en gris los carbonos, en rojo los oxígenos y en azul el nitrógeno.



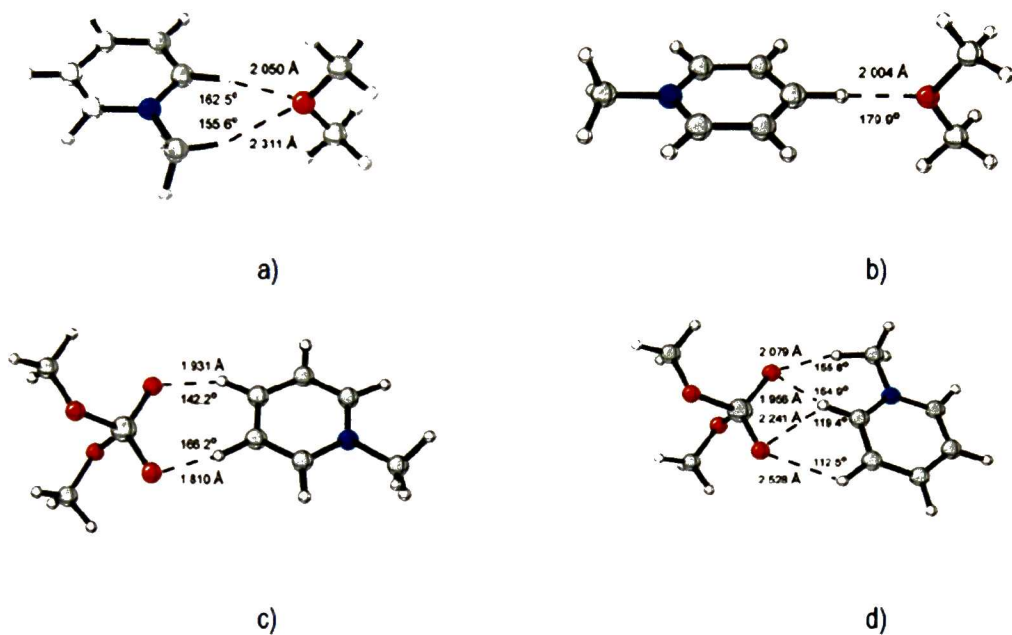


Figura 2.24: Simulación de las interacciones del tipo C-H...O. a) el complejo  $[\text{MePy}^+ \cdot \text{Me}_2\text{O}]$ , interacción del O de  $\text{Me}_2\text{O}$  con el hidrógeno del metilo y con el hidrógeno orto al metilo de  $\text{MePy}^+$ , b) los mismos que el inciso anterior pero la interacción del oxígeno es con el hidrógeno otro al metilo de  $\text{MePy}^+$ , c) el complejo  $[\text{MePy}^+ \cdot (\text{MeO})_2\text{PO}_2^-]$  interactuando con los O del anión  $(\text{MeO})_2\text{PO}_2^-$  con los hidrógenos meta y para del  $\text{MePy}^+$ , d) los mismos que el inciso anterior pero esta vez la interacción es con un hidrógeno del metilo y con los orto y meta del  $\text{MePy}^+$ .



# Capítulo 3

## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 3.1. Hipótesis

Es posible controlar la dimensionalidad de estructuras en estado sólido, basadas en pseudorrotaxanos, a través de enlaces de hidrógeno con aniones cuya geometría permita generar redes en 1, 2 Ó 3 dimensiones. El pseudorrotaxano que se propone utilizar es el formado por DB24C8 como macrociclo y el tetracación derivado del [1,2-bis(piridonio)etano], mostrado en la siguiente figura.

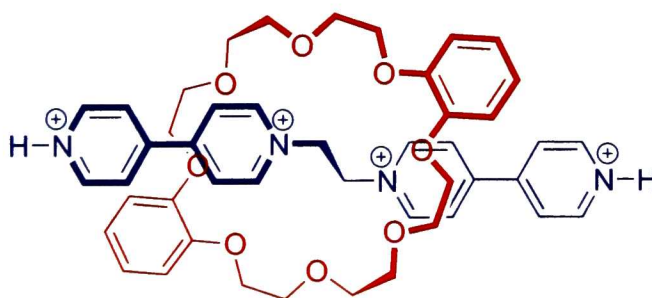


Figura 3.1: [2]-pseudorrotaxano formado por el tetracación [1,2-bis(piridonio)etano] diprotonado (en azul) y el macrociclo dibenzo-24-corona-8 (en rojo).

Actualmente se conocen únicamente dos estructuras de polímeros en una dimensión con este tetracación formados a través de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua, en dichas estructuras los aniones no juegan un papel estructural relevante. La propuesta de este trabajo es extender este concepto a través del autoensamble de estructuras tipo polipseudorrotaxano mediante la formación de enlaces de hidrógeno con aniones (Figura 3.2) capaces de inducir la dimensionalidad deseada (Figuras 3.3 y 3.4).

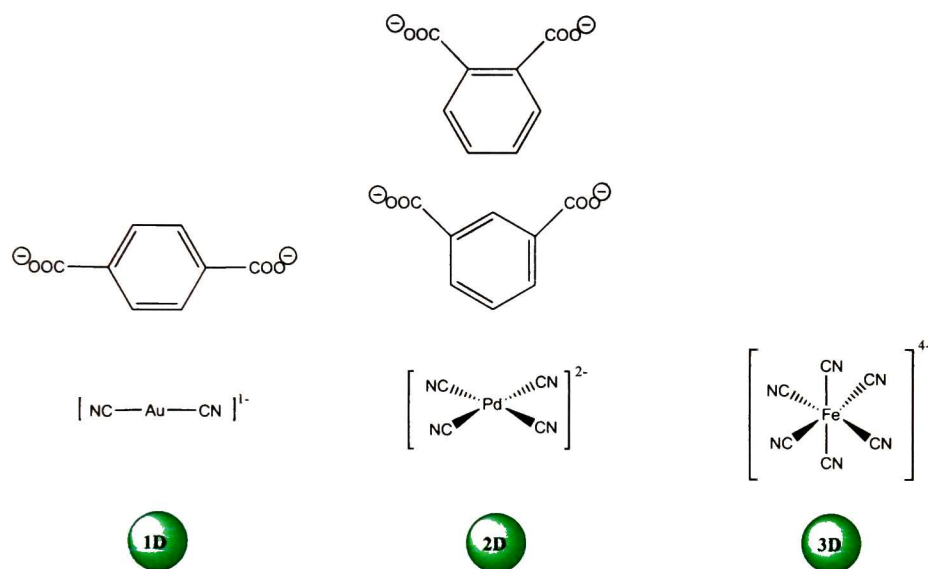


Figura 3.2: Ejemplos de aniones orgánicos y organometálicos que pueden permitir la formación de polirrotaxanos con diferente dimensionalidad a través de enlaces de hidrógeno.

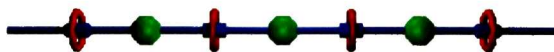


Figura 3.3: Esquema de un polirrotaxano en una dimensión generado con aniones lineales.

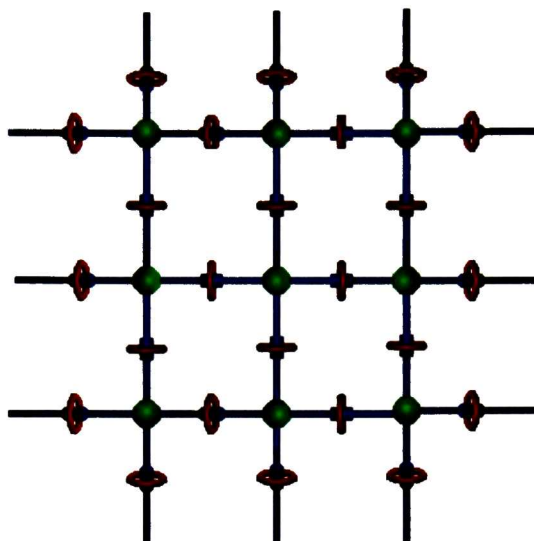


Figura 3.4: Esquema de un polirrotaxano en dos dimensiones generado con aniones con geometría cuadrada plana.

## 3.2. Objetivos

### 3.2.1. Principal

Diseñar y preparar nuevos materiales poliméricos mediante autoensamble, basados en el pseudorrotaxano  $[1,2\text{-bis}(4,4'\text{-bipiridonio})\text{etano}] \subset \text{DB24C8}$  y su derivado protonado; usando aniones ftalato, isoftalato o tereftalato como nodos orgánicos o  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  como organometálicos, a través de enlaces de hidrógeno entre las unidades monoméricas.

### 3.2.2. Generales

- Sintetizar y caracterizar el bromuro de [1,2-bis(4,4'-bipiridonio)etano] para ser utilizado como eje en los pseudorrotaxanos.
- Preparar la molécula eje con los diferentes aniones orgánicos u organometálicos a través del intercambio aniónico de los bromuros del compuesto eje original.
- Obtener los derivados protonados [4+] del eje original [2+] con los respectivos aniones orgánicos u organometálicos.
- Generar nuevos sistemas de polipseudorrotaxanos mediante el autoensamble de sus componentes.
- Realizar cálculos de optimización de geometría de los pseudorrotaxanos mediante TFD y compararlas con los resultados experimentales conocidos y obtenidos.
- Analizar las propiedades electrónicas de las estructuras optimizadas, mediante el cálculo de las funciones de Wannier, y buscar correlaciones con los resultados experimentales obtenidos.

# Capítulo 4

## METODOLOGÍA

### 4.1. Desarrollo experimental

#### 4.1.1. Equipos y reactivos

Los reactivos que se usaron en el trabajo de laboratorio fueron: 4,4'-bipiridina, 1,2-dibromoetano, ácido ftálico ( $[\text{H}]_2\cdot[\text{Ftálico}]$ ), ácido isoftálico ( $[\text{H}]_2\cdot[\text{Isoftálico}]$ ), ácido tereftálico ( $[\text{H}]_2\cdot[\text{Tereftálico}]$ ), NaOH, HBr (48 %), dibenzo-24-corona-8 (DB24C8), dicianoaurato de potasio ( $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ), tetracianopaladato de potasio ( $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ), hexaciano ferrato de potasio ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), todos de la marca ALDRICH<sup>®</sup>. Los disolventes usados fueron: cloroformo, dietil éter, etanol, agua destilada y metanol, de la marca J. T. Baker<sup>®</sup> grado HPLC (exceptuando el agua) y se usaron sin purificación previa. El metanol deuterado se usó como disolvente para las muestras de resonancia, este disolvente es también de ALDRICH<sup>®</sup>.

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN se realizaron en tres equipos: JEOL eclipse + 400 (400 MHz), Brüker avance DPX (300 MHz) y JEOL eclipse 270 (270 MHz).

Para la difracción de los cristales se usó un equipo de rayos-X para monocristal KAP-



PA CCD con radiación del tipo  $K_{\alpha}$ -Mo de  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Las estructuras de rayos-X fueron resueltas en el programa SHELXTL v. 6.10. Las imágenes presentadas de las estructuras se hicieron en el visualizador DIAMOND v. 3.1.

Para el análisis termogravimétrico se hizo uso de un equipo de ATG marca Mettler Toledo.

#### 4.1.2. Síntesis

Para la producción de los polipseudorrotaxanos el trabajo experimental se dividió en dos partes: la que contiene ejes con aniones orgánicos y la que contiene ejes con aniones organometálicos. Para ambos casos fue necesario sintetizar primeramente la sal bromuro de [1,2-bis(4,4'-bipiridonio)etano] ( $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$ ) según la ruta sintética propuesta por Loeb [100]. Para la parte con los aniones orgánicos se utilizaron los siguientes aniones: ftalato, isoftalato y tereftalato de sodio,  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Ftalato}]$ ,  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Isoftalato}]$  y  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Tereftalato}]$ , respectivamente, partiendo de los ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico,  $[\text{H}_2] \cdot [\text{Ftálico}]$ ,  $[\text{H}_2] \cdot [\text{Isoftálico}]$  y  $[\text{H}_2] \cdot [\text{Tereftálico}]$ . Para la parte con aniones organometálicos se hizo uso de dicianoaurato (I) de potasio, tetracianopaladato (II) de potasio y hexacianoferrato (II) de potasio,  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  y  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , respectivamente.

##### Síntesis de $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$

Se pesaron 2 g (0.013 moles) de 4,4'-bipiridina y se pusieron a reaccionar con un exceso de 1,2-dibromoetano (8 mL) durante tres horas a reflujo y con agitación; el sólido obtenido se filtró, lavó con éter primero y posteriormente con cloroformo, finalmente se secó a presión reducida obteniéndose 4.10 g (0.012 moles) de 1-(4,4'-bipiridonio)-2-bromoetano lo que corresponde a un rendimiento del 93%. Posteriormente se pesaron 2.7 g (0.0078 moles) de este producto y se hizo reaccionar a reflujo con 3.674 g de 4,4'-bipiridina (3 eq., 0.023 moles) en etanol durante 72 horas; pasado este tiempo se filtró,

lavó con éter y después con cloroformo. Se obtuvieron 1.59 g (0.003 moles) de bromuro de [1,2-bis(4,4'-bipiridonio)etano] lo que corresponde a un rendimiento del 40.34%. El esquema de la síntesis se muestra en la Figura 4.1 junto con los datos de resonancia de  $^1\text{H}$  para verificar la formación y pureza del producto.

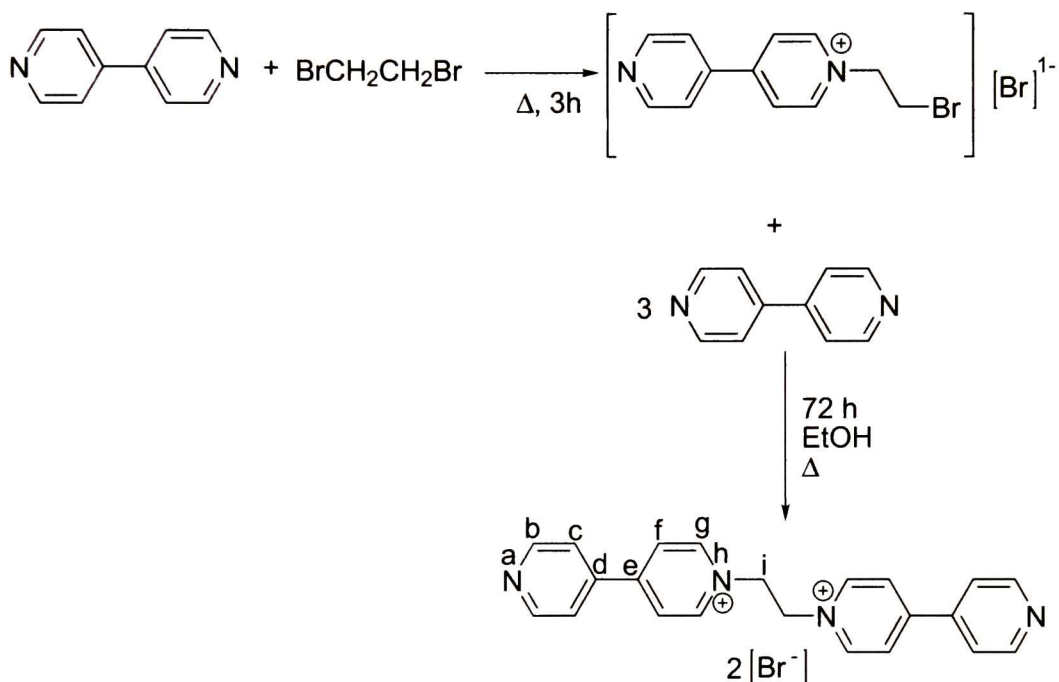


Figura 4.1: Esquema de reacción para lo obtención de [Eje].[Br]<sub>2</sub> y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.

Los datos de la resonancia para este producto son los siguientes: RMN  $^1\text{H}$  (MeOH- $d_4$ ), 270 MHz:  $\delta$ (ppm) 9.24 (dd,  $^3J_{gf} = 5.1$  Hz,  $^4J_{gg'} = 1.7$  Hz,  $H_g$  4H), 8.87 (dd,  $^3J_{bc} = 4.6$  Hz,  $^4J_{bb'} = 1.7$  Hz,  $H_b$ , 4H), 8.64 (dd,  $^3J_{fg} = 5.1$  Hz,  $^4J_{ff'} = 1.7$  Hz,  $H_f$ , 4H), 8.06 (dd,  $^3J_{cb} = 4.6$  Hz,  $^4J_{cc'} = 1.7$  Hz,  $H_c$ , 4H), 5.45 (s,  $H_i$ , 4H).

**Compuestos con aniones orgánicos dicatiónicos ([Eje]·[X]; X = Ftalato, Isoftalato, Tereftalato)**

a)  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Ftalato}]$

Se tomaron 5 g (0.03 moles) de ácido ftálico más 2.4 g (0.06 moles) de NaOH y se disolvieron en una mezcla de 300 mL de agua con 200 mL de etanol, la mezcla se agitó durante 3 horas, se filtró y se ajustó el pH a 7 con una solución de NaOH al 6 %, se procedió después a evaporar el líquido y a recuperar el ftalato de sodio que se presentó como un polvo blanco del cual se obtuvo 6.3 g (0.03 moles), lo que corresponde a un rendimiento del 100 %. El esquema de reacción se muestra a en la Figura 4.2.

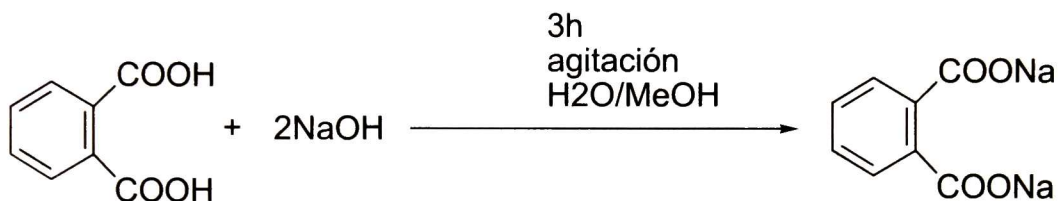


Figura 4.2: Esquema de reacción para la obtención de  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Ftalato}]$ .

b)  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Isoftalato}]$

El mismo procedimiento se llevó a cabo con el ácido isoftálico para obtener 4.57 g (0.022 moles) de isoftalato de sodio, con un 72.27 % rendimiento. El esquema de reacción para la obtención de este producto se muestra en la Figura 4.3.

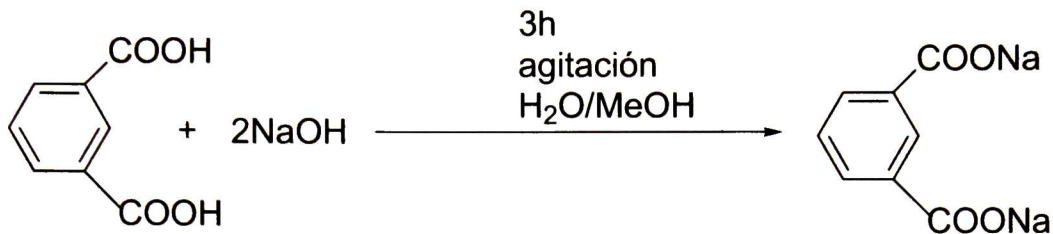


Figura 4.3: Esquema de reacción para la obtención de  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Isoftalato}]$ .

c)  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Tereftalato}]$

Igualmente se llevó a cabo el procedimiento con el ácido tereftálico, para obtener 5.94 g (0.028 moles) de tereftalato de sodio, lo que arroja un rendimiento del 77 %. El esquema de reacción se muestra en la Figura 4.4.

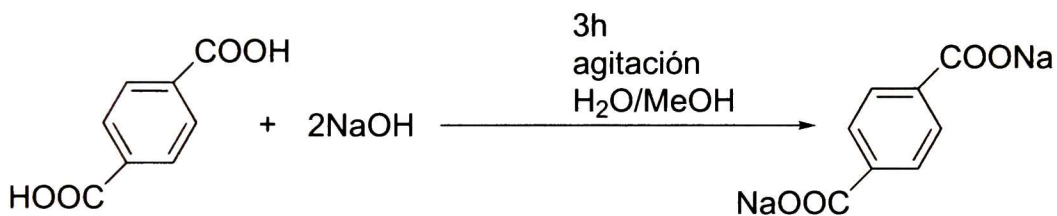


Figura 4.4: Esquema de reacción para la obtención de  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Tereftalato}]$ .

**Ejes dicatiónicos con aniones orgánicos ( $[\text{Eje}] \cdot [\text{X}]$ ;  $\text{X} = \text{Ftalato}, \text{Isoftalto}, \text{Tereftalato}$ )**

De las sales de sodio obtenidas se pesaron 0.125 g ( $6 \times 10^{-4}$  moles) de cada una por separado, se disolvieron en la mínima cantidad de agua posible (aprox. 10 mL) a temperatura ambiente y con agitación hasta completa disolución. De  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$  se pesaron 0.1 g ( $2 \times 10^{-4}$  moles) en tres tantos y se pusieron a agitar en la mínima cantidad de agua posible a temperatura ambiente hasta total disolución. Una vez disueltos todos los reactivos se mez-

claron las soluciones de [Eje]·[Br]<sub>2</sub> con cada una de las sales anteriores, con agitación y a temperatura ambiente, [Eje]·[Isoftalato] y [Eje]·[Tereftalato] precipitaron inmediatamente como polvos finos color beige y verde respectivamente; como [Eje]·[Ftalato] no precipitó, se calentó con agitación, precipitando inmediatamente cristales de color café claro. Los productos se filtraron, se lavaron con agua fría, se secaron al ambiente y se pesaron, obteniéndose rendimientos del 59.5, 29.7 y 69.4 %, respectivamente. Las reacciones se muestran esquemáticamente a continuación y se detallan los datos de las resonancias de cada compuesto.

a) [Eje]·[Ftalato]

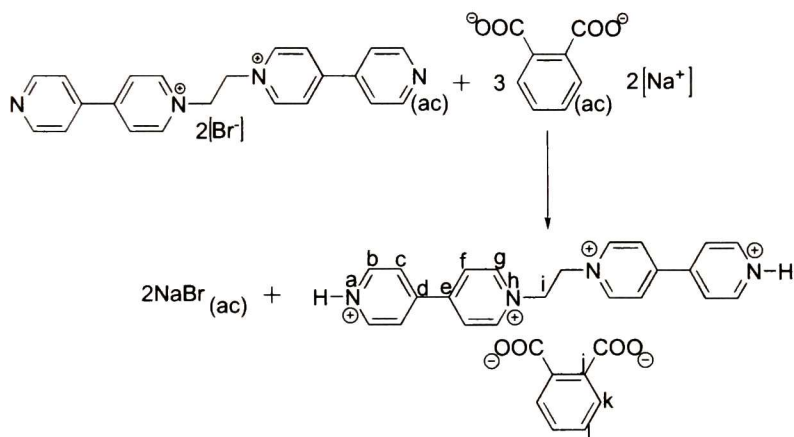


Figura 4.5: Esquema de reacción para la obtención de [Eje]·[Ftalato] y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.

RMN <sup>1</sup>H (MeOH-d<sub>4</sub>), 270 MHz: δ(ppm) 9.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>gf</sub> = 6.9 Hz, H<sub>g</sub>, 4H), 8.83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>bc</sub> = 4.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>bb'</sub> = 1.7 Hz, H<sub>b</sub>, 4H), 8.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>fg</sub> = 6.9 Hz, H<sub>f</sub>, 4H), 8.00 (dd, <sup>3</sup>J<sub>cb</sub> = 4.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>cc'</sub> = 1.7 Hz, H<sub>c</sub>, 4H), 7.84 (m, H<sub>k</sub>, 2H), 7.43 (m, H<sub>l</sub>, 2H), 5.49 (s, H<sub>i</sub>, 4H).



b) [Eje]·[Isoftalato]

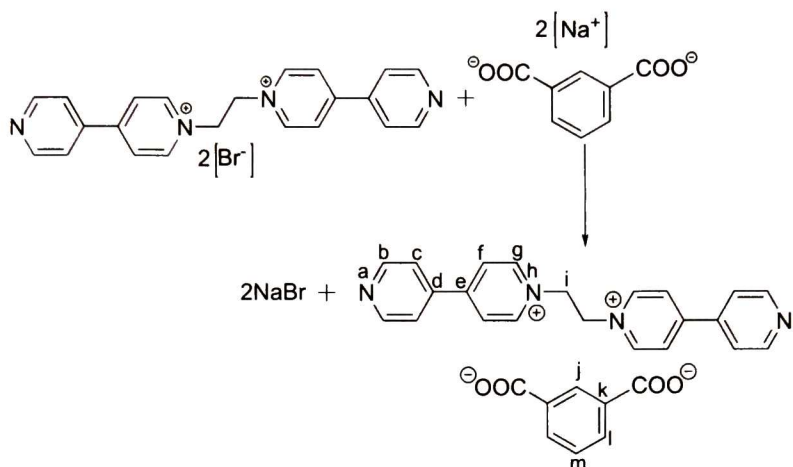


Figura 4.6: Esquema de reacción para la obtención de [Eje]·[Isoftalato] y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.

