



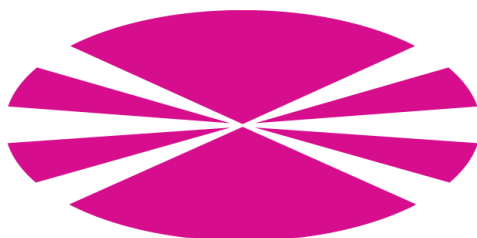
UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

**ENHEBRANDO MOLÉCULAS. ESTUDIO DE LAS
INTERACCIONES NO COVALENTES EN UN
PSEUDORROTAXANO**



TRABAJO FIN DE GRADO | **ANA GONZÁLEZ BÉRTOA**



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Enhebrando moléculas. Estudio de las interacciones no covalentes en un pseudorrotaxano.

Memoria presentada por Ana González Bértoa.

A Coruña, Febrero de 2016.

Dr. CARLOS PEINADOR VEIRA, Profesor Titular de Universidad, perteneciente al Departamento de Química Fundamental de la Universidade de A Coruña

CERTIFICAN

Que el trabajo titulado "*Enhebrando moléculas. Estudio de las interacciones no covalentes en un pseudorrotaxano.*", ha sido realizado bajo su dirección por Dna. Ana González Bértoa en los laboratorios del Departamento de Química Fundamental de la Universidad de A Coruña y, una vez realizado autoriza su presentación como Trabajo Fin de Grado en Química en la Universidad de A Coruña.

Y para que así conste, firma la presente en A Coruña, a ___ de _____ de 2016.

Fdo. Dr. Carlos Peinador Veira

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Carlos Peinador Veira, por el seguimiento, supervisión y orientación continua en la elaboración del proyecto, así como por su disponibilidad en todo momento para resolver las dudas que fueron surgiendo en el desarrollo de la realización del proyecto.

Al personal del Servicios de Apoyo á Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña por su colaboración en la realización de espectros de resonancia magnética nuclear y masas.

A los miembros del grupo de investigación, Eva M. López, Olaya Domarco y Cristina Alvariño por su inmejorable acogida y por transmitirme sus conocimientos. En especial, a la doctoranda Tamara Rama por su incondicional ayuda, por su paciencia, por haberme enseñado a manejarme en el laboratorio y por ayudarme a descubrir los aspectos fascinantes de la investigación.

A mis compañeros de Grado por los buenos momentos vividos a lo largo de estos cuatro años.

A mis amigos, porque siempre están ahí apoyándome a cada paso.

A mis padres por su paciencia y comprensión, y sobre todo a mi hermana Elvi, por su ayuda y por darme siempre los mejores consejos.

Muchas Gracias.

Abreviaturas, Acrónimos y Símbolos

°C grado centígrado

col. colaboradores

COSY Correlation Spectroscopy

d doblete

δ desplazamiento químico (RMN)

Δ ebullición

Δδ variación en el desplazamiento químico

g gramo

HMBC Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HSQC Heteronuclear Single Quantum Correlation

