

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



T E S I S

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS DEL
HEXACLOROCICLOTRIFOSFACENO**

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

JOSÉ CONSTANTINO GONZÁLEZ CRISOSTOMO

DIRECTOR DE TESIS

Dr. EDUARDO ROGEL HERNÁNDEZ

Tijuana, B. C.

Junio de 2012

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 074
Tijuana, B. C., a 31 de mayo de 2012

C. JOSE CONSTANTINO GONZALEZ CRISOSTOMO
Pasante de: Maestría en Ciencias
Presente

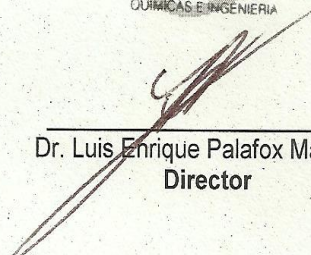
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dr. Eduardo Rogel Hernández
quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema "Síntesis y caracterización de derivados del hexaclorociclotrifosfaceno."
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- GENERALIDADES
- III.- EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFÍA
- VII.- APENDICES


Q. Noemi Hernández Hernández
Sub-Director Secretario


Dr. Eduardo Rogel Hernández
Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios por darme la fortaleza e inteligencia para poder llevar a cabo esta obra y permitirme llegar a ser lo que tan anheladamente soñé.

A mi familia que amo infinitamente y le ofrezco muy especialmente este logro; Mi esposa Jaqueline Morales que siempre me apoyo en todo momento y me alentaba para seguir adelante, mis hijos José Constantino y Danitza Jaqueline; mis padres Guillermina Crisostomo y Constantino González por su apoyo incondicional, por inculcarme que en la vida hay que luchar y trabajar para llegar a ser alguien y conseguir lo que uno desea. Su apoyo fue muy valioso y me dio las fuerzas para llegar a esta meta

Al Dr. Eduardo Rogel Hernández, Director de Tesis, por su apoyo permanente, gran interés y preocupación en todos los aspectos del desarrollo de la investigación.

Al Dr. José Ernesto Vélez López por el análisis de mis muestras por espectrometría de masas, en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (UABC).

Al Dr. Ratnasamy Somanathan Ramasamy por el análisis de mis muestras por resonancia magnética nuclear, en la Universidad Estatal de San Diego.

Quisiera dar un sincero agradecimiento a mi comité de tesis, al Dr. José Heriberto Espinoza Gómez, al Dr. José Mario Del Valle Granados y al Dr. José Guillermo Rodríguez Ventura por todo el apoyo y preocupación en el desarrollo de mi tesis.

Un agradecimiento especial al Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo, por sus consejos en aquellos momentos en donde se necesita más de alguna palabra de aliento y amistad.

A los docentes que ayudaron en mi formación profesional y personal en especial al Dr. Iván Córdova, gracias por la paciencia y gran ayuda que me brindo cuando se me presentaba alguna duda en mis espectros de resonancia magnética nuclear.

A mis compañeros y amigos que me apoyaron siempre y enriquecieron con sus conocimientos y amistad: al I.Q. José Luis Villegas Chávez, al Q.I. Emmanuel Santos Delgadillo y al I.Q. Enrique Alejandro Sánchez.

Quisiera agradecer a la Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, por recibirme para desarrollar este proyecto de investigación y a conacyt por la beca otorgada.

ÍNDICE

	Página
Hoja de aprobación.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice General.....	v
Lista de abreviaturas y símbolos.....	vii
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xii
Resumen.....	xiii
 I. INTRODUCCIÓN.....	 1
II. GENERALIDADES.....	4
II.1 Fosfacenos.....	5
II.2 Estructura y reactividad de los fosfacenos.....	6
II.2.1 Enlaces.....	6
II.3 Síntesis de HCCF.....	8
II.4 Reacciones de sustitución nucleofílica del HCCF.....	9
II.4.1 Reacciones de hidrólisis.....	11
II.4.2 Reacciones con alcoxidos, ariloxidos, y tiolatos.....	13
II.4.3 Reacciones de aminólisis.....	15
II.4.4 Reacciones de metátesis.....	20
II.4.5 Reacciones con reactivos organometálicos.....	22
II.5 Ciclotrifosfaceno conteniendo éteres corona.....	23
II.6 Polifosfacenos.....	27
III. EXPERIMENTAL.....	29
III.1 Materiales e Instrumentación.....	30
III.1.1 Disolventes.....	30
III.1.2 Reactivos.....	30
III.1.3 Otros materiales.....	30
III.1.4 Equipamiento para caracterización.....	30

III.2 Síntesis de derivados de HCCF sin atmósfera inerte.....	31
III.2.1 Metodología para la obtención de tri(4'-aminobenzo-15-corona-5)triclorociclotrifosfaceno.....	31
III.2.2 Metodología para la obtención de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno.....	32
III.3 Síntesis de derivados de HCCF en atmósfera inerte.....	34
III.3.1 Metodología para la obtención de mono(4'-aminobenzo-15-corona-5)pentaclorociclotrifosfaceno.....	34
III.3.2 Metodología para la obtención de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno	35
III.3.3 Metodología para la obtención de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno con exceso de 4'-aminobenzo-15-corona-5	36
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
IV.1 Síntesis de derivados de HCCF sin atmósfera inerte.....	40
IV.1.1 Síntesis y caracterización de tri(4'-aminobenzo-15-corona-5)triclorociclotrifosfaceno.....	40
IV.1.2 Síntesis y caracterización de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno.....	42
IV.2 Síntesis de derivados de HCCF en atmósfera inerte.....	47
IV.2.1 Síntesis y caracterización de mono(4'-aminobenzo-15-corona-5)pentaclorociclotrifosfaceno.....	47
IV.2.2 Síntesis y caracterización de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno.....	48
IV.2.3 Síntesis y caracterización de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno con exceso de 4'-aminobenzo-15-corona-5.....	49
V. CONCLUSIONES.....	52
VI. BIBLIOGRAFÍA.....	55
VII. APÉNDICES.....	60
VII.1 Espectros FT-IR, ¹ H-RMN, ³¹ P-RMN Y EM de los derivados.....	61
VII.2 Reacciones de HCCF con p-tert-butilcalix[4]areno.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

%	Porcentaje
°C	Grados centígrados
1-ACCF	Mono(4'-aminobenzo-15-corona-5)pentaclorociclotrifosfaceno
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
³¹ P-RMN	Resonancia magnética nuclear de fosforo-31
3-ACCF	Tri(4áminobenzo-15-corona-5)triclорociclotrifosfaceno
Ar	Arilo
CCF	Cromatografía en capa fina
cm ⁻¹	Unidad de medida de número de onda
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
Dr.	Doctor
E ₁	Eliminación unimolecular
EM	Espectrometría de masas
et al.	y otros
FT-IR	Infrarrojo por transformadas de Fourier
h	Horas
HACF	Hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno
HCCF	Hexaclorociclotrifosfaceno
HFCF	Hexafluorciclotrifosfaceno
HPLC	Cromatografía de líquidos de alto rendimiento
m/e	masa/electrón
mg	Miligramos
MHz	MegaHertz
min	Minutos
mL	Mililitros
mmol	Milimol
OFCF	Octafluorciclotrifosfaceno
ppm	Partes por millón
Rf	Factor de retención
S _N 2	Sustitución nucleofílica bimolecular
sp ²	Orbital híbrido
sp ³	Orbital híbrido
TEA	Trietilamina
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UABC	Universidad Autónoma de Baja California
UV	Ultravioleta

