



# **PREPARACIÓN DE MATERIALES POROSOS MEDIANTE INTERACCIONES DEL TIPO Csp-I...N Y ENLACES DE COORDINACIÓN**

Realizado por

**BLANCA GASPAR LASANTA**

Titulación: Ingeniería Química

Departamento de Química Orgánica

Director: Dr. Santiago Uriel Rubio

Junio 2010



# **PREPARACIÓN DE MATERIALES POROSOS MEDIANTE INTERACCIONES DE TIPO Csp-I...N Y ENLACES DE COORDINACIÓN**

El presente proyecto final de carrera se desarrolla en el ámbito de la Química Supramolecular y tiene como principal objetivo estudiar la capacidad de los enlaces de halógeno y coordinación en la formación de interacciones moleculares para dar lugar a estructuras cristalinas supramoleculares.

Respecto de los enlaces de halógeno se ha escogido como componente estructural el 1,4-bis(yodoetil)benzénico (compuesto **1**) por su simetría, rigidez, linealidad y carácter electrófilo del yodo, debido al triple enlace al que está unido (Csp-I). La síntesis del compuesto **1** se ha llevado a cabo por reacción del 1,4-diethylbenzénico con N-yodosuccinimida, en presencia de AgNO<sub>3</sub> y en acetona seca. Dicho compuesto se ha obtenido con un rendimiento del 84%. Esto ha significado una mejora notable tanto en las condiciones de reacción como en el rendimiento, respecto a lo descrito previamente en la bibliografía (38%). Se han realizado numerosos ensayos de cocrystalización del 1,4-bis(yodoetil)benzénico con diversos compuestos con nitrógeno y cetonas. A partir de dichos ensayos se han obtenido monocristales del compuesto **1** y del agregado 1,4-bis(yodoetil)benzénico-hexametilentetraamina. La resolución de las estructuras cristalinas puso de manifiesto la formación de enlaces de halógeno. En el caso de la estructura del monocristal, la distancia Csp-I...N es de 2,853 Å, muy similar a las encontradas en estructuras del 1-4-diiodoperfluorobenceno. Este *building block* difícil de modificar, ha sido muy empleado para la formación de estructuras supramoleculares.

Por otra parte, se han realizado experimentos de síntesis solvotermal *in situ*, para la obtención de compuestos de coordinación triazol-Cu<sup>I</sup>. El derivado de triazol se sintetiza en el medio de reacción partiendo de 4-bromobenzonitrilo, NH<sub>3</sub> y una sal de Cu<sup>II</sup>. Una vez formado el triazol, en dicho medio, puede coordinarse al cobre reducido (Cu<sup>I</sup>) en el transcurso de la reacción y cristalizar con control termodinámico. Los espectros de IR y RMN de las mezclas de reacción no han permitido determinar con precisión la obtención de los complejos deseados, por lo que es necesario investigar más en profundidad sobre el empleo de este tipo de síntesis.



## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MÉTODO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 SÍNTESIS DE COMPONENTES ESTRUCTURALES .....</b>	<b>5</b>
2.1.1 Síntesis de 1,4-bis(yodoetil)benzénico .....	5
2.1.2 Síntesis de 4-decilohipiridina .....	6
2.1.3 Síntesis de 4-etilohipiridina .....	6
<b>2.2 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR .....</b>	<b>7</b>
2.2.1 Cocrystalización .....	7
<b>2.3 SÍNTESIS SOLVOTERMAL DE LIGANDOS IN SITU: TRIAZOLES .</b>	<b>10</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1 SÍNTESIS DE COMPONENTES ESTRUCTURALES .....</b>	<b>11</b>
3.1.1 Síntesis de 1,4-bis(yodoetil)benzénico. ....	11
3.1.2 Síntesis de 4-decilohipiridina .....	14
3.1.3 Síntesis de 4-etilohipiridina .....	17
<b>3.2 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR .....</b>	<b>19</b>
3.2.1 Características estructurales .....	20
3.2.2 Estructura cristalina del 1,4-bis(yodoetil)benzénico.....	21
3.2.3 Estructura cristalina del complejo formado por el 1,4- bis(yodoetil)benzénico y la hexametilentetraamina .....	22
3.2.4 Cristales líquidos mediante enlace de halógeno. ....	23
<b>3.3 SÍNTESIS SOLVOTERMAL DE LIGANDOS IN SITU: TRIAZOLES. 24</b>	<b>24</b>
<b>4. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS .....</b>	<b>27</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>31</b>









## ***INTRODUCCIÓN***



# 1.INTRODUCCIÓN

El presente proyecto final de carrera ha sido llevado a cabo en el grupo de cristales líquidos y polímeros del área de Química Orgánica del Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza. El trabajo se enmarca en la línea de investigación dedicada a la Química Supramolecular. Aunque en el grupo se han obtenido resultados relacionados con los enlaces de halógeno[1], es el primer trabajo que tiene como objetivo principal, el estudio de los enlaces de halógeno como directores de la organización de los componentes estructurales en estado sólido.

La Química tiene como objetivo el análisis profundo de la constitución, estructuración y transformación de la materia, lo que ha permitido preparar un amplio espectro de moléculas y materiales sofisticados, y desarrollar los procedimientos necesarios para construirlos a partir de átomos. Pero más allá de las moléculas unidas a través de enlaces covalentes, existe una rama de la química que estudia complejos sistemas químicos formados por componentes que interactúan mediante fuerzas intermoleculares no covalentes. Y es así como el concepto de Química clásica da paso al concepto de Química Supramolecular. Jean Marie Lehn, premio Nóbel en 1987 por su trabajo de investigación en este área, definió la Química Supramolecular como “la química más allá de las moléculas”[2].

Dentro de este contexto de la Química Supramolecular se desarrolla la Ingeniería Cristalina, que trata el estudio de las interacciones moleculares (enlace de hidrogeno,  $\pi$ - $\pi$ , electrostáticas, enlaces de coordinación, halógeno-halógeno y las interacciones metal-metal) y su aplicación en la construcción de estructuras sólidas determinadas[3]. Desiraju definió la Ingeniería Cristalina como “el entendimiento de interacciones intermoleculares en el contexto de empaquetamiento cristalino y en la utilización de dicho entendimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas[4].” La importancia en el control de la organización en estado sólido, reside en que las propiedades y aplicaciones de estos materiales dependen tanto de las moléculas que los constituyen, como de su organización en dicho estado sólido.

La estrategia más empleada en Ingeniería Cristalina para la obtención de nuevas estructuras, consiste en emplear moléculas (componentes estructurales) con grupos dadores y/o atractores de densidad electrónica, que controlen la organización supramolecular posterior. Pero aún se está lejos de alcanzar el objetivo de predecir la estructura de un compuesto, debido a que el proceso de cristalización es un proceso de unión en el que las moléculas o iones se encuentran y se reconocen unas a otras en disolución, y se empaquetan de acuerdo con sus propiedades estéricas y electrónicas. Es un fenómeno de no equilibrio en el que tanto la termodinámica como la cinética contribuyen a la estructura final. Si sólo influyera la termodinámica, las moléculas se organizarían para alcanzar la estructura más estable posible. El problema tiene su origen en que esta estructura final, es función también de las condiciones de cristalización, pudiendo provocar que, estructuras que se forman más rápidamente, predominen sobre las estructuras más estables[5]. Por tanto, partiendo de los mismos componentes

estructurales (*building blocks*), diferentes condiciones de cristalización pueden originar diferentes estructuras cristalinas. A pesar de todas las dificultades se han conseguido obtener empleando los principios de la Ingeniería Cristalina materiales porosos[6], materiales con aplicaciones en óptica lineal[7], polímeros[8] o cristales líquidos[9].

Es por ello que desde el marco de la Ingeniería Cristalina, se proponen en este proyecto de investigación, dos estrategias para la obtención de estructuras cristalinas supramoleculares: síntesis de yodoalquinos terminales y posterior cristalización con derivados de piridina, y síntesis de ligandos (triazoles) *in situ* en condiciones solvotermales.

En referencia a la primera estrategia, es necesario destacar que, aunque los enlaces de halógeno se conocen desde hace 140 años, en los últimos años, la capacidad de los halógenos para actuar como especies electrófilas, ha despertado un gran interés debido a su potencial para dar lugar a interacciones intermoleculares. Los halógenos son átomos que se sitúan generalmente en la periferia de las moléculas orgánicas, y por tanto se encuentran en la posición ideal para generar interacciones moleculares, en las que el propio halógeno funciona como una especie electrofílica. Mediante estos enlaces, los componentes estructurales (*building blocks*) quedan unidos a través de interacciones no covalentes dirigidas linealmente en el espacio y permiten que, a su vez, la geometría molecular ordenada que poseen, determine la disposición macromolecular posterior. Dichos *building blocks*, han sido empleados para la preparación de cristales líquidos o estructuras microporosas, en electromagnetismo o en óptica no lineal.

Cualquier enlace de halógeno puede ser descrito de la forma  $D \cdots X-Y$ , dónde X es el átomo de halógeno electrófilo (ácido de Lewis), D es un dador de densidad electrónica (base de Lewis) o nucleófilo, e Y es un átomo de carbono, nitrógeno u otro halógeno.

El objetivo de esta parte del proyecto de investigación, es analizar la capacidad de los yodoalquinos para dar lugar a interacciones. La presencia del triple enlace en este tipo de moléculas, no sólo confiere características estructurales al complejo final formado, sino que además se espera que sea capaz de retirar suficiente densidad electrónica del yodo terminal como para que haga las interacciones más fuertes.

Para conseguir este objetivo se han sintetizado como componentes estructurales, el 1,4-bis(yodo)etnilbenceno (compuesto 1), la 4-decilo xipridina (compuesto 2) y la 4-etilo xipridina (compuesto 3). Antes de realizar las cocrystalizaciones entre el compuesto 1 y los compuestos 2 y 3, se llevaron a cabo múltiples ensayos con otros derivados de piridina y cetonas. Los cristales obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía de IR, RMN y Rayos-X determinando así tanto su estructura como las características cristalinas.

La segunda estrategia propuesta que se propone para la síntesis de estructuras supramoleculares cristalinas es la síntesis solvotermal. La síntesis solvotermal se define como “una reacción química en un sistema cerrado, con la presencia de un solvente (acuoso o no acuoso), a una temperatura más alta que la del punto de ebullición de

dicho solvente”[10]. En la síntesis hidrotermal, son dos los parámetros a tener en cuenta en el proceso de cristalización. Parámetros químicos (composición química de los reactivos y la elección del disolvente) y parámetros termodinámicos (temperatura presión y tiempo de reacción). Estas reacciones son llevadas a cabo con disolventes de baja densidad (generalmente agua, amoníaco o THF), en reactores sellados a presión (autoclaves) y a temperaturas relativamente suaves (120-200°). Estas condiciones mejoran el proceso de difusión, de tal modo que se favorece el crecimiento del cristal a la temperatura de reacción y no durante el enfriamiento o mientras se deja evaporar el disolvente, lo que permite en cierto modo, que la cinética no influya tanto en el proceso de cristalización[11]. Aunque este tipo de síntesis ha sido ampliamente usada en la síntesis de zeolitas[12] también se ha utilizado para la obtención de otros sólidos porosos, compuestos magnéticos o electrónicos[13] e incluso en la obtención de catalizadores.

