

Capítulo 6: Conclusiones

En este trabajo se comprobó el efecto estérico que tiene un tapón de deslizamiento en la formación de complejos de tipo [2]pseudorrotaxano. Utilizando un fragmento de piridinio-etano-amina secundaria alicíclica protonada como sitio de reconocimiento, además, la amina funciona como el tapón de deslizamiento. Ambos átomos de nitrógeno se utilizaron en forma catiónica con la finalidad de disminuir la barrera energética necesaria para la formación del complejo, cuando la amina se encuentra protonada, disminuye la energía de activación y se estabiliza el complejo.

Se comenzó con la formación del sistema $[\text{Pi-H}]^{2+}$ (eje) + 24C8 (rueda); con una cantidad equimolar para los compuestos, el tapón de deslizamiento en este caso es piperidina. Se pudieron comparar los resultados con un complejo previamente, el cual utiliza DB24C8 como macrociclo, obteniendo una constante de asociación ligeramente mayor, pero del mismo orden de magnitud. En Resonancia Magnética Nuclear se observa un cambio en los protones orto- N^+ debido a la interacción ion-dipolo entre el átomo de Nitrógeno del fragmento piridina del eje con los átomos de oxígeno del éter corona. Los protones del etilo en el sitio de reconocimiento se desplazan a frecuencias más altas por interacciones de enlace de hidrógeno $\text{CH}\cdots\text{O}$. Los desplazamientos químicos en el resto del eje permanecieron en el mismo lugar. Las señales más desplazadas a campo bajo son los protones orto- N^+ y los protones del etilo más próximos al tapón de deslizamiento sugiriendo que el macrociclo está en el sitio de reconocimiento de una manera inclinada respecto al eje a modo de desplazar estos protones a un desplazamiento químico mayor.

Además, se realizaron experimentos de competencia de ambos macrociclos por el sitio de reconocimiento. Se comenzó con el sistema $[\text{Pi-H}]^{2+}$ + 24C8 posteriormente

agregando DB24C8, en una relación molar 1:1:1. Se observó una fracción molar ligeramente mayor para el pseudorrotaxano $[\text{Pi}\subset 24\text{C8}]^{2+}$, obteniendo los mismos resultados al partir del sistema $[\text{Pi-H}]^{2+} + \text{DB24C8}$, con la adición posterior de 24C8.

Al aumentar el tamaño de la barrera estérica, utilizando el eje Aze-H, se observó una disminución de la constante de asociación en el sistema Aze-H + 24C8, comparado con el sistema Pi-H + 24C8, pero aún en el mismo orden de magnitud. El tiempo para alcanzar el equilibrio en el complejo $[\text{Aze-H}\subset 24\text{C8}]^{2+}$ es casi inmediato (no fue posible medirlo con experimentos de RMN), comparado con el complejo $[\text{Aze-H}\subset \text{DB24C8}]^{2+}$ es interesante notar como la ausencia de los dos grupos aromáticos hace que el tiempo para alcanzar el equilibrio disminuya de 14 días a un equilibrio casi inmediato. Se atribuye una mayor flexibilidad al 24C8 comparada con su contraparte con anillos aromáticos, así como una cavidad ligeramente mayor al tener una hibridación sp^3 en todos los miembros del ciclo, a comparación de los carbonos sp^2 aromáticos que contiene el macrociclo DB24C8.

Por otra parte, no se observó la formación del pseudorrotaxano $[\text{Azo}\subset 24\text{C8}]^{2+}$ a temperatura ambiente, después de dos meses de la adición equimolar del eje Azo-H con el macrociclo 24C8 se tomó un espectro de RMN ^1H , en el cual se obtuvo una formación de complejo del 9% respecto al eje libre, debido a la pérdida de disolvente no se pudo obtener una constante de asociación. En otro experimento, el complejo $[\text{Azo}\subset 24\text{C8}]^{2+}$ fue observado después de calentamiento a 50° durante 39 horas, al apenas observar una nueva señal a frecuencias más altas que el protón *orto* N^+ en el espectro de RMN. Se llevó a cabo el seguimiento durante 18 días sin llegar a un equilibrio, no obstante, se observaron señales de descomposición del eje (hidrólisis) por lo cual se detuvo el experimento. Siendo más notable

el efecto de la barrera estérica al tener que suministrar energía al sistema para la formación del complejo y demostrando que el éter 24-corona-8 puede pasar por una barrera estérica más voluminosa que los ejes anteriores.

El uso de espectrometría de masas muestra una entidad correspondiente a las masas para cada complejo, el análisis por resonancia magnética nuclear, el nuevo juego de señales corresponde a los desplazamientos esperados que tuviesen los protones en presencia del éter 24-corona-8, conforme los protones en el sitio de reconocimiento (fragmento piridina-etilamina) tienen un desplazamiento químico mayor. La espectroscopia de RMN bidimensional, COSY ayuda a justificar que estas señales corresponden a los protones del eje asociado, mientras que el espectro ^1H - ^1H NOESY establecen una correlación entre los protones cercanos al sitio de reconocimiento y la región de los protones del éter 24C8 en es espectro. La información termodinámica es también importante para los pseudorotaxanos puesto que son complejos químicos, y pueden ser analizados como tales, los parámetros termodinámicos son consistentes con la idea del autoensamblaje de los pseudorotaxanos $[\text{Pi-H}\subset 24\text{C8}]^{2+}$ y $[\text{Aze-H}\subset 24\text{C8}]^{2+}$ siendo un proceso espontáneo; de la misma manera son muy útiles para poder cuantificar las interacciones entre eje y rueda. Se propone que se tienen complejos entrecruzados en base a la información de RMN obtenida y que el macrociclo no tiene una interacción por fuera del eje, puesto que la señal del éter corona deja de ser un singulete al estar en presencia de los ejes Pi-H y Aze-H debido a que los protones del macrociclo dejan de estar en el mismo ambiente químico. Por el contrario, esta señal permanece igual en el sistema Azo-H + 24C8 hasta que ocurre el proceso de asociación.