RMN  $^1\text{H}$  (MeOH- $d_4$ ), 300 MHz:  $\delta$ (ppm) 9.30 (d,  $^3J_{gf} = 6.8$  Hz,  $H_g$ , 4H), 8.82 (dd,  $^3J_{bc} = 4.8$  Hz,  $^4J_{bb'}$  = 1.5 Hz,  $H_b$ , 4H), (d,  $^3J_{fg} = 6.8$  Hz,  $H_f$ , 4H), 8.45 (t,  $^4J_{jl} = 1.4$  Hz,  $H_j$ , 1H), (dd,  $^3J_{cb} = 6.8$  Hz,  $H_c$ , 4H), 7.94 (dd,  $^3J_{lm} = 1.4$  Hz,  $^4J_{lj} = 7.6$  Hz,  $H_l$ , 2H) 7.29 (t,  $^3J_{ml} = 7.6$  Hz,  $H_m$ , 1H), 5.47 (s,  $H_i$ , 4H).

c) [Eje]·[Tereftalato]

RMN  $^1\text{H}$  (MeOH- $d_4$ ), 300 MHz:  $\delta$ (ppm) 9.17 (d,  $^3J_{gf} = 6.8$  Hz,  $H_g$ , 4H), 8.81 (d,  $^3J_{bc} = 5.9$  Hz,  $H_b$ , 4H), 8.53 (d,  $^3J_{fg} = 6.8$  Hz,  $H_f$ , 4H), 7.93 (d,  $^3J_{cb} = 5.9$  Hz,  $H_c$ , 4H), 7.83 (s,  $H_j$ , 4H), 5.39 (s,  $H_i$ , 4H).

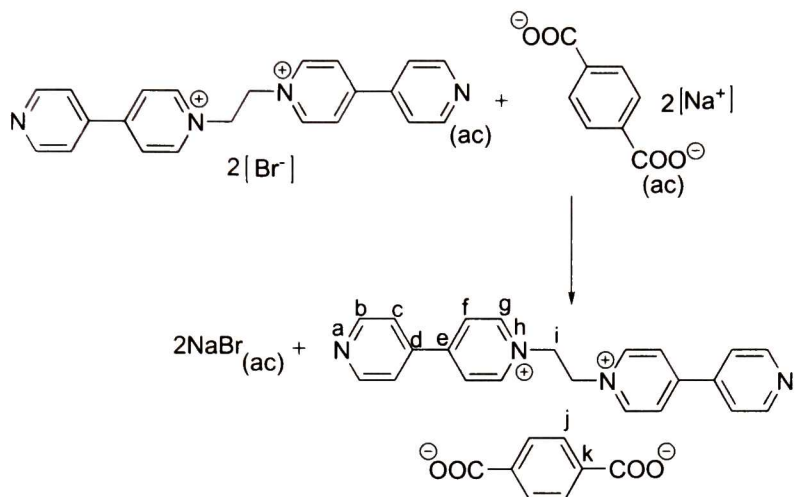


Figura 4.7: Esquema de reacción para la obtención de [Eje]·[Tereftalato] y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.

### Ejes protonados con aniones orgánicos ([Eje·H<sub>2</sub>]·[X]<sub>2</sub>; X = Ftalato, Isoftalato, Tereftalato)

Obtenidos [Eje]·[Ftalato], [Eje]·[Isoftalato] y [Eje]·[Tereftalato] en suficiente cantidad, se pesaron 0.040 g ( $8 \times 10^{-5}$  moles) de cada uno, se disolvieron en la mínima cantidad de agua caliente posible y con agitación. Se pesaron 0.016 g ( $9.6 \times 10^{-5}$  moles) de [H]<sub>2</sub>·[Ftálico], [H]<sub>2</sub>·[Isoftálico] y [H]<sub>2</sub>·[Tereftálico], se disolvieron en una mezcla agua-metanol (1.5:1 v/v). Una vez disuelto todo se juntaron las disoluciones de [Eje]·[Ftalato], [Eje]·[Isoftalato] y [Eje]·[Tereftalato] con las de su respectivo ácido, lo que provocó precipitaran los productos que se muestran en la Figura 4.8. El precipitado se filtró, se lavó con agua fría, se dejó secar al ambiente y se pesó.

a) [Eje·H<sub>2</sub>]·[Ftalato]<sub>2</sub>

RMN <sup>1</sup>H (MeOH-d<sub>4</sub>), 270 MHz:  $\delta$ (ppm) 9.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>gf</sub> = 6.9 Hz, H<sub>g</sub>, 4H), 8.82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>bc</sub> = 4.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>bb'</sub> = 1.7 Hz, H<sub>b</sub>, 4H), 8.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>fg</sub> = 6.9 Hz, H<sub>f</sub>, 4H), 7.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>cb</sub> =

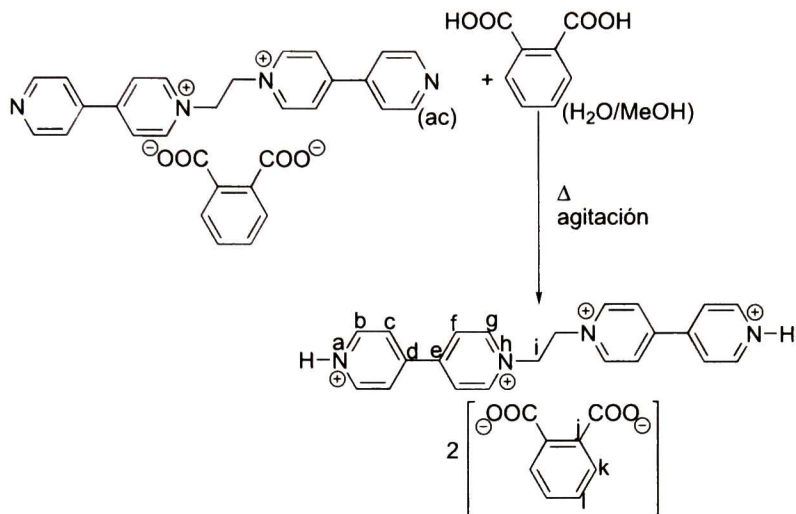


Figura 4.8: Esquema de reacción para la obtención de  $[Eje \cdot H_2] \cdot [Ftalato]_2$  y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.

4.6 Hz,  ${}^4J_{cc'} = 1.7$  Hz,  $H_c$ , 4H), 7.86 (m,  $H_k$ , 4H), 7.55 (m,  $H_l$ , 4H), 5.47 (s,  $H_i$ , 4H).

b)  $[Eje \cdot H_2] \cdot [Isoftalato]_2$

RMN  ${}^1H$  (MeOH- $d_4$ ), 270 MHz:  $\delta$ (ppm) 9.23 (d,  ${}^3J_{gf} = 7.0$  Hz,  $H_g$ , 4H), 8.81 (dd,  ${}^3J_{bc} = 4.4$  Hz,  ${}^4J_{bb'} = 1.5$  Hz,  $H_b$ , 4H), 8.56 (d,  ${}^3J_{fg} = 7.0$  Hz,  $H_f$ , 4H), 8.54 (t,  ${}^4J_{jl} = 1.7$ , Hz, 2H) 8.06 (dd,  ${}^3J_{lm} = 7.7$  Hz,  ${}^4J_{ll'} = 1.7$  Hz,  $H_l$ , 2H), 7.94 (dd,  ${}^3J_{cb} = 4.4$  Hz,  ${}^4J_{cc'} = 1.7$  Hz,  $H_c$ , 4H) 7.42 (t  ${}^3J_{ml} = 7.7$  Hz,  $H_m$ , 3H), 5.45 (s,  $H_i$ , 4H).

c)  $[Eje \cdot H_2] \cdot [Tereftalato]_2$

RMN  ${}^1H$  (MeOH- $d_4$ ), 270 MHz:  $\delta$ (ppm) 9.16 (d,  ${}^3J_{gf} = 6.9$  HZ,  $H_g$ , 4H), 8.83 (dd,  ${}^3J_{bc} = 4.5$  Hz,  ${}^4J_{bb'} = 1.7$  Hz,  $H_b$ , 4H), 8.54 (d,  ${}^3J_{fg} = 6.9$  Hz,  $H_f$ , 4H), 7.95 (dd,  ${}^3J_{cb} = 4.5$  Hz,  ${}^4J_{cc'} = 1.7$  Hz,  $h_c$ , 4H), 7.85 (s,  $H_j = H_k = H_l$ , 8H), 5.38 (s,  $H_i$ , 4H).

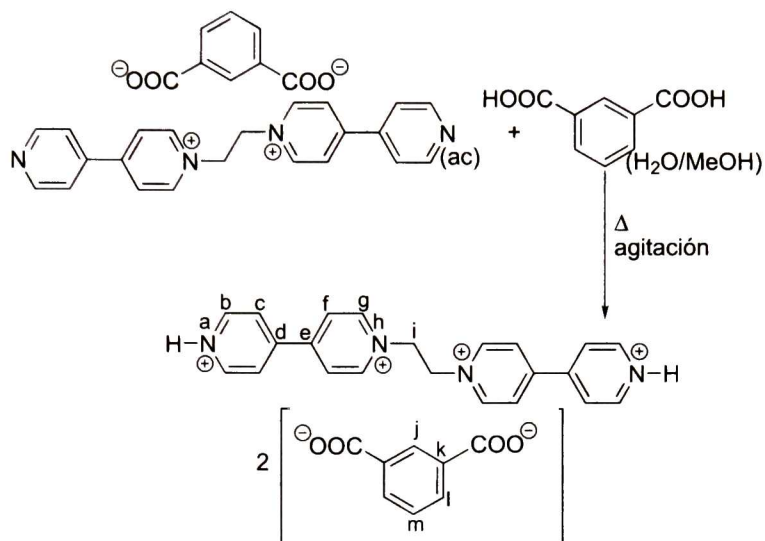


Figura 4.9: Esquema de reacción para la obtención de  $[Eje \cdot H_2] \cdot [Isoftalato]_2$  y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.

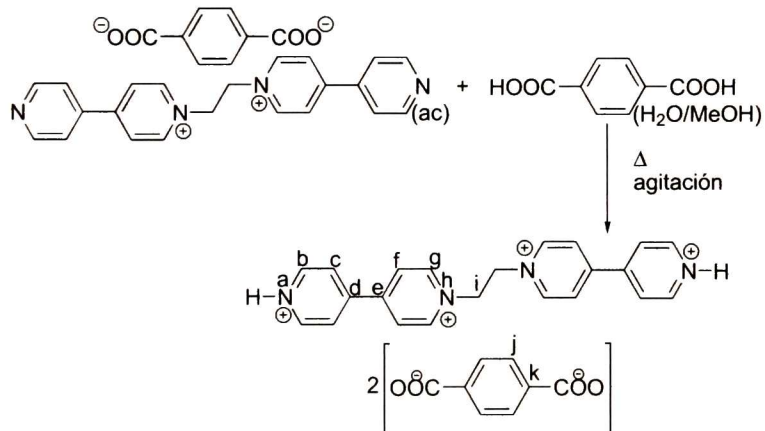


Figura 4.10: Esquema de reacción para la obtención de  $[Eje \cdot H_2] \cdot [Tereftalato]_2$  y etiquetas de los hidrógenos del producto para la asignación de las señales de la resonancia.

### **Cristalización de los polipseudorrotaxanos dicatiónicos**

Para la cristalización de los polipseudorrotaxanos se usó la técnica de difusión lenta, que consiste en dejar difundir lentamente los componentes en disolución. Para ello 0.015 g ( $3 \times 10^{-5}$  moles) de  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$  se disolvieron en 1 mL de agua. Se pesaron 0.0063 g ( $3 \times 10^{-5}$  moles) de  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Ftalato}]$ ,  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Isoftalato}]$  y  $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{Tereftalato}]$  y se disolvieron en 1 mL de agua cada uno. 3 equivalentes de DB24C8 (0.04 g,  $9 \times 10^{-5}$  moles) se disolvieron en 12 mL de metanol caliente. Todo se dejó escurrir lentamente en un tubo de ensaye, usando metanol entre compuestos para permitir una difusión lenta de las disoluciones. El orden de adición fue el siguiente:  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$ –metanol–DB24C8–metanol– $[\text{Na}]_2 \cdot [\text{X}]$ .

### **Cristalización de los polipseudorrotaxanos tetracatiónicos**

Para la cristalización de estos compuestos se llevó a cabo el mismo procedimiento que el anterior, la diferencia fue que se usó el doble de peso de las sales de sodio y  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$  se protonó previamente agregando 37.5  $\mu\text{L}$  de HBr al 48 %.

### **Síntesis de los ejes con aniones organometálicos ( $[\text{Eje} \cdot \text{H}_2] \cdot [\text{Y}]$ ; $\text{Y} = 2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )**

Para la síntesis de los ejes con aniones organometálicos se llevaron a cabo las reacciones que se muestran en los esquemas de reacción en las figuras 4.11, 4.12 y 4.13. En la Tabla 4.1 se muestran las cantidades de compuesto que se pusieron a reaccionar para cada caso. Tanto  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$  como los compuestos metálicos se disolvieron en 0.5 mL de agua. Para el caso de las reacciones de los incisos d), e) y f) primero se disolvió  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$  y se le agregaron 50  $\mu\text{L}$  de HBr (48 %). Después se procedió a mezclar cada uno de los reactivos, precipitando inmediatamente los productos para todos los casos. Se filtraron al ambiente, se dejaron secar y se pesaron. A cada uno de estos productos se les hizo análisis elemental y TGA.

Tabla 4.1: Compilación de las cantidades agregadas de cada compuesto para la síntesis de los ejes con aniones organometálicos.

Producto	[Eje]·[Br] <sub>2</sub> (1x10 <sup>-5</sup> M)	Compuesto metálico (1x10 <sup>-4</sup> M)	HBr (48%) μL	% rendimiento
[Eje]·2[Au(CN) <sub>2</sub> ]	0.02 g (4)	0.0230 g (8)	0	71
[Eje]·[Pd(CN) <sub>4</sub> ]	0.02 g (4)	0.0115 g (4)	0	62
2[Eje]·[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.02 g (4)	0.0085 g (2)	0	86
[Eje·H <sub>2</sub> ]·4[Au(CN) <sub>2</sub> ]	0.02 g (4)	0.0460 g (16)	50	58
[Eje·H <sub>2</sub> ]·2[Pd(CN) <sub>4</sub> ]	0.02 g (4)	0.0230 g (8)	50	85
[Eje·H <sub>2</sub> ]·[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.02 g (4)	0.0170 g (4)	50	44

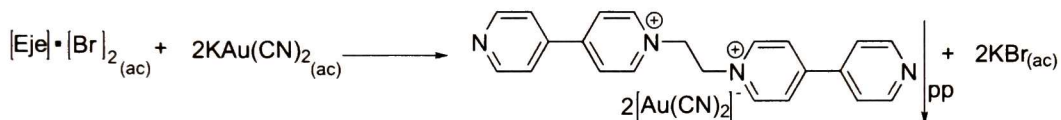


Figura 4.11: Esquema de reacción para la obtención de [Eje]·2[Au(CN)<sub>2</sub>].

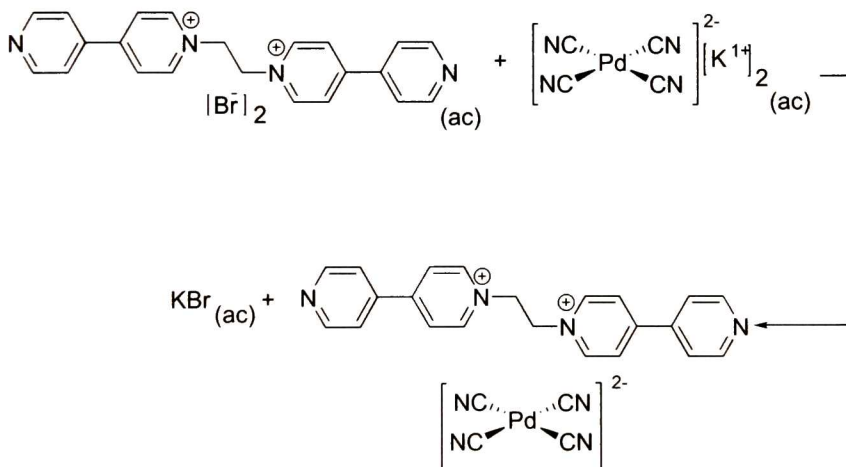


Figura 4.12: Esquema de reacción para la obtención de [Eje]·[Pd(CN)<sub>4</sub>].



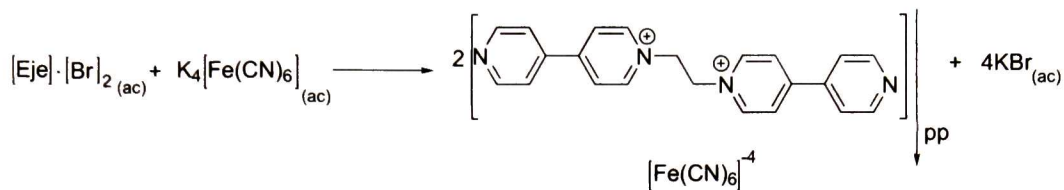


Figura 4.13: Esquema de reacción para la obtención de  $2[\text{Eje}] \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

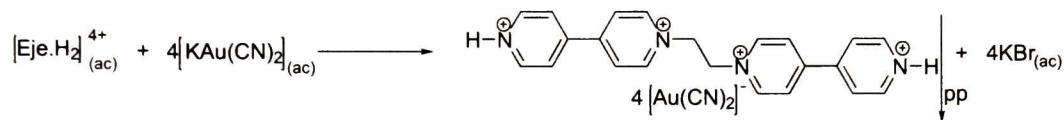


Figura 4.14: Esquema de reacción para la obtención de  $[\text{Eje} \cdot \text{H}_2] \cdot 4[\text{Au}(\text{CN})_2]$ .

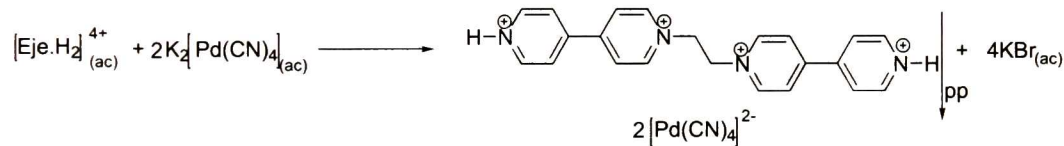


Figura 4.15: Esquema de reacción para la obtención de  $[\text{Eje} \cdot \text{H}_2] \cdot 2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ .

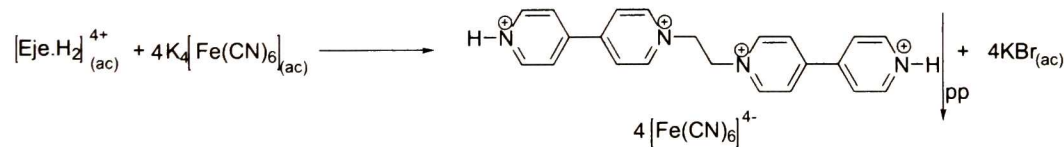


Figura 4.16: Esquema de reacción para la obtención de  $[\text{Eje} \cdot \text{H}_2] \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

### **Cristalización de los ejes con aniones organometálicos**

Para cristalizar los compuestos anteriores se pesaron 0.01 g de cada producto [Eje]·[Y] y [Eje]·[Y]<sub>2</sub> (11.9, 18.1, 11.2, 74.7, 13.1, 18.0 micromoles respectivamente según el esquema de reacción), se disolvieron en 20 mL de agua hirviendo con agitación durante 15 minutos en un vial. Los viales se colocaron en un baño de agua caliente en un frasco Dewar durante varias semanas.

### **Cristalización de los polipseudorrotaxanos con aniones organometálicos**

Para la obtención de cristales de estos compuestos se usaron dos técnicas diferentes: enfriamiento lento y difusión lenta que se explican a continuación.

Enfriamiento lento: para este procedimiento se pesaron 0.01 g de cada uno de los compuestos anteriores y se pusieron en 20 mL de agua a temperatura de ebullición y agitación durante 15 minutos. Se pesaron 3 equivalentes de éter corona y se disolvieron en 8 mL de metanol caliente. Caliente todo se mezcló en un vial y se dejó reposar por varias semanas en un baño de agua caliente dentro de un frasco Dewar.

Difusión lenta: se pesaron las cantidades de [Eje]·[Br]<sub>2</sub> y de los compuestos metálicos que se señalan en la Tabla 4.1. [Eje]·[Br]<sub>2</sub> se disolvió en 1 mL de agua, los compuestos metálicos en 1 mL de metanol. Tres tantos de [Eje]·[Br]<sub>2</sub> se protonaron con 50  $\mu$ L de HBr (48%), tres equivalentes de DB24C8 se disolvieron en 2 mL de metanol caliente. Se procedió con la técnica con el siguiente orden de adición y usando 10 mL de metanol entre reactivos para procurar una difusión lenta entre componentes: [Eje·H<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>·[Br]<sub>2</sub>-DB24C8-metanol-Y.

#### **4.1.3. Análisis termogravimétrico**

Para el análisis termogravimétrico se hizo uso de un equipo de ATG marca Mettler Toledo. El método consistió en colocar alrededor de 1 mg de muestra en un crisol de

aluminio de 40  $\mu\text{L}$  y se elevó la temperatura de 28 a 400  $^{\circ}\text{C}$  con una rampa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; como gas de acarreo nitrógeno, con un flujo de 50 mL/min. Las mediciones se hicieron por duplicado.

## 4.2. Cálculos teóricos

### 4.2.1. La ecuación de Schrödinger

El mundo macroscópico con el que estamos familiarizados está descrito mediante diversas leyes bien definidas que son modeladas por la física clásica; sin embargo, no todos los fenómenos naturales pueden ser explicados mediante dichas leyes, su aplicabilidad queda limitada a escalas atómicas y moleculares, lo que ha impulsado el desarrollo de la física moderna lo que incluye a la mecánica cuántica.

La inspección del mundo nanoscópico implica la comprensión de la materia desde su forma más fundamental, el átomo. Para inicios del siglo XX ya había quedado bien establecido que la materia se conformaba de un núcleo compuesto por neutrones y protones, mientras que los electrones se encuentran orbitando a su alrededor. En 1924 Louis de Broglie sugiere que los electrones dentro de los átomos podían ser descritos no sólo como partículas, como lo había planteado Niels Bohr en 1914, sino también como ondas. Schrödinger, en 1927, desarrolló ese concepto matemáticamente elaborando así la siguiente ecuación, a la que se le ha asignado su nombre:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\phi(\mathbf{r}, t)\rangle = H|\phi(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (4.1)$$

Donde  $\hbar$  es la constante de Planck/ $2\pi$ ,  $H$  es el operador Hamiltoniano y se forma de las energías cinética y potencial, y  $\psi$  una función ondulatoria que depende del tiempo  $t$  y de la posición  $\mathbf{r}$  de las partículas involucradas en el sistema (electrones y núcleos).