La síntesis solvotermal, surgió como un enfoque hacia la química cristalina de obtención de complejas estructuras metalorgánicas, en la que un ligando precursor reacciona directamente con un metal para producir un cristal determinado. Y aunque la obtención de complejos cristalinos con una determinada estructura todavía sigue siendo un reto, la ventaja de poder realizar este tipo de reacciones *in situ* frente a las reacciones metal-ligando mediante métodos convencionales, es notable. Las síntesis solvotermal va un paso más allá de las reacciones en las que el ligando se sintetiza externamente a la reacción y posteriormente se hace reaccionar con un metal para obtener un complejo cristalino. En la síntesis solvotermal *in situ* se generan ligandos en el mismo medio de reacción, lo que permite la obtención de estructuras supramoleculares imposibles de obtener mediante varias síntesis convencionales por la generación de especies inestables en el medio de reacción[14-15]. La síntesis solvotermal de ligandos *in situ*, ha supuesto eliminar la necesidad de sintetizar ligandos previos, y la formación de los mismos en el medio de reacción asegura el crecimiento de cristales suficientemente grandes como para permitir una determinación estructural mediante difracción de Rayos-X.

Es necesario destacar que al mismo tiempo que la síntesis solvotermal ha supuesto un puente de unión entre la química de coordinación y la química de la síntesis orgánica, conocer el mecanismo de síntesis de estas reacciones solvotermales es muy complicado debido a las condiciones en las que se llevan a cabo.

En este proyecto, se propone la síntesis de triazoles como producto de síntesis solvotermal. Los triazoles se caracterizan por poseer un anillo pirazol con tres nitrógenos, capaces de establecer interacciones con iones de un metal:  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Se han planteado varios experimentos en la obtención de estos triazoles. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía de IR y RMN.

Todo el estudio realizado y descrito en esta introducción, queda recogido en las siguientes páginas, y está estructurado en dos partes fundamentales: memoria y anexos. En la memoria se han incluido el método experimental, dónde se citan los métodos de síntesis para la obtención tanto de componentes estructurales como de triazoles, los

resultados obtenidos y la discusión de los mismos. Al final de esta primera parte se muestran las conclusiones que se obtienen de la realización de este trabajo de investigación y se proponen nuevos trabajos futuros para poder avanzar en el campo de la Química Cristalina. Una segunda parte, anexos, recoge más información acerca de lo presentado en la memoria (pruebas y simulaciones de las caracterizaciones y ampliación de datos de los cristales obtenidos), así como material de apoyo (glosarios de abreviaturas y de compuestos).

## ***MÉTODO EXPERIMENTAL***





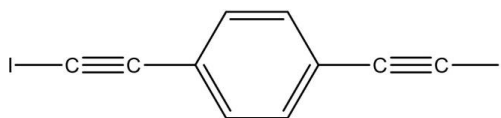
## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

### 2.1 SÍNTESIS DE COMPONENTES ESTRUCTURALES

Se describen a continuación las síntesis llevadas a cabo para la obtención de los diferentes compuestos. Los productos obtenidos en estas síntesis fueron caracterizados mediante un FT-IR modelo *Nicolet IR 200 (ThermoScientific)*, un espectrómetro de RMN modelo *Bruker Avance 400* (9.45, 400.13 MHz for H, 100.3 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) y mediante un difractómetro de Rayos X *Oxford Diffraction Xcalibur S*[16]. Los espectros completos de IR y de RMN de los compuestos se muestran en el Anexo I y Anexo II, así como los datos más importantes de las estructuras cristalinas resueltas.

#### 2.1.1 Síntesis de 1,4-bis(yodoetilnil)benceno

El componente estructural (compuesto 1) objetivo de la reacción que se describirá a continuación es el siguiente:



**Figura 1.** 1,4-bis(yodoetilnil)benceno

Procedimiento general:

Se disuelven en 40 mL de acetona seca 200 mg de 1,4-dietinilbenceno (1,58 mmol), 230 mg de nitrato de plata (1,36 mmol) y 1,066 g de N-yodosuccinimida (4,74 mmol). Se cubre el matraz de reacción con papel de aluminio para evitar la reducción del nitrato de plata y se deja reaccionar con agitación durante 24 horas en atmósfera de argón a temperatura ambiente. La mezcla de reacción inicialmente es una suspensión blanquecina y transcurrido el tiempo de reacción se observa un color más amarillento que al comienzo, y un precipitado. La mezcla de reacción se filtra y se lava con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El filtrado se evapora y se añade diclorometano para adsorberlo sobre sílicagel. El producto se purifica mediante columna cromatográfica[17], con una fase móvil 1/1 Hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [18]. Se juntan las fracciones que contienen el compuesto deseado y se evapora a vacío el disolvente. Se obtuvieron 500 mg de producto (1,32 mmol). Rdto: 84%.

Caracterización:

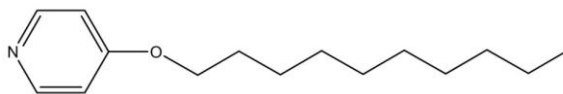
$^1\text{H}$ -RMN: 7,36 (s, 4H, anillo aromático)

IR: 1741 (débil), 1169 (débil), 837 (sistema para), 539 (enlace C-I)

Punto de fusión: 175°C, descomposición. (lit. 175°C)

### 2.1.2 Síntesis de 4-decilohipiridina

El siguiente componente estructural (compuesto 2) que se obtuvo fue la 4-decilohipiridina que presenta la siguiente estructura:



**Figura 2.** 4-decilohipiridina

Procedimiento general:

Se suspenden en 10 mL de DMF (dimetilformamida, Anexo VI), 190 mg de 4-hidrohipiridina (2mmol), 800 mg de 1-bromodecano (3,6 mmol), 140 mg de t-butoxido de potasio (tBuOK) (1,25 mmol) y 280 mg de carbonato de potasio (2 mmol). La mezcla de reacción, de color anaranjado, se calienta a reflujo de DMF con agitación durante 24 horas. Transcurrido dicho tiempo, la mezcla presenta color naranja oscuro. Se retira el matraz de reacción y se realizan tres lavados con agua y diclorometano, para eliminar las sales. La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se realizan otros tres lavados con hexano. El diclorometano y la DMF se eliminan mediante evaporación a vacío. El resultado es un producto líquido, de color anaranjado oscuro que en contacto con aire, adquiere un aspecto denso. Se disuelve de nuevo la amina en diclorometano y se añade carbono activo para purificarla. La mezcla se filtra en caliente. Posteriormente se elimina de nuevo el disolvente en el rotavapor. Se obtuvieron 109 mg de producto (0,46 mmol). Rdto: 46 %.

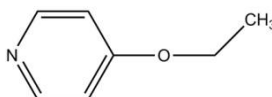
Caracterización:

<sup>1</sup>H-RMN: 0,85 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,25 (m, 14H, (-CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 1,76 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>), 3,76 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>), 6,40 (m, 2H, anillo aromático, sistema para), 7,30 (m, 2H, anillo aromático, sistema para).

IR: 1674, 1641, 1568 (anillo piridínico); 1193,1091 (grupo éter).

### 2.1.3 Síntesis de 4-etilohipiridina

El componente estructural (compuesto 3) a obtener es el siguiente:



**Figura 3.** 4-etilohipiridina

El procedimiento experimental llevado a cabo es el mismo que en el caso anterior, con los mismos reactivos y el mismo número de moles que en el caso anterior, a diferencia del alcano que conferiría la cadena. En este caso se usaron 3,6 mmol (0,564 g) pero de yodoetano. Además se realizan únicamente tres extracciones con agua, en la

que queda retenida la 4-etiloxipiridina. El agua se elimina mediante evaporación a vacío.

Caracterización:

<sup>1</sup>H-RMN: 0,85 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,25 (m, 14H, (-CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 1,76 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>), 3,76 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>), 6,40 (m, 2H, anillo aromático, sistema para), 7,30 (m, 2H, anillo aromático, sistema para).

IR: 1672, 1641, 1566 (anillo piridínico); 1192,1095 (grupo éter).

## **2.2 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR**

### **2.2.1 Cocrystalización**

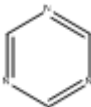
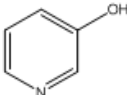
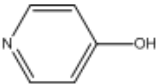
Previamente a llevar a cabo experimentos de cocrystalización, se hicieron pruebas de solubilidad de los componentes estructurales en distintos disolventes solubles entre sí, para poder disolver cada uno de los reactivos por separado y posteriormente mezclar cada disolución en un vial en el que se dejarían cristalizar. Se llevaron a cabo dos tipos de cristalización.

Evaporación lenta: se disuelven 0,052 mmol del compuesto 1, o bien 0,104 mmol (el doble, y así obtener más cristales) en diclorometano. Después se disuelven diferentes proporciones de distintos compuestos en el disolvente correspondiente y ambas disoluciones se mezclan en un vial. El disolvente se deja evaporar durante 48 horas para que cocrystalicen los solutos.

Difusión y evaporación lenta: En los casos en los que se observó una cristalización lenta y sin resultados positivos, se intentó mejorar el proceso anterior mediante la adición de un disolvente (anti-disolvente) sobre la disolución de ambos componentes estructurales. Los solutos (compuestos 1 y 2) no son solubles en el anti-disolvente, pero sí lo es el disolvente de la disolución. De esta manera se añaden capas de anti-disolvente poco polar, para que al comenzar la evaporación, el anti-disolvente difunda en la disolución saturada de los dos componentes, mejorando la cristalización.

A continuación se muestra una tabla en la que se aparecen los experimentos llevados a cabo con cada uno de los compuestos:

**Tabla 1:** Experimentos de cocrystalización.

COMPUESTO	EVAPORACIÓN Y DISOLVENTE	PROPORCIÓN <i>yodoalquino</i> <i>compuesto</i>	CARACTERIZACIÓN CON LUPA BINOCULAR
Hexametilentetraamina	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> OH.	$\frac{1}{1}$	Cristales.
	Sin disolvente <sup>i</sup> .	$\frac{1}{1}$	
 Triazina	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{3}{2}$	Cristales.
	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{3}{2}$	Cristales.
	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{1}{1}$	Cristales.
3,3-Bipiridina	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{1}{1}$	Sólido microcristalino.
	Lenta con difusión; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y capa de C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> .	$\frac{1}{1}$	Cristales.
	Lenta con difusión; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y capa de C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> . <sup>ii</sup>	$\frac{1}{1}$	Sólido microcristalino.
Piperacina	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{1}{1}$	Sólido microcristalino.
 3-Hidroxipiridina	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> OH.	$\frac{1}{1}$	Sólido microcristalino.
 4-Hidroxipiridina	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> OH.	$\frac{1}{1}$	Sólido microcristalino.

<sup>i</sup> Reacción llevada a cabo sin usar disolvente y se doblaron los moles de cada una de las especies. Se machacaron prolongada y vigorosamente en un mortero ambos reactivos y se realizaron pruebas de caracterización.

<sup>ii</sup> Misma cristalización pero usando el doble de moles del compuesto 1 y de 3,3-Bipiridina.