Símbolos griegos

~	Aproximadamente
Å	Angstrom
B	Beta
δ	Cambio químico
π	pi
σ	sigma

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
1.- Estructura de algunos fosfacenos.....	5
2.- Estructura molecular del hexaclorociclotrifosfaceno.....	7
3.- Síntesis general de ciclo(órgano)fosfacenos.....	9
4.- Ataque nucleofílico al anillo de fosfaceno.....	10
5.- Sustitución nucleofílica desordenada.....	10
6.- Rutas de sustitución geminal o no geminal en halofosfacenos.....	11
7.- Hidrólisis de $N_3P_3ClPh_5$ catalizada por piridina.....	12
8.- Hidrólisis de $[NP(OCH_2CF_3)_2]_3$ en medio básico.....	13
9.- Síntesis de hexa(metoxietoxietoxi)ciclotrifosfaceno.....	14
10.- Síntesis de $N_3P_3[OC_6H_4CH=CHC(O)-C_6H_4OC_{10}H_{21}]_6$	14
11.- Síntesis de hexa[(3-ter-butil)(4-hidroxifenoxi)ciclotrifosfaceno.....	15
12.- Síntesis de cloropentafenoxiciclotrifosfaceno.....	15
13.- Reacción global de HCCF con aminas primarias y secundarias.....	16
14.- Síntesis de hexa(adamantanamino)ciclotrifosfaceno.....	17
15.- Síntesis de hexa(p-anisidino)ciclotrifosfaceno sin trietilamina.....	17
16.- Síntesis de $N_3P_3(OC_6H_5)_5((NH(CH_2)_2NH)C_5H_3N(NO_2))$	18
17.- Reacción global de HCCF con diaminas.....	19
18.- Síntesis de $N_3P_3[(NH)_2C_6H_4]_3$	20
19.- Síntesis de una azida de fosfaceno.....	21
20.- Reacción de metátesis $N_3P_3(OC_6H_4NO_2)_6$ con CF_3CH_2ONa	22
21.- Síntesis de un hidridofosfaceno.....	23
22.- Síntesis de [oxi(tetraetilenoxi)]-1,3,5,5-tetraclorociclotrifosfatrieno.....	25

23.- Síntesis de 1,3-(oxitetra(etilenoxi))-1,3,5,5-tetra(β -naftoxi)ciclotrifosfaceno	26
24.- Síntesis de 1,3-(Oxitetraetilenoxi)-1,3,5,5-tetra(2-cloroetilamina)- ciclotrifosfaceno.....	26
25.- Síntesis general de polifosfacenos.....	28
26.- Síntesis de 3-ACCF sin atmósfera inerte.....	40
27.- Síntesis de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno.....	42
28.- Síntesis de 3-ACCF en atmósfera inerte.....	47
29.- Síntesis de HACF en atmósfera inerte.....	48
30.- Síntesis de HACF usando una relación molar 1:12 en atmósfera inerte.....	50
31.- Espectro FT-IR del (HCCF).....	61
32.- Espectro FT-IR del 4'-aminobenzo-15-corona-5.....	62
33.- Espectro de EM del 4'-aminobenzo-15-corona-5.....	63
34.- Espectro de EM del HCCF.....	64
35.- Espectro FT-IR del derivado 3-ACCF.....	65
36.- Espectro de ^1H -RMN del derivado 3-ACCF.....	66
37.- Espectro de ^{31}P -RMN del derivado 3-ACCF.....	67
38.- Espectro de EM del derivado 3-ACCF.....	68
39.- Espectro de FT-IR de la fracción 1.....	69
40.- Espectro de FT-IR de la fracción 2.....	70
41.- Espectro de FT-IR de la fracción 3.....	71
42.- Espectro de FT-IR de la fracción 4.....	72
43.- Espectro de ^1H -RMN de la fracción 4.....	73
44.- Espectro de ^{31}P -RMN de la fracción 4.....	74
45.- Espectro de EM de la fracción 4.....	75

46.-	Espectro FT-IR del 3-ACCF sintetizado en atmósfera inerte.....	76
47.-	Espectro FT-IR de la fracción a sintetizado en atmósfera inerte.....	77
48.-	Espectro FT-IR de la fracción b sintetizado en atmósfera inerte.....	78
49.-	Espectro FT-IR de la fracción c sintetizado en atmósfera inerte.....	79
50.-	Espectro FT-IR de la fracción I sintetizado en atmósfera inerte.....	80
51.-	Espectro FT-IR de la fracción II sintetizado en atmósfera inerte.....	81
52.-	Espectro de ^1H -RMN de la fracción II sintetizado en atmósfera inerte.....	82
53.-	Espectro FT-IR del hidrocloreuro de TEA.....	83
54.-	Espectro ^{31}P -RMN del producto de la reacción entre el HCCF y p-tert-butilcalix[4]areno en una relación molar 1:1.....	85
55.-	Espectro ^1H -RMN del producto de la reacción entre el HCCF y p-tert-butilcalix[4]areno en una relación molar 1:1.....	85
56.-	Espectro ^{31}P -RMN del producto de la reacción entre el HCCF y p-tert-butilcalix[4]areno en una relación molar 1:3.....	87
57.-	Espectro ^1H -RMN del producto de la reacción entre el HCCF y p-tert-butilcalix[4]areno en una relación molar 1:3.....	87

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
1.	Resultados de la síntesis de los derivados de HCCF sin atmósfera inerte	46
2.	Resultados de la síntesis de los derivados de HCCF en atmósfera inerte	51

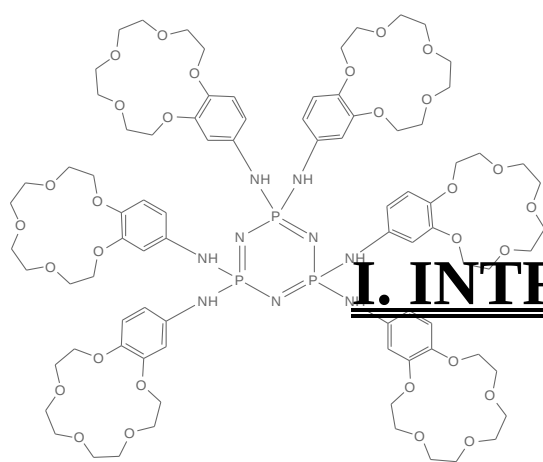
RESUMEN de la Tesis de José Constantino González Crisostomo presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS, Tijuana, Baja California, México. Junio de 2012.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS DEL HEXACLOROCICLOTRIFOSFACENO.

La presente investigación incluye los trabajos de síntesis y caracterización de derivados de HCCF con grupos amino (4'-aminobenzo-15-corona-5). El objetivo es el desarrollo de nuevos derivados de HCCF, que combine la reactividad versátil del HCCF con las propiedades acomplejantes de los éteres corona. Las propiedades acomplejantes de los éteres corona depende del tamaño relativo del catión y de la cavidad del anillo del éter corona.

Las reacciones de HCCF con aminas aromáticas primarias (4'-aminobenzo-15-corona-5) en THF (con o sin TEA) dan una mezcla de productos, los cuales muchas de las veces no son susceptibles para separarlos por técnicas cromatográficas o cristalización fraccionada.

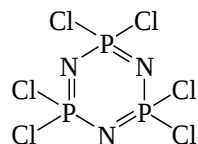
Estas reacciones se efectuaron sobre el fósforo del anillo por una sustitución de los cloros por grupos amino. La reacción de aminólisis tiene lugar por dos rutas de sustitución; a) la geminal (sustitución de los dos cloros por dos grupos amino) y b) no geminal (sustitución de un cloro por un grupo amino) depende de la amina, disolvente y estado de sustitución.



I. INTRODUCCIÓN

La química de fósforo y nitrógeno ha sido durante las pasadas décadas un área de grandes avances, en particular de fosfacenos cíclicos y de cadena abierta (fosfonitrilos), los cuales han atraído la atención por sus características estructurales inusuales.

El interés científico de estos compuestos se originó cuando se sintetizó por primera vez el hexaclorociclotrifosfaceno, $(\text{NPCl}_2)_3$, abreviado en este trabajo como HCCF



realizado por J. Liebig en 1834 partiendo de pentacloruro de fósforo (PCl_5) y amoníaco gaseoso, Schenck modificó el proceso de síntesis utilizando PCl_5 y cloruro de amonio (NH_4Cl). La gran versatilidad del HCCF se basa en la notable reactividad del enlace P-Cl, el cual puede reaccionar con diferentes nucleófilos para dar una gran variedad de ciclofosfacenos sustituidos, con potenciales aplicaciones como; materiales biológicamente activos,¹ aditivos retardantes de flama (para materiales de celulosa, fibras sintéticas, textiles, poliuretanos y varias macromoléculas orgánicas diferentes), pesticidas y fertilizantes, clatratos, fluidos resistentes a altas temperaturas, fluidos hidráulicos,² transferencia de iones,³ materiales con resistencia térmica y estabilidad oxidativa,⁴ etc.

Los ciclofosfacenos son moléculas altamente simétricas que cristalizan con bastante facilidad, dando estructuras bien definidas y con puntos de fusión altos.

Sin embargo, los derivados se pueden preparar mediante reacciones simultáneas o sucesivas con HCCF, con dos (o más) diferentes nucleófilos.