Sin embargo, solucionar la ec. (4.1) se va complicando conforme aumenta el número de partículas del sistema, ya que  $\psi$  depende de  $3N$  variables (las coordenadas,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , donde  $N$  es el número de partículas a considerar) y del tiempo. Analíticamente se ha podido resolver solo para el átomo de hidrógeno que presenta interacciones de pocas partículas (un electrón y su núcleo) y numéricamente para sistemas no tan grandes. Debido a su trabajo, Schrödinger recibe el premio Nobel de física en 1933.

El punto de inicio es el hamiltoniano para un sistema que integra electrones y núcleos:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (4.2)$$

El primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo la interacción núcleo–electrón, seguido por la interacción electrón–electrón, el cuarto es la energía cinética de los núcleos y por último la interacción entre núcleos y electrones. La primer simplificación para este hamiltoniano se explica a continuación.

### El principio adiabático

La primera de estas aproximaciones propuesta por Max Born y Robert Oppenheimer, conocida también como la adiabática, establece que los electrones responden instantáneamente al movimiento de su núcleo, por lo que se puede hacer una separación entre las coordenadas de los electrones y los del núcleo en la función de onda de muchas partículas, así que el problema se reduce a la dinámica de los electrones en una configuración congelada de los núcleos. Esta aproximación se justifica en el hecho de que los núcleos son casi 2000 veces más pesados que los electrones por lo que en la ec. 4.1 los núcleos se consideran fijos, ignorando así su energía cinética y expresándose de la siguiente forma [121]:

$$H = T + V_{ext} + V_{int} + E_{II} \quad (4.3)$$

donde:

$T$  es la energía cinética de los electrones

$$T = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$V_{ext}$  es el potencial externo que sienten los electrones debido al núcleo (como partículas estáticas)

$$V_{ext} = \sum_{i,I} V_I(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|)$$

$V_{int}$  es la interacción entre electrones dada por

$$V_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Y finalmente  $E_{II}$  que encierra las energías de interacción iónicas.

Como se puede imaginar es bastante complejo de tratar con cada una de estas interacciones y para simplificar los cálculos se hacen algunas aproximaciones las cuales se detallan a continuación.



## Interacciones electrón–electrón

Hasta aquí el hamiltoniano solo depende de las coordenadas de los electrones en el sistema, pero la interacción electrón–electrón es muy complicada también, puesto que el movimiento de un electrón se encuentra correlacionado al movimiento de otro electrón del mismo sistema debido a la repulsión electrostática entre ellos. Hartree y Fock desarrollaron un método en el cual se considera una repulsión promedio entre electrones, y esto lo logran haciendo una separación de los electrones del mismo espín mediante el determinante de Slater. La aproximación Hartree–Fock toma en cuenta el principio de exclusión de Pauli, lo que se traduce a que la función de onda de muchos electrones debe ser antisimétrica bajo el intercambio de dos electrones cualesquiera, reduciendo así la energía coulombiana llamada la energía de intercambio. Esta energía puede ser reducida aun más si se separan también a los electrones de espín opuesto. La diferencia de energía entre el sistema que considera a todas las partículas y la energía de intercambio es la energía de correlación  $E_{xc}$  [121].

### 4.2.2. Teoría funcional de la densidad

En 1964 Walter Kohn y Pierre Hohenberg y en 1965 Walter Kohn y Lu Sham proponen una teoría capaz de llevar la descripción cuántica a sistemas mas grandes. En primera instancia Hohenberg y Kohn proponen dos teoremas que simplifican significativamente el problema de muchas partículas. Ellos proponen que la densidad electrónica,  $n(\mathbf{r})$  (función de solo tres variables) se la considere como el principal objeto de estudio. A partir de este tratamiento se va moldeando lo que recibirá después el nombre de Teoría Funcional de la Densidad o TFD (DFT, acrónimo del inglés Density Functional Theory) y mediante diversas aproximaciones se volverá un problema tratable computacionalmente.

#### Los teoremas de Hohenberg y Kohn

El corazón de la TFD está basado en un par de teoremas postulados por Hohenberg y Kohn donde el enfoque del problema de muchas partículas se vuelve hacia una densidad



electrónica  $n(\mathbf{r})$  [121]. Para validar esto el primer teorema establece que:

Para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , el potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$  está determinado solamente, excepto por una constante, por una densidad  $n_0(\mathbf{r})$  del estado base.

El segundo teorema nos dice que se puede definir un funcional universal de la energía  $E(n)$  en términos de la densidad  $n(\mathbf{r})$ , válido para cualquier potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Para algún  $V_{ext}(\mathbf{r})$  particular, la energía de estado basal exacta del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad  $n(\mathbf{r})$  que minimiza el funcional de densidad  $n_0(\mathbf{r})$  es exactamente la densidad de estado basal  $n_0(\mathbf{r})$ .

En general los teoremas indican que, salvo una constante aditiva, el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica en su estado fundamental, además implica que no puede haber dos sistemas, que difieran en más de una constante, con la misma densidad electrónica en su estado fundamental, por lo que el conocimiento de la densidad en el estado fundamental determina el potencial externo del sistema y por ende el hamiltoniano.

Así pues la energía es un funcional de la densidad electrónica

$$E = E(n) \equiv \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (4.4)$$

El segundo teorema simplemente establece que para un valor de energía basal existe una y solo una densidad electrónica, tanto para estados degenerados como para no degenerados.

Matemáticamente la expresión propuesta de un hamiltoniano para esta particular vi-

sualización del problema es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 E[\{\psi_i\}] = & 2 \sum_i \int \psi_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\
 & + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\
 & + E_{xc}n(\mathbf{r}) + E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (4.5)
 \end{aligned}$$

Esta formulación aplica a cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , incluyendo cualquier problema de electrones y núcleos fijos. La densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  se relaciona con la función de onda  $\psi_i$  de la siguiente forma:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.6)$$

### La aproximación Kohn–Sham

El problema de la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  puede ser sobrellevado gracias a la aproximación propuesta por Kohn y Sham. En tal aproximación se sustituye el problema de todas estas partículas que interactúan en un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , por un problema de un sistema auxiliar, en donde sus partículas son independientes e interactúan en un potencial promedio  $V_s$ . Este sistema de referencia debe tener la misma densidad  $n(\mathbf{r})$  que el sistema problema en el estado basal, plantearse un sistema de ecuaciones y resolverse de manera autoconsistente. Para esto es necesario que el potencial efectivo  $V_s$  del sistema auxiliar sea puesto en función de la densidad electrónica.

En la práctica se empieza por asumir una densidad inicial que dará como resultado un

$V_s$ , el cual será usado para resolver un sistema de partículas independientes, y de ahí se obtendrá una nueva densidad. Esta nueva densidad será usada en vez de la densidad inicial propuesta y el proceso se repetirá hasta obtener otro  $V_s$  y así sucesivamente. Las ecuaciones se resuelven en un proceso iterativo hasta que la densidad de entrada y de salida sean suficientemente cercanas.

En resumen, este formalismo es exacto suponiendo que se pueda encontrar un potencial de intercambio–correlación  $v_{xc}(\mathbf{r})$  que minimice la energía de intercambio correlación. Así se moldea la solución del problema de  $N$ -electrones interactuantes en términos de electrones no interactuantes en presencia de un potencial externo promedio  $V_s(\mathbf{r})$ .

Ahora surge un nuevo problema, encontrar el potencial  $V_{xc}(\mathbf{r})$ . Para ello existen varias aproximaciones, donde dos de las más usadas son las de densidad local (Local Density Approximation, LDA) y la de gradientes generalizados (Generalized Gradient Approximation, GGA). En el primer caso se asume que  $V_{xc}(\mathbf{r})$  depende de una densidad local que varía muy suavemente, de forma tal que el funcional de la energía de intercambio y correlación es puramente local y puede ser aproximado como un potencial de intercambio correlación de un gas electrónico uniforme de la misma densidad.

En la aproximación GGA se hace una expansión de gradientes de la energía de intercambio y correlación en variaciones de la densidad de un gas homogéneo. Sin embargo son necesarias algunas correcciones a este gradiente. Esta aproximación toma en cuenta a los espines de los electrones, considerando que el espacio más cercano a un electrón no puede ser ocupado por otro electrón de diferente espín, debido a la repulsión, y tampoco a una distancia mayor por otro del mismo espín, por lo que la energía de intercambio y correlación queda como una función de las densidades de los espines arriba y abajo, y de sus gradientes .

## La aproximación a pseudopotenciales

A pesar de la gran simplificación que se ha logrado hasta ahora,  $\psi$  es una función de onda para cada electrón involucrado, lo que se vuelve un conjunto muy grande de funciones de onda tanto como electrones hayan en el sistema, por lo que Phillips, Heine, Cohen y Yin entre 1958 y 1982 proponen una aproximación en el que el conjunto base de funciones de onda se reduce notablemente, esta es conocida como la aproximación a pseudopotenciales. En dicha aproximación se toma en cuenta el hecho de que muchas de las propiedades físicas y químicas de cualquier sistema dependen más de los electrones de valencia que de los electrones internos. Así se propone un sistema idealizado donde solo se toman en cuenta las pseudofunciones de onda de los electrones de valencia y el pseudopotencial de los mismos, de manera tal que las propiedades pueden ser descritas mediante los parámetros de este sistema. Gráficamente se puede representar esta aproximación como se muestra en la Figura 4.17 y es de notar que tanto el pseudopotencial como las pseudofunciones de onda no describen el comportamiento real de los electrones más cercanos al núcleo, sin embargo a partir de un radio crítico  $\psi_{pseudo}$ , y  $V_{pseudo}$  se ajustan perfectamente bien al comportamiento real del sistema.

Como se observa en la Figura 4.17 la función de onda real contiene nodos a lo largo de la separación núcleo-electrón (dependencia angular), dicho comportamiento es difícil de moldear computacionalmente, así que se prefiere construir un nuevo potencial (pseudopotencial) en el que se sustituyen los electrones internos que proveen un potencial iónico fuerte por un pseudopotencial más débil que actúa sobre un conjunto de pseudofunciones de onda, en vez de las funciones de onda de los electrones de valencia [118].

## Conjunto base de funciones de ondas planas

Ahora solo queda ocuparse del tipo de funciones que describirán el comportamiento de la función de onda  $\psi_i$ . Existen varias propuestas para el desarrollo de esta función, sin embargo las funciones de ondas planas son muy usadas debido a su sencillez matemática y

su bajo costo computacional [119]. Estas funciones se pueden representar como una suma de funciones de ondas planas, lo cual se expresa matemáticamente como:

$$f(\mathbf{r}) = \sum C_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.7)$$

Donde  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  representa a una onda plana,  $\mathbf{k}$  es el vector de onda,  $\mathbf{r}$  es un vector de posición y  $C_k$  son los coeficientes de las funciones de onda [118].

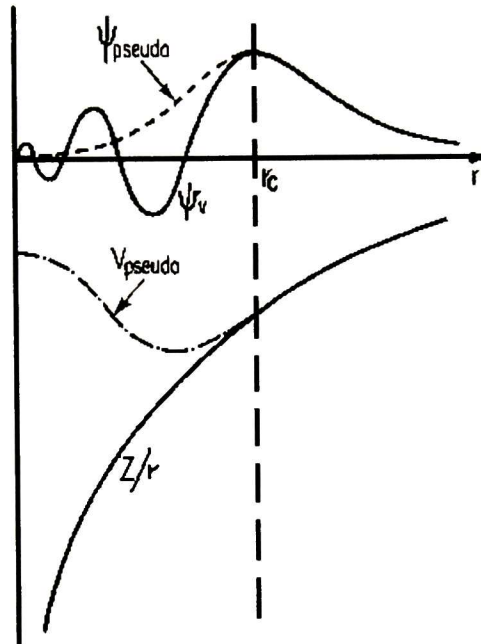


Figura 4.17: Ajuste de  $\psi_{pseudo}$  y  $V_{pseudo}$  con  $\psi$  y  $V$  reales.

### 4.2.3. Funciones de Wannier

Las funciones de Wannier se obtienen mediante una transformación unitaria de los orbitales Kohn–Sham, con la restricción de un ancho mínimo en la función de onda ( $\min \langle r^2 \rangle$ ). Los centros de las funciones de Wannier proveen de una medida fidedigna para determinar la existencia de un enlace mientras que su forma y tipo describirán el tipo de enlace, [116], [117].

Las funciones de Wannier pueden ser una herramienta poderosa en el estudio de las propiedades electrónicas y dieléctricas de los materiales, las cuales son el equivalente a los orbitales moleculares en el estado sólido. Las funciones de Wannier proveen de una imagen de los orbitales, las propiedades de enlace a travez de un análisis de factores, tales como cambios en la forma o simetría de las funciones de Wannier de máxima localización (MLWFs), o cambios en la distribución de los centros de carga. En particular, los centros de carga de un MLWFs representan la “localización de un par electrónico”.



## Capítulo 5

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la metodología expuesta anteriormente, tanto para los compuestos preparados con el eje con aniones orgánicos, como con los organometálicos. De los compuestos obtenidos se realizó una caracterización física y química, dentro de los cuales se incluye: difracción de rayos-X de monocristal, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , análisis elemental, determinación de puntos de fusión y análisis termogravimétrico, entre otros.

Junto con los resultados se presenta una discusión de los mismos, en los que se muestran estructuras de polipseudorrotaxanos, indicando distancias y ángulos de enlace, arreglos cristalinos, etc. Dentro de la caracterización en disolución se pormenorizan los efectos del medio en el que se encuentran los compuestos (disolvente y contraión), indicados por los desplazamientos de las señales, las estructuras que se deducen de la cantidad de hidrógenos para los que integran las señales en los espectros de RMN de protón, así como un cotejo de los resultados experimentales con los encontrados en la literatura, además de otros análisis.

Finalmente, se hace una comparación entre los resultados experimentales y los reportados en diversos artículos, con las estructuras optimizadas mediante TFD. Para los resultados teóricos se modeló un pseudorrotaxano compuesto por [1,2-bis(3-éster-1-

piridil)etano] como eje y dibenzo-24-corona-8 como macrociclo, con el objetivo de tener una referencia que nos permitiera saber qué tanto se ajustan los cálculos a los resultados experimentales, de manera tal que se pueda saber que los cálculos darán medidas confiables, aún si no se lograra obtener la estructura por rayos-X. Se optimizaron también las estructuras de los pseudorrotaxanos  $[\text{Eje}]^{2+} \subset \text{DB24C8}$  y  $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]^{4+} \subset \text{DB24C8}$ .

## 5.1. Compuestos con aniones bromuro

### 5.1.1. $[\text{Eje}]\cdot[\text{Br}]_2$

Para la síntesis de todos los compuestos obtenidos fue necesario sintetizar primeramente el bromuro de [1,2-bis(4,4'-bipiridonio)etano], sal orgánica que al disociarse produce un catión 2+. Este compuesto se usó como eje en la síntesis de todos los polipseudorrotaxanos, tanto con los que se usaron aniones orgánicos como en los organometálicos. Para preparar este compuesto la ruta sintética que se realizó fue la siguiente: se hizo reaccionar 4,4'-bipiridina con un exceso de 1,2-dibromoetano a reflujo por tres horas, para producir el [1-(4,4'-bipiridonio)-2-bromoetano]. El producto obtenido se hizo reaccionar con tres equivalentes de 4,4'-bipiridina a reflujo en etanol durante tres días, obteniendo luego un polvo color amarillo pálido, el cual corresponde al [1,2-bis(4,4'-bipiridonio)etano]. La resonancia de  $^1\text{H}$  de este compuesto en metanol deuterado se muestra en la Figura 5.1. En la Tabla 5.1 se muestra un resumen de los datos obtenidos de las resonancias de cada uno de los compuestos sintetizados en esta sección (ejes con aniones orgánicos).

En la resonancia se observan 5 señales, de izquierda a derecha, que corresponden a los hidrógenos  $\text{H}_g$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_f$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_i$  respectivamente. Es importante notar en este espectro la relación que guardan las integrales de las señales de cada protón, cada señal integra en la relación 1:1:1:1:1 para los hidrógenos  $\text{H}_b:\text{H}_c:\text{H}_f:\text{H}_g:\text{H}_i$ . También se pueden observar los acoplamientos de los hidrógenos  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_f$  y  $\text{H}_g$  con sus hidrógenos vecinos a tres enlaces

produciendo dobletes, se aprecian ligeramente los acoplamientos de hidrógenos vecinos a cuatro enlaces provocando señales dobles de dobles, mientras que  $H_i$  solo produce un singlete debido a que todos los hidrógenos presentes en el etileno son equivalentes. La resonancia de  $[Eje] \cdot [Br]_2$  se encuentra en total concordancia con la obtenida por Loeb [100] para el mismo compuesto con aniones tetrafluoroborato  $[Eje] \cdot [BF_4]_2$  en  $CD_3CN$ , se observa un desplazamiento a frecuencias altas de todas las señales que componen el espectro para el  $[Eje] \cdot [Br]_2$  en comparación con  $[Eje] \cdot [BF_4]_2$ , debido a los efectos del disolvente y del contraión.

Tabla 5.1: Resumen de los datos obtenidos de los espectros de la resonancia de protón de los compuestos que contienen aniones orgánicos.

Compuesto	$\delta$ (ppm), # <sup>H</sup> Hidrógeno <sub>Asignación</sub>									
$[Eje] \cdot [Br]_2$	9.24, <sup>4</sup> H <sub>g</sub>	8.87, <sup>4</sup> H <sub>b</sub>	8.64, <sup>4</sup> H <sub>f</sub>	8.06, <sup>4</sup> H <sub>c</sub>						5.45, <sup>4</sup> H <sub>i</sub>
$[Eje] \cdot [Ftalato]$	9.34, <sup>4</sup> H <sub>g</sub>	8.83, <sup>4</sup> H <sub>b</sub>	8.57, <sup>4</sup> H <sub>f</sub>	8.00, <sup>4</sup> H <sub>c</sub>		7.84, <sup>2</sup> H <sub>k</sub>	7.43, <sup>4</sup> H <sub>l</sub>			5.49, <sup>4</sup> H <sub>i</sub>
$[Eje] \cdot [Isoftalato]$	9.27, <sup>4</sup> H <sub>g</sub>	8.83, <sup>4</sup> H <sub>b</sub>	8.56, <sup>4</sup> H <sub>f</sub>	7.99, <sup>4</sup> H <sub>c</sub>	8.45, <sup>1</sup> H <sub>j</sub>		7.93, <sup>2</sup> H <sub>l</sub>	7.31, <sup>1</sup> H <sub>m</sub>		5.47, <sup>4</sup> H <sub>i</sub>
$[Eje] \cdot [Tereftalato]$	9.17, <sup>4</sup> H <sub>g</sub>	8.81, <sup>4</sup> H <sub>b</sub>	8.53, <sup>4</sup> H <sub>f</sub>	7.93, <sup>4</sup> H <sub>c</sub>	7.83, <sup>4</sup> H <sub>j</sub>					5.39, <sup>4</sup> H <sub>i</sub>
$[Eje] \cdot [Ftalato]_2$	9.23, <sup>4</sup> H <sub>g</sub>	8.82, <sup>4</sup> H <sub>b</sub>	8.60, <sup>4</sup> H <sub>f</sub>	7.98, <sup>4</sup> H <sub>c</sub>		7.86, <sup>4</sup> H <sub>k</sub>	7.55, <sup>4</sup> H <sub>l</sub>			5.47, <sup>4</sup> H <sub>i</sub>
$[Eje] \cdot [Isoftalato]_2$	9.23, <sup>4</sup> H <sub>g</sub>	8.81, <sup>4</sup> H <sub>b</sub>	8.56, <sup>4</sup> H <sub>f</sub>	7.94, <sup>4</sup> H <sub>c</sub>	8.54, <sup>2</sup> H <sub>j</sub>		8.06, <sup>4</sup> H <sub>l</sub>	7.42, <sup>2</sup> H <sub>m</sub>		5.45, <sup>4</sup> H <sub>i</sub>
$[Eje] \cdot [Tereftalato]_2$	9.16, <sup>4</sup> H <sub>g</sub>	8.83, <sup>4</sup> H <sub>b</sub>	8.54, <sup>4</sup> H <sub>f</sub>	7.95, <sup>4</sup> H <sub>c</sub>	7.85, <sup>8</sup> H <sub>j</sub>					5.38, <sup>4</sup> H <sub>i</sub>

Para este compuesto se ha establecido el desplazamiento para cada uno de los hidrógenos, y como se irá viendo permanecen más o menos constantes en las siguientes resonancias, así como la cantidad de hidrógenos para los que integran las señales.

La síntesis de  $[Eje] \cdot [Br]_2$  es el primer paso para la producción de los polipseudorrota-xanos; el siguiente paso se trata de la protonación del eje para producir el compuesto que favorezca la interacción con los aniones. A continuación se dan a conocer los resultados obtenidos de la síntesis y cristalización del eje protonado.

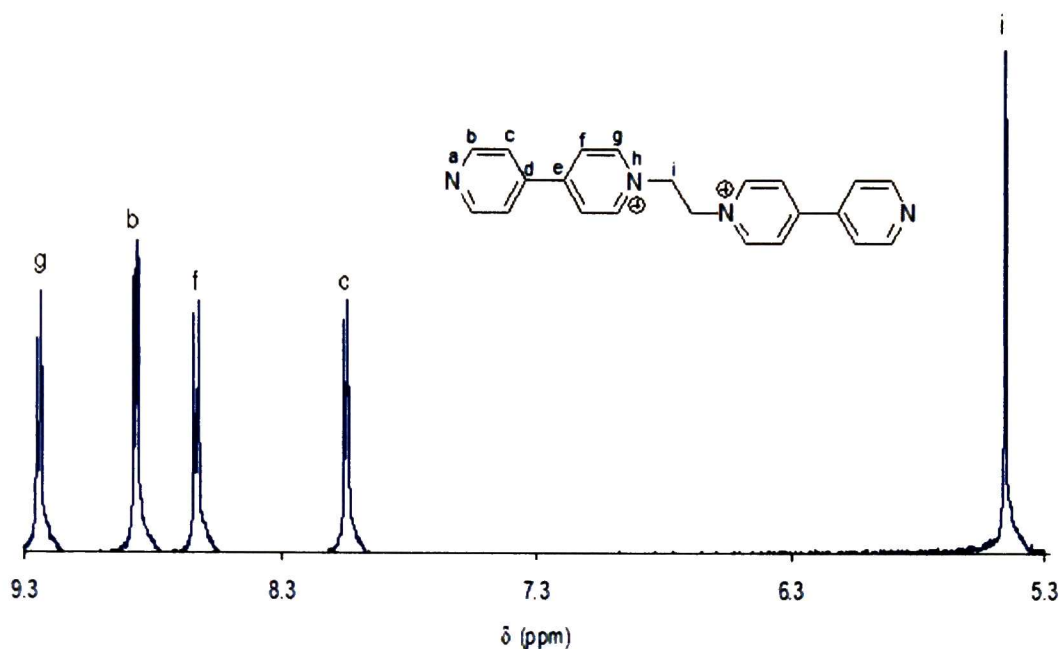


Figura 5.1: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en metanol deuterado ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$ , en el que se pueden observar las cinco señales características de este compuesto.

### 5.1.2. $[\text{Eje} \cdot \text{H}_2] \cdot [\text{Br}]_4$

Para lograr el control en la dirección de expansión de las redes poliméricas vía enlaces de hidrógeno, es necesario que  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$  cuente con sitios de reconocimiento para esta interacción, para ello se propuso protonar los nitrógenos terminales del eje con dos equivalentes de ácido bromídrico para producir  $[\text{Eje} \cdot \text{H}_2] \cdot [\text{Br}]_4$ , esto se lleva a cabo en disolución. Este compuesto se caracterizó en disolución por medio de RMN  $^1\text{H}$  en metanol deuterado, la resonancia concuerda con la de  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$ , ya que no se muestra cambio en los desplazamientos de las señales y la relación de las integrales de cada señal se mantiene fija. El esquema de reacción para la protonación del eje se muestra en la figura 5.2.