**Tabla 1:** Experimentos de cocrystalización (continuación)

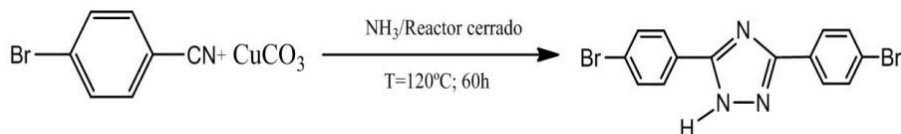
COMPUESTO	EVAPORACIÓN Y DISOLVENTE	PROPORCIÓN <i>yodoalquino</i> <i>compuesto</i>	CARACTERIZACIÓN CON LUPA BINOCULAR
4-deciloibencenonitrilo	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{1}{2}$	Sólido microcristalino.  MICROSCOPIO LUZ POLARIZADA: no se obtuvo cristal líquido.
Piridina	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{1}{2}$	Sólido microcristalino.
Base de Troger	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{1}{1}$	Sólido microcristalino.
	Lenta con difusión; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y capa de C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> . <sup>iii</sup>	$\frac{1}{1}$	Sólido microcristalino.
Dibencenoaminometano	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{1}{1}$	Sólido microcristalino.
	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{1}{1}$	Sólido microcristalino.
4-Fenilciclohexanona	Lenta; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	$\frac{1}{2}$	Sólido microcristalino.
	Lenta con difusión; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y capa de C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> . <sup>iv</sup>	$\frac{1}{2}$	Sólido microcristalino.

<sup>iii</sup> Misma cristalización pero usando el doble de moles de compuesto 1 y de Base de Troger.<sup>iv</sup> Misma cristalización pero usando el doble de moles de compuesto 1 y 4-fenilciclohexanona.

## 2.3 SÍNTESIS SOLVOTERMAL DE LIGANDOS IN SITU: TRIAZOLES

A continuación se describe la síntesis de triazoles mediante el tratamiento de bromobenzonitrilo con  $\text{CuCO}_3$  en distintas proporciones usando como disolventes de la reacción  $\text{NH}_3$  o THF o alguna de sus proporciones.

La reacción que tiene lugar (Figura 4) es la siguiente:



**Figura 4.** Síntesis de triazoles.

Zhang propuso en 2005 varias síntesis de distintos triazoles. Tomándolas como referencia se realizaron diferentes experimentos variando los volúmenes de disolvente y las proporciones de reactivos[19]. Se realizaron experimentos para las siguientes proporciones de  $\text{CuCO}_3$ /4-bromobenzonitrilo: 1/10, 4/10, 5/10, 2/10, 3/10, 7/10. Para cada una de estas proporciones de reactivos, se usaron las siguientes proporciones de disolventes.

- 1 mL de  $\text{NH}_3$  únicamente como disolvente.
- 0.5 mL de  $\text{NH}_3$  y 2.5 mL de THF como disolvente.
- 2.5 mL de  $\text{NH}_3$  y 0.5 mL de THF como disolvente.

Procedimiento experimental:

Se introducen en un autoclave 500 mg de bromobenzonitrilo (2,75 mmol) y se ajusta la proporción de  $\text{CuCO}_3$  para cada experimento mencionado anteriormente. Se añade el volumen correspondiente de  $\text{NH}_3$ , o de  $\text{NH}_3$  y THF, dependiendo del experimento a llevar a cabo. Se introduce el autoclave en una estufa durante 60 horas a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$ . Transcurrido el tiempo de reacción, se saca de la estufa y se deja enfriar en su interior lentamente hasta temperatura ambiente.

El producto obtenido se filtra con papel de filtro, y se arrastra con agua destilada recogiendo en un erlenmeyer el filtrado.

El filtrado del erlenmeyer, soluble en agua, se lleva al rotavapor para evaporar los disolventes. El sólido que queda en el papel de filtro, se deja secar a temperatura ambiente y una vez seco, también se recoge, obteniendo dos productos distintos a caracterizar.

Los resultados obtenidos de las caracterizaciones mediante IR y RMN se muestran en la siguiente sección.

## ***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***





### 3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 SÍNTESIS DE COMPONENTES ESTRUCTURALES

En este apartado se presenta la síntesis y caracterización de los componentes estructurales 1,4-bis(yodoetilnil)benceno, 4-decilohipiridina, y 4-etilohipiridina.

El primero de dichos compuestos se escogió por presentar grupos aceptores de enlaces de halógeno, una geometría lineal y rigidez conformacional. Los derivados de piridina se eligieron porque presentan un átomo de nitrógeno capaz de dar lugar a enlaces de halógeno. En el caso de la 4-decilohipiridina, porque puede dar lugar a cristales líquidos (C.L.) de tipo calamítico mediante enlaces de halógeno. La 4-etilohipiridina se decidió prepararla como modelo estructural, dada la dificultad de cristalizar estructuras flexibles como las cadenas alifáticas. Disponer de un modelo estructural, puede ayudar a comprender mejor las propiedades de un material.

##### 3.1.1 Síntesis de 1,4-bis(yodoetilnil)benceno.

Dado el interés de los yodoalquinos, muchas han sido las vías de síntesis para la obtención de este tipo de compuestos. En este proyecto de investigación se propone la síntesis del compuesto 1 como uno de los componentes estructurales para la obtención de estructuras supramoleculares. La síntesis del compuesto 1 ya había sido descrita por Yamamoto[20] partiendo del 1,4-dietilnilbenceno (Figura 5):



**Figura 5.** 1,4-dietilnilbenceno.

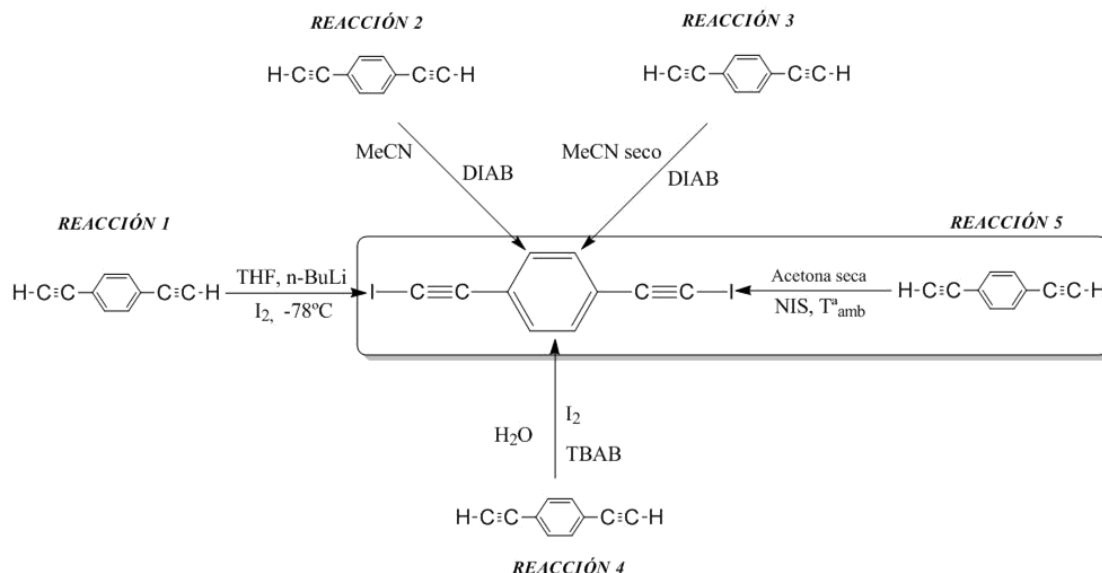
Los alquinos presentan mayor acidez que cualquier otro tipo de hidrocarburo debido a la hibridación  $sp$  que presenta el carbono que forma el triple enlace con el carbono contiguo, el cual a su vez está unido mediante un enlace sencillo al hidrógeno terminal. Este hecho, permite obtener alquinos sustituidos, mediante la desprotonación de un alquino terminal con una base y posterior reacción con un electrófilo.

Yamamoto emplea concretamente  $n\text{-BuLi}$  como base, y el diacetiluro que se forma reacciona con  $\text{I}_2$  bajo unas condiciones de reacción algo rigurosas (THF seco, atmósfera inerte y  $-78^\circ\text{C}$ ), para dar lugar al compuesto 1 (Figura 6) con un rendimiento del 48%.



**Figura 6.** 1,4-(bis)yodoetilnilbenceno.

Se decidió en primer lugar llevar a cabo la preparación del compuesto 1 siguiendo la síntesis descrita por Yamamoto (Figura 7, reacción 1). El seguimiento mediante CCF (Cromatografía en Capa Fina)[17] mostró que la reacción dio lugar a una gran cantidad de compuestos que no se pudieron identificar, y de los que era muy difícil separar el producto deseado. Por ello se optó por realizar otras síntesis para poder obtener el compuesto 1. Se muestran a continuación todas las síntesis llevadas a cabo. Se ha señalado con un recuadro la síntesis que finalmente permitió obtener el compuesto 1.



**Figura 7.** Síntesis llevadas a cabo para la obtención del compuesto 1.

Así, se decidió llevar a cabo otra síntesis (Figura 7, reacción 2), que no requiriese condiciones tan drásticas ( $T_{\text{amb}}$ ) y sin necesidad de disolventes secos, usando diacetoxiyodobenceno (DIAB) como fuente de yodo[21]. De nuevo, en el seguimiento mediante CCF se observó que la reacción no había tenido lugar. En este punto se decidió intentar mejorar esta misma reacción secando previamente el disolvente; el acetonitrilo (Figura 7, reacción 3). En cualquier caso, siguiendo de nuevo la reacción mediante CCF, no se puso de manifiesto la obtención del producto buscado.

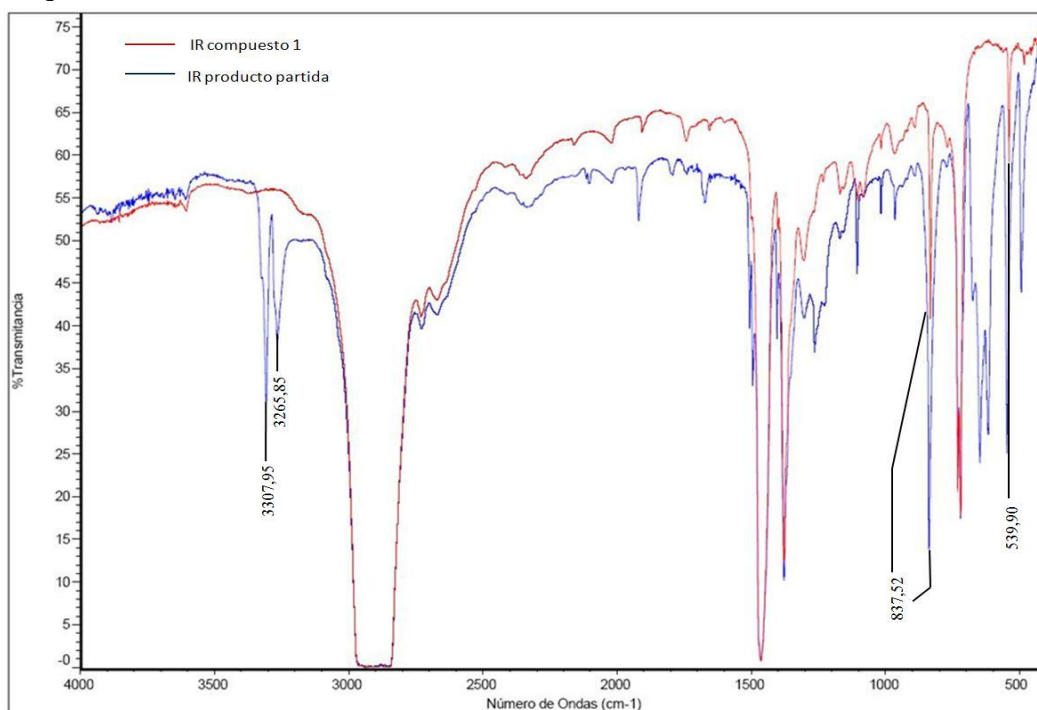
En la siguiente reacción (Figura 7, reacción 4), se recurrió a una síntesis cambiando de nuevo la fuente de yodo ( $\text{I}_2$ )[22], llevando a cabo la reacción en dos fases (agua y diclorometano) y empleando un catalizador de transferencia de fase, bromuro de tetrabutilamonio (TBAB). Esto permitiría obtener el producto buscado en la fase orgánica, posibilitando una posterior extracción del producto con hexano, libre del resto de reactivos que quedarían retenidos en la fase acuosa, con la consiguiente ventaja de poder evitar impurezas en las pruebas de caracterización. Además esta reacción presentaba una ventaja adicional, y es que el catalizador podía ser recuperado en la misma fase acuosa y por tanto ser usado en posteriores reacciones. Tampoco de este modo, y a pesar de que se había usado bibliografía muy reciente, se consiguieron resultados satisfactorios durante la caracterización.