La consecuencia de este enfoque sintético es la pérdida de simetría molecular del ciclotrifosfaceno, obteniéndose una estructura desorganizada, imposibilitando la

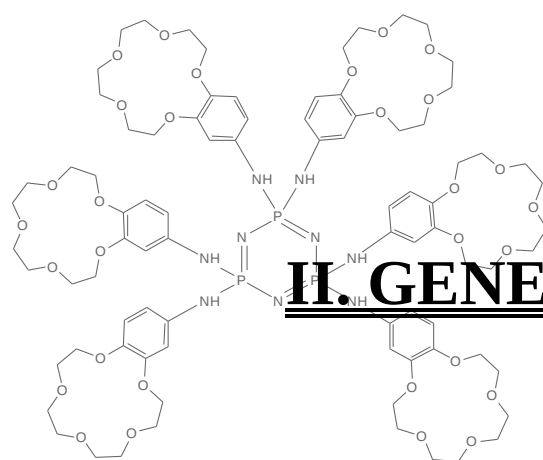
producción de estructuras cristalinas bien formadas, bajando el punto de fusión, y eventualmente la formación de derivados líquidos.

Por lo antedicho y en base al programa de desarrollo científico y tecnológico dirigido por el CoNaCyT y la gran importancia económica que tienen, así como el conocimiento científico que trae consigo el estudio de estos compuestos para el desarrollo de nuestro país, se justifica la presente investigación.

Se establecieron los siguientes objetivos:

- a. Seleccionar rutas alternativas para la síntesis de derivados del HCCF.
- b. Efectuar la purificación de estos compuestos por métodos cromatográficos.
- c. Proceder a la caracterización por métodos instrumentales de estos derivados.

Con el fin de comprobar las estructuras de estos derivados del HCCF, estos compuestos se caracterizaron por espectroscopia de IR, ^1H -RMN y espectrometría de masas.



II. GENERALIDADES

II.1 FOSFACENOS

La frontera entre la química inorgánica y química orgánica ha sido una área fértil por los avances durante las pasadas décadas, y en ninguna otra área es más obvio que en el campo de la química de fósforo-nitrógeno. En particular, el estudio de fosfacenos cíclicos y de cadena abierta (fosfonitrilos) ha atraído la atención, no solamente por los puntos de vista sintéticos y mecanísticos, sino también con respecto a sus características estructurales inusuales y su lugar en la química de los polímeros.

La estructura general de ciclo y polifosfacenos se muestra en la Figura 1, los trímeros cíclicos (1), los tetrámeros cíclicos (2) y los oligómeros cíclicos (3), polímeros entre cruzados (4) en donde el grado de polimerización (n), puede exceder las 15,000 unidades.^{5,6}

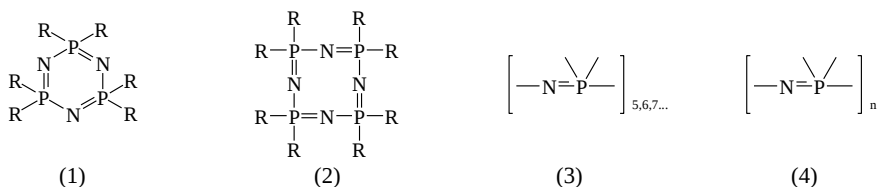
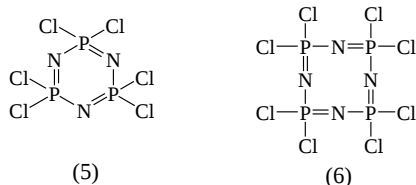


Figura 1. Estructura de algunos fosfacenos

El grupo R, puede variar desde un halógeno hasta unidades orgánicas tales como alquil, aril, alcoxi, ariloxi, mercapto, alquilamino, o arilamino. Los trímeros y tetrámeros cíclicos son estables, son sólidos cristalinos blancos con propiedades físicas y solubilidades de tipo orgánico, mientras que los polímeros varían desde elastómeros gomosos hasta termoplásticos, dependiendo de la naturaleza de los grupos sustituyentes.

La síntesis química de la mayoría de los ciclo y polifosfacenos conocidos se basa en reacciones de dos compuestos, el HCCF (5) (también conocido como trímero de cloruro fosfonitrílico) y el octaclorociclotrifosfaceno (6).



Aunque la química de los ciclo- y polifosfacenos ha sido intensamente investigada sólo desde mediados de los años 1950, el trabajo preliminar fue hecho durante el siglo diecinueve. En 1834, Liebig y Wohler obtuvieron una pequeña cantidad de HCCF (5) de la reacción de cloruro de amonio (NH_4Cl) con pentacloruro de fósforo (PCl_5). Después el trabajo realizado por Gerhart, Laurent, Gladstone y Holmes, y Wichelhaus dedujo la composición y peso molecular de este material. Pistas preliminares acerca del comportamiento hidrolítico, amonolítico y térmico de clorofosfacenos se dieron a conocer por de Gladstone, Besson, Couldridge y Stokes (1890).

Los subsecuentes desarrollos (a finales de los 1950's y a comienzos de los 1960's) de técnicas para la sustitución de halógenos en halofosfacenos por sustituyentes orgánicos permitió la síntesis de una amplia variedad de organofosfacenos.^{7,8}

II.2 ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LOS FOSFACENOS

II.2.1 Enlaces

Los primeros datos estructurales en rayos X sobre fosfacenos fueron proporcionados por Meyer, Lotmar y Pantow en 1936 quienes estudiaron la distancia de la cadena repetitiva de $(\text{NPCl}_2)_n$. Calcularon un valor de 1.7-1.8 Å para la distancia del enlace

P-N y un valor de 102° para el ángulo Cl-P-Cl. Estudios estructurales sobre poli(diclorofosfacenos) sugieren una alternación en la longitud del enlace P-N en la columna del polímero con valores de 1.67 y 1.44 Å. Se encontró un valor de 99° para el ángulo de enlace Cl-P-Cl.⁹

Están disponibles y en constante aumento datos estructurales para los ciclofosfacenos. Para ciclotrifosfacenos con sustituyentes homogéneos se observó que existe una igualdad de enlaces alrededor del esqueleto del anillo casi planar. Para el HCCF, la geometría del átomo de fósforo es casi tetraédrica (sp^3) mientras que la hibridación del átomo de nitrógeno tiene un carácter sp^2 (Figura 2). La longitud del enlace P-N es 1.58 Å.

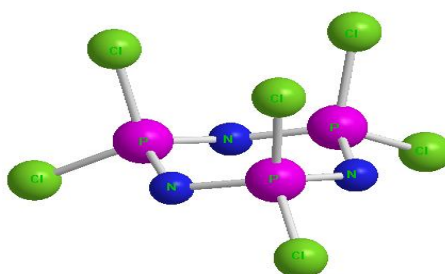


Figura 2. Estructura molecular del hexaclorociclotrifosfaceno

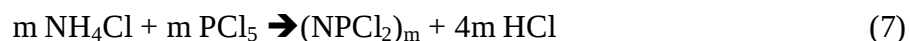
En ciclofosfacenos con sustituyentes heterogéneos, como por ejemplo $(N\text{PCl}_2)_2\text{NP}(\text{alquil})_2$, la longitud del enlace $\text{P}(\text{alquil})_2\text{-N}$ en el segmento $\text{P}(\text{alquil})_2\text{-N-PCl}_2$ es más grande a 1.58 Å mientras que el enlace $\text{PCl}_2\text{-N}$ es más corto. La distancias de los enlaces P-N en el segmento $\text{PCl}_2\text{-N-PCl}_2$ están dentro del margen experimental, aproximadamente a 1.58 Å.

El modelo más usado para explicar las propiedades estructurales observadas en ciclofosfacenos es el $d_\pi\text{-p}_\pi$. Este modelo fue desarrollado por Craig, Paddock y por Dewar, Lucken y Whitehead describieron los enlaces entre los átomos de fósforo y nitrógeno en

términos de enlaces σ y enlaces adicionales π surgidos del solapamiento de los orbitales 3d del fósforo con los orbitales p del nitrógeno. La tendencia del núcleo del fósforo hacia el enlace π depende de la capacidad del electrón retraído de los ligando adjuntos. Entre más grande es la electronegatividad del sustituyente, aumenta el grado de enlace π del fósforo. Esto implica que en un segmento PNP con sustituyentes que no son homogéneos y electronegativos hacen que el enlace P=N se reduzca, mientras P-N es alargado. En un segmento PNP con sustituyentes iguales el largo del enlace P-N es el mismo. Los orbitales 3d contribuyen a los enlaces π endocíclicos.^{8,10}

II.3 SÍNTESIS DE HEXACLOROCICLOTRIFOSFACENO

Los clorofosfacenos cíclicos (7a) son obtenidos de la reacción en solución de NH_4Cl con PCl_5 para dar una mezcla de fosfacenos cíclicos y lineales.