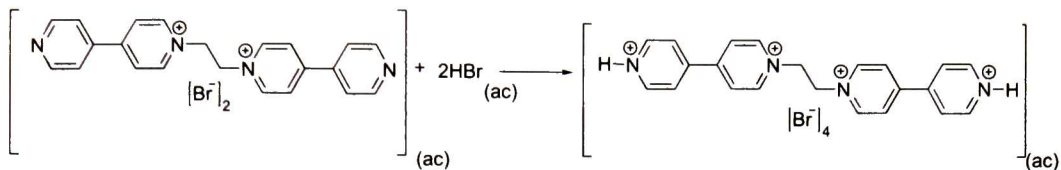


Figura 5.2: Esquema de reacción para producir  $[Eje \cdot H_2] \cdot [Br]_4$ .

### 5.1.3. $[Eje \cdot H_2]^{4+} \subset DB24C8$

El polipseudorrotaxano más simple obtenido contiene bromuros como contraiones, este se obtuvo agregando un exceso de DB24C8 a una solución de  $[Eje \cdot H_2] \cdot [Br]_4$  en metanol, los cristales de este pseudorrotaxano se obtuvieron mediante la técnica de evaporación lenta. Hay varias características que resaltar de esta estructura (Figura 5.3). La primera es que se comprueba la formación del pseudorrotaxano en estado sólido y que conserva algunas de las características observadas para un compuesto similar obtenido en el 2002 por Tiburcio y col., [105] como se discute a continuación.

En la Figura 5.3 se muestra la estructura de rayos-X obtenida del compuesto  $[Eje \cdot H_2]^{4+} \subset DB24C8$  y se observa que los nitrógenos terminales de la estructura están protonados e interactuando con iones bromuro, los cuales no parecen tener ningún efecto en propagar la red, sino que simplemente neutralizan la carga. Sin embargo, lo que es importante de notar, es que la posición que ocupan los bromuros es la que ocupan moléculas de agua en la estructura reportada por Tiburcio [105], en este último caso el agua es el conector que ayuda a propagar la estructura, y esto se logra a través de enlaces de hidrógeno asistidos por carga del tipo  $(+)N-H \cdots O$ ; en el caso del polipseudorrotaxano con los iones bromuro la interacción que se observa es del tipo enlace de hidrógeno asistido por carga doble,  $(+)N-H \cdots Br(-)$ . Las distancias  $N-H \cdots Br$  y  $N \cdots Br$  son de 2.4512(4) y 3.2516(6) Å respectivamente, el primero mayor a la suma de sus radios de Van der Waals (1.43 Å), mientras que las distancias  $N-H \cdots O$  y  $N \cdots O$  son de 1.93 y 2.66 Å para la estructura sintetizada por Tiburcio [105].



El ángulo diedro entre piridinas es de  $13.8^\circ$ , que es un valor intermedio entre las estructuras de [Eje]·[Tereftalato] y [Eje·H<sub>2</sub>]·[Isoftalato]<sub>2</sub>, que se discutirán más adelante y que se ajusta perfectamente a la estructura obtenida por Tiburcio, ninguna de las piridinas se encuentra completamente paralela con el anillo aromático del macrociclo.

La distancia que hay entre el centro del benceno del macrociclo y el enlace que une a las piridinas es de  $3.5039(2) \text{ \AA}$ , el cual es un valor apropiado para la existencia de interacciones  $\pi-\pi$  ( $3.4 - 3.6 \text{ \AA}$  prox.) [6], [60], [106] observándose además de que la estructura se propaga en forma vertical por claros apilamientos  $\pi$  (figura 5.4). Puede verse también que los anillos aromáticos se encuentran desplazados tal como lo predicen Hunter y Sanders [6], [60], [106] para una interacción atractiva cara-cara, y para maximizar el número de estas interacciones la posición de los pseudorrotaxanos es tal que el arreglo del dibenzo-24-corona-8 se mantiene en posiciones encontradas entre capas adyacentes, formando un patrón en apilamientos  $\pi$  de la forma  $\cdots A-B-A-B-A-B \cdots$  (A = benceno del macrociclo, B = anillos piridínicos del eje) semejante a la estructura anterior, mientras que para la estructura obtenida por Tiburcio el arreglo se mantiene de la forma  $\cdots A-A-B-A-A-B-A \cdots$

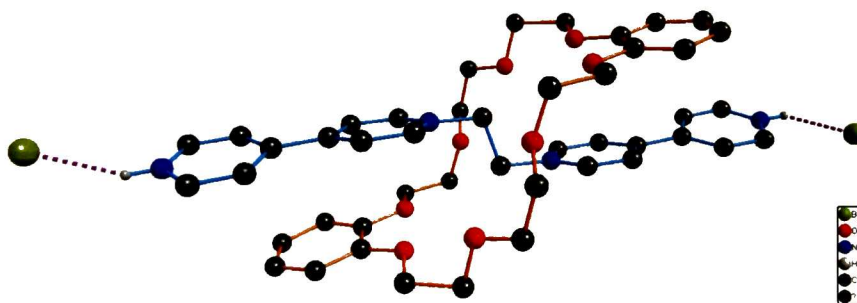


Figura 5.3: Estructura de rayos-X del pseudorrotaxano obtenido con aniones bromuro como contraiones, los cuales se colocan cerca del enlace (+)N-H asistido por carga.



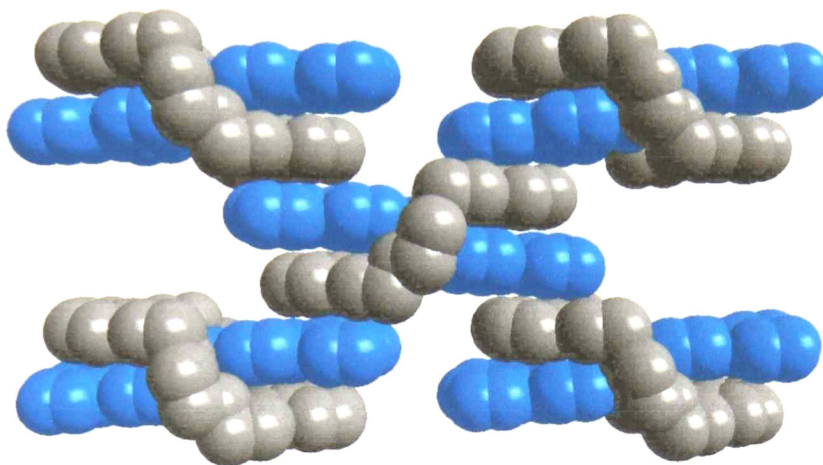


Figura 5.4: Misma estructura que la Figura 5.3 pero en vista tipo “space filling”, se pueden observar los apilamientos  $\pi$  entre pseudorotaxanos. En azul se muestra el eje y en gris el macrociclo, los aniones e hidrógenos de la estructura se omitieron en la imagen para mayor claridad.

La diferencia de la distorción que existe entre los planos de las piridinas puede deberse a que el entorno químico y estructural no es el mismo entre los anillos pirídínicos internos y los externos, ya que los primeros se encuentran interactuando con el macrociclo, por lo que tienen que adoptar cierta posición, mientras que los segundos interactúan con dos bencenos y tienen que posicionarse de manera mas o menos paralela, encontrándose además desplazados los centros, contribuyendo todo al ángulo dihedral.

## 5.2. Compuesto con aniones orgánicos ([Eje]·[X] y [Eje·H<sub>2</sub>]·[X]<sub>2</sub>; X = Ftalato, Isoftalto, Tereftalato)

Dentro de la síntesis de nuevos compuestos con aniones orgánicos se eligieron los derivados del ácido bencendicarboxílico, debido a la dimensionalidad que estos pueden inducir según la posición de sustitución del benceno. Se pretendía que el tereftalato propagara la estructura en una dimensión, gracias a la interacción de los nitrógenos terminales de [Eje·H<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> con el carboxilato. Del ftalato e isoftalato se postulaba que la red se propagaría en dos dimensiones debido al ángulo que guardan los carboxilatos entre sí. Sin embargo, para las estructuras que contienen [Eje]<sup>2+</sup> no se esperaba lo mismo, ya que en estos casos los nitrógenos terminales no se encuentran protonados, por lo que se esperaba una interacción menos fuerte en comparación con los primeros, y por consecuencia, menor control en las interacciones presentes. A continuación se discute la obtención de estos compuestos y su caracterización.

### 5.2.1. [Eje]·[X]

#### [Eje]·[Tereftalato]

Para sintetizar el [Eje]·[Tereftalato] se llevó a cabo un intercambio aniónico de los bromuros de [Eje]·[Br]<sub>2</sub> por un tereftalato, esto se hizo mezclando una disolución de [Eje]·[Br]<sub>2</sub> de color amarillo claro con otra de [Na]<sub>2</sub>·[Tereftalato] que es incolora, pocos minutos después de mezcladas precipitó un polvo fino color verde claro; el esquema de reacción para la obtención de este compuesto se muestra en la Figura 5.5. De este producto se logró obtener cristales para difractar por rayos-X, mediante la técnica de evaporación lenta; además se pudo caracterizar por RMN de <sup>1</sup>H.

La caracterización en disolución del [Eje]·[Tereftalato] se realizó en metanol deuterado;

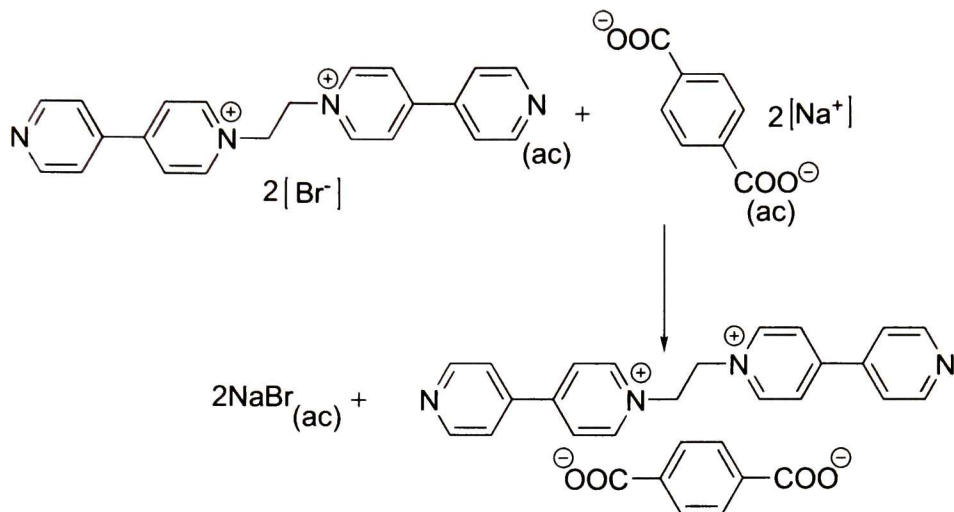


Figura 5.5: Esquema de reacción para la obtención de [Eje]·[Tereftalato].

el espectro que se obtuvo se muestra en la Figura 5.6 y en la Tabla 5.1 se presenta un resumen de la asignación de hidrógenos. En el espectro se observan las cinco señales que pertenecen al eje [Eje]<sup>2+</sup>, (Figura 5.1); cada señal integra en una relación 1:1, y aparece una nueva señal a 7.8 ppm, correspondiente a los hidrógenos del anión, como estos cuatro hidrógenos son químicamente equivalentes solo se observa un singulete que integra en una relación 1:1 con los hidrógenos de [Eje]<sup>2+</sup>. Además de la resonancia, el esquema de reacción y la insolubilidad del compuesto en agua, son muestras de la evidencia de la formación del compuesto. Las señales de [Eje]·[Tereftalato] se encuentran desplazadas hacia frecuencias bajas en comparación con [Eje]·[Br]<sub>2</sub>, aunque la diferencia no es significativa. En la Figura 5.7 se muestra la estructura de rayos-X obtenida de este compuesto.

De la estructura de rayos-X (Figura 5.7) se observa que los hidrógenos que interactúan con los carboxilatos son los H<sub>g</sub>, que son los hidrógenos más ácidos. Las distancias C-H...O y C...O van de 2.1881(4) a 2.2743(5) y de 3.0874(6) a 3.1526(7) Å, respectivamente, la suma de sus radios de Van der Waals es de 1.05 y 2.14 Å, menores a la distancia

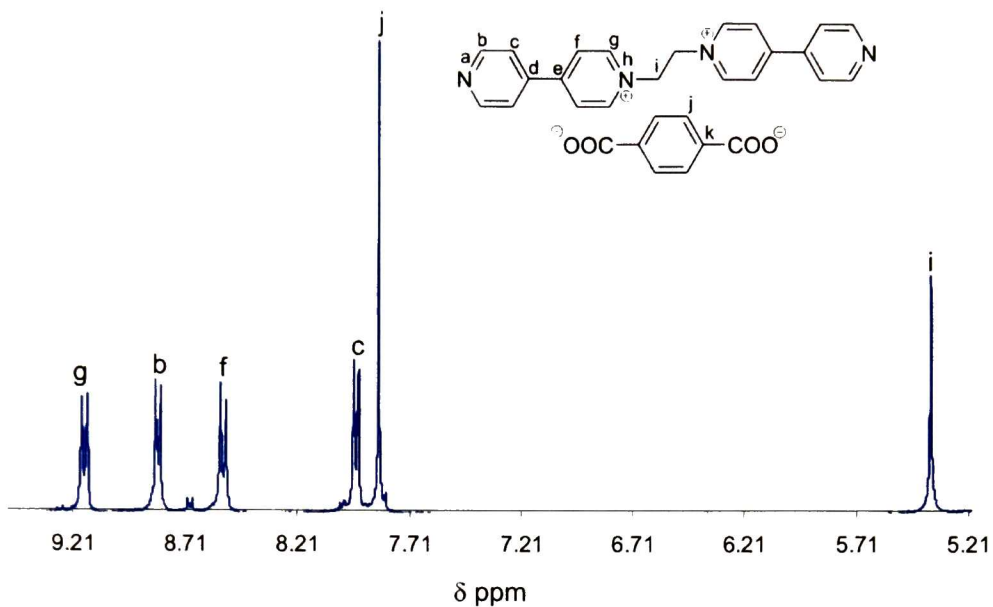


Figura 5.6: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del [Eje]·[Tereftalato] donde se muestra la asignación de señales a los hidrógenos correspondientes del compuesto.

experimental. A la vez, estos oxígenos tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua, mediante los cuales se propaga la estructura haciendo la conexión entre los carboxilatos y las piridinas. También es notorio que se forma una estructura de capas alternadas de [Eje] $^{2+}$  con [Tereftalato] $^{2-}$ . El ángulo que hay entre el anillo aromático del anión y el plano de las piridinas es de  $88.9^\circ$ . En la estructura se observa que el anión se coloca en el centro del [Eje] $^{2+}$ , esta posición le permite al tereftalato formar enlaces de hidrógeno simultáneamente con dos [Eje] $^{2+}$ , que se encuentran en capas adyacentes en la estructura, esto se logra mediante enlaces de hidrógeno con moléculas de agua presente en la estructura. El ángulo diedro entre piridinas es de  $34.3^\circ$ .

En 1994 Hosscini y col., [102] desarrollaron un trabajo semejante usando tereftalato

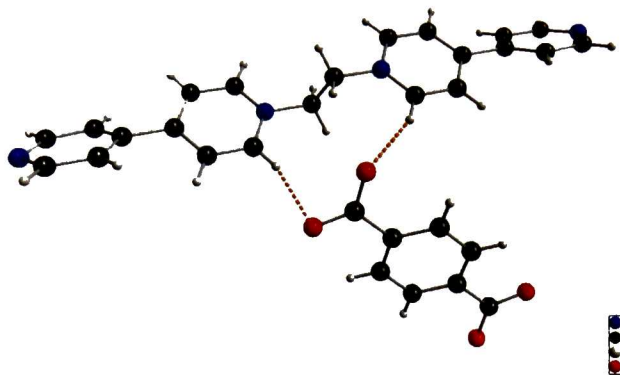


Figura 5.7: Estructura de rayos-X de [Eje]·[Tereftalato]. Se puede observar que los tereftalatos se colocan en el sitio de reconocimiento del eje, interactuando además con moléculas de agua que ayudan a propagar la estructura.

y bis(cicloamidina). En este caso se observa el reconocimiento a través de interacciones de enlaces de hidrógeno asistidos por carga del tipo  $N-H \cdots O$ , donde las distancias promedio  $N-H \cdots O$  y  $N \cdots O$  son de 1.76 y 2.74 Å respectivamente, la suma de sus radio de Van der Waals es de 1.05 y 2.12 Å. Las distancias experimentales encontradas son significativamente menores a las de [Eje]·[Tereftalato], lo cual es de esperarse debido a que las interacciones  $N-H \cdots O$  son mas fuertes que las  $C-H \cdots O$ . Otra diferencia es la orientación del tereftalato respecto al catión, en la estructura de Hosseini anión y catión son esencialmente coplanares, mientras que en [Eje]·[Tereftalato] tienden a ser perpendiculares, como se evidencia en la Figura 5.7. En ambas estructuras se observa que cada anión interactúa con dos cationes a la vez, alternándose los componentes con un patrón  $\cdots$  anión–catión–anión–catión  $\cdots$ . Otra similitud es que ambas estructuras son centrosimétricas.



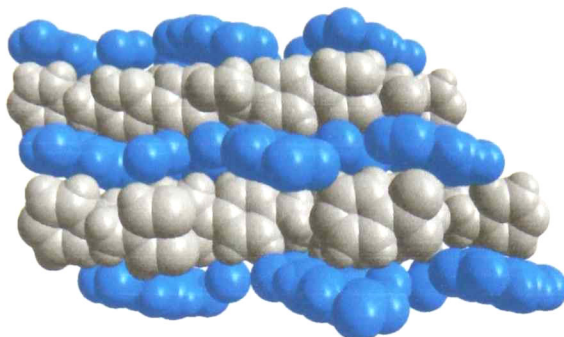


Figura 5.8: La misma estructura que la Figura 5.7, pero mostrando ahora el arreglo casi perpendicular que guarda  $[\text{Eje}]^{2+}$  con los tereftalatos, además de evidenciar que se forman capas alternadas de anión y catión. En azul se presentan los aniones tereftalato y en gris el eje.

#### $[\text{Eje}] \subset \text{DB24C8} \cdots [\text{Tereftalato}]$

El pseudorrotaxano obtenido con este compuesto pudo ser caracterizado también por RMN de  $^1\text{H}$ . La formación de este pseudorrotaxano en disolución, como el del resto de esta serie de compuestos, se llevó a cabo simplemente agregando un exceso de DB24C8 a una disolución del eje con el anión orgánico en metanol deuterado, cambiando inmediatamente de color la disolución, que pasa de un color amarillo pálido a un amarillo muy intenso luego de agregarle el macrociclo, el cual es incoloro en disolución.

En la Figura 5.9 se muestra el espectro del pseudorrotaxano en disolución. Han de distinguirse tres especies independientes en esta resonancia, el eje  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Tereftalato}]$ , el macrociclo y el complejo  $[\text{Eje}] \subset [\text{DB24C8}]$ . Puede verse que las señales que aparecen en el espectro sin el macrociclo (Figura 5.6) aparecen nuevamente en el espectro con DB24C8, correspondientes al  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Tereftalato}]$ . Se observan las especies disociadas y las asociadas, en 5.3 y 5.6 ppm, las señales de los hidrógenos del etileno de  $[\text{Eje}]^{2+}$ , la primera para el eje libre y la segunda para el eje complejoado; en 6.5 y 6.7 ppm se localizan los hidrógenos



del benceno del macrociclo, la desplazada a frecuencias bajas es la evidencia del DB24C8 asociado, la otra pertenece al mismo pero dissociado. De la misma manera que para el anterior, los desplazamientos de las señales de su posición original es provocado por la asociación de los compuestos, prueba de que se forma el complejo y el ensanchamiento se debe al proceso dinámico de asociación–disociación lento, en comparación con la escala de tiempo del experimento.

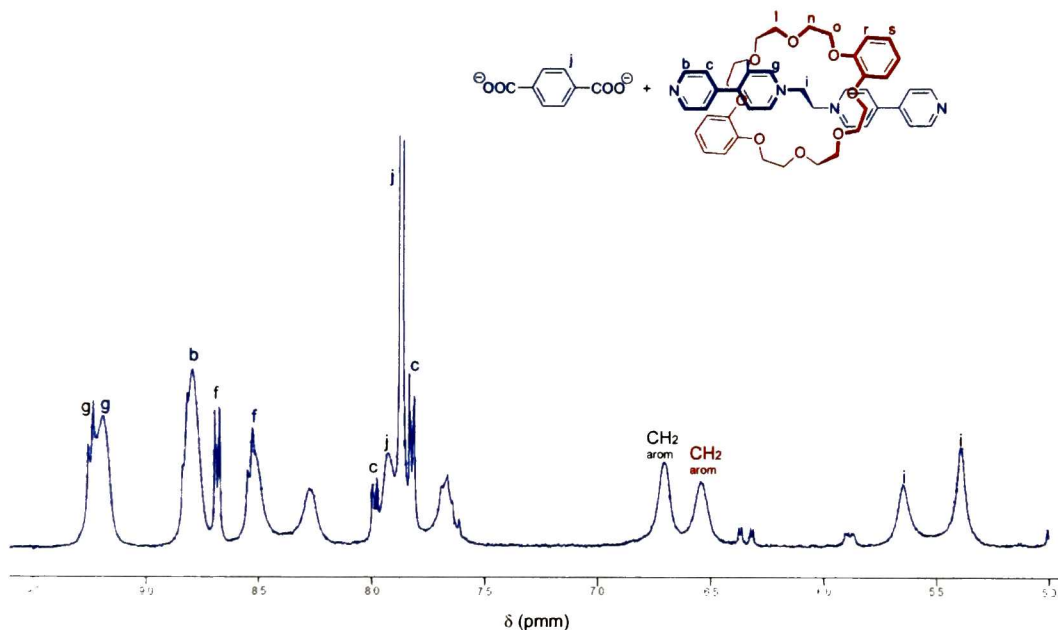


Figura 5.9: Espectro de RMN <sup>1</sup>H en metanol deuterado de [Eje]·[Tereftalato]. Las letras en azul muestran la asignación de hidrógenos para el [Eje]<sup>2+</sup> asociado con el macrociclo, el cual se encuentra asignado con letras rojas y en letras negras la que corresponde a cada uno de los compuestos libres.

Para la obtención de [Eje]·[Ftalato] y [Eje]·[Isoftalato] se llevaron reacciones semejantes a la de [Eje]·[Tereftalato] como se puede revisar en la metodología, y su caracterización fue parecida a la anterior. Para el caso de [Eje]·[Ftalato] el compuesto obtenido fueron cristales

color café oscuro y para [Eje]·[Isoftalato] precipitó un polvo fino verde claro. En la Tabla 5.1 se muestra la compilación de la asignación de los hidrógenos de la caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  para cada compuesto.

### 5.2.2. [Eje·H<sub>2</sub>]·[X]<sub>2</sub>

Los ejes [Eje·H<sub>2</sub>]·[X]<sub>2</sub> también se caracterizaron por RMN  $^1\text{H}$  en metanol deuterado, el resumen de estos resultados aparece en la Tabla 5.1. Para obtener estos compuestos se siguió el mismo procedimiento para los tres casos; se tomó una cantidad de [Eje]·[X] y se disolvió completamente en agua, se tomaron 1.2 equivalentes de los ácidos [H<sub>2</sub>·Ftalato], [H<sub>2</sub>·Isoftalato] y [H<sub>2</sub>·Tereftalato] y se disolvieron por separado en una mezcla metanol-agua. Las disoluciones correspondientes a cada ácido se mezclaron con [Eje]·[X] provocando la precipitación de polvos finos de los compuestos [Eje·H<sub>2</sub>]·[X]<sub>2</sub>, los cuales se lavaron con agua y secaron al ambiente. Para ejemplificar en la Figura 5.10 se presenta el esquema de reacción para la obtención de [Eje·H<sub>2</sub>]·[Isoftalato]<sub>2</sub>, siendo equivalente para los otros dos y en breve se discuten los resultados.