El hecho de que estas tres últimas reacciones llevadas a cabo estuvieran descritas para una única sustitución hidrógeno-yodo y para otros productos de partida diferentes

al 1,4-dietinilbenceno, y a pesar de que en los cálculos de los moles de reactivos se había tenido en cuenta este hecho, es posible que contribuyeran a que las primeras reacciones llevadas a cabo no dieran lugar a la obtención del producto deseado.

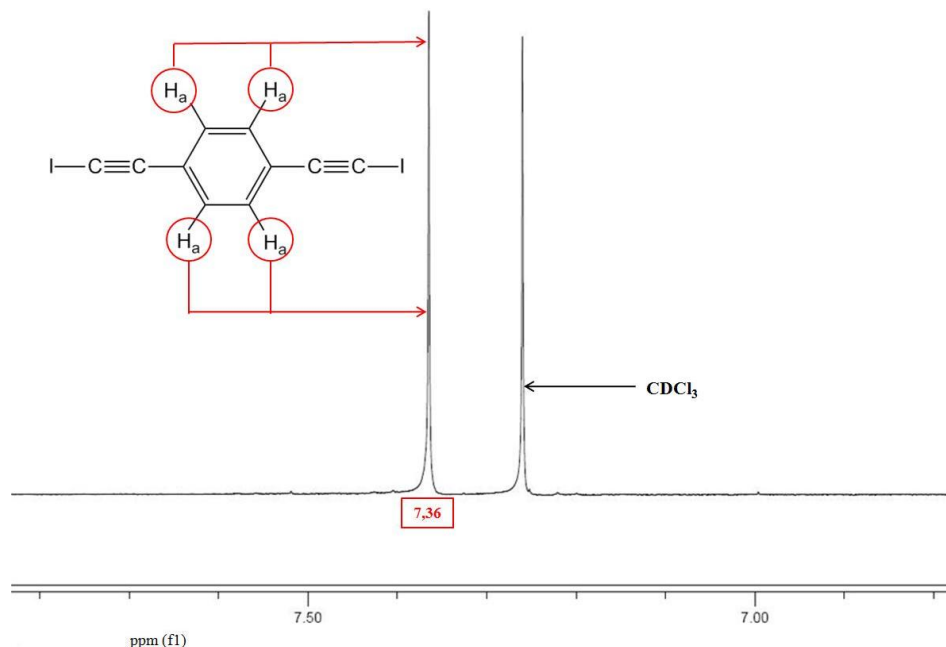
Finalmente, un experimento más sencillo de llevar a cabo (Figura 7, reacción 5), en condiciones menos drásticas que las descritas para la reacción original ( $T_{amb.}$  sin atmósfera inerte y desecando únicamente acetona) y curiosamente, menos reciente que los primeros, fue el que condujo a la obtención del componente estructural buscado[18]. De hecho, esta síntesis a diferencia de las anteriores, sí que describía una doble sustitución de un alquino. El seguimiento mediante CCF mostró la desaparición del reactivo de partida y la aparición de un nuevo compuesto en un  $R_f$  muy parecido al del producto inicial, y que se diferencia en que el producto toma un color más amarillento. El producto se purificó mediante cromatografía en columna y se caracterizó mediante RMN e IR.

Al comparar los espectros de IR del reactivo de partida y del producto obtenido (Figura 8), se observó que desaparecieron los picos de la banda que refleja la vibración de los enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  correspondientes al reactivo de partida, entre  $3000$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  y, además, en los picos de intensidad media en la banda de  $2000$  a  $2200\text{ cm}^{-1}$  no se reflejó la presencia del triple enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Son picos muy significativos de los alquinos, pero la simetría molecular de los mismos hace que no aparezcan dichos picos en el espectro. En la huella dactilar, a un número de onda de  $539\text{ cm}^{-1}$ , aparece un pico importante con respecto al espectro del producto de partida. Posiblemente corresponde al nuevo enlace formado C-I. Además en ambos casos aparecen en torno a  $837\text{ cm}^{-1}$ , los picos que indican la sustitución 1,4 del anillo de benceno.



**Figura 8.** Espectro de IR del compuesto 1 y reactivo de partida.

El espectro de RMN realizado en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 9), muestra una única señal; atendiendo a la bibliografía[20], se esperaba un singlete que representase un único tipo de protones: los correspondientes al anillo aromático. El pico apareció a un desplazamiento de 7,36 que coincide con lo descrito en la literatura. Se muestra a continuación dicho RMN.



**Figura 9.** Espectro de RMN de protón del compuesto 1.

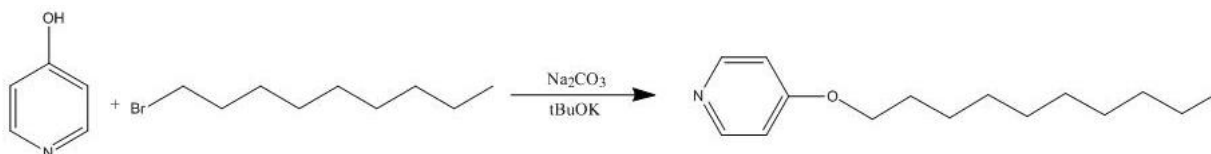
La simulación de este mismo RMN con el programa informático *ChemBioDraw Ultra* mostró un espectro prácticamente igual (Anexo III).

También se obtuvieron cristales adecuados para determinar la estructura cristalina del compuesto 1 que se comenta más adelante en el apartado 3.2.2.

No sólo cabe destacar que se consiguió el producto objetivo, sino que además se consiguió llegar a él a través de un método más simple y con condiciones menos drásticas que las descritas previamente por Yamamoto, y consiguiendo además alcanzar rendimientos casi el doble de los descritos hasta la fecha.

### 3.1.2 Síntesis de 4-decilohipridina

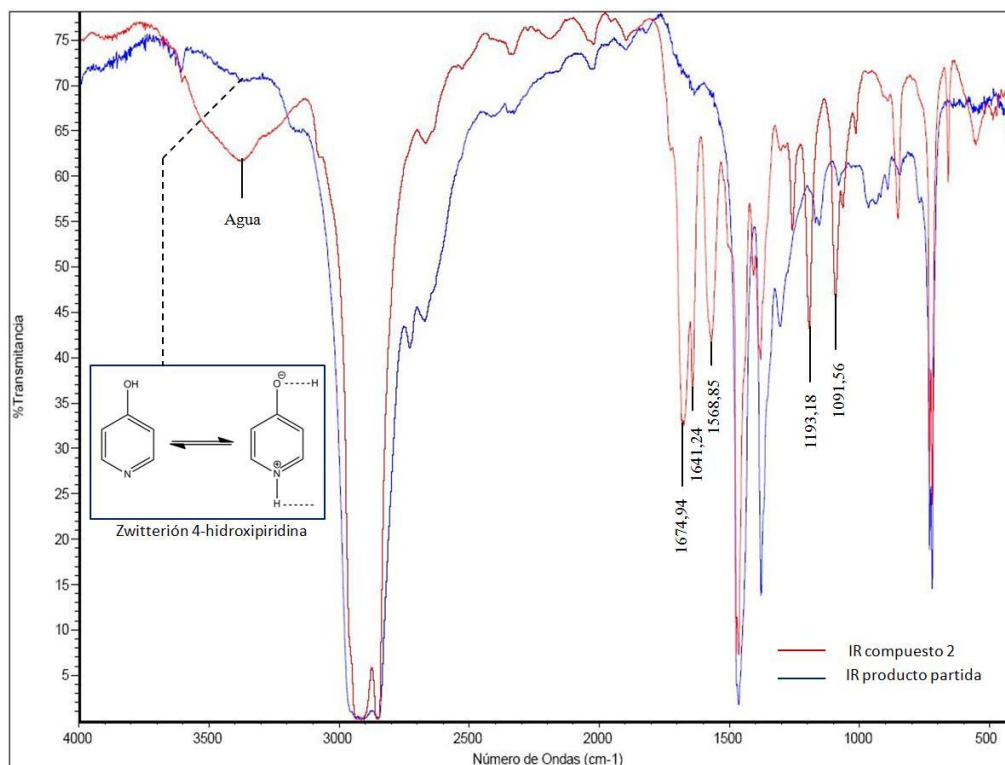
Se elige como producto de partida la 4-hidrohipridina que reacciona con derivados halogenados alifáticos, dando lugar a los éteres de hipridina mediante un mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ : denominada reacción de Williamson (Figura 10).



**Figura 10:** Reacción de Williamson para la obtención de la 4-etiloxipiridina.

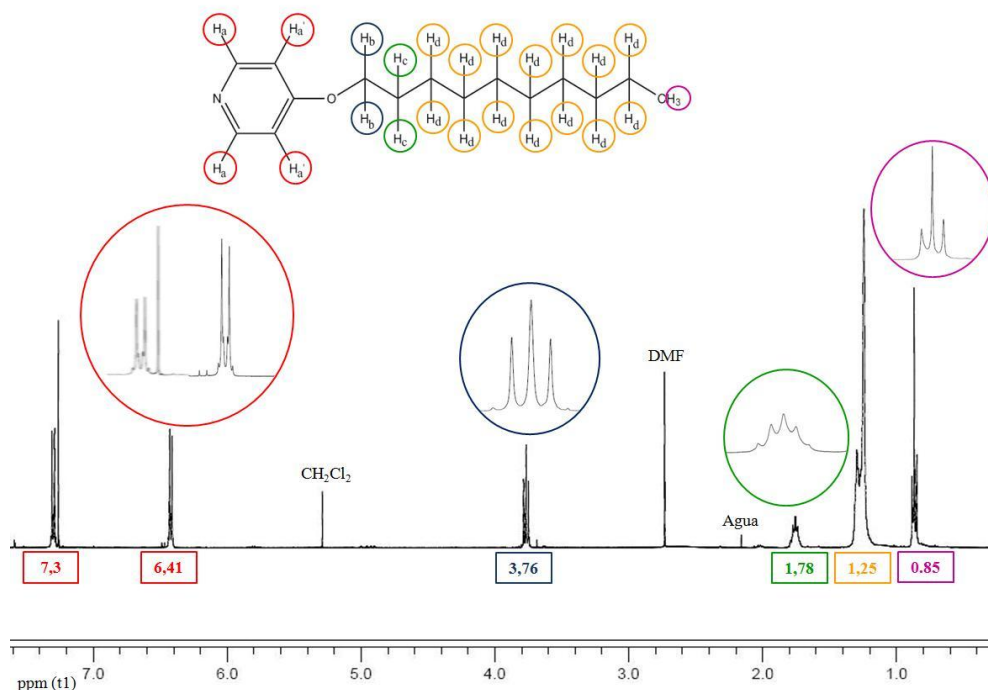
La obtención del compuesto 2 no supuso tantos intentos de síntesis como la del compuesto 1 y únicamente hubo que añadir una base adicional más fuerte con respecto a la reacción descrita en la bibliografía[23]. Cuando se empleó únicamente como base el carbonato de potasio, el IR del producto obtenido se superpuso con el del producto de partida, e indicó que la reacción no se había producido. Para favorecer la reacción, se decidió emplear una base más fuerte: tBuOK.