(a) $m = 3-10$

Esta reacción procede por reflujo del PCl_5 con 10 mol% en exceso de NH_4Cl en 1,1,2,2-tetracloroetano. El calentamiento es continuo por 8 horas, hasta que todo el cloruro de hidrógeno se desprende. El NH_4Cl sin reaccionar se filtra y el disolvente es destilado a presión reducida. El residuo, es una mezcla de aceite y cristales (93.9% de rendimiento), es extraído con éter de petróleo, dando una mezcla de oligómeros cíclicos (7a) en 60-70% de rendimiento. El resto consiste en especies lineales. El producto de la reacción contiene aproximadamente 40% de trímero, 30% de tetrámero, y una mezcla de clorofosfacenos cíclicos más grandes (7a, $m > 4$). El trímero puro, HCCF, se puede purificar por cristalización fraccionada con éter de petróleo, por sublimación fraccionada o por refinamiento de zonas. El trímero HCCF es un sólido cristalino blanco, con punto de fusión

de 112-114°C. Es estable en estado sólido a la humedad atmosférica y se descompone ligeramente por la acción del agua, mientras que en solución se hidroliza muy rápido. El tetrámero es muy similar al trímero, tiene punto de fusión de 124°C, pero es menos soluble en la mayoría de los disolventes.^{8,11}

II.4 REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DEL HCCF

Un amplio número de ciclo- y polifosfacenos con sustituyentes orgánicos han sido sintetizados a partir del HCCF, por sustitución nucleofílica de los átomos de cloro por grupos orgánicos (Figura 3), trímeros cíclicos, oligómeros cíclicos, y polihalofosfacenos con alto peso molecular.

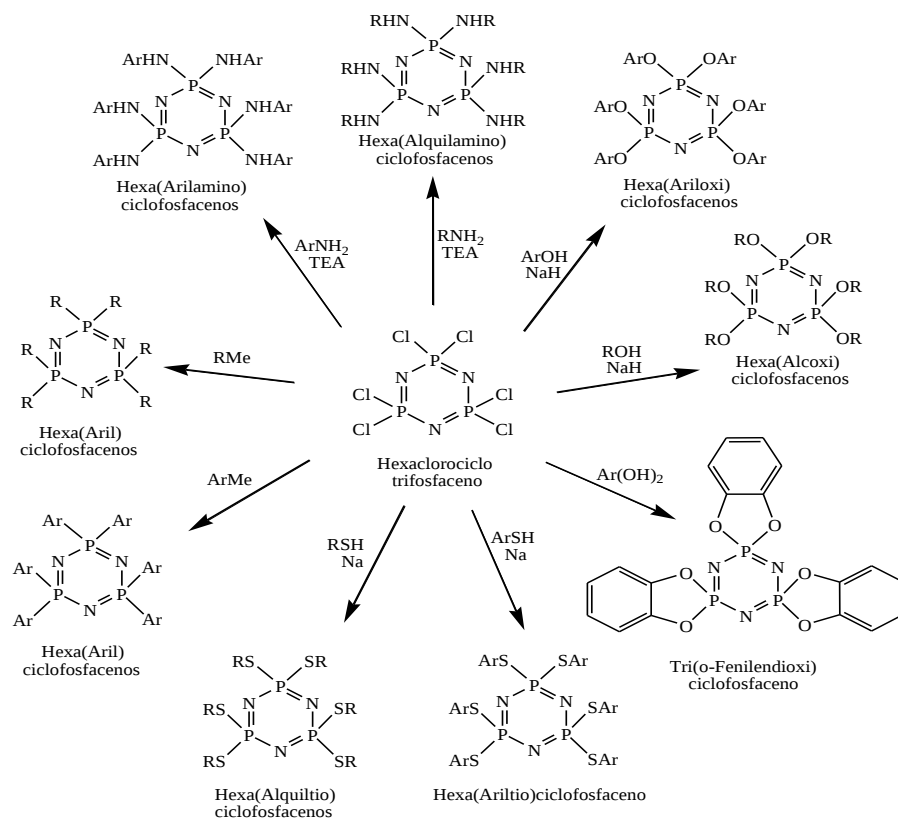


Figura 3. Síntesis general de ciclo(órgano)fosfacenos.

Los mecanismos de sustitución nucleofílica son para una amplia variedad de reacciones incluyendo procesos de hidrólisis y aminólisis, sustitución de alcóxidos y arilóxidos, reacciones de metátesis y de sustitución por reactivos organometálicos.

Todas estas reacciones se realizan por un ataque nucleofílico (R^-) al átomo de fósforo del anillo con desplazamiento de un átomo de cloro.

Si el desplazamiento sigue un sistema S_N2 normal, se forma un estado de transición pentacoordinado (8). La inversión de la configuración en el átomo de fósforo pudiera ser anticipada (Figura 4) a menos que el ataque nucleofílico sea en el plano del anillo de fosfaceno.

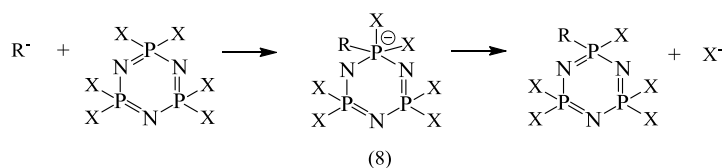


Figura 4. Ataque nucleofílico al anillo de fosfaceno

Sin embargo, si las condiciones de reacción son tales que la ionización de X^- del fósforo precede a la sustitución (9) (Figura 5), entonces se esperaría una configuración desordenada.

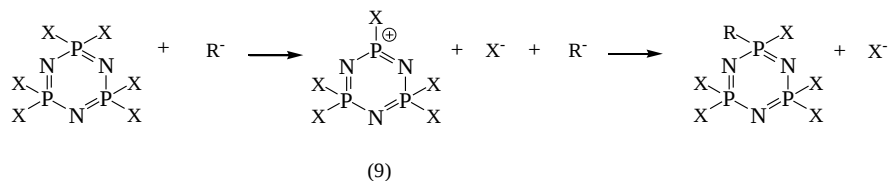


Figura 5. Sustitución nucleofílica desordenada

También hay que tomar en consideración el sitio de la sustitución, y particularmente la influencia de los grupos sustituyentes ya presentes en dirección de un grupo atacante al mismo átomo de fósforo (sustitución geminal, 10) o a otro átomo de fósforo (sustitución no geminal, 11) (Figura 6). Con derivados sustituidos no geminales, se pueden formar isómeros cis y trans.⁸

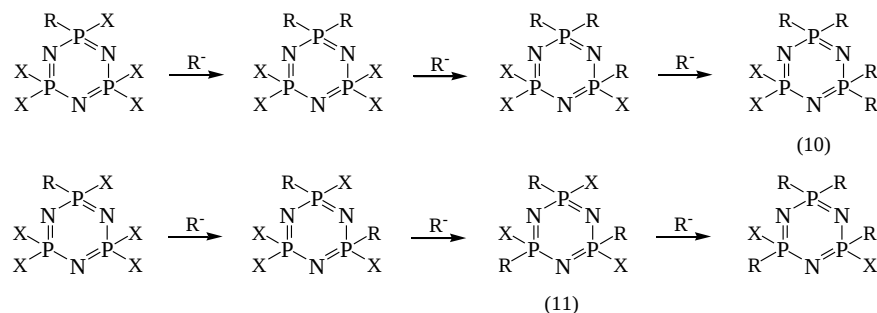
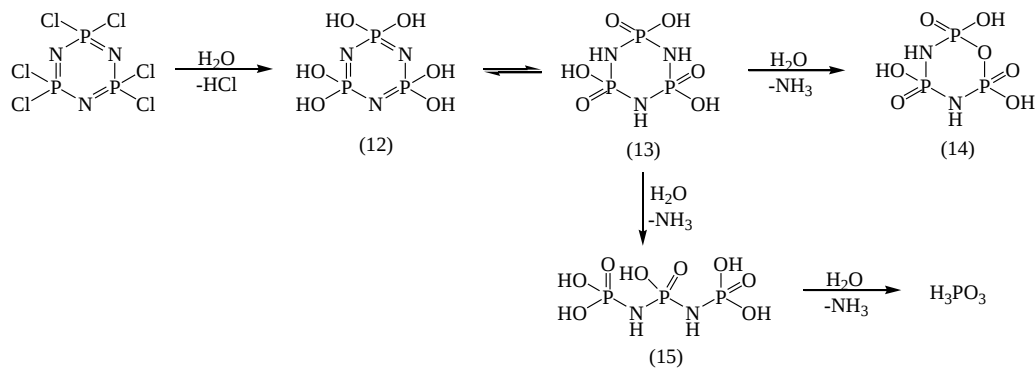


Figura 6. Rutas de sustitución geminal o no-geminal en halofosfacenos

II.4.1 Reacciones de hidrólisis

La hidrólisis del HCCF se ha analizado con detalle. El paso inicial es la sustitución del cloro por grupos hidroxilo para formar hexahidrox ciclotrifosfaceno (12), que en medio ácido, se somete a la migración de protones para dar el “imidofosfato” (13). Existen dos rutas de reacción alternativas para su posterior hidrólisis.