#### [Eje·H<sub>2</sub>]·[Isoftalato]<sub>2</sub>

De [Eje·H<sub>2</sub>]·[Isoftalato]<sub>2</sub> se obtuvieron cristales aptos para ser difractados por rayos-X, además de su previa caracterización en disolución. La resonancia de este compuesto se muestra en la Figura 5.11. En la Tabla 5.1 se muestra que no existen desplazamientos significativos en las señales respecto a [Eje]·[Isoftalato], pero sí en la relación de las integrales, puesto que [Eje·H<sub>2</sub>]·[Isoftalato]<sub>2</sub> integra para el doble de protones en las señales del anión en comparación a [Eje]·[Isoftalato], lo que comprueba que se protonaron los nitrógenos piridínicos externos formándose el compuesto en las proporciones adecuadas.

La estructura de rayos-X obtenida se muestra en las figuras 5.12, 5.13 y 5.14. Hay muchas diferencias entre esta estructura y la que corresponde a la de [Eje]·[Tereftalato], y

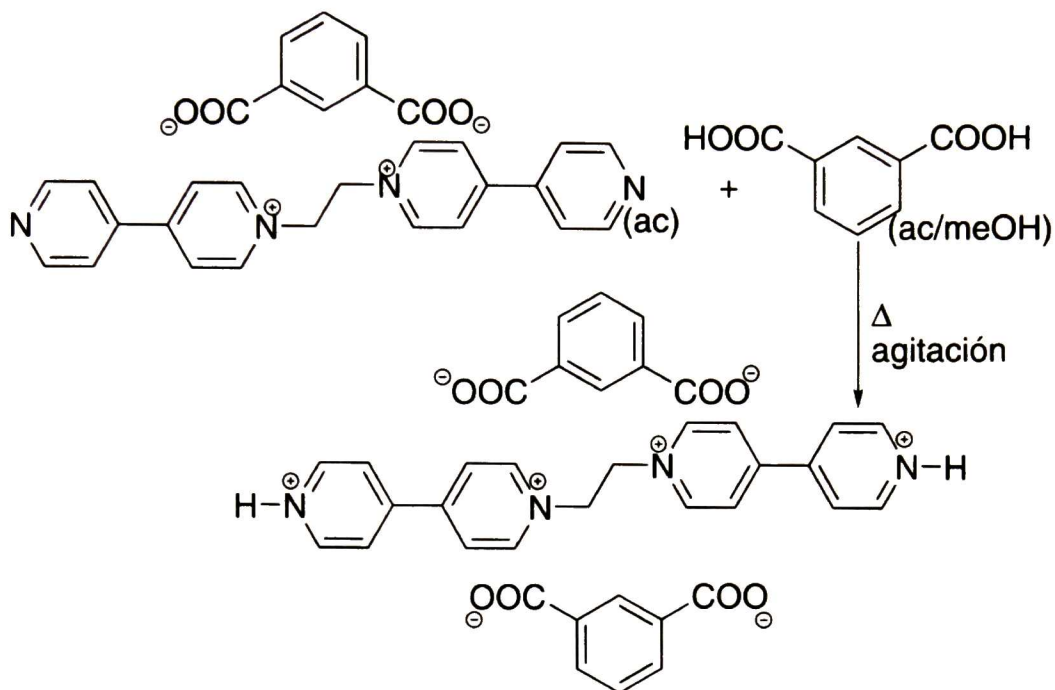


Figura 5.10: Esquema de reacción para la obtención de  $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]\cdot[\text{Isoftalato}]_2$ .

a una obtenida por Hosseini en la que usa bis(cicloamidina) con aniones isoftalato [102]. La diferencia mas significativa química y estructuralmente hablando es el hecho de que los nitrógenos terminales del catión se encuentran protonados en  $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]\cdot[\text{Isoftalato}]_2$ , mientras que en las otras dos no, esto provoca una serie de cambios en el arreglo anión-catión. En la estructura de  $[\text{Eje}]\cdot[\text{Tereftalato}]$  existen capas alternadas de anión y catión, colocándose uno de los componentes por encima y por debajo del otro, mientras que para  $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]\cdot[\text{Isoftalato}]_2$  una sola capa contiene tanto anión como catión que se encuentran coplanares. Aunado a esto el ángulo diedro entre las piridinas del catión se encuentra entre  $5.2$  y  $7.3^\circ$ , por lo que estas son casi coplanares, una diferencia enorme con  $[\text{Eje}]\cdot[\text{Tereftalato}]$  en la que el ángulo es de  $34.2^\circ$ ; esto puede deberse a la orientación que guardan los dicarboxilatos respecto al eje piridínico. En el eje con tereftalato, éste hace el

punte entre las capas de las piridinas, colocándose casi perpendicular al plano de éstas, mientras que en  $[Ejc \cdot H_2] \cdot [Isoftalato]_2$  el isoftalato hace el puente con piridinas que se encuentran en el mismo plano, por lo que no es necesario una gran distorsión entre piridinas.

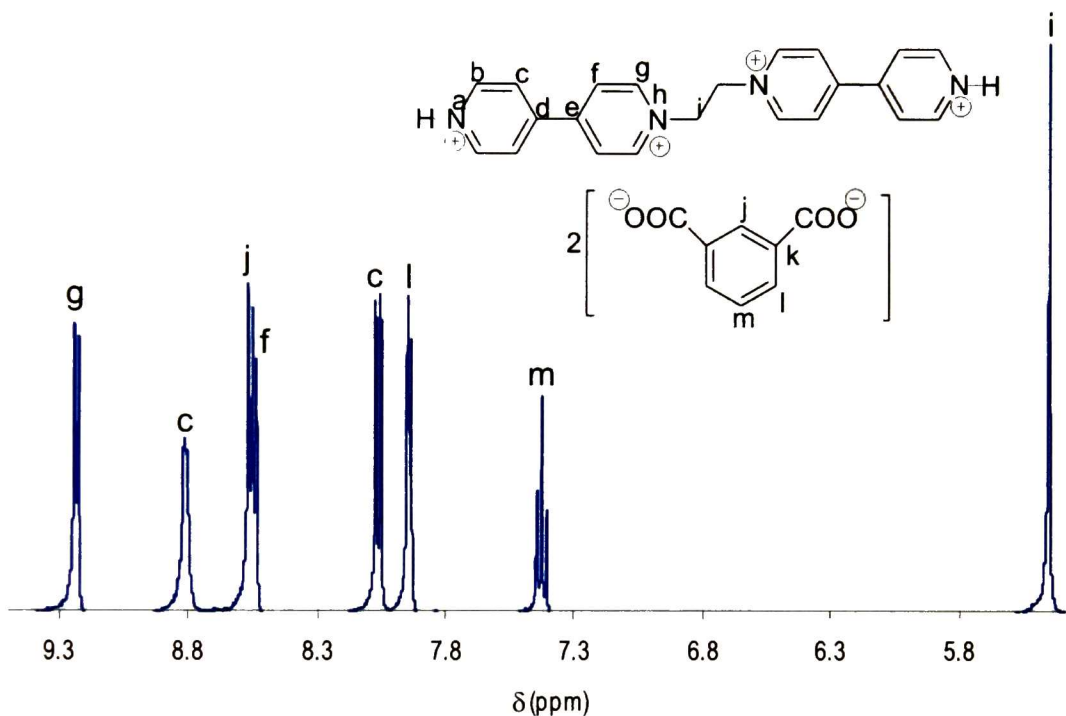


Figura 5.11: Espectro de resonancia de protón de  $[Eje] \cdot [Isoftalato]_2$  en metanol deuterado.

Así, ya no son los  $H_g$  los que participan en el reconocimiento molecular, si no los hidrógenos terminales de las piridinas los que hacen el enlace entre anión y catión, esto es de esperarse ya que como se mencionó en los antecedentes, las interacciones  $N-H \cdots O$  son mas fuertes que las  $C-H \cdots O$ , y se vuelven aún mas fuertes ya que el enlace  $N-H \cdots O$  se encuentra asistido por una carga positiva [103].

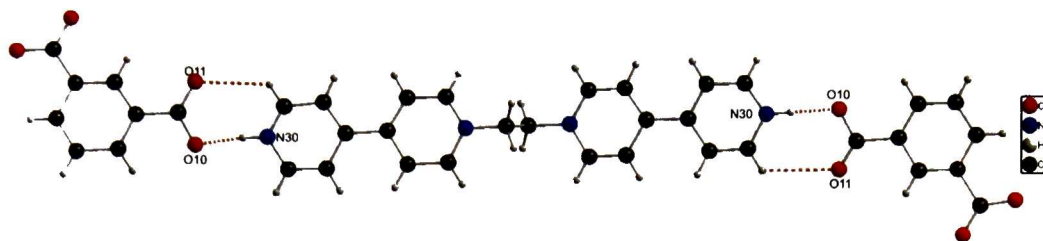


Figura 5.12: Estructura de rayos-X de  $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]\cdot[\text{Isoftalato}]_2$ . En esta imagen se aprecia la unidad básica de esta estructura y se muestran las etiquetas de los átomos N30, O10 y O11.

Las distancias  $\text{N}(30)\text{-H}(30\text{a})\cdots\text{O}(10)$  y  $\text{N}(30)\cdots\text{O}(10)$  son de 1.7205(6) a 1.6994(5) Å y de 2.5535(8) a 2.5805(8) Å respectivamente, mucho menores a las encontradas para  $[\text{Eje}]\cdot[\text{Tereftalato}]$  que son de 3.1526(7) a 2.1881(4) Å y de 2.2743(5) a 2.1881(4) Å para  $\text{C}\cdots\text{O}$  y  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ , confirmando así la diferencia de fuerza entre estas atracciones. La distancia encontrada en  $\text{N}(30)\text{-H}(30\text{a})\cdots\text{O}(10)$  se encuentra en concordancia a la encontrada por Hosseini para la misma interacción, que es en promedio de 1.7 Å. El ángulo  $\text{H-N-O}$  es de  $5.4^\circ$ , mientras que para Hosseini es de  $3.8^\circ$  en promedio. Una diferencia muy importante entre estas dos estructuras es que los cuatro oxígenos del isoftalato interactúan con los  $\text{N-H}$  de la bis(cicloamidina), sin embargo para el isoftalato de  $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]\cdot[\text{Isoftalato}]_2$  solo uno de los oxígenos interactúa con el  $\text{N-H}$  de  $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]^{4+}$ , O(10), mientras que O(11) no interactúa directamente con la piridina, sino que lo hace a través de agua vía enlaces de hidrógeno, que además ayudan a propagar la estructura con piridinas adyacentes. Esta es una clara evidencia de la fuerte influencia del disolvente sobre la estructura cristalina cuando éste es retenido, ya que el agua compite fuertemente como donador y aceptor de protones.

Otra característica inusual de esta estructura es el arreglo catión-anión que sigue un patrón de la forma  $\cdots\text{anión-anión-catión-anión-anión-catión}\cdots$ , un hecho poco común



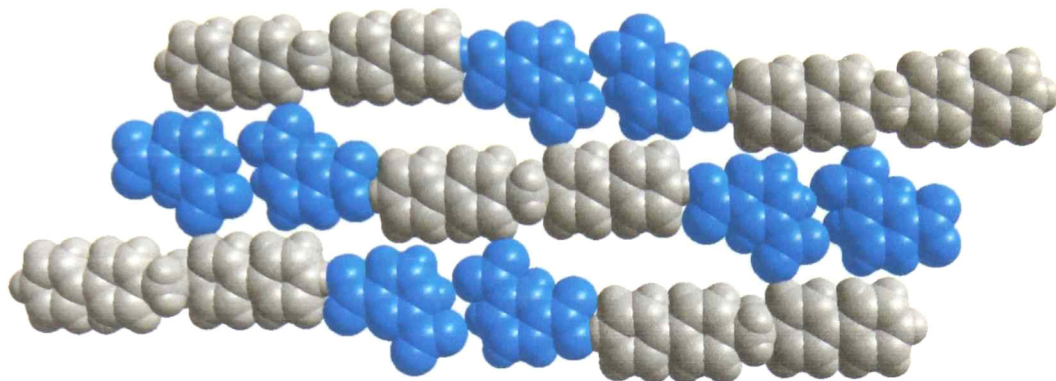


Figura 5.13: Misma estructura que la Figura 5.12. Se puede apreciar el inusual arreglo  $\cdots [\text{Eje}]^{4+} - [\text{Isoftalato}]^{2-} - [\text{Isoftalato}]^{2-} - [\text{Eje}]^{4+} - [\text{Isoftalato}]^{2-} - [\text{Isoftalato}]^{2-} \cdots$  en dirección horizontal. En azul se muestra al isoftalato y en gris al eje.

en el estudio de este tipo de interacciones; así un isoftalato interactúa por un lado con un eje  $[\text{Eje}]^{4+}$  y del otro con un segundo isoftalato.

La caracterización para los otros dos compuestos de esta serie es similar a la ya mencionada del  $[\text{Eje} \cdot \text{H}_2] \cdot [\text{Isoftalato}]_2$ .

Hasta aquí se logró la caracterización de los compuestos con aniones orgánicos, no fue posible obtener cristales de calidad de los polipseudorotaxanos para la difracción de rayos-X, estos se intentaron cristalizar por las técnicas de difusión lenta y de evaporación lenta en metanol, caso contrario a los compuestos con aniones organometálicos, con los que si se logró obtener estructuras de rayos-X para algunos de los compuestos preparados. La discusión de estos resultados y detalles de las estructuras obtenidas se presenta a continuación.

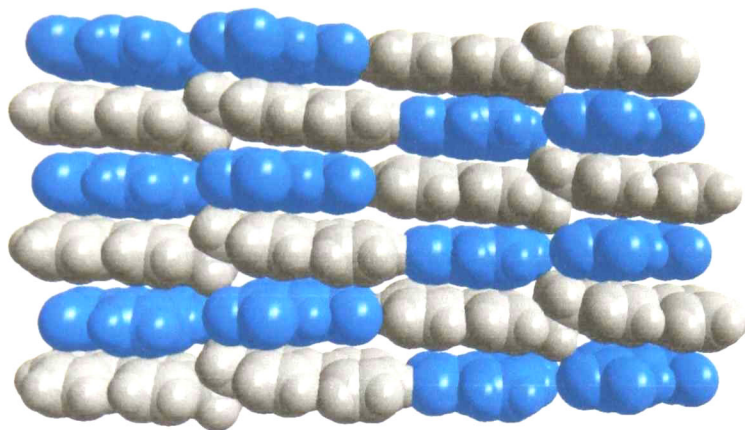


Figura 5.14: Misma estructura que la Figura 5.13 en la que se pueden ver los apilamientos  $\pi$  que propagan la estructura en dirección vertical. También es apreciable el arreglo  $\dots [Eje]^{4+} - [Isoftalato]^{2-} - [Eje]^{4+} - [Isoftalato]^{2-} \dots$  en la misma dirección.

### 5.3. Compuestos con aniones organometálicos ( $[Eje] \cdot [Y]$ y $[Eje \cdot H_2] \cdot [Y]_2$ ; $Y = 2[Au(CN)_2]^-$ , $[Pd(CN)_4]^{2-}$ , $0.5[Fe(CN)_6]^{4-}$ )

En los últimos años se ha venido dando un fuerte desarrollo de materiales que incorporan compuestos organometálicos como uno de los principales componentes. El hecho de utilizar compuestos de coordinación provee a los materiales de diversas propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y químicas, que los vuelven atractivos para aplicaciones tecnológicas precisas como sensores químicos, filtros, material poroso con propiedades de reconocimiento y de dimensionalidad controlada, y más recientemente, máquinas moleculares.

En las estructuras obtenidas, el principal objetivo fue controlar, a escala nanoscópica,

el arreglo dimensional de los materiales por medio de complejos metálicos de oro, paladio y hierro. En el diseño de estos materiales el compuesto de oro extendería la estructura en una dimensión, el de paladio produciría una estructura en dos dimensiones con una malla cuadrada y el hierro formaría complejos hexacoordinados para obtener un arreglo cúbico. Para controlar el tamaño de la unidad de crecimiento, se hizo uso del pseudorrotaxano  $[Eje] \subset DB24C8$  que tiene medidas conocidas [82], para poder, por ende, controlar el espacio de las redes. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de estos materiales y su discusión.

La síntesis de los ejes con aniones organometálicos fue relativamente sencilla, sin embargo los productos fueron altamente insolubles en casi cualquier disolvente, por lo que no se pudieron redisolver para la síntesis de los polipseudorrotaxanos. Debido a los problemas de solubilidad, y por lo tanto de cristalización, se decidió realizar pruebas de punto de fusión, análisis termogravimétrico y análisis elemental para todos los compuestos organometálicos; los resultados obtenidos se pueden ver en las Tablas 5.2 y 5.3. La idea de hacer estos análisis surgió como una alternativa a la caracterización por RMN y por rayos-X.

### 5.3.1. $[Eje] \cdot [Y]$

Para obtener los ejes dicatiónicos,  $[Eje] \cdot [Y]$ , en general, se siguieron dos técnicas diferentes. En una se prepararon disoluciones de  $K[Au(CN)_2]$ ,  $K_2[Pd(CN)_4]$ ,  $K_2[PdBr_4]$ , y  $K_4[Fe(CN)_6]$ , por separado se prepararon disoluciones de  $[Eje] \cdot [Br]_2$  y se mezclaron los compuestos metálicos con el eje, precipitando inmediatamente polvos muy finos de cada compuesto, insolubles en prácticamente todo.

En la otra técnica, preparadas las disoluciones de los compuestos, se adicionó muy lentamente por las paredes de un tubo de ensaye, primeramente  $[Eje] \cdot [Br]_2$  y luego el compuesto metálico, agregando un volumen de metanol entre compuestos, para permitir

una difusión lenta de las disoluciones (para más detalles consultar la metodología experimental).

El esquema de reacción para producir  $[Eje] \cdot [Pd(CN)_4]$  se presenta en la Figura 5.15 y es equivalente para todos los compuestos de esta serie.

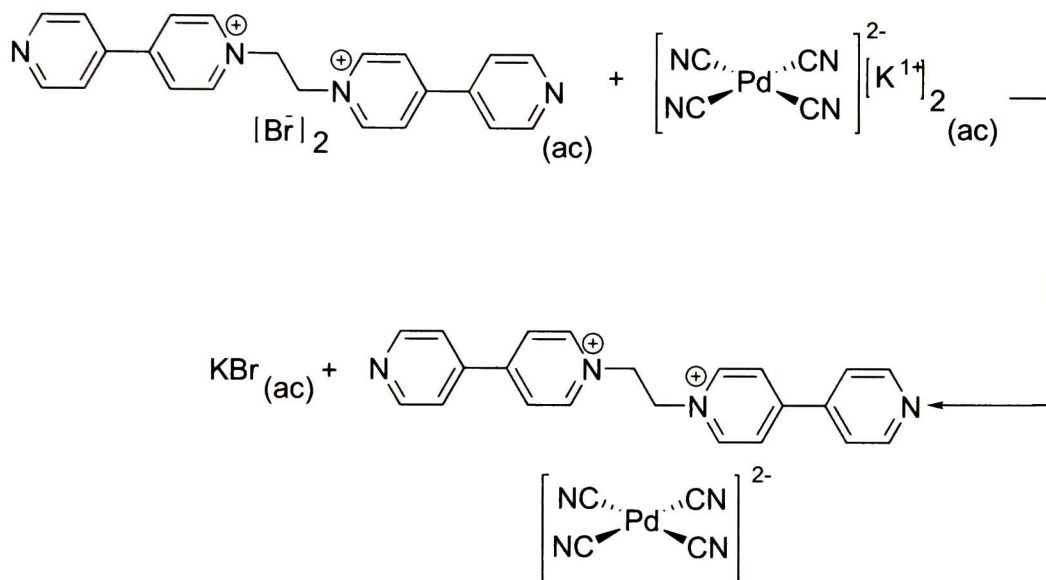


Figura 5.15: Esquema de reacción para la obtención de  $[Eje] \cdot [Pd(CN)_4]$ .

De cada uno de estos compuestos se realizaron pruebas de punto de fusión, ATG, y análisis elemental. Estos datos se muestran en la Tabla 5.2. Un ejemplo de un termograma se presenta en la Figura 5.17 para  $[Eje] \cdot [Pd(CN)_4]$  preparado con  $K_2[Pd(CN)_4]$ . Para el pseudorrotaxano obtenido con este mismo anión se realizó también ATG.

En la Tabla 5.2 se muestra el porcentaje de agua perdida en el análisis de ATG. Como puede verse la pérdida de agua empieza a temperatura ambiente y termina antes de los 80



°C en todos los casos, lo que indica que el agua que se pierde se encuentra retenida en los compuestos, sin embargo no existe una interacción fuerte entre el agua y los compuestos debido a que no existen interacciones con enlaces asistidos por carga, pero sí interacciones dipolares entre el agua y los hidrógenos de los ejes. Exceptuando al pseudorrotaxano que contiene paladio, el resto contiene solamente agua (disolvente), sin embargo el pseudorrotaxano contiene además metanol en el que se disolvió el DB24C8, razón por la cual la temperatura de pérdida del disolvente es la menor para el complejo que para los otros tres compuestos.

Los puntos de fusión determinados en el laboratorio concuerdan con los obtenidos por ATG, aunque los primeros fueron determinados con mayor precisión, ya que en ATG las curvas muestran varios cambios pocos minutos después de la fusión, por lo que es difícil determinar que cambio de la curva pertenece a esta transición, lo que es fácilmente observable en el equipo para determinar puntos de fusión.

El análisis elemental difiere un poco entre el experimental y el calculado, tomando en consideración el porcentaje de agua perdida que se reporta en ATG, esto se debe a la diferencia en tiempo en el que se realizaron las medidas de ATG y las del análisis elemental; las de ATG se realizaron primero, por lo que deben contener mayor cantidad de agua que las muestras tomadas para el análisis elemental, observándose esta tendencia en la Tabla, a pesar de esto muestran buena correspondencia entre ellos.

Desafortunadamente, la propiedad de insolubilidad de estos compuestos no permite la creación del pseudorrotaxano, ya que es indispensable tener totalmente solubilizados tanto al eje como al macrociclo, el cual se disuelve bien en metanol caliente. Se intentaron técnicas de cristalización como la de difusión lenta en la que no se pretendía partir del eje con el anión organometálico, sino desde sus precursores crear el pseudorrotaxano, (agregando por separado cada compuesto, ver metodología experimental), y la de evaporación lenta, sin embargo el resultado era el mismo, el eje precipitaba inmediatamente, mientras



que el macrociclo se mantenía en disolución en metanol.

Solo una pequeña cantidad de  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Pd}(\text{CN})_4]$  se logró solubilizar en agua a temperatura de ebullición y con agitación fuerte. A la disolución caliente se le agregaron tres equivalentes de DB24C8 disueltos en metanol caliente. Se dejó enfriar lentamente la disolución en un baño de agua caliente dentro de un frasco Dewar por un mes, y así se obtuvieron cristales de muy buena calidad para la difracción de rayos-X. Un esquema de esta reacción se presenta en la Figura 5.16.

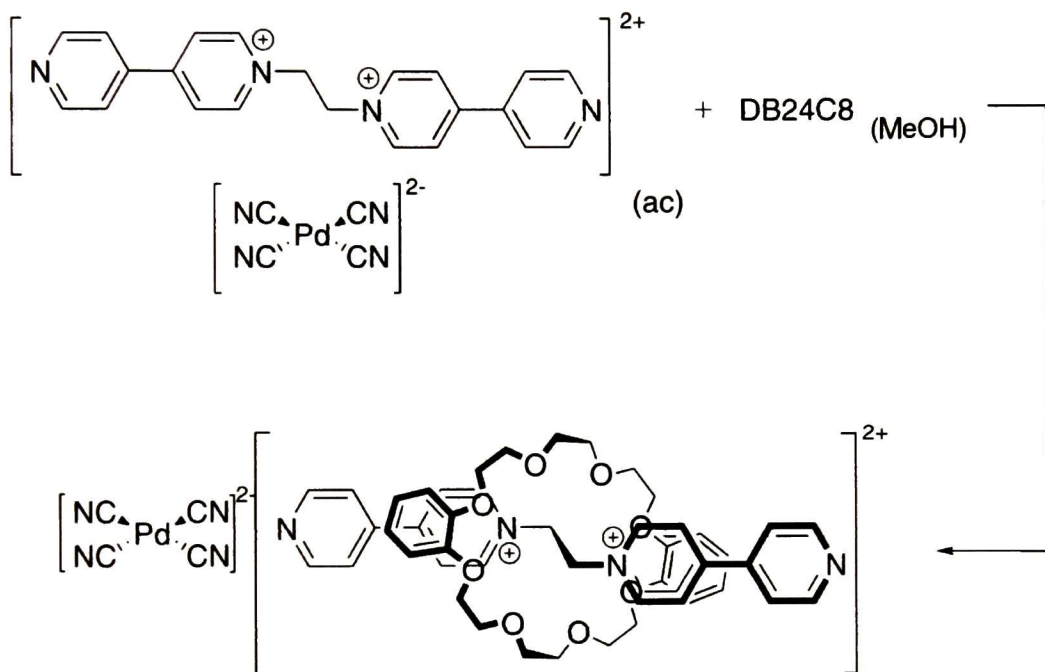


Figura 5.16: Esquema de reacción para la obtención del pseudorotaxano  $[\text{Eje}]^{2+} \subset \text{DB24C8}$  con  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  como contraión.