Hz hercio

J constante de acoplamiento

m multiplete

mg miligramo

mL mililitro

mmol milimol

m/z relación masa/carga

ppm partes por millón

RMN Resonancia Magnética Nuclear

s singulete

T temperatura

V volumen

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	1
1.2. INTERACCIONES INTERMOLECULARES	1
1.2.1. INTERACCIONES ELECTROSTÁTICAS	2
1.2.2. ENLACE DE HIDRÓGENO	2
1.2.3. INTERACCIONES π -CATION	4
1.2.4. INTERACCIONES π -ANIÓN	4
1.2.5. INTERACCIONES π - π	4
1.2.6. FUERZAS DE VAN DER WAALS	7
1.2.7. EFECTO HIDROFÓBICO	7
1.3. LA QUÍMICA DEL RECONOCIMIENTO MOLECULAR	8
1.4. AUTOENSAMBLAJE MOLECULAR	8
1.5. ROTAXANOS Y PSEUDORROTAXANOS	9
2. OBJETIVOS	11
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	13
3.1. SÍNTESIS Y ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DEL LIGANDO 1 ·2PF ₆	13
3.2. SÍNTESIS Y ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DEL CICLOFANO DN38C10	17
3.3. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DEL LIGANDO 1 ·2PF ₆ Y LOS CICLOFANOS 2,3 Y 4	19
3.3.1. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DEL LIGANDO 1 ·2PF ₆ Y EL CICLOFANO 4	19
3.3.2. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DEL LIGANDO 1 ·2PF ₆ Y EL CICLOFANO 3	21
3.3.3. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DEL LIGANDO 1 ·2PF ₆ Y EL CICLOFANO 2	22
3.4. DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRIA	23
3.5. CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN	24
3.5.1. VALORACIÓN DEL LIGANDO 1 ·2PF ₆ CON EL CICLOFANO 4 EN ACN	25
3.5.2. VALORACIÓN DEL LIGANDO 1 ·2PF ₆ CON EL CICLOFANO 4 EN ACN/CH ₂ Cl ₂	26
3.5.3. VALORACIÓN DEL LIGANDO 1 ·2PF ₆ CON EL CICLOFANO 4 EN ACN/MeOH	27
4. PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO EN EL LABORATORIO	29
4.2. SÍNTESIS DEL LIGANDO 1 ·2PF ₆	30
4.3. SÍNTESIS DEL CICLOFANO DN38C10	34
4.3.1. SÍNTESIS DEL TETRAETILENGLICOL MONOTOSILATO	34
4.3.2. SÍNTESIS DEL COMPUESTO 9	36
4.3.3. SÍNTESIS DEL COMPUESTO 10	38
4.3.4. PASO FINAL EN LA SÍNTESIS DEL CICLOFANO DN38C10	40
4.4. SÍNTESIS DE PSEUDORROTAXANOS	41
4.4.1. SÍNTESIS DEL PSEUDORROTAXANO 1(4) ·2PF ₆	42
4.4.2. SÍNTESIS DEL PSEUDORROTAXANO 1(3) ·2PF ₆	43
4.4.3. SÍNTESIS DEL PSEUDORROTAXANO 1(2) ·2PF ₆	44
4.5. DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRIA	45
4.5.1. MEDIDA DE LA BANDA DE TRANSFERENCIA DE CARGA	45
4.5.2. PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES	45
4.6. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN ENTRE 1 ·2PF ₆ Y EL CICLOFANO 4 MEDIANTE UV-Vis	46
4.6.1. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN DE 1(4) ·2PF ₆ EN ACN	46
4.6.2. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN DE 1(4) ·2PF ₆ EN ACN/CH ₂ Cl ₂	48
4.6.3. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN DE 1(4) ·2PF ₆ EN ACN	50
5. CONCLUSIONES	53

RESUMEN

En este proyecto de fin de grado se han estudiado procesos de ensamblaje molecular de un ligando derivado de la 4,4'-bipiridina ensayado en el grupo de investigación con tres ciclofanos, dos de ellos comerciales (DB24C8, 18C6), y uno sintetizado en el laboratorio (DN38C10). Todos los compuestos preparados se han caracterizado por resonancia magnética nuclear.

Primero se sintetizó el ciclofano DN38C10 por el método más actual (2009), el cual permite obtenerlo de forma más rápida y pura que los hasta el momento escritos.

En segundo lugar se estudian las interacciones posibles entre el ligando y los ciclofanos **2**, **3** y **4**, confirmando la formación del pseudorrotaxano $1 \cdot (4)PF_6$. Además se realiza un estudio acerca de la estequiometría del sistema y se lleva a cabo el cálculo de la constante de asociación de $1 \cdot (4)PF_6$ mediante técnicas espectrofotométricas de radiación UV-Vis.

SUMMARY

In this degree's final project we have studied molecular assembly processes of a derivative ligand of 4,4'-bipyridine, tested in this research group with 3 cyclophanes, two of them commercial (DB24C8, 18C6), and the other one synthesized in the laboratory (DN38C10). The compounds prepared were characterized by nuclear magnetic resonance.

Firstly, the cyclophane DN38C10 was synthesized by the newest method (2009), through the newest method, which allows obtaining it in the fastest and purest way written so far.

Secondly, the possible interactions between the ligand and the **2**, **3** and **4** cyclophanes were studied verifying the formation of **1**·(**4**)PF₆ pseudorotaxane. In addition a study about the stoichiometry of the system was made and also the calculation of the association constant of **1**·(**4**)PF₆ through spectrophotometrically techniques by UV-VIS.

RESUMO

Neste proxecto de fin de grao estudáronse procesos de ensamblaxe molecular dun ligando derivado da 4,4'-bipiridina ensaiado neste grupo de investigación con tres ciclofanos, dous deles comerciais (DB24C8, 18C6), e un sintetizado no laboratorio (DN38C10). Todos os compostos preparados caracterizáronse por resonancia magnética nuclear.

Primeiro sintetizouse o ciclofano DN38C10 polo método máis actual (2009), o cal permite a súa obtención de forma máis rápida e pura que os ata o momento escritos.

En segundo lugar estúdanse as interaccións posibles entre o ligando e os ciclofanos **2**, **3** e **4**, confirmando a formación do pseudorrotaxano $1 \cdot (4)PF_6$. Ademais realízase un estudio sobre a estequiometría do sistema e levase a cabo o cálculo da constante de asociación de $1 \cdot (4)PF_6$ mediante técnicas espectrofotométricas de radiación UV-VIS.