En la primera, ocurre la ruptura del anillo para dar especies tales como la (15). En medio ácido este es un proceso lento comparado con la segunda alternativa, que consiste en el reemplazo de los grupos NH por puentes de hidrógeno en el anillo (14).¹² Ambos procesos en última instancia dan ácido fosfórico y amoníaco.

Los organofosfacenos son generalmente más estables a la hidrólisis que los halofosfacenos. Cuando ambos grupos fenil y cloro están unidos al mismo anillo, el cloro es sustituido primero en medio básico.^{8,13,14}

C. D. Schmulbach y V. R. Miller^{15,16} reportaron la hidrólisis de cloropentafenoxiciclotrifosfaceno ($\text{N}_3\text{P}_3\text{ClPh}_5$), utilizando una mezcla de agua-piridina (Figura 7), permitiéndose reaccionar a temperatura ambiente por 30 minutos.

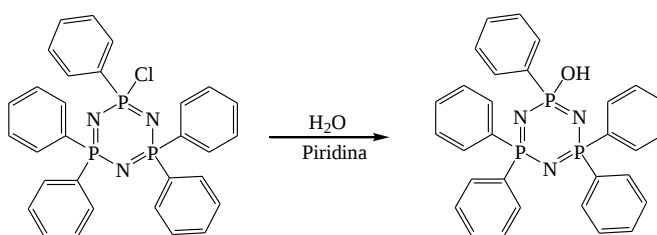


Figura 7. Hidrólisis de $\text{N}_3\text{P}_3\text{ClPh}_5$ catalizada por piridina

H. R. Allcock y E. J. Walsh¹⁷ analizaron el comportamiento hidrolítico de fosfacenos con sustituyentes fluoroalcoxi en medio básico. El compuesto estudiado fue $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$. Reportaron los pasos en los que participa la reacción de hidrólisis, existiendo una ruptura de los grupos fluoroalcoxi del fósforo como moléculas de fluoro alcohol y una sustitución de unidades ONa en su lugar (Figura 8). La hidrólisis procede por una ruta no-geminal, y cada una de las sales de oxofosfacenato de sodio formadas pueden ser convertidas al apropiado fosfaceno por tratamiento con ácido.

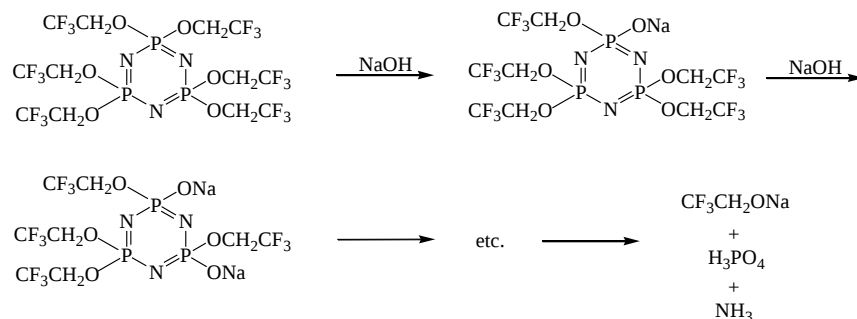
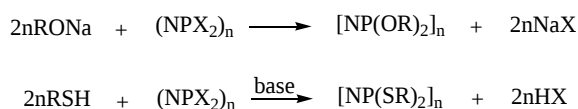


Figura 8. Hidrólisis de $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$ en medio básico

II.4.2 Reacciones con alcóxidos, arilóxidos y tiolatos

Un amplio número de organofosfacenos han sido sintetizados por la interacción de alcóxidos, arilóxidos y tiolatos con halofosfacenos. A continuación se describe la reacción global.



Las reacciones son aplicables para trímeros cíclicos ($n=3$), tetrámeros, pentámeros, especies cíclicas ($n>6$) y polímeros con alto peso molecular.

Desde el punto de vista experimental, las reacciones son muy sencillas. El alcoholato o fenolato de sodio se hace reaccionar con el HCCF en un disolvente inerte tal como éter o tetrahydrofurano, se filtra la sal formada en la reacción, y el producto se aísla de la solución. Alternativamente, se puede utilizar una amina terciaria, tal como trietilamina o piridina, junto con el alcohol, fenol, o mercaptano para generar un anión nucleofílico, y el hidrocloreuro de amina precipita en la solución. También se puede utilizar como base, el carbonato de sodio.

H. R. Allcock et al.³ reportaron la síntesis de hexa(metoxietoxietoxi)-ciclotrifosfaceno (Figura 9). La formación del respectivo alcóxido se llevó a cabo con el 2-(2-metoxietoxi)etanol con sodio metálico en tetrahidrofurano (THF) y a reflujo. El alcóxido formado se agregó a la solución de HCCF en THF, a temperatura ambiente.

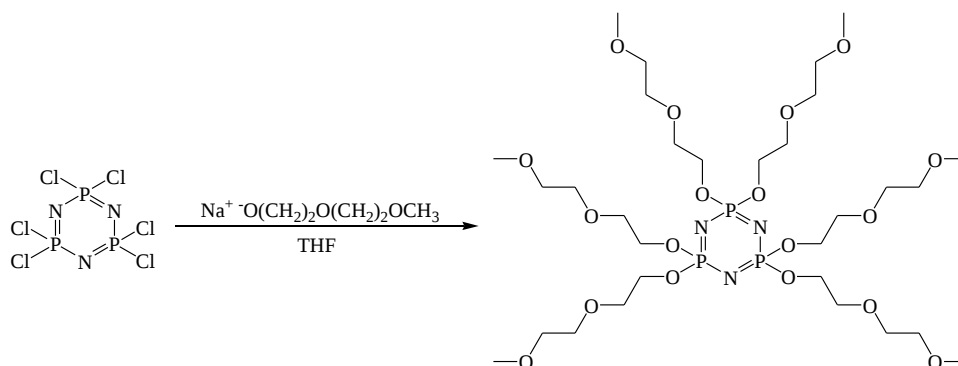


Figura 9. Síntesis de hexa(metoxietoxietoxi)ciclotrifosfaceno.

Z. Ngaini y N. I. Abdul Rahman¹⁸ reportaron la síntesis de $N_3P_3[OC_6H_4CH=CHC(O)-C_6H_4OC_{10}H_{21}]_6$ (Figura 10). Una mezcla de HCCF, (E)-1-[4-(Deciloxi)fenil]-3-[4-hidroxifenil]prop-2-en-1-ona, y K_2CO_3 en acetona se calentó a reflujo por una hora.

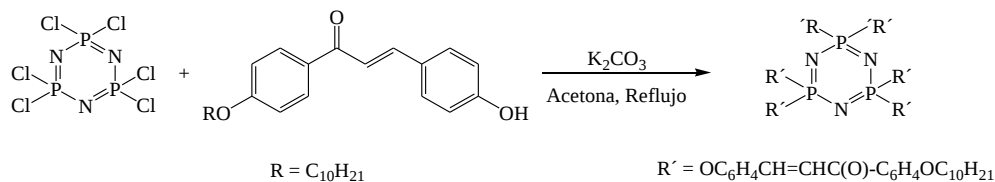


Figura 10. Síntesis de $N_3P_3[OC_6H_4CH=CHC(O)-C_6H_4OC_{10}H_{21}]_6$

Stewart et al.¹⁹ reportaron la síntesis de hexa[(3-ter-butil)(4-hidroxi)fenoxi]-ciclotrifosfaceno (Figura 11). La reacción se hizo en presencia de 4-picolina en ciclohexano.