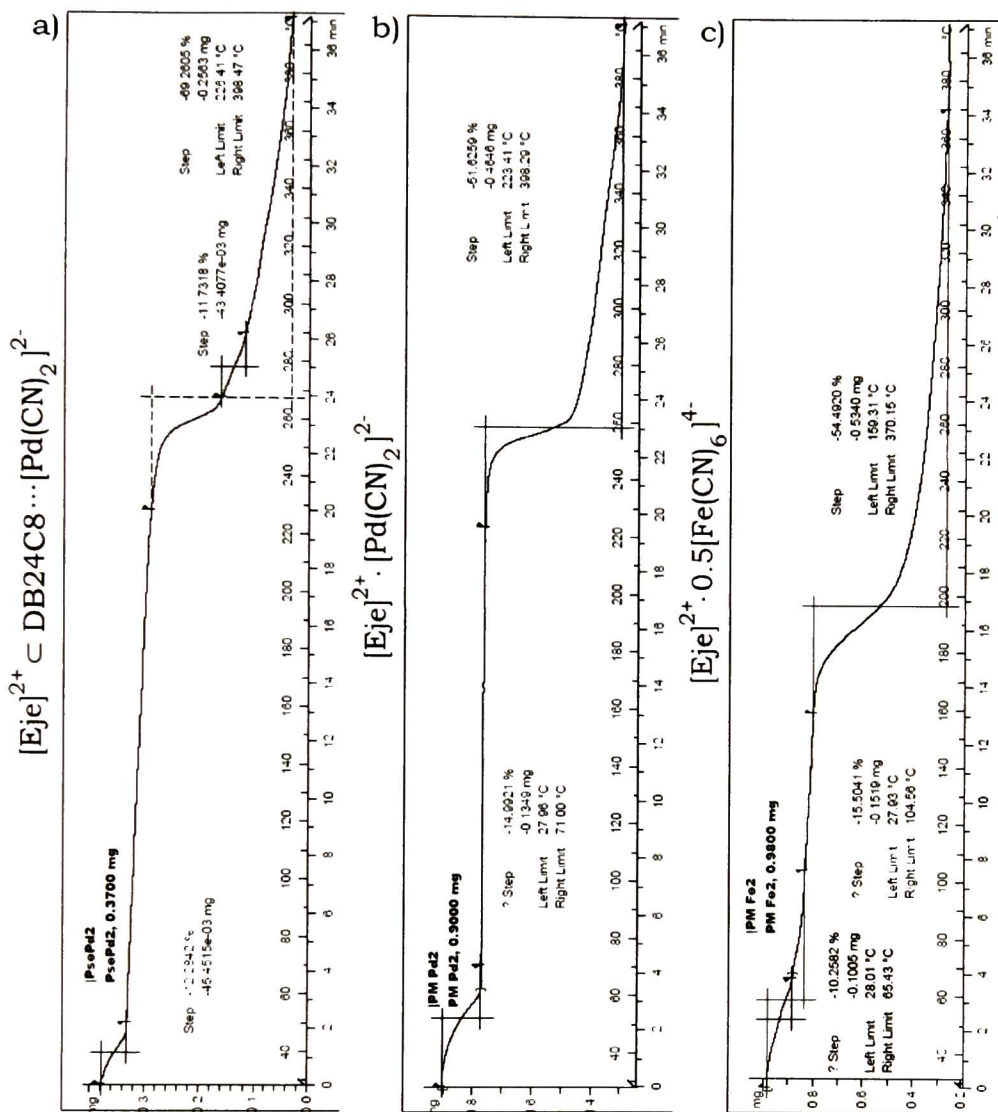


Figura 5.17: Termograma en la que se ven algunas de las gráficas de ATG. a) pseudorrotaxano  $[Eje]^{2+} \cdot DB24C8$  con  $[Pd(CN)_4]^{2-}$  como contraión; b) el eje  $[Eje]^{2+} \cdot [Pd(CN)_4]^{2-}$ ; c) el eje  $[Eje]^{2+} \cdot 0.5[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

En las figuras 5.18, 5.19, 5.20 y 5.21 se muestran varias vistas de la estructura de rayos-X de este compuesto. Hay varias características que destacar de esta estructura, la más importante es la que se muestra en la Figura 5.18, pues se confirma la formación del pseudorrotaxano, observándose que, efectivamente, se formó el compuesto deseado, cristalizando el pseudorrotaxano con el compuesto metálico y con moléculas de agua y metanol provenientes del disolvente. En esta imagen se nota que los nitrógenos terminales de  $[Eje]^{2+}$  no están protonados, por lo que no existe una interacción directa entre estos nitrógenos y el compuesto de paladio.

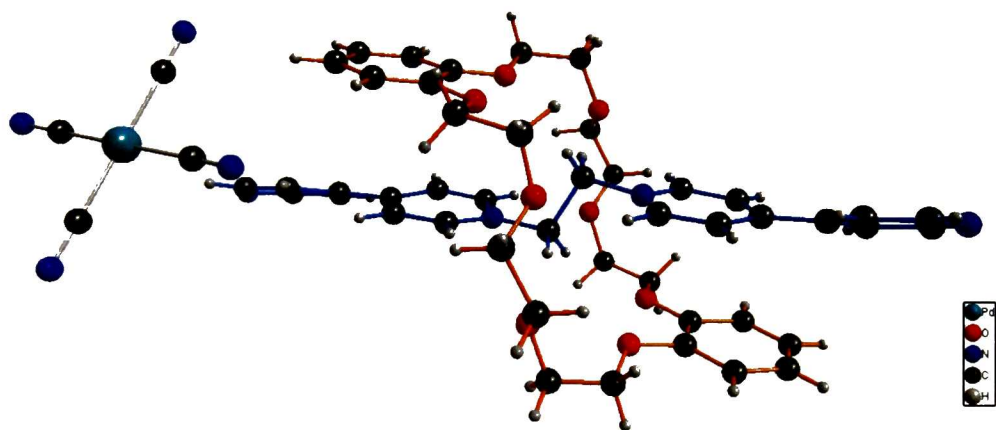


Figura 5.18: Estructura de rayos-X del pseudorrotaxano creado con tetracianopaladato, el cual se muestra en el centro de la imagen.

El contraión metálico se coloca en medio de cuatro pseudorrotaxanos y su función primordial es neutralizar la carga, pero no tiene una función específica en propagar la estructura (ver Figura 5.21). Cerca de los nitrógenos del compuesto de paladio se localizan dos moléculas de agua en posiciones opuestas, y cuatro moléculas de metanol 5.19, (para mayor claridad se incluyen en la figura solo dos moléculas de cada disolvente), dos que apuntan el grupo oxidrilo hacia los nitrógenos y dos en sentido contrario, los

dos primeros se encuentran mas cercanos con distancias (Pd-C≡)N···H-O(metanol) y (Pd-C≡)N···O(metanol) entre 2.2336(0) a 1.7199(0) Å y 2.8292(0) a 2.7476(0) Å respectivamente, lo que se interpreta como un puente de hidrógeno C-H···N.

Tabla 5.2: Resumen de la caracterización física y química para los ejes dicatiónicos con aniones organometálicos y para el pseudorrotaxano obtenido con el compuesto de paladio.

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Color	Análisis térmico (pérdida de agua)		Análisis elemental		
			ATG		Experimental		% Calculado
			Rango de temperatura (°C)	% de agua perdida		% experimental	
[Eje]·[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	191-200	Verde pálido	29.05-73.69	6.85	C	34.46	34.71
					H	2.66	3
					Au		43.79
					N	12.09	12.45
					O		6.05
[Eje]·[Pd(CN) <sub>4</sub> ]	257-259	Blanco	27.96-71.00	14.99	C	55.33	48.18
					H	3.67	4.79
					Pd		16.42
					N	18.72	17.29
					O		13.33
[Eje] <sub>2</sub> ·[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Se descompone	Morado	28.01-65.43	10.26	C	54.75	60.33
					H	5.76	5.20
					Fe		5.61
					N	17.76	19.70
					O		9.16
[Eje] <sup>2-</sup> ·C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> [Pd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>		Amarillo claro	28.00-48.00	12.28 (agua + metanol)			

Otro puente de hidrógeno es el que forman las moléculas de agua con los nitrógenos del compuesto metálico, la distancia promedio O(agua)···N(≡C-Pd) es de 2.8112(0) a 2.7476(0) Å.

También es notorio que las piridinas forman un ángulo dihedral relativamente amplio, va de 20.7 a 19.9°. La distancia que hay entre el benceno del macrociclo y las piridinas del eje es de 3.1231(0) a 3.0385(0) Å, distancia un poco menor a la encontrada por Hunter y Sanders para interacciones π···π entre los anillos aromáticos. En la Figura 5.19 se observa el apilamiento π-π entre los anillos, y que se encuentran intercalados de la forma ···A-B-A-B-A-B··· (A = benceno del DB24C8, B = anillos piridínicos del eje)

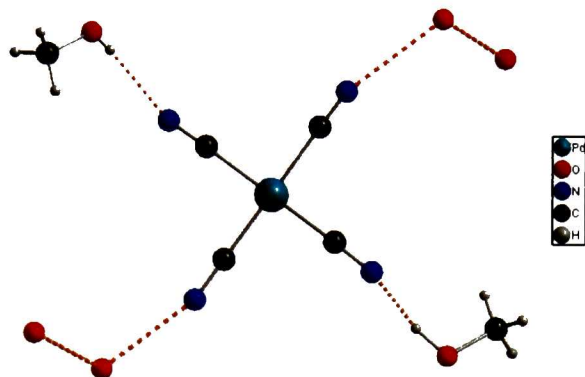


Figura 5.19: Vista en la que se observa la posición en la que se encuentran las moléculas de disolvente en relación al tetracianopaladato.

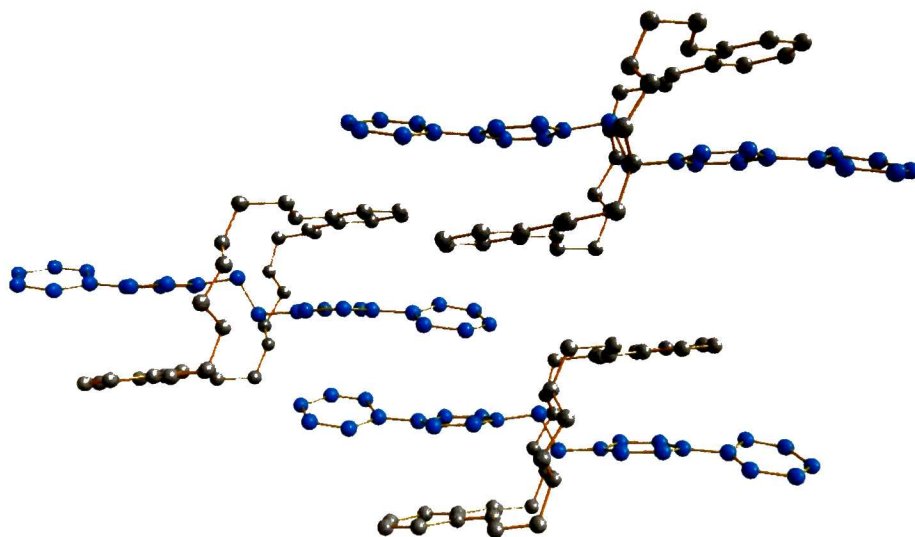


Figura 5.20: Imagen en la que se aprecian claramente los apilamientos  $\pi$  entre bencenos y piridinas. En azul se muestra al eje y en gris al macrociclo, para mayor claridad se han omitido las moléculas de disolvente y del anión.



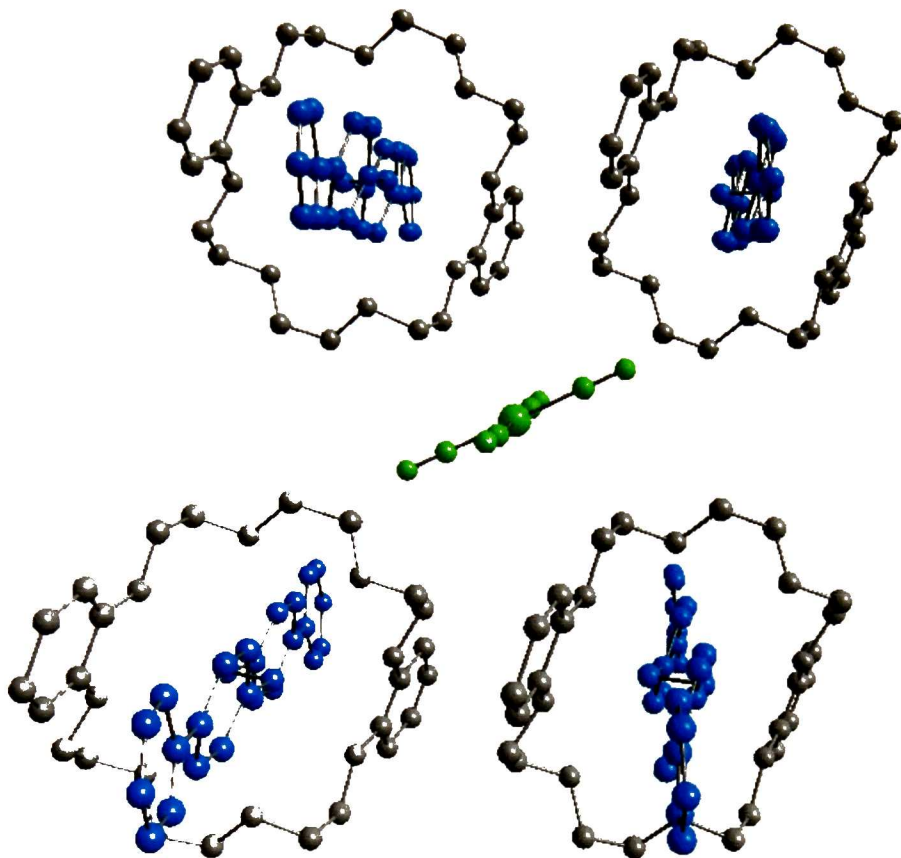


Figura 5.21: La misma estructura que la Figura 5.18, pero en esta se muestra que el anión metálico en verde que se encuentra rodeado de cuatro pseudorrotaxanos, el eje en azul y el macrociclo en gris, para mayor claridad de han omitido las moléculas de disolvente.

acomodándose todos los macrociclos en la misma dirección, lo que se encuentra totalmente de acuerdo con algunas estructuras de pseudorrotaxanos reportadas para compuestos con constituyentes similares [104].

### 5.3.2. [Eje·H<sub>2</sub>].[Y]<sub>2</sub>

Para la síntesis de estos ejes se llevaron a cabo las dos metodologías ya descritas para los ejes con aniones organometálicos dicatiónicos, exceptuando que [Eje].[Br]<sub>2</sub> primeramente se protonó, agregando 50 μL de HBr (al 48 %). Se muestra en la Figura 5.22 un esquema de reacción para el [Eje·H<sub>2</sub>].[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, que es equivalente para los otros dos compuestos de la misma serie.

De la misma manera que para la serie anterior de compuestos, de estos se realizaron pruebas de fusión, ATG y análisis elemental, de los cuales se muestran los datos obtenidos en la Tabla 5.3, además en la Figura 5.23 se muestra el termograma para [Eje·H<sub>2</sub>].[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Para el pseudorrotaxano obtenido de este mismo compuesto se logró hacer ATG y los datos se muestran también en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Resumen de la caracterización física y química para los ejes tetracatiónicos con aniones organometálicos, y para el polipseudorrotaxano obtenido con el compuesto de oro.

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Color	Análisis térmico (pérdida de agua)		Análisis elemental		
			ATG		Experimental		% Calculado
			Rango de temperatura (°C)	% de agua perdida		% experimental	
[Eje].[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	227-232	Amarillo	27.93-114.00	2.49	C	25.63	26.25
					H	1.73	1.89
					Au		57.4
					N	11.71	12.24
					O		2.21
[Eje]·2[Pd(CN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	236-239	Beige	28.89-99.73 100-143	4.45 5.04	C	42.81	45.07
					H	3.48	3.28
					Pd		26.62
					N	19.75	21.02
					O		4
[Eje].[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Se descompone	Café oscuro	28.27-113.58	10.89	C	48.43	54.07
					H	4.50	4.78
					Fe		8.98
					N	23.72	22.52
					O		9.65
[Eje] <sup>4+</sup> CDB24C8 [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		Amarillo	27.84-73.21	6.14			

El análisis de ATG se llevó a cabo con el objetivo principal de determinar si los

compuestos contienen agua y en qué cantidades. Han de notarse dos tendencias en los compuestos, la primera y más importante es que los compuestos tetracatiónicos retienen agua a mayor temperatura que los dicatiónicos, esto es un indicativo de que las interacciones son más fuertes cuando se protona el nitrógeno terminal de las piridinas, ya que las interacciones con enlaces asistidos por carga son más fuertes que las dipolo-dipolo, lo que lleva a pensar que para estos casos, el agua que forma parte de la estructura de los compuestos interacciona fuertemente con el enlace N-H asistido por carga, sobre todo si se encuentran cristalinos, ya que el agua compete fuertemente con el contraión por los sitios más cercanos a los hidrógenos terminales de las piridinas, como será evidente en las estructuras de rayos-X mostradas más adelante. Un hecho que apoya esta idea es que la temperatura a la cual se pierde toda el agua retenida en estos compuestos es mayor a la temperatura normal de ebullición del agua, gran diferencia con los compuestos dicatiónicos, los cuales la pierden a mucho menor temperatura.

La segunda tendencia es que las estructuras dicatiónicas pierden mayor cantidad de agua que las tetracatiónicas, esto puede deberse a que al encontrarse retenida agua debido a los enlaces asistidos por carga, es más difícil que la pierda. También las estructuras tetracatiónicas tienen agua adsorbida, por lo cual la pérdida de peso empieza a la temperatura ambiente, por lo que estas contienen tanto agua adsorbida como agua que forma parte de la estructura de los compuestos.

Con el punto de fusión se pretendía comprobar que las estructuras tetracatiónicas se mantienen unidas con interacciones más fuertes que las dicatiónicas, observando mayor punto de fusión en las primeras, sin embargo no es posible aseverar esto, debido a que el punto de fusión del compuesto de oro tetracatiónico es mayor que el del dicatiónico, pero no es el caso para los compuestos de paladio y no se pudo determinar para los compuestos de hierro.

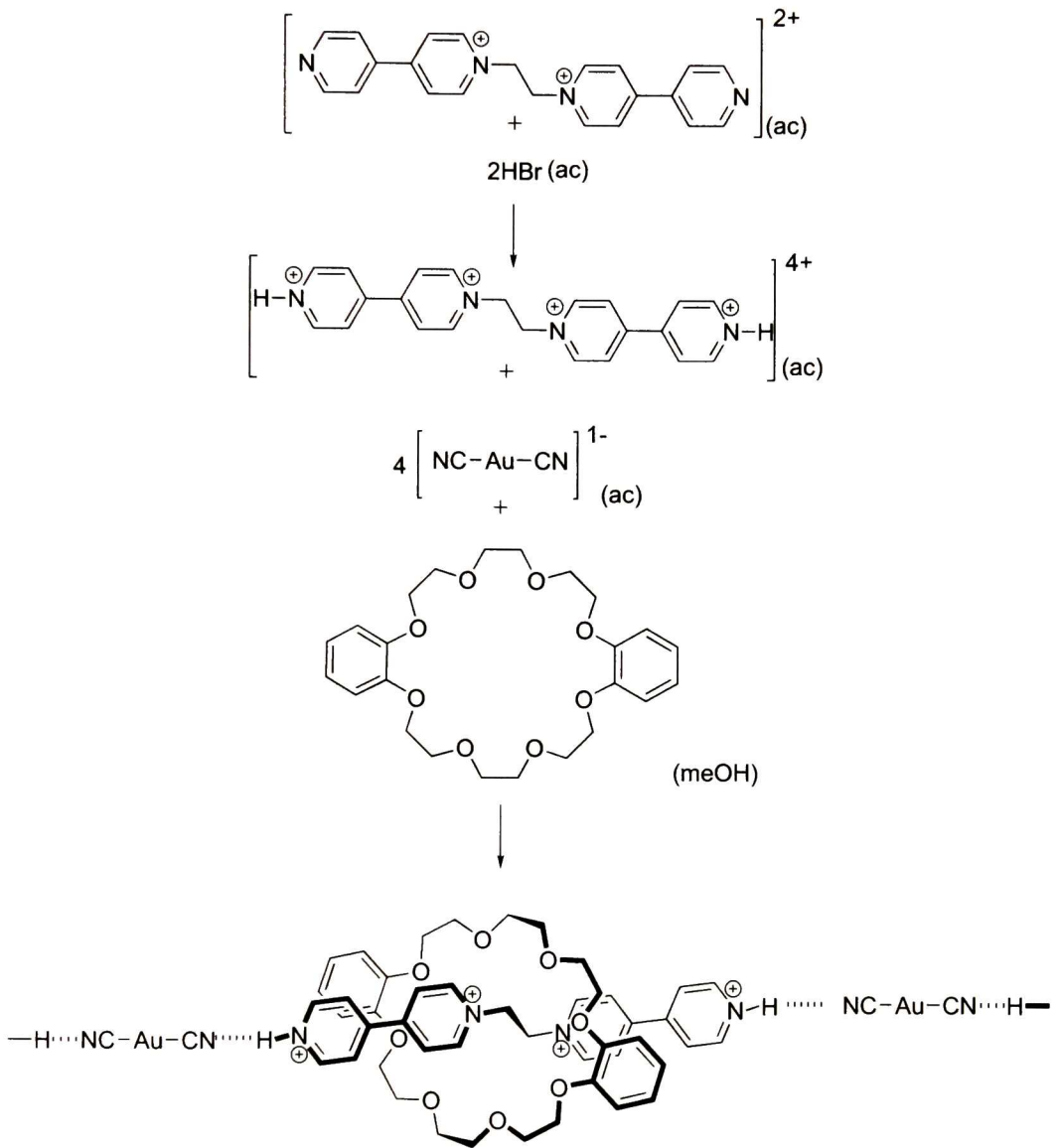


Figura 5.22: Esquema de reacción para la obtención del polipseudorrotaxano  $[\text{Eje}]^{2+} \subset \text{DB24C8}$  con  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  como contraión.