Al llevar a cabo la reacción con tBuOK, de nuevo se compararon en el espectro los espectros de IR correspondientes al reactivo de partida y al producto obtenido (Figura 11). Las primeras diferencias significativas se observan en la zona del espectro de  $3500\text{ cm}^{-1}$  donde se puede apreciar que el compuesto 2 muestra un pico de intensidad media y ancho, probablemente correspondiente a trazas de agua. Se esperaba en el espectro de la 4-hidroxipiridina un pico en esa misma zona debido al grupo OH. Su ausencia es debida a que existe un equilibrio entre la forma asociada y la forma *zwitteriónica*, capaz de formar interacciones mediante puente de hidrógeno con otras moléculas de 4-hidroxipiridina, y que por tanto, hace que no aparezcan dichos picos correspondientes al anillo piridínico. No ocurre lo mismo para el producto final, para el que se aprecia el pico correspondiente al anillo piridínico en  $1568\text{ cm}^{-1}$ . Como picos más representativos en el espectro del compuesto 2, aparecen dos a  $1193\text{ cm}^{-1}$  y  $1091\text{ cm}^{-1}$ . Estos picos que no aparecen en el espectro de la 4-hidroxipiridina, corresponden al nuevo enlace formado del grupo éter del compuesto 2.



**Figura 11.** Espectro de IR del compuesto 2

Se muestra a continuación la segunda prueba de caracterización del compuesto 2: el espectro de RMN (Figura 12).



**Figura 12.** Espectro de RMN de protón del compuesto 2.

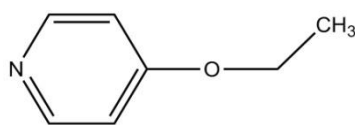
En los espectros de RMN se observa que a mayor desplazamiento químico, se encuentran los protones unidos a átomos o grupos funcionales más electronegativos, y por tanto, con mayor capacidad de atracción de densidad electrónica. De esta manera, a menor desplazamiento, aparecen los protones unidos a átomos o grupos funcionales, que se encuentran lejanos de átomos más electronegativos. Además, hay tantas señales como clases de protones haya en la molécula y dichas señales pueden desdoblarse y/o solaparse dependiendo de la posición relativa con respecto a otros grupos funcionales. De este modo, los picos que aparecen a la izquierda del espectro, señalados en color rojo, corresponden a los protones  $H_a$  y  $H_{a'}$  del anillo aromático. Se sitúan a un desplazamiento químico de 7,3 ppm y 6,41 ppm, posición característica de los protones de un aromático. Además, como los protones más cercanos al anillo se ven afectados por los más cercanos al grupo éter y viceversa, aparecen dos dobletes típicos de los compuestos aromáticos 1,4 disustituidos. Los picos que aparecen a un desplazamiento de 3,76 ppm, en azul, pertenecen a los protones  $H_b$ , afectados por la electronegatividad del grupo éter, pero no tanto como los del anillo aromático. Estos protones se ven influenciados a su vez, por el tipo de protones  $H_c$  de la cadena larga, haciendo que aparezca una señal desdoblada en forma de triplete. La intensidad de la señal no es muy alta puesto que sólo hay dos protones de este tipo. La señal de los protones  $H_c$ , señalados en verde, aparece menos desplazada, porque cada vez se alejan más del oxígeno atractor de densidad electrónica. Además, la señal tiene forma de multiplete porque estos protones se ven muy afectados por los  $H_b$  y  $H_d$  contiguos y de nuevo los picos presentan poca altura debido a que hay sólo dos protones  $H_c$ . La señal de los protones  $H_d$ , señalados en naranja, aparece como un multiplete todavía menos

desplazado que los anteriores, en la que los picos quedan solapados ya que tienen un entorno muy similar unos respecto a otros. La señal en este caso es más intensa por la cantidad de protones  $H_d$ . Por último aparece un triplete correspondiente a los protones del grupo metilo, señalados en morado, dónde estos protones sólo se acoplan a los  $H_d$  del carbono contiguo, y prácticamente no experimentan el efecto de ningún grupo atractor. Por eso son los picos que más cercanos a 1 aparecen. De nuevo una simulación del mismo espectro de RMN mediante el programa *ChemBioDraw Ultra* (Anexo III), dio lugar a un espectro de la misma forma. La integración de los picos también es coherente con la estructura molecular del compuesto 1.

Tras el estudio de estas dos caracterizaciones, se concluyó que se había conseguido obtener el segundo componente estructural, pero el RMN mostró picos de intensidad moderada de agua y grasa que suponían demasiadas impurezas para poder llevar a cabo una cocrystalización con el compuesto 1. Posteriores reacciones llevadas a cabo usando muy poca cantidad de grasa en el material de laboratorio, e intentando desecar bien la mezcla tras la reacción, no dieron lugar a mejores pruebas de caracterización.

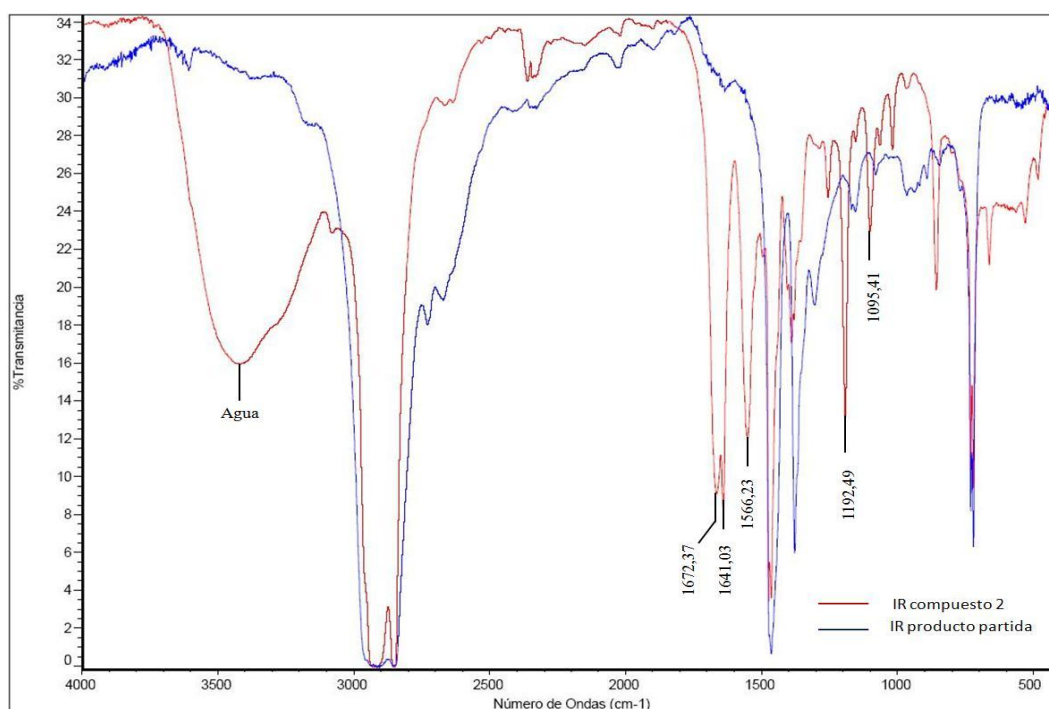
### 3.1.3 Síntesis de 4-etiloxipiridina

Esta síntesis se llevó a cabo de forma muy similar a la del compuesto 2 obteniéndose el compuesto 3 (Figura 13)



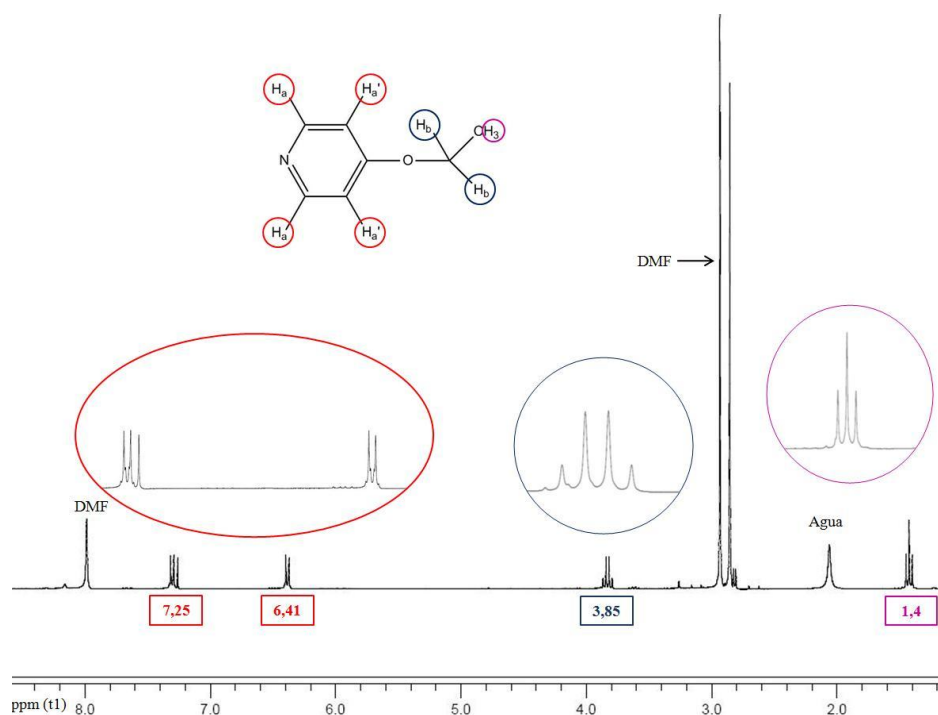
**Figura 13.** 4-etiloxipiridina

También para este compuesto se realizaron las pruebas de caracterización correspondientes. El espectro de IR (Figura 14) no varió mucho con respecto al espectro de la amina de cadena larga; el pico del agua sí aparece de mayor tamaño debido a que esta amina se extrae en fase acuosa y no en fase orgánica. El reactivo de partida tampoco muestra los picos correspondientes al grupo  $-OH$  ni el correspondiente al anillo piridínico por la capacidad de formar la forma *zwitteriónica*. Este pico sí que aparece en  $1566\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto 3. Los picos en  $1672\text{ cm}^{-1}$ ,  $1641\text{ cm}^{-1}$  corresponden al disolvente. También de nuevo aparecen los picos correspondientes al grupo éter en  $1192\text{ cm}^{-1}$  y  $1095\text{ cm}^{-1}$ . Se muestra a continuación dicho espectro de IR:



**Figura 14.** Espectro de RMN de protón del compuesto 3 y 4-hidroxipiridina.

La caracterización mediante RMN proporcionó el siguiente espectro (Figura 15):



**Figura 15.** Espectro de RMN de protón del compuesto 3.

El espectro de RMN del compuesto 3 se asemeja al del compuesto 2 pero únicamente aparecen los 3 tipos de protones indicados en la figura. De nuevo los picos referentes a los protones menos atraídos aparecen más a la derecha del espectro, y todos los picos presentan desdoblamientos, puesto que están influenciados por la presencia de



algún protón cercano. Se corrobora de nuevo la presencia de agua debido a la extracción del compuesto 2 en esta fase y también aparecen los picos del disolvente. También este espectro fue comprobado con una simulación mediante el programa *ChemBioDraw Ultra 12.0* (Anexo III)

De las dos pruebas de caracterización anteriores, se deduce que también se ha logrado sintetizar el compuesto 3, pero no de forma pura.