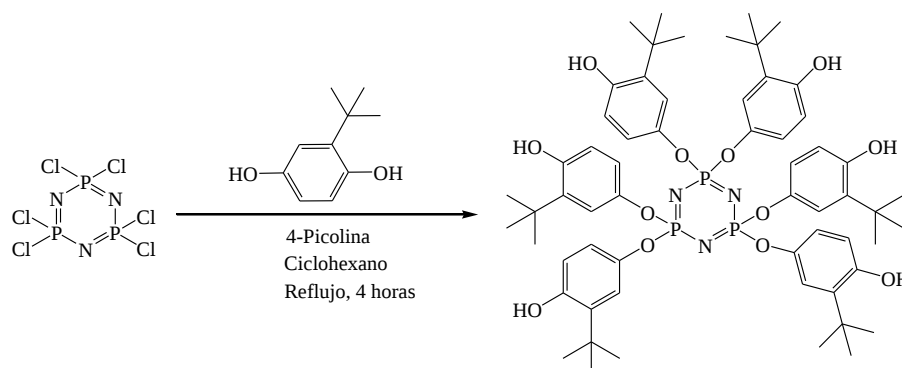


Figura 11. Síntesis de hexa[(3-ter-butil)(4-hidroxi)fenoxi]ciclotrifosfaceno

E. T. McBee et al.²⁰ reportaron la síntesis de cloropentafenoxiciclotrifosfaceno (N₃P₃ClPh₅) (Figura 12). El fenóxido de sodio se preparó in situ; por adición de cantidades equimolares de una solución de fenol en acetona seca con sulfato de magnesio.

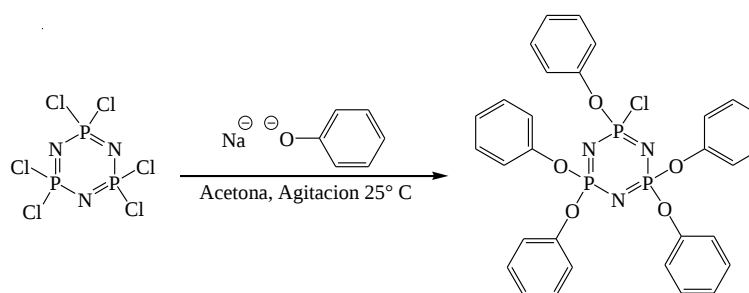


Figura 12. Síntesis de cloropentafenoxiciclotrifosfaceno

II.4.3 Reacciones de aminólisis

La reacción más estudiada, ha sido la reacción de aminólisis sobre ciclofosfacenos, en la cual se sustituyen los cloros por aminas. La aminólisis da a lugar a dos rutas de

sustitución, de acuerdo a su posición: a) la geminal (sustitución de los dos cloros del átomo de fósforo por dos grupos amino) y b) no-geminal (sustitución de un cloro de los átomos de fósforo por un grupo amino).^{7,21}

Aminas primarias y secundarias reaccionan con halofosfacenos con la eliminación de un halogenuro de hidrógeno y la formación de un aminofosfaceno (Figura 13). Un exceso de la amina puede funcionar como un aceptor de halogenuro.

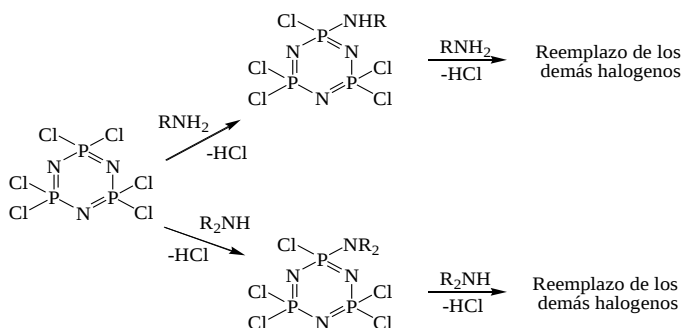


Figura 13. Reacción global de HCCF con aminas primarias y secundarias

Un considerable número de compuestos cíclicos y poliméricos se prepararon por este método de síntesis. Alquilaminas primarias, sin ramificaciones, reaccionan fácilmente sustituyendo todos los cloros del HCCF, y bajo condiciones muy suaves⁸. La sustitución completa de los átomos de cloro es más difícil cuando se utiliza una amina primaria alquílica ramificada. En 1996 W. E. Krause et al.⁴ reportaron la reacción de HCCF con adamantamina en tolueno (Figura 14). La trietilamina (TEA) funciona como un aceptor de hidroccloruros, obteniéndose la formación de hexa(adamantanamino)ciclotrifosfaceno.

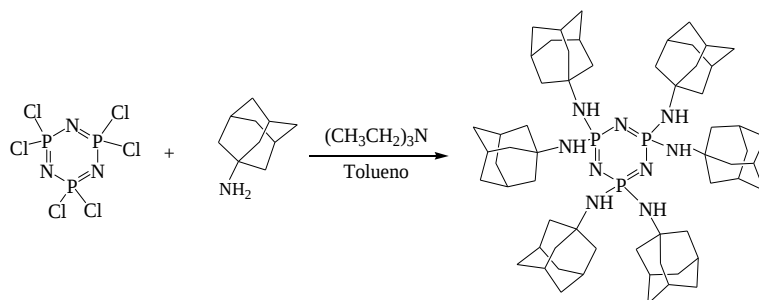


Figura 14. Síntesis de hexa(adamantanamino)ciclotrifosfaceno.

S. Ganapathiappan y S.S. Krishnamurthy²² reportaron la síntesis de una serie de derivados de $(\text{N}(\text{P}(\text{Cl})_2)_3)$ a partir de aminas primarias aromáticas (anilina, p-toluidina y p-anisidina). En la reacción de HCCF con p-anisidina, se agregó una relación de 20 a 1 por cloro, no se utiliza TEA y se obtiene como producto hexa(p-anisidino)ciclotrifosfaceno (Figura 15). En las reacciones con anilina y p-toluidina se obtuvo una mezcla de productos mono-, di-, tri-, tetra- y penta- sustituidos.

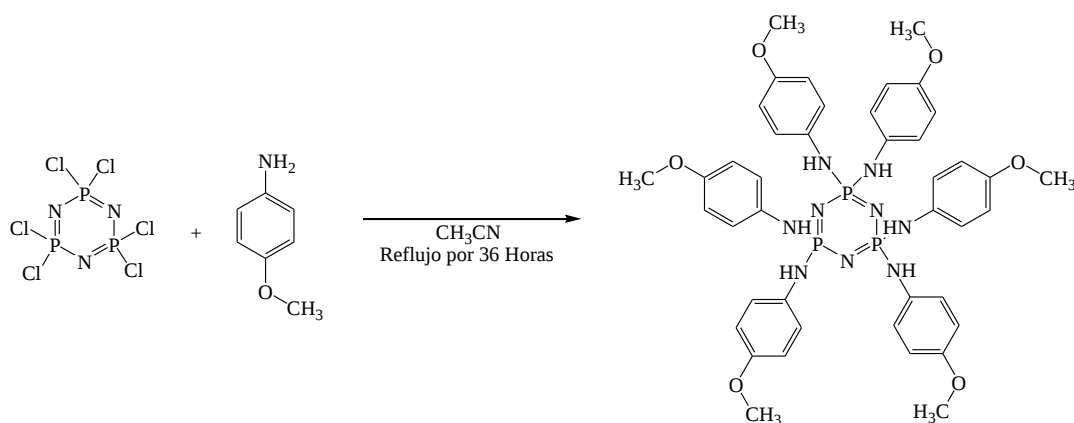
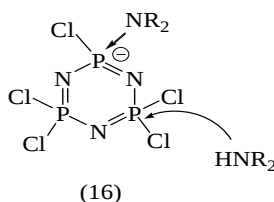


Figura 15. Síntesis de hexa(p-anisidino)ciclotrifosfaceno sin trietilamina

Las reacciones de aminólisis pueden verse afectadas por tres factores. El primer factor es la habilidad de un sustituyente fuertemente electro donador para generar una carga

parcial negativa al fósforo y por lo tanto dirigir un segundo nucleófilo a una posición no-geminal (16).



Este mecanismo puede explicar la preferencia no geminal de la dimetilamina, dietilamina, N-metilanilina, piperidina, morfolina y pirrolidina. Como segundo factor se encuentra el impedimento estérico, por sustituyentes muy voluminosos presentes, que inhiben el ataque al átomo de fósforo e inducen una vía de sustitución no geminal. Grupos amino secundarios tal como dimetilamino, dietilamino, N-metilamino, o piperidino, se espera que se comporten de esta manera.