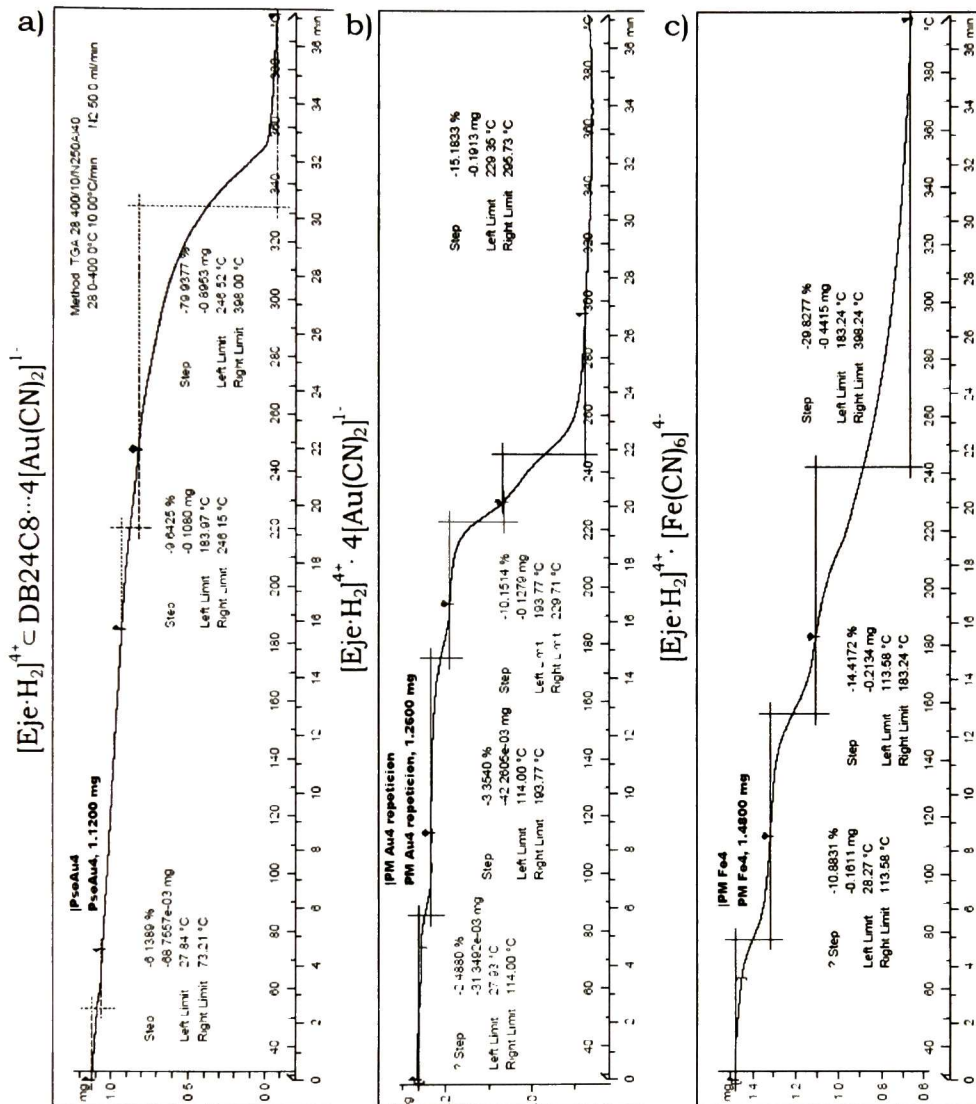


Figura 5.23: Termograma en el que se muestran algunas de las gráficas de ATG para los compuestos tetracatiónicos. a)  $[Eje \cdot H_2]^{4+} \subset DB24C8$  con  $[Au(CN)_2]^{1-}$  como contraión; b)  $[Eje \cdot H_2]^{4+} \cdot 4[Au(CN)_2]^{1-}$ ; c)  $[Eje \cdot H_2]^{4+} \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}$ .



Se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos-X de monocristal, del polipseudorrotaxano  $[Eje]^{4+} \subset DB24C8$  con aniones  $[Au(CN)_2]^{1-}$  para esta serie de compuestos, que se logró cristalizar con la técnica de difusión lenta durante varias semanas.

Nuevamente puede apreciarse la formación del pseudorrotaxano en estado sólido, observándose que el macrociclo se coloca en el sitio de reconocimiento del eje, lo más cerca posible de los nitrógenos internos de las piridinas y con los bencenos paralelos a estas, tal como se describe para el pseudorrotaxano sintetizado por Loeb [100].

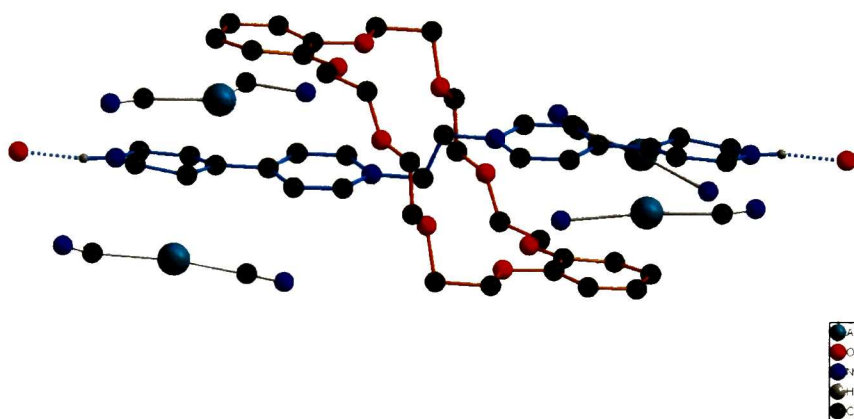


Figura 5.24: Estructura de rayos-X de  $[Eje]^{4+} \subset [DB24C8]$  en el que se muestra la unidad básica de la estructura, compuesta por el pseudorrotaxano y cuatro moléculas del contraión.

Es importante también notar la posición de los contraiones metálicos y de las moléculas de agua encontradas en la estructura 5.24. Puede verse que se forman puentes de hidrógeno con los nitrógenos protonados de las piridinas y moléculas de agua, las distancias  $N-H \cdots O$  y  $H \cdots O$  son de 2.6343(280) y 1.7839(161) Å respectivamente. A su vez esta molécula de agua forma puentes de hidrógeno, por un lado con el nitrógeno del anión metálico, y por el otro, con otra molécula de agua. El hecho de que haya una molécula

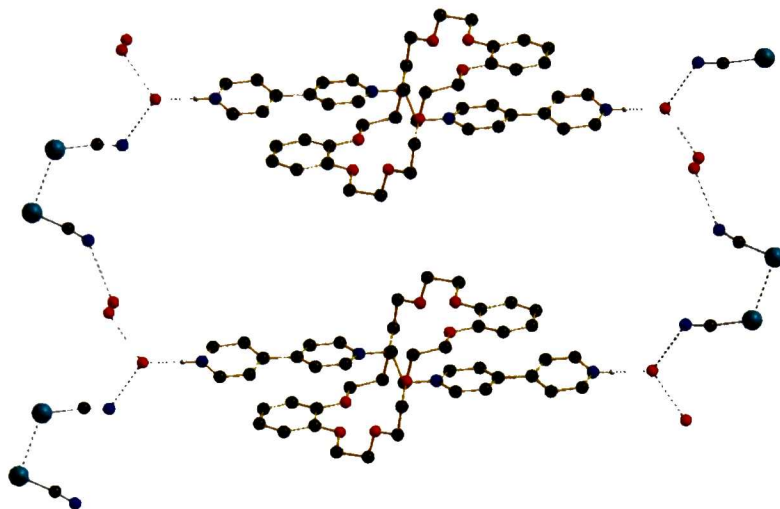


Figura 5.25: Misma estructura que Figura 5.24. En esta imagen se observa la posición del contraión, las moléculas de agua y el hidrógeno terminal de las piridinas, lo que prueba que el eje se encuentra protonado.

de agua interactuando con los nitrógenos terminales del eje corrobora que  $[\text{Eje}]^{2+}$  se protonó para obtener  $[\text{Eje}]^{4+}$ ; gracias a este puente de hidrógeno la estructura se propaga en dos dimensiones con capas adyacentes de pseudorrotaxanos.

Se observan también interacciones entre átomos de oro, conocidas como interacciones aurofílicas  $[[111] \quad [115]]$ , entre pares de aniones, la distancia Au–Au de los pares que presentan la interacción es de 3.39 Å (la suma de radios de Van der Waals es de 2.68 Å). Por cada pseudorrotaxano existen cuatro aniones con una carga negativa cada uno, y se colocan tal como se observa en la Figura 5.24, al lado de las piridinas, balanceando la carga 4+ del pseudorrotaxano.

Este pseudorrotaxano, al igual que el anterior, también presenta interacciones de apilamientos  $\pi$  entre los bencenos del anillo y las piridinas del eje, estos anillos se encuentran

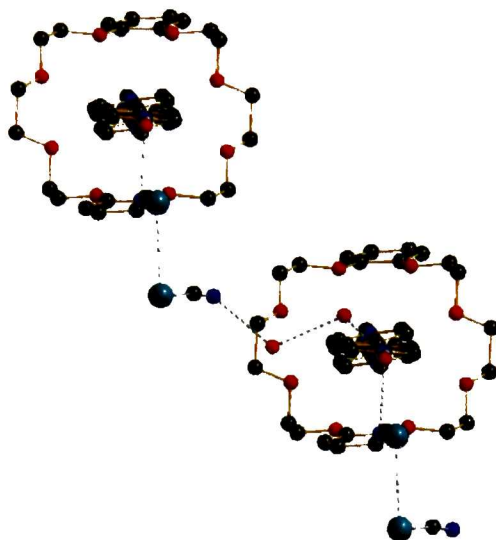


Figura 5.26: La misma estructura que la Figura 5.25, pero con vista lateral donde se pueden apreciar las interacciones que propagan la red de forma vertical. Para lograr mayor claridad en la imagen, se omitió un grupo ciano de cada contraíón metálico

separados de 3.4854(2) a 3.4283(2) Å como se aprecia en la Figura 5.27. También existen apilamientos  $\pi$  entre pseudorrotaxanos, interactuando los bencenos del anillo de un pseudorrotaxano con los anillos piridínicos del pseudorrotaxano de capas adyacentes, la distancia entre estos anillos es de 3.6093(2) a 3.4086(2) Å. Estas interacciones provocan que la estructura se propague de forma vertical generándose un patrón de crecimiento de la forma  $\cdots A-B-A-B-A..B\cdots$  (A = benceno del macrociclo, B = piridinas del eje) pero a diferencia del pseudorrotaxano  $[Eje]^{2+} \subset DB24C8$  con  $[Pd(CN)_4]^{2-}$ , los macrociclos se encuentran intercalados en direcciones opuestas, se han reportado algunas estructuras semejantes con un arreglo similar. La diferencia de direcciones de los anillos entre capas adyacentes de pseudorrotaxanos provocan que estos no sean completamente paralelos, mientras que pseudorrotaxanos alternados cada dos capas lo son, resultando un patrón de crecimiento vertical de capas de pseudorrotaxanos de la forma  $\cdots A- B-A-B\cdots$ , el

ángulo diedro entre las piridinas es de  $12.4^\circ$ , además también se notan (Figura 5.27) los desplazamientos relativos de los anillos, propuestos por Hunter y Sanders para una interacción atractiva  $\pi$ - $\pi$  cara-cara.

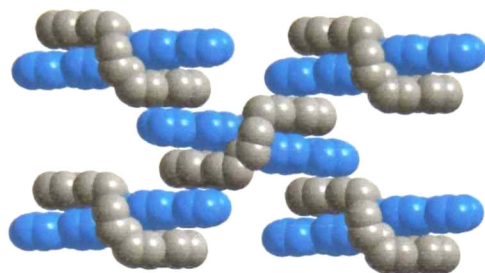


Figura 5.27: Apilamientos  $\pi$  entre pseudorrotaxanos. Para mayor claridad se han omitido el contraión y las moléculas de agua.

## 5.4. Cálculos teóricos mediante TFD

### 5.4.1. Optimización geométrica de las estructuras

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la optimización geométrica de las estructuras calculadas usando teoría funcional de la densidad, las geometrías estudiadas fueron tres, dos pseudorrotaxanos compuestos por  $[\text{Eje}]^{2+} \subset \text{DB24D8}$  y su análogo tetracatiónico  $[\text{Eje} \cdot \text{H}_2]^{4+} \subset \text{DB24D8}$  además de otro pseudorrotaxano que usa el mismo macrociclo, y como eje un compuesto esterificado. Para validar los cálculos, primeramente se modeló un pseudorrotaxano ya reportado en la literatura y que es el que se expone a continuación.

## Referencia

El primer caso de estudio es el pseudorrotaxano creado por Loeb, [122] en el 2006 y que sirvió como una referencia para los cálculos teóricos. Este pseudorrotaxano consiste de [1,2-bis(3-éster-1-piridil)etano] como eje y DB24C8 como macrociclo, este sistema se presenta en la Figura 5.28. El eje es una sal orgánica en el que el anión es tetrafluoroborato  $[\text{BF}_4]^-$ , y que al disociarse produce un catión con carga 2+. En el trabajo presentado por Loeb se reportan la estructura de rayos-X y la energía de asociación en disolución.

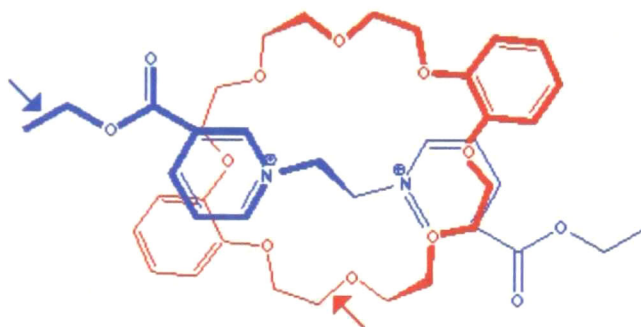


Figura 5.28: Esquema del pseudorrotaxano usado como referencia. Mediante una flecha azul se señala el enlace C-C con mayor diferencia entre la distancia calculada y la experimental; con una flecha roja se señala el enlace del macrociclo con mayor diferencia.

Lo primero que se puede probar en los cálculos es si las distancias de enlace calculadas y las experimentales tienen correspondencia. Para este primer análisis se encontró que, en general, todos los datos tienen muy baja desviación respecto a los experimentales obtenidos mediante rayos-X. En general, los datos que corresponden al anillo presentan mejor ajuste que los que pertenecen al eje. Las distancias de enlace del anillo tienen una desviación estándar de 1.17% de diferencia respecto a los experimentales, donde el enlace con mayor diferencia es el enlace C-O que se señala en la Figura 5.28 con un valor de 4.06% de diferencia. Para el caso del eje diprotonado la desviación estándar de las diferencias en las longitudes de enlace es de 2.92%, siendo el enlace C-C que se señala en



la Figura 5.28 el que tiene mayor diferencia con el dato experimental, con un porcentaje del 11.91 %. Este último resultado muestra una gran desviación entre distancia teórica y experimental, sin embargo, esto puede ser justificado debido a interacciones que no son tomadas en cuenta en el cálculo y que aparecen en el estado sólido, en la Figura 5.29 se muestra la estructura de rayos-X obtenida por Loeb y col. para este pseudorrotaxano, se aprecia que muy cercano a ese enlace se encuentra posicionada una molécula de disolvente ( $\text{NO}_2\text{CH}_3$ , nitrometano) que puede ser la causa de la desviación en la medida teórica, ya que moléculas de disolvente, agua captada de la atmósfera y contraiones no son tomados en cuenta, como tampoco se consideró el hecho de que las estructuras se encuentran en una red cristalina y existen interacciones entre ellas, mientras que para efectos de cálculo se consideran las moléculas en estado gaseoso, ignorando estas interacciones.

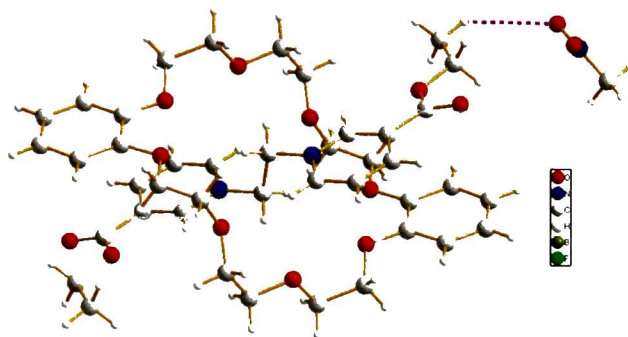


Figura 5.29: Estructura de rayos-X del pseudorrotaxano referencial. En la esquina superior derecha se muestra la molécula de disolvente con la que interactúa el último enlace C-C del eje. Para mayor claridad se ha omitido al contraion ( $\text{BF}_4$ )

Una prueba para este razonamiento es que el ángulo que se forma entre O-C-C, en el caso del cálculo teórico es de  $108.0^\circ$ , muy cercano al ideal  $109.5^\circ$ , sin embargo el ángulo encontrado en el estado sólido es de  $112.5^\circ$  abriéndose de manera tal que el último carbono del éster se acerca a la molécula de nitrometano.

Como puede verse la estructura optimizada mediante TFD concuerda en gran medida con la obtenida por Loeb, ya que las distancias de enlace entre los datos calculados y los experimentales muestran buena correspondencia, incluso es posible apreciar como se desvía el valor teórico del experimental debido a la presencia de moléculas de disolvente en la red cristalina.



Para el sistema en estudio dicatiónico los resultados teóricos de la optimización se compararon con el cristal obtenido con el compuesto de paladio, que fue el pseudorrotaxano cristalizado con carga 2+. La desviación estándar de las diferencias en las distancias de enlace entre los datos teóricos y experimentales es de 1.29%, lo que indica que en realidad los datos calculados se ajustan a los obtenidos por rayos-X.

El ángulo diedro entre las piridinas de los cálculos es de 5.0°, casi planar, mientras que para su análogo experimental es de 20.7°, esto puede ser explicado debido a las diversas interacciones que se presentan en el cristal, por ejemplo, en el estado sólido la piridina central mantiene un ángulo de 4.6° con el benceno del macrociclo, casi paralelos, mientras que en el caso del sistema calculado estos mismos anillos aromáticos tienen un ángulo de 11.0°, y la piridina del extremo con el benceno de 7.0°, así que en el cristal la torción del plano de las piridinas puede ser debido a que los anillos externos del eje se encuentran interactuando con el contraión metálico por un lado, y por el otro con moléculas de disolvente.

La distancia entre el plano del benceno del macrociclo y el de las piridinas es aproximadamente de 4.17 Å, casi el doble de la encontrada experimentalmente, esto es de esperarse debido a que los cálculos fueron hechos para una sola molécula en estado gaseoso y no toma en cuenta las interacciones de apilamientos  $\pi$  de los anillos que se encuentran por

debajo y por arriba del pseudorrotaxano. Algo un poco difícil de modelar en estado gaseoso pues no toma en cuenta las muy mencionadas interacciones encontradas por Hunter y Sanders en estructuras cristalinas para anillos aromáticos.



Para el caso del sistema 4+ la comparación se hizo con los pseudorrotaxanos tetra-catiónicos obtenidos por rayos-X, de lo cual se pueden extraer las características que se mencionan a continuación.

La desviación estándar de las diferencias de enlace entre los cálculos y el pseudorrotaxano cristalizado con bromo es de 1.62 %, y entre el cristalizado con oro es de 1.57 %, como se ve, en realidad esta diferencia entre el resultado del compuesto con bromo y con oro no es significativa, pues tienen casi la misma desviación con respecto a los datos teóricos. En general los datos experimentales se ajustan bastante bien a los obtenidos por medio de la teoría. el dato que presenta una mayor diferencia (8.7 % de diferencia) es el enlace (+)N-H de la piridina terminal, siendo más pequeño el dato experimental en ambos casos, lo cual es indicativo de que el hidrógeno se encuentra atraído hacia el nitrógeno con mayor fuerza en el estado sólido, corroborando que el enlace (+)N-H es más fuerte debido a que se encuentra asistido por carga, hecho que no se tomó en cuenta en los cálculos. Este enlace se muestra en la Figura 5.30 señalado mediante una flecha.

El ángulo diedro entre anillos piridínicos para el aducto calculado es de 14.1°, muy cercano al de 13.8° del experimental con bromo y un poco mayor a la de [Eje]·[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> que es de 12.4°, esto indica que el complejo tetraprotonado no varía mucho su ángulo diedro debido a que al encontrarse protonados los nitrógenos terminales, provocan una interacción en la dirección del enlace (+)N-H que lo vuelve más rígido.

La distancia entre el benceno y el plano de las piridinas es de 3.94 Å para el sistema

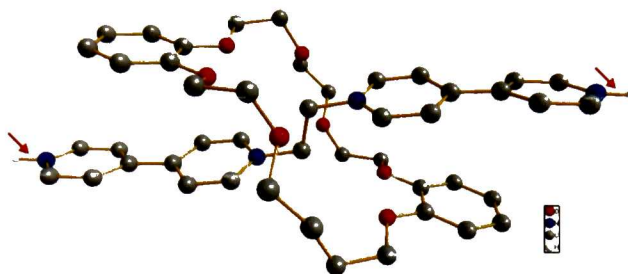


Figura 5.30: Representación del pseudorrotaxano tetracatiónico donde se muestra el enlace con mayor diferencia en distancia entre cálculos y datos experimentales.

teórico, 3.53 Å para el compuesto con bromos y 3.43 Å para  $[Eje] \cdot [Au(CN)_2]_4$  como contraiones, siendo el primero el mayor aunque tampoco es mucha la diferencia como en el caso del pseudorrotaxano diprotonado. Como ya se mencionó en los resultados experimentales 3.53 y 3.43 Å se encuentran dentro del rango propuesto por Hunter y Sanders para interacciones atractivas  $\pi-\pi$ , 3.94 Å es mucha distancia, para este caso estas interacciones no se muestran debido a que el complejo calculado se encuentra aislado.

#### 5.4.2. Funciones de Wannier

Los cálculos realizados de las funciones de Wannier se hicieron por separado para macrociclo y eje. En las figuras 5.31 y 5.32 se muestran los HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del macrociclo. De estas imágenes puede verse que las posiciones más reactivas del macrociclo son los bencenos, ya que en esta parte se encuentran localizados el HOMO y el LUMO (Figura 5.31), esto es debido a la aromaticidad de los benceno.

En la Figura 5.33 se aprecia en azul el par electrónico libre de los oxígenos, hay que resaltar que estos pares electrónicos apuntan hacia adentro del macrociclo, esto es importante

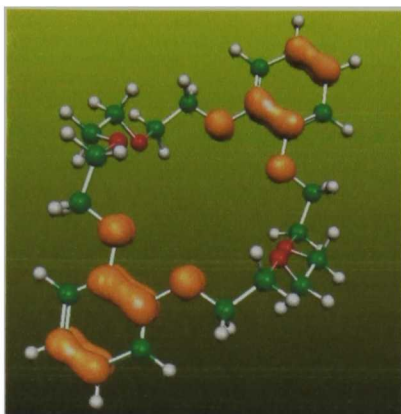


Figura 5.31: Imagen que representa gráficamente las posiciones HOMO del macrociclo, mostradas en color café claro.

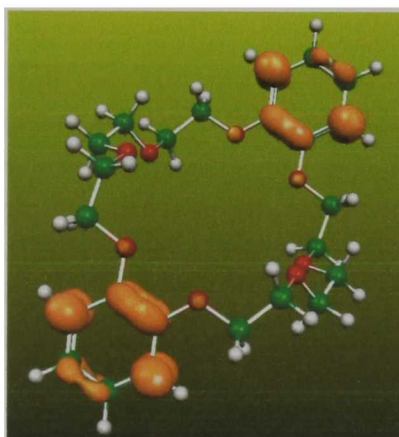


Figura 5.32: Lo mismo que la imagen de la Figura 5.31, pero esta vez mostrando las posiciones LUMO del macrociclo.

por que puede ser una evidencia de que las interacciones dipolo–dipolo entre eje y macrociclo son favorecidas, debido precisamente a esta posición de los electrones no apareados de los oxígenos y a que los hidrógenos centrales del eje apuntan hacia estos pares electrónicos.



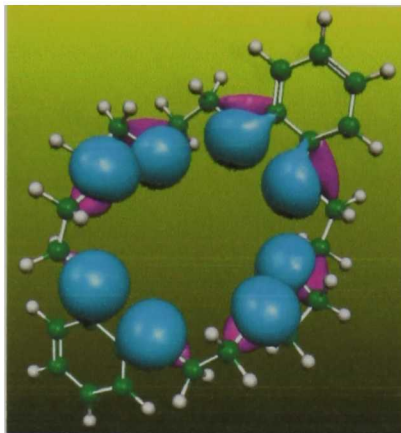


Figura 5.33: Representación gráfica de los pares electrónicos no enlazados (en azul) de los oxígenos del DB24C8.