### 3.2 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Como ya se ha explicado en la introducción, los enlaces de halógeno se describieron por primera vez hace más de un siglo, pero no ha sido hasta hace un cuarto de siglo, cuando este tipo de enlace ha sido usado para la obtención de estructuras supramoleculares cristalinas.

La capacidad de los halógenos, en particular del yodo, unidos a átomos de carbono para actuar como electrófilos, viene dado por la distribución de carga. Esta distribución es anisotrópica; así en la dirección del enlace hay un déficit de densidad de carga (zona electrófila) y en la zona ecuatorial perpendicular al enlace una acumulación de densidad electrónica (zona nucleófila). La aparición de una zona electrófila en el halógeno esta favorecida por la presencia de grupos atractores de densidad electrónica, tales como -NO<sub>2</sub>, -F, -COOR, y por la hibridación del carbono al que está unido. Así, el triple enlace del carbono al que está unido, C≡C<sup>(sp)</sup>-I, debido al mayor carácter “s” de la hibridación del mismo, hace que aumente el carácter aceptor y la fortaleza de las interacciones a las que el compuesto yodado puede dar lugar.

A pesar del gran potencial de los yodoalquinos, han sido muy poco empleados como *building blocks* en organizaciones supramoleculares[24]. En concreto el 1,4-bis(yodoetil)benzoceno, es interesante debido a que ya se habían llevado a cabo este tipo de experimentos con moléculas, que si bien presentaban yodos terminales actuando como electrófilos, no se encontraban unidos a un carbono con hibridación sp. Concretamente, Metrangolo describió la capacidad del 1,4-diiodoperfluorobenceno para dar lugar a interacciones de halógenos con otros “building blocks” que contuvieran átomos con alta densidad electrónica como derivados piridínicos[25]. Por ello, se decidió llevar a cabo ensayos de cocrystalización entre el compuesto 1 y moléculas con átomos de nitrógeno con diferentes hibridaciones (sp<sup>3</sup>: piperacina, Base de Troger... sp<sup>2</sup>: piridina, 3-hidroxipiridina...) y también cetonas (4-fenilciclohexanona). En la parte experimental (Tabla1) se recogen los datos de los ensayos realizados.

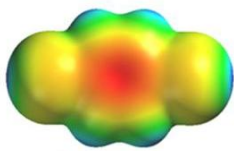
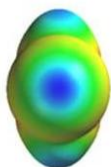
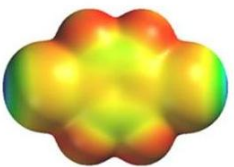
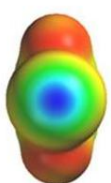
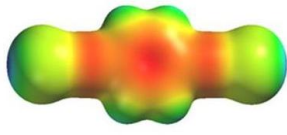
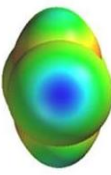
Se presentan a continuación las características estructurales y de distribución de carga del 1,4-bis(yodoetil)benzoceno y de los compuestos empleados para la obtención de estructuras supramoleculares. Además, se comentan también, las estructuras cristalinas del 1,4-bis(iodoetil)benzoceno y el complejo que forma este componente estructural con la hexametilentetraamina.

### 3.2.1 Características estructurales

Como se ha comentado anteriormente, se eligió como componente estructural el compuesto 1. Además de poseer yodos terminales, este compuesto presenta gran simetría y linealidad. Este hecho hizo pensar en que en la posterior cristalización, estas características facilitarían ordenación a la estructura supramolecular formada. Otra de las razones en la elección de este compuesto radica en su rigidez. Se trata de una molécula sin flexibilidad conformacional. El triple enlace característico de un alquino, no sólo impediría el libre giro de la molécula, sino que además, retiraría densidad electrónica del yodo contiguo.

Se estudió por tanto la distribución de cargas del compuesto 1. Para ello se realizaron cálculos mecanocuánticos *ab initio* con el programa WFPPro (*Wave Function Spartan Pro*). Además, se comparó dicha distribución de carga con la de otros componentes estructurales ampliamente utilizados en la literatura: 1,4-diodobenceno (DIB) y el 1,4-diodoperfluorobenceno (F<sub>4</sub>DIB). En la tabla 2 se recogen los resultados obtenidos.

**Tabla 2.** Distribución de carga electrónica de algunos componentes estructurales.

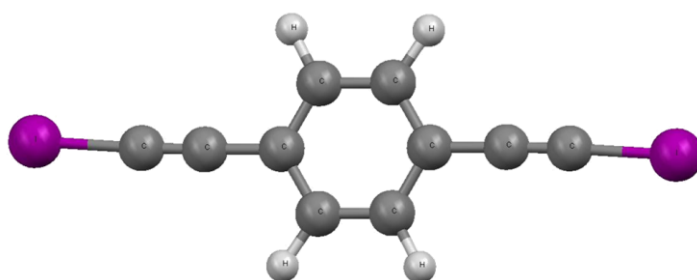
COMPUESTO		DENSIDAD DE CARGA (e)	DISTANCIA ENTRE YODOS (Å)
 p-diiodobenceno		-0,009	6,968
 p-diiodotetrafluorobenceno		0,140	0,140
 p-bis(iodoetil)benzene		0,157	12,042

Se han representado en azul, las zonas de las moléculas con mayor deficiencia de densidad electrónica y en rojo, las zonas que soportan mayor densidad de carga. De acuerdo con esto, se puede afirmar que la deficiencia de carga del yodo del compuesto 1 sintetizado es mayor que la del yodo del p-diiodobenceno, que de hecho, soporta un

pequeño exceso de densidad de carga, y prácticamente igual a la del diiodoperfluorobenceno. Esto ratificaba la hipótesis hecha a cerca de que el triple enlace, fuera capaz de retirar suficiente densidad electrónica del yodo, como para que éste fuera susceptible de formar enlaces de halógeno. Además, el compuesto 1, presenta una longitud casi el doble con respecto al primer componente estructural mostrado en la tabla, característica que puede ser transferida al complejo al que de lugar.

### 3.2.2 Estructura cristalina del 1,4-bis(yodoetilnil)benceno

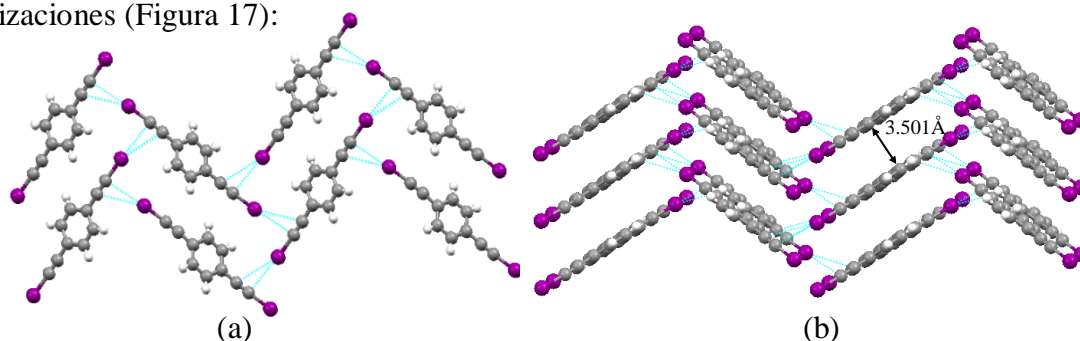
Mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto 1 en hexano- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se obtuvieron cristales de calidad para poder determinar su estructura mediante difracción de Química-X sobre monocristal (Figura 16).



**Figura 16.** Estructura del compuesto 1 determinada mediante Química-X.

Los cristales pertenecen al sistema cristalino monoclinico y se han resuelto en el grupo espacial  $P2(1)/n$ . Detalles del cristal, de la resolución así como distancias y ángulos de enlace se encuentran el Anexo IV.

La estructura supramolecular del compuesto 1 se caracteriza por la presencia de enlaces de halógeno entre los átomos de yodo y los triples enlaces. Como se observa en la Tabla 2 anterior, los triples enlaces acumulan una gran densidad de carga, lo que permite que actúen como dadores de puentes de halógeno dando lugar a las siguientes organizaciones (Figura 17):



**Figura 17.** (a) Vista apical de la organización estructural del compuesto 1.

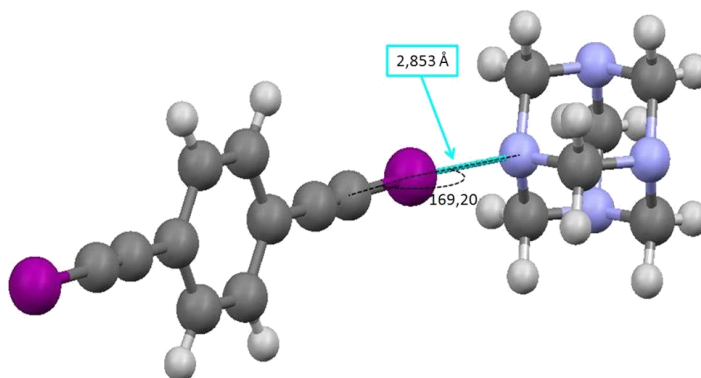
(b) Vista lateral de la organización del compuesto 1.

En este caso, es el propio triple enlace, el que actúa como dador de densidad electrónica, permitiendo la unión con los yodos terminales (electrófilos) de otra

molécula del mismo compuesto 1 dando lugar a la estructura organizada anterior (Figura 17). Esta estructura presenta capas paralelas en zig-zag y con una distancia entre ellas de 3,501 Å.