U. Diefenbach y H. R. Allcock²³ reportaron la síntesis de $N_3P_3(OC_6H_5)_5((NH(CH_2)_2NH)C_5H_3N(NO_2))$ (Figura 16), el $N_3P_3ClPh_5$ se preparó por procedimientos ya publicados²⁰. La 2-((2-aminoetil)amino)-5-nitropiridina se disolvió en THF, luego esta solución se agregó gota a gota a la solución de $N_3P_3ClPh_5$ y TEA en THF, con buenos rendimientos.

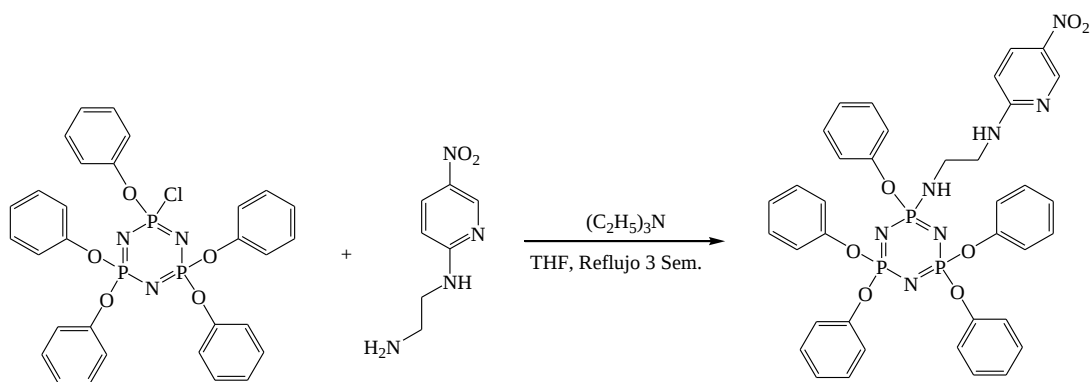
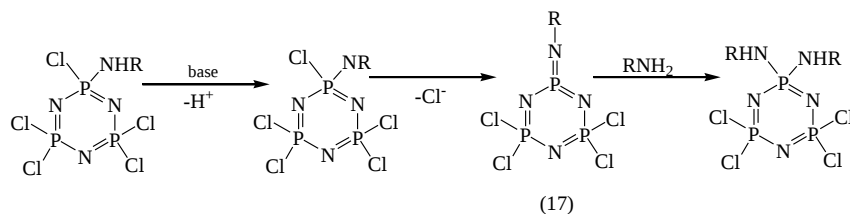


Figura 16. Síntesis de $N_3P_3(OC_6H_5)_5((NH(CH_2)_2NH)C_5H_3N(NO_2))$

Finalmente, la sustitución geminal por amoniac o tert-butilamina puede ser consecuencia de la pérdida de un protón del grupo amino sustituyente y la formación de un intermediario imino (17).



La reacción de HCCF con diaminas (Figura 17) puede conducir a la unión de dos o más anillos de fosfaceno (18) o a reacciones de ciclación (19,20). Diaminas orto aromáticas pueden formar compuestos spiro (19).

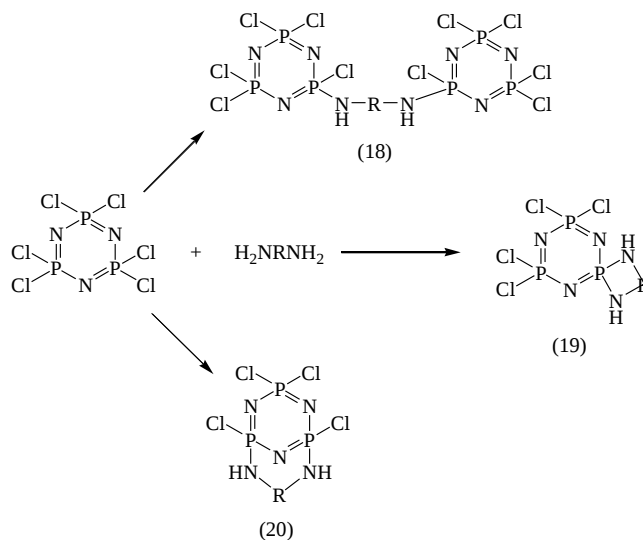


Figura 17. Reacción global de HCCF con diaminas

H. R. Allcock et al.²⁴⁻²⁶ reportaron la síntesis del compuesto cíclico $\text{N}_3\text{P}_3[(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4]_3$, (Figura 18). El compuesto se preparó usando cantidades equimolares de 1,2-diaminobenceno, HCCF, y 2 moles de TEA por cada mol de 1,2-diaminobenceno, disueltos en THF.

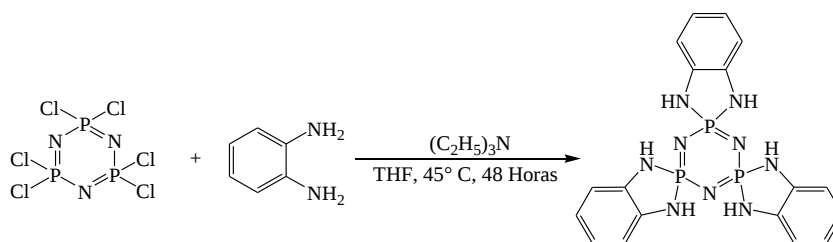
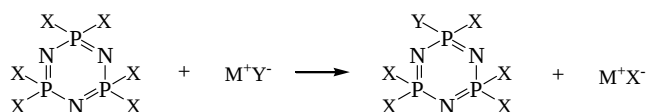


Figura 18. Síntesis de $N_3P_3[(NH)_2C_6H_4]_3$

II.4.4 Reacciones de metátesis

A través de las referencias consultadas, se sabe que los átomos de cloro de HCCF pueden sustituirse por otro halógeno o por grupos orgánicos. La reacción inicial puede resumirse de la siguiente forma.

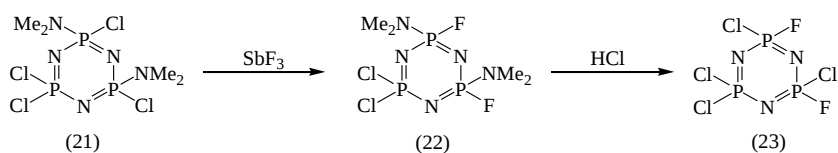


Son conocidas las reacciones en las que X es cloro o bromo y Y es cloro, flúor, ciano, isotiociano, y azido. M^+ puede ser un metal o un catión orgánico. Además de estas metátesis inorgánicas, se conocen reacciones de intercambio en donde ambos grupos X y Y son unidades orgánicas.

Otra de las reacciones que ha sido de interés científico es la sustitución de los átomos de cloro en HCCF por átomos de flúor. Se han empleado una variedad de reactivos para este proceso, incluyendo fluoruro de sodio, fluoruro de antimonio, fluorosulfito de potasio, o fluoruro de potasio en dióxido de sulfuro, difluoruro de plomo, y monofluoruro de plata. El uso de fluoruro de sodio en acetonitrilo es particularmente conveniente para la preparación de hexafluorciclotrifosfaceno, HF₆, $(NPF_2)_3$ y octafluorciclotrifosfaceno, OF₈, $(NPF_2)_4$. Es posible que la secuencia de sustitución difiera con reactivos diferentes,

pero la fluoración con fluorosulfito de potasio o fluoruro de potasio en dióxido de sulfuro se lleva a cabo por vía geminal.

La fluoración vía no-geminal de HCCF, puede ser realizada con el uso de grupos de bloqueo como los dimetilamino. Así, la Dimetilaminólisis de HCCF da (21), y el tratamiento de este compuesto con trifluoruro de antimonio induce la fluoración no-geminal (22). Los grupos dimetilamino pueden después ser removidos con cloruro de hidrógeno para dar (23). Probablemente tiene lugar una sustitución geminal a la unidad dimetilamino debido a la coordinación entre ese grupo y el trifluoruro de antimonio.



M. B. McIntosh et al.²⁷ prepararon compuestos azido de fosfacenos con sustituyentes ariloxy. Sintetizaron el $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_5(\text{N}_3)$ (Figura 19). Lo prepararon a partir de $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_5\text{Cl}^{20}$ con azida de sodio en presencia de bromuro de tetrabutilamonio como catalizador. La reacción se llevó a reflujo por 18 horas en 2-butanona.