En la Figura 5.34 se ve el tipo de enlace que hay entre pares de átomos, por ejemplo, el enlace O–C muestra una esfera en color café, lo que significa que hay un enlace covalente entre estos dos átomos, pero la esfera no es uniforme, sino que tiende a ensancharse hacia la posición del oxígeno, esto debido a que éste átomo es más electronegativo que el carbono, por lo tanto puede verse que los electrones del enlace están más cercanos al oxígeno que al nitrógeno. El enlace C–C muestra una esfera parecida a la del enlace O–C, solo que ésta se encuentra más uniforme, por lo que se deduce que éste enlace es predominantemente covalente, lo cual es de esperarse, ya que el enlace es entre átomos iguales y por lo tanto no es polar. Se muestra en azul la esfera que corresponde al enlace C–H, este también representa un enlace covalente sencillo.

En las figuras 5.35 y 5.36 se muestran respectivamente el HOMO y el LUMO de la molécula eje, de estas imágenes se puede distinguir que los nitrógenos terminales del eje son susceptibles a una transición, por lo que puede esperarse que la protonación de estos nitrógenos se lleve a cabo, ya que los nitrógenos aparte de contener una fracción del HOMO y LUMO de la molécula, contienen un par electrónico ‘‘disponible’’ (libre) para

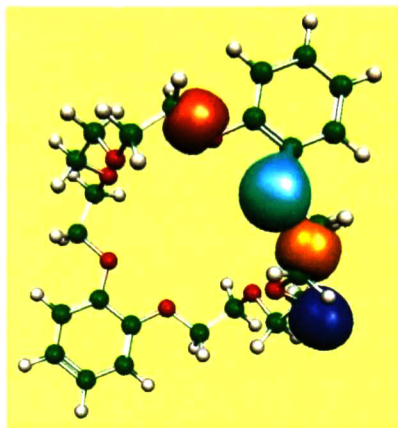


Figura 5.34: Tipos de enlace en el macrociclo.

interactuar con algún otro elemento. Se localizan HOMO's y LUMO's en otras partes de la molécula, pero estas posiciones no cuentan con electrones libres para soportar un hidrógeno en caso de una protonación.

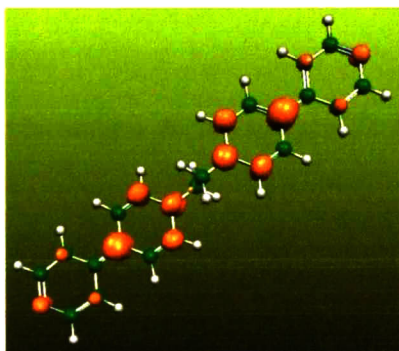


Figura 5.35: Imagen que representa gráficamente las posiciones HOMO del eje, mostradas en color café claro.

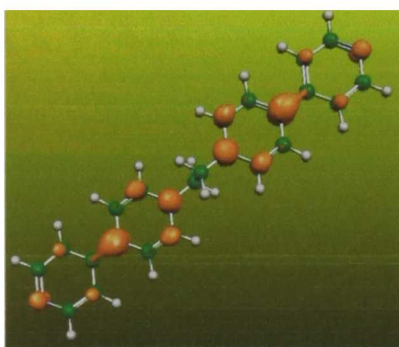


Figura 5.36: Lo mismo que la imagen de la Figura 5.35, pero esta vez mostrando las posiciones LUMO del eje.

# Capítulo 6

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 6.1. Conclusiones

- La metodología experimental desarrollada en esta tesis es adecuada para el intercambio aniónico de los bromuros de  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Br}]_2$  por los aniones [Isoftalato] y [Tereftalato], formándose los compuestos con aniones orgánicos,  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Isoftalato}]$  y  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Tereftalato}]$ , comprobándolo por el cambio de sus características físicas y químicas como el color, su insolubilidad en agua y mediante RMN, de donde se diferencian claramente las 5 señales que le corresponden al catión  $[\text{Eje}]^{2+}$  y las que corresponden a los aniones. Para el caso de la producción de  $[\text{Eje}] \cdot [\text{Ftalato}]$ , la metodología no es del todo reproducible, aunque si se obtuvo hizo falta un mayor control en las variables para la elaboración de este producto, siendo la cantidad de agua y la temperatura factores decisivos en ello.
- Se puede comprobar, mediante Resonancia Magnética Nuclear de protón, que se forma el pseudorrotaxano  $[1,2\text{-bis}(4,4'\text{-bipiridonio})\text{etano}] \subset \text{DB24C8}$  conteniendo como contraiones a los aniones isoftalato y el tereftalato. En el espectro se pueden iden-

tificar las señales que corresponden a las especies disociadas y asociadas, donde las primeras aparecen a frecuencias menores que las señales originales.

- Hay evidencia de la estructura en estado sólido de [Eje]·[Tereftalato] que los aniones se colocan lo más cerca posible a los nitrógenos internos del eje, interactuando con moléculas de agua que ayudan a propagar la estructura. Sin embargo, la inclusión del agua en la red provoca que la estructura varíe con respecto a la obtenida por Hosseini para este tipo de compuestos.
- De las resonancias de los pseudorrotaxanos se concluye que la asociación–disociación del pseudorrotaxano es un proceso dinámico que se efectúa lentamente en comparación con la escala de tiempos del equipo.
- Los métodos seguidos para la síntesis de los compuestos con aniones organometálicos es adecuada, y es posible verificar su formación debido al cambio en las propiedades de los compuestos, como son un evidente cambio en color, la alta insolubilidad de los compuestos en prácticamente cualquier disolvente y los análisis elementales realizados.
- La técnica descrita para la cristalización del polipseudorrotaxano  $[\text{Eje}\cdot\text{H}_2]^{4+} \subset \text{DB24C8}$  con  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  como contraión, fue efectiva ya que pudo ser cristalizado en agua utilizando la técnica de difusión lenta durante varias semanas.
- La metodología descrita para la formación del pseudorrotaxano con el eje compuesto con paladio es excelente, ya que el eje respectivo se pudo solubilizar en agua a temperatura de ebullición y con agitación fuerte, gracias a lo cual se obtuvieron cristales de buena calidad para la difracción de rayos–X. De esta estructura lo más destacable es que al no encontrarse protonados los nitrógenos terminales del eje, no fue posible lograr un control sobre las interacciones presentes en el cristal, colocándose el compuesto de paladio en los espacios vacíos de la red. Lo mismo sucede para el caso del eje [Eje]·[Tereftalato] en el que el anión se coloca cerca del etileno, pero no en los extremos del eje, como se pretendía para los ejes tetracatiónicos.



- En la estructura de los tres polipseudorrotaxanos obtenidos se observa que el macrociclo se coloca siempre en la misma posición respecto al eje, corroborando que  $[\text{Eje}]^{2+}$  contiene un sitio de reconocimiento para el DB24C8, como lo demuestran las estructuras de rayos-X y que se señala en artículos en los que se reportan estructuras análogas.
- De las estructuras de los compuestos tetracatiónicos, se observa que se logra un reconocimiento molecular a través de puentes de hidrógeno con los nitrógenos terminales del eje. Este reconocimiento se realiza, ya sea con moléculas de agua o con el contraión, propagando la estructura en el sentido deseado, logrando, en las estructuras obtenidas, un control sobre la dirección de propagación de la red.
- Se encontraron diferentes patrones en la posición en la que se acomodan los pseudorrotaxanos, solo en el caso de la estructura que contiene paladio, los anillos se colocan todos en la misma dirección, en los otros dos casos se colocan alternados. Sin embargo todos los arreglos muestran una disposición para la formación de apilamientos  $\pi$ , que contribuyen en la expansión de la red en dirección perpendicular al plano de los anillos.
- Las moléculas de agua compiten fuertemente por los sitios de reconocimiento que debieron ser ocupados por los aniones. Una mejora importante a estas estructuras sería llevar a cabo la cristalización en condiciones estrictamente anhidras, además de tomar en cuenta que lo más preferible sería usar un disolvente menos coordinante para prevenir que las moléculas de disolvente ocupen sitios dentro de la red.
- Los resultados de las estructuras optimizadas mediante TFD muestran una buena correspondencia con los datos de las estructuras obtenidas por rayos-X. En general, la desviación entre los datos calculados y los medidos experimentalmente son menores del 2%. En los casos en los que no se ajustan las distancias de enlace, se muestra en las estructuras de rayos-X que presentan interacciones no consideradas en los cálculos, como presencia del disolvente o interacciones de apilamientos  $\pi$ .

- Las funciones de Wannier muestran total concordancia con los resultados experimentales para macrociclo y eje en los tipos de enlaces. Los resultados de los pares electrónicos libres de los oxígenos se localizan en la posición esperada para enlaces de hidrógeno con los hidrógenos centrales del eje.

## 6.2. Perspectivas

Al término de este trabajo se ha logrado la obtención de algunos polipseudorrotaxanos, y los resultados son esperanzadores para la síntesis de nuevas estructuras que permitan el uso de compuestos más económicos para la producción de las redes con las dimensiones controladas. El autoensamble de estos materiales permitirá un gran intervalo de aplicaciones en distintas áreas, principalmente en el de la química. Polipseudorrotaxanos diseñados de esta manera pueden ser aptos como materiales porosos que sirvan para la separación de mezclas, esto se puede lograr si se logra funcionalizar adecuadamente los constituyentes de las redes, principalmente los que forman el poro y que estarán en contacto con la mezcla, por ejemplo servirán como separadores altamente selectivos, e incluso de separación enantiomérica en columnas para cromatografía. Es posible también lograr una caracterización amplia de las propiedades de los poros de las estructuras, como su selectividad, área superficial, volumen del poro, etc., con el fin de conocer a profundidad las características que puedan permitir su uso como almacén de distintas especies químicas, por ejemplo hidrógeno. En el caso del polipseudorrotaxano que se obtuvo con el compuesto de oro, se puede aprovechar una de las propiedades de las interacciones aurofílicas, la luminiscencia, lo cual permitirá que compuestos de este tipo sean aplicados como sensores químicos selectivos a determinadas especies.

Por otro lado, estos polipseudorrotaxanos contienen sólo un sitio de reconocimiento para el macrociclo, pero pueden sintetizarse ejes con más de un sitio de reconocimiento para el diseño de máquinas moleculares con propiedades estructurales, químicas, físicas y electrónicas controladas. Esta aplicación es muy atractiva y apenas se empieza en la

síntesis de estos productos.

En cuanto a los resultados teóricos, se están realizando aun algunos cálculos que incluyen disolvente en alguna de las estructuras, esperando que esto mejore la correspondencia entre los resultados de rayos-X y los calculados, además se está llevando a cabo también un análisis más riguroso de las propiedades electrónicas de los pseudorrotaxanos  $[\text{Eje}]^{2+} \subset \text{DB24C8}$  y  $[\text{Eje} \cdot \text{H}_2]^{4+} \subset \text{DB24C8}$ , para saber si es posible localizar los sitios de reconocimiento del eje (los nitrógenos de las piridinas) mediante las funciones de Wannier, esto permitirá conocer más a detalle el tipo de interacciones que pueden ser explotadas para el autoensamble de estos materiales y, cuando sean aplicados su selectividad a los agentes externos con los que estén en contacto.

# Bibliografía

- [1] A. Harada, J. Li, M. Kamachi. *Chem. Commun.*, 1997, 1413-1414.
- [2] J. W. Steed, J. L. Atwood. *Supramolecular Chemistry*. Ed. Wiley. 2000.
- [3] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Química inorgánica, principios de estructura y reactividad*. Ed. Oxford, University Press. 4<sup>a</sup> ed. 1993.
- [4] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto. *Science*, 1991, 254, 1312-1319.
- [5] D. Braga, A. L. Maini, A. F. Grepioni, D. A. Cian, C. O. Félix, C. J. Fischer, M. W. Hosseini. *New J. Chem.*, 2000, 24, 547-553.
- [6] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders. *Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 5525-5534.
- [7] J. M. Lehn. *Angew. Chem. Int. ed. Engl.*, 1996, 35, 1838.
- [8] *Org. Lett.*, 2002, 4, 2449
- [9] V. Balzani. *Supramolecular photochemistry*, Reídle, Dordrecht, Netherlands, 1987.
- [10] V. Balzani, N. Sabbatini, F. Scandola. *Chem. Rev.*, 1986, 86, 319.
- [11] A. J. Blacker, J. Jazwinski, J. M. Lehn, F. X. Wilhem. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1035

- [12] J. P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker. *Molecular catenanes, rotaxanes and knots. A Journey Through the world of molecular topology*. Ed. Wiley-VCH, New York, 1999, 5. 76.
- [13] G. R. Desiraju. *Chem. Commun.*, 1997, 1475-1482.
- [14] B. Dietrich, P. Viout, J. M. Lehn. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol., 1, 2.
- [15] J. F. Stoddart, P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. F. Slawin, D. J. Williams. *Angew. Chem.*, 1991, 103, 1052-1058.
- [16] J. F. Stoddart, P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. F. Slawin, D. J. Williams. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, 3, 1036-1042.
- [17] F. H. Kohnke, J. P. Macias, J. F. Stoddart. *Top. Curr. Chem.*, 1993, 165, 1.
- [18] J. P. Sauvage, Dietrich-Buchecker. *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, 59, 127.
- [19] B. Dietrich, P. Viout, J. M. Lehn. *Comprehensive supramolecular chemistry*. Executive editors, Jerry L. Atwood [et al.] vol 9. *Templating, self-assembly, and self-organization*. Jean-Marie Lehn. Oxford, UK : Pergamon, 1996.
- [20] A. M. Albrechtgary, C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, M. Meyer, C. Pascard, J. P. Sauvage. *Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*, 1993, 112, 427-428
- [21] P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith. *Supramolecular Chemistry*. Oxford Chemistry Primers. Series Sponsor Zeneca. 1999. Oxford University Press. Oxford New York. Pp. 16, 60, 62, 65.
- [22] P. Tecila, R. P. Dixon, G. Slobodkin, D. S. Alavi, D. H. Waldeck, A. D. Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 9408.
- [23] J. S. Lindsey. *New. J. Chem.*, 1991, 15, 153.



- [24] A. Pfiel, J. M. Lehn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 838.
- [25] G. Schill, H. Zollenkopf. *Nachr. Techn.*, 1967, 15, 149.
- [26] J. M. Lehn. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 89.
- [27] D. J. Cram. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1009
- [28] C. J. Pedersen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1021
- [29] J. Rebek. *J. Acc Chem. Res.*, 1990, 23, 399.
- [30] F. Vogtle. *Supramolecular Chemistry*. Ed. Wiley, New York, 1991.
- [31] J. M. Lehn. *Science*, 1993, 260, 1762.
- [32] J. M. Lehn. *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1994.
- [33] H. L. Frisch, E. Wasserman. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 3789.
- [34] H. L. Frisch, E. Wasserman. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 4433.
- [35] E. Wasserman, *Sci. Am.*, 1962, 207, 94.
- [36] I. T. Harrison. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 231.
- [37] I. T. Harrison. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 1974, 301.
- [38] G. Agam, D. Graiver, A. Zilkha. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 5214.
- [39] G. Agam, A. Zilkha. *J. Am Chem. Soc.*, 1976, 98, 5214.
- [40] P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams. *Chem. Eur. J.*, 1996, 2, 729-736.
- [41] F. Vogtle, T. Dunnwald, M. Handel, R. Jager, S. Meier, G. Harder. *Chem. Eur. J.*, 1996, 2, 640-643.

- [42] S. Anderson, H. L. Anderson. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1956-1959.
- [43] N. Solladié, J. C. Chambron, C. O. Dietrich-buchecker, J. P. Sauvage. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 906-909.
- [44] M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradský, M. T. Gandolfi, O. Kocian, L. Prodi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venture. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 302-310.
- [45] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradský, M. T. Gandolfi, D. Philp., L. Prodi, F. M. Raymo, M. V. Reddington, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venture, D. J. Williams. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4931-4951.
- [46] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart. *Chem. Soc. Commun.*, 1995, 751-753.
- [47] P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 1128-1131.
- [48] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart. *J. Chem. Soc. Commun.*, 1992, 1124-1128.
- [49] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. Frecget, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, J. Venturi. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12012-12020.
- [50] R. A. Bisel, E. Córdova, A. Kaifer, J. F. Stoddart. *Nature*, 1994, 369, 133-137.
- [51] J. P. Collin, P. Gaviña, J. P. Sauvage. *New. J. Chem.*, 1997, 21, 525-528.
- [52] H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 7605-7606.
- [53] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart. *Chem. Rev* 1995, 95, 2527-2828.

- [54] J. P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker. Intertwined Structures and Superstructures Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots. A Journey Through the World of Molecular Topology. Germany 1999.
- [55] D. Philp, J. F. Stoddart. *Synlett*, 1991, 445.
- [56] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart. *Pure Appl. Chem.*, 1993, 65, 2351.
- [57] P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1550.
- [58] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vacant, D. J. Williams. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 193.
- [59] P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 1036.
- [60] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 181-184.
- [61] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart. *Chem. Rev.* 1995, 95, 2725-2828.
- [62] I. T. Harrison, S. J. Harrison. *Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 5723.
- [63] V. J. Gilliat, C. M. Sultana, J. A. Butcher. *Tetrahedron Lett.*, 1992, 42, 6255.
- [64] P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1269.
- [65] H. Ogino. *J. Am., Chem. Soc.*, 1981, 103, 1303.
- [66] A. Harada, J. Li, M. Karachi. *Chem. Commun.*, 1997, 1413-1414.

- [67] G. J. E. Davidson, S. J. Loeb, N. A. Parekh, J. A. Wisner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 3135.
- [68] S. J. Loeb, J. A. Wisner. *Chem. Commun.*, 1998, 2757.
- [69] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. Fréchet, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venture. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12012.
- [70] S. J. Loeb, J. A. Wisner, *Chem. Commun.*, 2000, 845.
- [71] S. J. Rowan, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Org. Lett.*, 1999, 1, 129.
- [72] C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle. *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, 2692.
- [73] F. G. Gatti, D. A. Leigh, S. A. Nepogodiev, A. M. Z. Slawin, S. J. Teat, J. K. Y. Wong. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5983.
- [74] A. Harada, J. Li, M. Kamachi. *Chem. Commun.*, 1997, 1413-1414.
- [75] A. Harada, M. Kamachi. *Macromolecules*, 1990, 23, 2821.
- [76] A. Harada, J. Li, M. Kamachi. *Nature (London)*. 1992, 356, 325; 1993, 354, 516.
- [77] A. Harada, J. Li, M. Kamachi. *Macromolecules*. 1994, 27, 4538.
- [78] R. Dagani. *Chem. Eng. News*. 1992, 70, 39.
- [79] G. Wenz, B. Keller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, 31, 197.
- [80] G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner, S. Kubik. *New J. Chem.*, 1993, 17, 729.
- [81] J-P Sauvage. *Transition Metals in Supramolecular Chemistry. Perspectives in Supramolecular Chemistry*, 1999, John Wiley and Sons Ltd. Pp385.

- [82] S. J. Loeb. Received (in Cambridge, UK) 29th October 2004, Accepted 25th January 2005. First published as an Advance Article on the web 14th February 2005.
- [83] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 73, 3.
- [84] S. J. Loeb, J. A. Wisner. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998, 37, 2838.
- [85] D. Whang, Y. M. Jeon, J. Heo, K. Kim *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 11333.
- [86] K. M. Park, D. Whang, K. Heo, K. Kim. Manuscript in preparation.
- [87] G. J. E. Davidson, S. J. Loeb, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 74.
- [88] D. Whang, L. Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 451.
- [89] D. J. Hoffart and S. J. Loeb. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 117, 901.
- [90] G. M. J. Schmidt. *Pure Appl. Chem.*, 27, 647, 1971.
- [91] G. R. The Crystal as a Supramolecular Entity. *Perspectives in Supramolecular Chemistry*. 1996, Joh Wiley and Sons Ltd. Pp 31.
- [92] J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1990, 29, 1304.
- [93] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: the Design of Organic Solids*, Elsevier, Ámsterdam, 1989.
- [94] E. Weber, *J. Mol. Graph.*, 1989, 7, 12.
- [95] A. I. Kitaigorodski. *Molecular Crystals and Molecules*. Academic Press. New York. 1973.
- [96] G. R. Desiraju. *Designer Crystals: Intermolecular Interactions, Network Structures and Supramolecular Synthons*. Chem. Comm. School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad 500 046, India. 1997. 1475.



- [97] W. L. Jolly. *Modern Inorganic Chemistry*. McGraw-Hill. 3ra. Ed. 1989. Cap 14. Pp. 333-338.
- [98] G. R. Desiraju. *The Crystal as a Supramolecular Entity. Perspectivas in Supramolecular Chemistry*. Ed Wiley. Pp 56. England, 1996.
- [99] *Supramolecular Materials and Technologies. Perspectives in Supramolecular Chemistry*. Ed. By David N. Reinhoudt. John Wiley and Sons. V 4, England, 1988, pp 178.
- [100] S. J. Loeb, J. Tiburcio, S. J. Vella, J. A. Wisner. *Rog. Biomol. Chem.*, 2006, 4, 667-680.
- [101] J. A. Iggo. *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry*. Oxford Science Publications. New York, EEUU, 1999, pp. 60-63.
- [102] M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. D. Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 2135-2136.
- [103] M. H. Hosseini. *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38, 313-323.
- [104] S. J. Loeb, J. Tiburcio, S. J. Vella. *Chem Comm.*, Communication, 2006, 1598 1600.
- [105] J. Tiburcio, G. J. E. Davidson, S. J. Loeb. *Chem. Commun.*, 2002, 1282.
- [106] P. R Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 1991. 1039-1038.
- [107] D. Castillo, P. Astudillo, J. Mares, F. J. González, A. Vela, J. Tiburcio. *Organic & Biomolecular Bhemistry*, 2007, 5, 2252-2256
- [108] C. Romero, P. Guadarrama, S. Fomine. *J. Mol. Model*, 2005, 12, 85-92

- [109] M. F. Raymo, D. Michael, K. N. Bartberger, Houk, J. F. Stoddart *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9264-9267
- [110] P. R. Ashton, P.J. Campbell, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P.A. Tasker, D.J. Iliams *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34:1865-1869
- [111] H. Schmidbaur. *Chem. Soc. Rev.* 1995, 24. 383.
- [112] D. M. P. Mingos. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 561.
- [113] S. S. Panthaneni, G. R. Desiraju. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 319.
- [114] D. S. Eggleton, D. F. Chodosh, R. L. Webb, L. L. Davies. *Acta Cryst.* 1986, C42, 36.
- [115] T. J. Mathieson, A. G. Langdon, N. B. Milestone, B. K. Nicholson. *Chem. Commun.* 1998, 371.
- [116] G. Berghold, C. J. Mundy, A. H. Romero, J. Hutter, M. Parrinello. *Physical Review B.* 2005, 61. 15.
- [117] A. García, S. E. Baltazar, A. H. Romero, J. F. Perez, A. Rubio. *J. of Computational and Theoretical Nanoscience.* IN PRESS.
- [118] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos. *Reviews of Modern Physics.* 1992, 64. 4. 1045-1097.
- [119] J. Serrano. Tesis: Phonon and Electron-phonon intractions in semiconductors: Isotopic effects. Max-Plack-Institut für Festkörperforschung Stuttgart. Germany. 2003.
- [120] P. L. Taylor, O. Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matters Physics.* 2002. Cambridge University Press.

- [121] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge UK. Cambridge University Press. 2004.
- [122] J. L. Stephen, J. Tiburcio, S. J. Vella, J. A. Wisner *Org. Biomol. Chem.*, 2006, 4, 667–680

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. PILAR MONTELLANO SANDOVAL TITULADA: "AUTOENSAMBLAJE DE NUEVOS MATERIALES BASADOS EN PSEUDORROTAXANOS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A QUINCE DE ABRIL DEL DOS MIL OCHO.



DR. JORGE TIBURCIO BÁEZ



DR. ALDO HUMBERTO ROMERO CASTRO



DR. OMAR JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. JUAN DE DIOS FIGUEROA CÁRDENAS





CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006339