### 3.2.3 Estructura cristalina del complejo formado por el 1,4-bis(yodoetilnil)benceno y la hexametilentetraamina

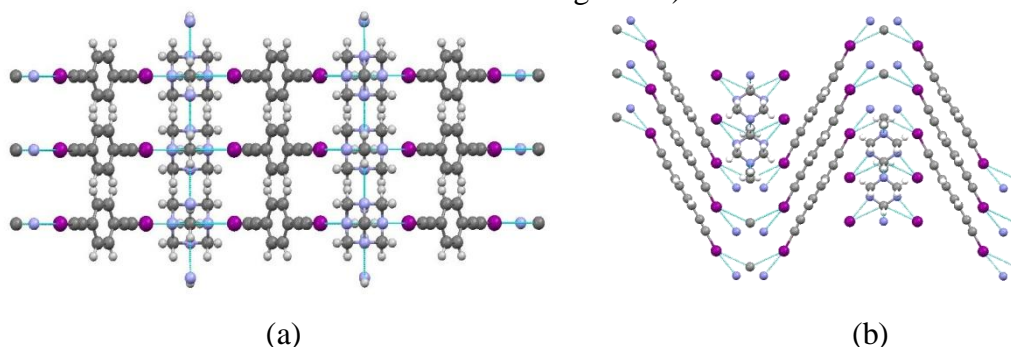
La evaporación lenta de una disolución del compuesto 1 y la hexametilentetraamina en una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dio lugar a cristales de calidad para determinar su estructura mediante difracción de Química x (Figura 18) sobre monocristal. En este caso los cristales pertenecen al sistema cristalino ortorrómbico y se han resuelto en el grupo espacial Cmm. Los datos de este cristal, de la resolución, así como distancias y ángulos de enlace se encuentran en el Anexo V.



**Figura 18.** Estructura cristalina del complejo compuesto 1-hexametilentetraamina.

La estructura está formada por una relación compuesto 1/hexametilentetraamina 1/1, en la que se establecen enlaces de halógeno entre 2 yodos del compuesto 1 y dos de los cuatro nitrógenos de la hmta con una distancia de 2.853 Å y un ángulo de 169.21°.

Se muestra a continuación la organización de la estructura supramolecular a la que daría lugar la unión de varias celdas unidad (Figura 19).



**Figura 19.** (a) Vista apical de la organización estructural del complejo formado por el compuesto 1 y la hexametilentetraamina. (b) Vista lateral de la organización del complejo formado por el compuesto 1 y la hexametilentetraamina.

Es importante comentar que la estructura de este complejo es isoestructural con respecto a la del 1,4-diyodobenceno y la hmta, y muy similar a la del agregado 1,4-diyodoperfluorobenceno y hmta.

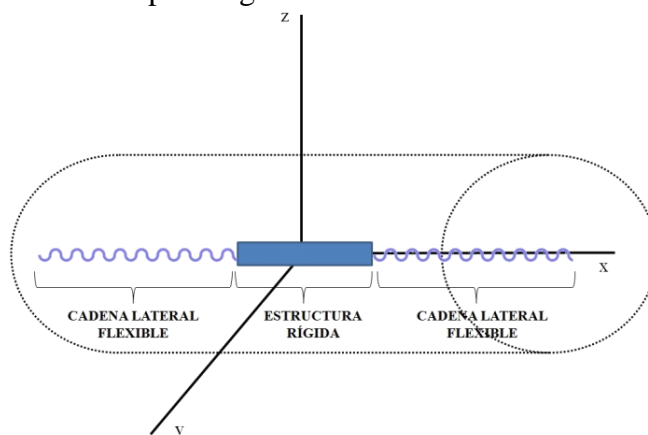
Llama la atención la diferencia de volumen. Es decir, el agregado del DIB con la hmta, con 18 átomos que conforman cada celda unidad, presenta un volumen de  $891 \text{ \AA}^3$ , mientras que el agregado del compuesto 1 con la hmta, con tan sólo 4 átomos más, presenta un volumen de  $1739 \text{ \AA}^3$ . Se atribuye este hecho a la presencia de dos triples enlaces más y de dos enlaces simple más. De hecho en la Tabla 2, ya se pudo observar que la distancia entre yodos para el compuesto 1, también era notablemente distinta a la distancia entre yodos del DIB ( $6,9 \text{ \AA}$  y  $12,0 \text{ \AA}$  distancias para DIB y compuesto 1 respectivamente).

También las distancias de las interacciones  $\text{N}\cdots\text{I}$  presentaban diferencias significativas; mientras que la distancia del DIB con la hmta es de  $3,011 \text{ \AA}$ , la del complejo 1-hmta es de  $2,853 \text{ \AA}$ , siendo una distancia más parecida al distancia  $\text{N}\cdots\text{I}$  de la estructura  $\text{F}_4\text{DIB-hmta}$  cuya distancia es de  $2,844 \text{ \AA}$ .

Todo lo anterior confirma que la hibridación, juega un papel muy importante en el comportamiento de los organohalogenados para actuar como nucleófilos.

### 3.2.4 Cristales líquidos mediante enlace de halógeno.

Una de las aplicaciones más novedosas de los enlaces de halógeno es la obtención de materiales cristalinos líquidos o cristales líquidos (C.L.). Los cristales líquidos han sido definidos como líquidos con orden orientacional o cristales con desorden posicional que combinan propiedades tanto del estado sólido como del estado líquido [26]. El estado cristal líquido representa un cuarto estado de la materia, y cuando es alcanzado desde el estado sólido por acción de la temperatura, se denomina Cristal Líquido Termotrópico. Dentro de este grupo, se encuentran los C.L. calamíticos, caracterizados por la presencia de dos o más anillos aromáticos y al menos una cadena flexible, dando lugar a una estructura en la que la componente axial es mayor que la radial, y en la que existe una parte rígida con cadenas laterales flexibles[27] (Figura 20).



**Figura 20.** Estructura C.L. de tipo calamítico.

Se llevó a cabo una cocrystalización del compuesto 1 y el 4-deciloxibencenonitrilo, con el objetivo de obtener un C.L. de tipo calamítico y se estudió el producto obtenido con un microscopio de luz polarizada. En dicho estudio sólo se observaron las

transiciones cristal líquido isotrópico de los componentes. Este resultado parecía indicar que no se había formado la interacción entre los dos compuestos, seguramente debido al carácter poco dador del nitrógeno con hibridación sp.

Otros ensayos de este tipo del compuesto 2 con el compuesto 1 van a ser realizados próximamente.

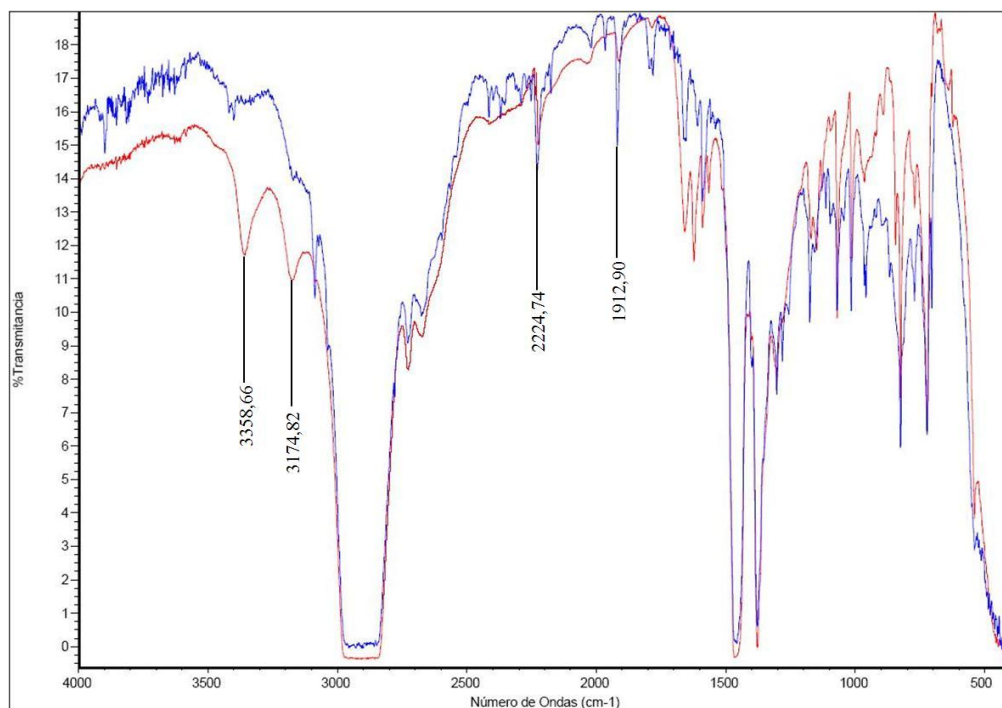
### 3.3 SÍNTESIS SOLVOTERMAL DE LIGANDOS IN SITU: TRIAZOLES.

En los apartados anteriores, se ha comprobado que la obtención de complejos cristalinos, supone la evaporación de disolventes y en muchos casos la difusión de los mismos, asumiendo siempre que el proceso de cristalización queda influenciado tanto por la cinética como por la termodinámica, siendo imposible determinar previamente la estructura y las propiedades finales del complejo obtenido.

La síntesis solvotermal, como se ha explicado en la introducción, supone un pequeño avance en esta obtención de complejos sistemas con una estructura predeterminada. Esta síntesis se basa en la obtención de ligandos en el mismo medio de reacción bajo unas condiciones de presión (autoclaves sellados) y temperatura (120-200°), en las que el proceso de cristalización está controlado termodinámicamente. Aún así, los mecanismos de reacción por los que tienen lugar aún no están relativamente claros.

Durante la realización de este proyecto, se propuso la síntesis del complejo triazol- $\text{Cu}^{\text{I}}$  en condiciones solvotermales que pudieran dar lugar a canales mediante el apilamiento de macrociclos[28]. Los triazoles se sintetizan en el medio de reacción a partir de 4-bromobenzonitrilo y amoníaco según el mecanismo propuesto por Zhang [19] que consiste en lo siguiente: el 4-bromobenzonitrilo es atacado por el amoníaco formando una amidina que más tarde reacciona con otra molécula de 4-bromobenzonitrilo, para dar lugar a un triazapentadienato que se coordina con dos iones  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Una oxidación posterior da lugar a un triazol y a iones  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

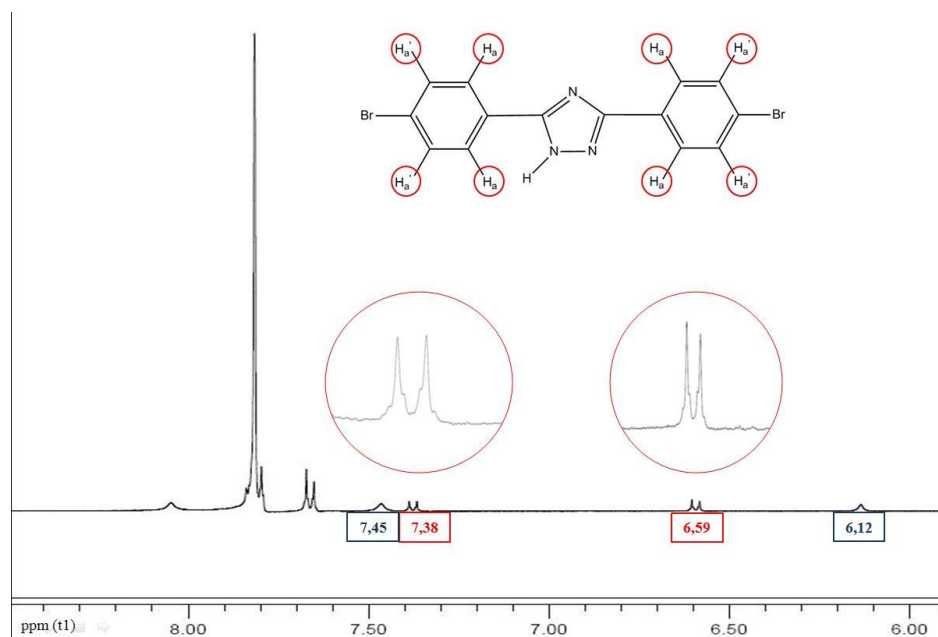
El producto obtenido en esta reacción es filtrado con agua, y tanto la parte soluble secada a vacío, como la parte no soluble fueron caracterizadas mediante espectroscopía de IR y RMN. Las pruebas de IR correspondientes a la parte soluble en agua mostraron picos correspondientes al grupo nitrilo, indicativas de que no se había obtenido el producto soluble en agua no se trataba de ningún triazol. Se muestran a continuación las pruebas de IR obtenidas para la parte no soluble del uno de los ensayos y se compara con el IR del reactivo de partida:



**Figura 21.** Espectro de absorción del producto obtenido mediante síntesis solvotermal y espectro del reactivo de partida, 4-bromobenzonitrilo

En la comparación de los IR del producto obtenido y del producto de partida (Figura 21), se observa que la diferencia más significativa se encuentra en los picos a  $3358\text{ cm}^{-1}$  y  $3174\text{ cm}^{-1}$  que aparecen en el IR del producto. Estos picos corresponden seguramente a los nitrógenos del anillo del triazol, el problema es que en este IR, también aparecen picos correspondientes al grupo nitrilo del reactivo de partida a  $2274\text{ cm}^{-1}$  y  $1912\text{ cm}^{-1}$ , indicativo de que la reacción no había tenido lugar de la manera esperada puesto que se esperaba que el grupo nitrilo desapareciera durante la reacción.

El espectro mediante RMN se muestra en la siguiente figura:



**Figura 22.** Espectro de absorción de RMN del triazol

En este espectro se observan dos dobletes en 6,59 y 7,35 (color rojo) de muy poca intensidad correspondientes a los hidrógenos de los anillos aromáticos con posiciones para.

Junto a estas señales, aparecen dos señales no definidas en 6,12 y 7,45 a integrar por el mismo número de hidrógenos. Estas señales pueden corresponder al triazol libre y al triazol acomplejado. Además el RMN muestra otros picos que no se han podido identificar (Anexo II).

En los ensayos correspondientes a las proporciones 3/10 y 7/10, se llegaron a obtener cristales de tamaño suficiente como para poder realizar una caracterización mediante difracción de Rayos-X, pero no se ha conseguido por el momento resolver su estructura cristalina.

Debido a la complejidad de las reacciones que se llevan a cabo en las síntesis arriba referenciadas, es difícil proponer una explicación a la falta de resultados. Esto nos lleva a la conclusión de que es necesario seguir trabajando para poder optimizar las condiciones de síntesis y obtener los compuestos deseados.



***CONCLUSIONES  
Y TRABAJOS FUTUROS***



## 4. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Tal y como se indicó en la introducción, el objetivo de este proyecto comprende el estudio de la capacidad de los enlaces de halógeno y coordinación para generar estructuras supramoleculares porosas.

- Se ha obtenido el 1,4-bis(yodoetil)benzénico con unas condiciones de reacción menos drásticas que las descritas hasta la fecha y con un rendimiento del 83%.
- La síntesis de Williamson para la obtención de la 4-deciloxipiridina es sencilla y se obtiene un rendimiento del 46 %.
- La obtención de la 4-etiloxipiridina también es fácil de llevar a cabo y es útil sintetizarla como modelo estructural para las cristalizaciones.
- Todos los compuestos anteriores son caracterizados mediante espectroscopía de IR y RMN.
- Se ha determinado mediante difracción de Rayos-X la estructura del 1,4-bis(yodoetil)benzénico y se ha concluido que presenta una distancia entre yodos de 12 Å, el doble de la distancia entre yodos que presenta la molécula de DIB.
- Tras el estudio de la distribución de cargas del 1,4-bis(yodoetil)benzénico mediante cálculos mecanocuánticos “ab initio”, se demostró que dicho compuesto presentaba en el yodo una deficiencia de carga mayor que la del yodo del p-diiodobenceno, y prácticamente igual a la del diiodoperfluorobenceno
- La caracterización mediante Rayos-X del complejo formado por el 1,4-bis(yodoetil)benzénico mostró la formación de interacciones entre el triple enlace y el yodo.
- Se ha determinado mediante Rayos-X la organización molecular del complejo 1,4-bis(yodoetil)benzénico-hmta que se caracteriza por la presencia de interacciones del tipo Csp-I...N, en la que la distancia yodo-nitrógeno es de 2,853 Å, menor que la del complejo DIB-hmta y similar a la del complejo F<sub>4</sub>DIB-hmta.

Tras todo el estudio de investigación realizado y las conclusiones obtenidas se proponen algunos posibles trabajos futuros:

Puesto que en la caracterización del compuesto 2 se demuestra que no se obtiene dicho compuesto totalmente purificado, se propone la continuación en la investigación de la obtención de esta amina, incorporando una purificación de la misma. En el caso de conseguir dicho objetivo, se propone la cocrystalización junto con el compuesto 1 para poder intentar obtener una estructura porosa. Más allá de esta estructura, la cadena larga de la amina, podría conferir una disposición tal a la macroestructura formada, susceptible de dar lugar a un cristal líquido. Se propone por tanto, que si los resultados

de la cocrystalización son positivos, se someta a los cristales a una prueba de caracterización mediante un microscopio de luz polarizada que permita confirmarlo.

Se ha concluido que el triple enlace del compuesto 1 retira suficiente densidad electrónica de los yodos terminales como para dar lugar a interacciones con otros compuestos que posean un halógeno que soporte densidad de carga. Desde este punto de vista se plantea la realización de nuevos experimentos de cristalización con otros derivados de la piridina, ampliando así el abanico de posibilidades para la obtención de estructuras porosas.

Por último, y debido a la complejidad que presenta la síntesis solvotermal *in situ*, se propone seguir realizando estudios en profundidad sobre los mecanismos que tiene lugar y su aplicación en la obtención de compuestos de coordinación de triazoles-Cu<sup>I</sup>.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Basurto, S., et al., Indene and pseudoazulene discotic liquid crystals: A synthetic and structural study. *Chemistry-a European Journal*, 2005. **11**(18): p. 5362-5376.
2. Lehn, J.M., Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2002. **99**(8): p. 4763-4768.
3. Braga, D., L. Brammer, and N.R. Champness, New trends in crystal engineering. *R. Soc. Chem. Spec. Publ.*, 2005. **7**: p. 1-19.
4. Desiraju, G.R., The supramolecular concept as a bridge between organic, inorganic and organometallic crystal chemistry. *J. Mol. Struct.*, 1996. **374**: p. 191-198.
5. Steed, J.W. and J.L. Atwood, eds. *Supramolecular Chemistry*. 2nd edition ed. 2009, John Wiley & Sons: Chichester, United Kingdom. 970.
6. Luo, T.T., et al., Self-Assembled Arrays of Single-Walled Metal-Organic Nanotubes. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009. **48**(50): p. 9461-9464.
7. Hisatake, S., K. Shibuya, and T. Kobayashi, Ultrafast traveling-wave electro-optic deflector using domain-engineered LiTaO<sub>3</sub> crystal. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(8).
8. Adarsh, N.N., et al., Coordination polymers derived from a bis-pyridyl-bis-amide ligand: Supramolecular structural diversities and anion binding properties. *Inorganica Chimica Acta*, 2010. **363**(7): p. 1367-1376.
9. Bisoyi, H.K. and S. Kumar, Discotic nematic liquid crystals: science and technology. *Chemical Society Reviews*, 2010. **39**(1): p. 264-285.
10. Demazeau, G., Solvothermal reaction: involvement in basic research and industrial applications. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie*, 1999. **2**(14): p. 685-692.
11. Wilhelm, C., et al., Pressure-induced polymerization of diiodobutadiyne in assembled cocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008. **130**(13): p. 4415-4420.
12. Lethbridge, Z.A.D., et al., Methods for the synthesis of large crystals of silicate zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005. **79**(1-3): p. 339-352.
13. Qiao, H., et al., Solvothermal synthesis of NiO/C hybrid microspheres as Li-intercalation electrode material. *Materials Letters*, 2010. **64**(9): p. 1022-1024.
14. Cheng, L., et al., In situ solvothermal generation of 1,2,4-triazolates and related compounds from organonitrile and hydrazine hydrate: A mechanism study. *Inorg. Chem.*, 2007. **46**(4): p. 1135-1143.
15. Zhang, X.M., Hydro(solvothermal) in situ ligand syntheses. *Coord. Chem. Rev.*, 2005. **249**(11-12): p. 1201-1219.
16. L.G.WadeJR., ed. *QUÍMICA ORGÁNICA*. 2004, Pearson Education, S.A. 1296.
17. A.Skoog, D., F.J. Holler, and T.A. Nieman, eds. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta ed. 2001.
18. Nath, M., J.C. Huffman, and J.M. Zaleski, Ambient temperature activation of haloporphyrinic-enediynes: Electronic contributions to Bergman cycloaromatization. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003. **125**(38): p. 11484-11485.
19. Zhang, J.P., et al., Copper(I) 1,2,4-triazolates and related complexes: Studies of the solvothermal ligand reactions, network topologies, and photoluminescence properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005. **127**(15): p. 5495-5506.
20. Yamamoto, H.M., J.I. Yamaura, and R. Kato, Multicomponent molecular conductors with supramolecular assembly: Iodine-containing neutral molecules as building blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998. **120**(24): p. 5905-5913.

21. Yan, J., J.H. Li, and D.P. Cheng, Novel and efficient synthesis of 1-iodoalkynes. *Synlett*, 2007(15): p. 2442-2444.
22. Chen, S.N., et al., Reusable and Efficient CuI/TBAB-catalyzed Iodination of Terminal Alkynes in Water under Air. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2009. **56**(5): p. 1078-1081.
23. Ghirlanda, G., et al., Amphiphilic copper(II) complexes modeled after the metal-complexation subunit of bleomycin antibiotics. *Langmuir*, 1998. **14**(7): p. 1646-1655.
24. Goroff, N.S., A.W. Sun, and J.W. Lauher, Preparation of poly(diiododiacetylene), an ordered conjugated polymer of carbon and iodine. *Science*, 2006. **312**(5776): p. 1030-1034.
25. Metrangolo, P., et al., Halogen bonding in supramolecular chemistry. *Angew. Chem.*, 2008. **47**(33): p. 6114-6127.
26. Serrano J.L., ed. *Liquid Crystal: An Introduction*. 1996, VCH, Weinheim.
27. Metrangolo, P. and G. Resnati, eds. *Halogen Bonding. Fundamentals and Applications*. Vol. 126. 2008. 207.
28. Huang, X.C., J.P. Zhang, and X.M. Chen, A new route to supramolecular isomers via molecular templating: Nanosized molecular polygons of copper(I) 2-methylimidazoles. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(41): p. 13218-13219.