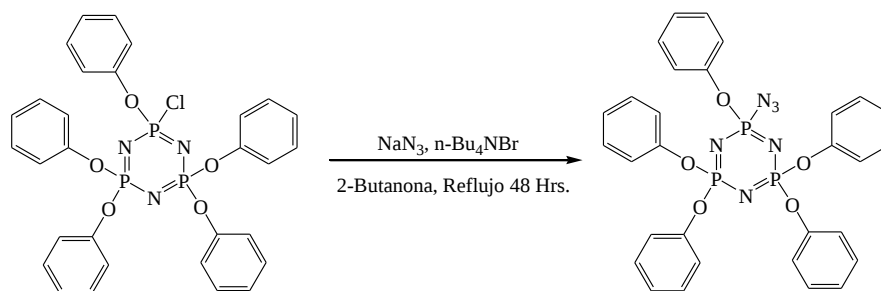


Figura 19. Síntesis de una azida de fosfaceno.

Una extensión lógica de estas metátesis inorgánicas es la sustitución de ligantes orgánicos por aniones orgánicos. Por ejemplo, el hexa(p-nitrofenoxi)ciclotrifosfaceno (24) reacciona con trifluoroetoxido de sodio para dar hexa(trifluoroetoxi)ciclotrifosfaceno (25) con 70% de rendimiento (Figura 20). Desplazamientos similares ocurren entre nitrofenoxifosfacenos, tales como (24) y fenóxido o etóxido de sodio, iones amida o anilina, y reactivos de Grignard o organolitio.

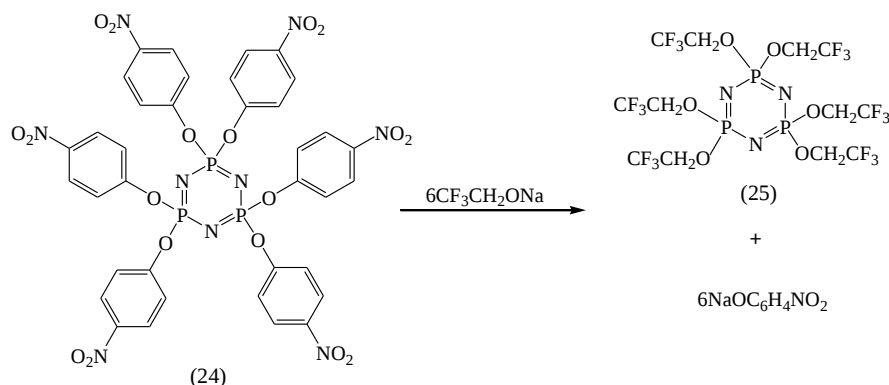
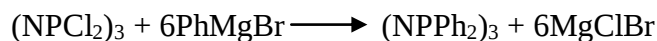


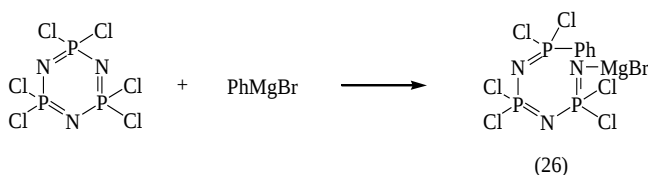
Figura 20. Reacción de metátesis N₃P₃(OC₆H₄NO₂)₆ con CF₃CH₂ONa

II.4.5 Reacciones con reactivos organometálicos

Los primeros estudios en este tipo de reacciones entre el HCCF y reactivos de Grignard, indican que podrían ser empleadas para preparar aril- y alquifosfacenos por reacciones tales como



La sustitución del cloro por un grupo fenilo no predomina en la reacción. La sustitución del primer átomo de cloro por el fenilo es acompañado por la ruptura del anillo de fosfaceno para dar (26).



Los átomos de cloro restantes después son sustituidos por grupos fenilo para dar $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}_2=\text{NPh}_2=\text{NMgBr}$, que es el principal producto de la reacción. El rendimiento es muy bajo ($\sim 5\%$) de $(\text{NPh}_2)_3$.⁸

H. R. Allcock y P. J. Harris²⁸ reportaron la síntesis de un hidridofosfaceno²⁹⁻³¹ (Figura 21). Este derivado lo sintetizaron a partir de HCCF en presencia de $[\text{n-Bu}_3\text{PCuI}]_4$, en THF y el reactivo de Grignard CH_3MgCl .

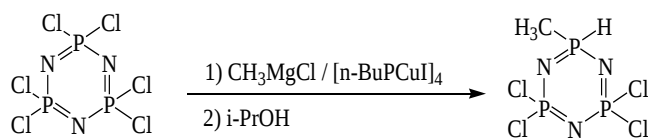


Figura 21. Síntesis de un hidridofosfaceno.

II.5 CICLOTRIFOSFACENO CONTENIENDO ÉTER CORONA

De las reacciones de HCCF con éteres corona resultan derivados con excelentes propiedades acomplejantes y extractivas de cationes, formando complejos 2:1 con el correspondiente éter corona monocíclico.³² Charles J. Pendersen en 1967 publicó dos artículos que describían la interacción de iones metales alcalinos con compuestos poliéteres cíclicos constituidos por secuencias de óxido de etileno $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$, a los que denominó éteres corona, por la apariencia de una corona que presentaban los modelos de bolas de este tipo de compuestos al interaccionar con los cationes metálicos. La fortaleza de la interacción ion-dipolo que se establece entre los cationes y los grupos éter de las coronas

resultaba sorprendente para los conocimientos de la época, y desde entonces se ha suscitado un interés creciente de los investigadores.³³ El descubrimiento de los éteres corona ha abierto nuevas disciplinas de estudio, como es la química supramolecular o anfitrión-huésped, que se encuentra en las fronteras de la química, la física, la biología y la bioquímica.^{34,35} La estabilidad de un complejo entre un catión y un éter corona depende de:³⁶

- La medida relativa de la cavidad del éter corona con respecto al diámetro del catión,
- El número de átomos donadores y su efecto topológico,
- Las entalpías y entropías relativas de solvatación del ligante y el catión,
- El disolvente,
- La relación entre el catión y el átomo donante,
- La carga del catión.

Las aplicaciones de los compuestos corona se pueden clasificar de acuerdo con las características intrínsecas de estas moléculas en:

Aplicaciones en la captura, separación, y transporte de cationes:

- Separación o concentración de cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos.
- Captura, recuperación, separación, concentración, o purificación de metales nobles o pesados, como Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , y Pb^{2+} .
- Separación de lantánidos.
- Separación de isótopos.
- Determinación de metales específicos.
- Electrodo selectivos a determinados iones.
- Membranas para el transporte de iones, incluidas membranas líquidas.

- Aplicaciones como compuestos fisiológicamente activos en medicina y agroquímica.
- Investigación de mecanismos en química orgánica a través del enmascaramiento de cationes.

K. Brandt, et al.³² reportaron la síntesis de [oxi(tetraetilenoxi)]-1,3,5,5-tetraclorociclotrifosfatrieno (Figura 22), a partir de HCCF, usando tetraetilenglicol e hidruro de sodio; la mezcla de reacción se mantuvo a 20°C, dando como resultado una mezcla de isómeros, donde aproximadamente el 60% es de tipo ansa, el 10% de tipo spiro, y 30% del remanente se compone de ciclofosfacenos sustituidos como el bisciclo(oligo(etileneoxi)). Los componentes de la mezcla se separaron por cromatografía en columna sobre gel de sílice, como eluyente se uso una mezcla de hexano-THF (1:1).

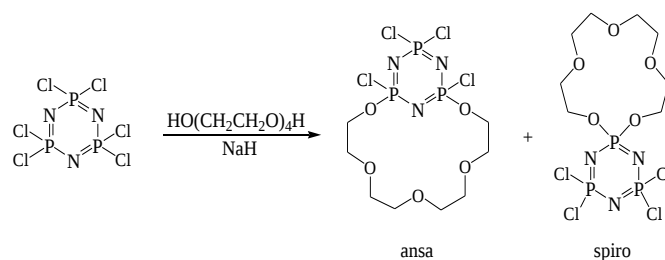


Figura 22. Síntesis de [oxi(tetraetilenoxi)]-1,3,5,5-tetraclorociclotrifosfatrieno.

K. Brandt et al.³⁷ reportaron la síntesis de 1,3-(oxitetra(etilenoxi))-1,3,5,5-tetra(β-naftoxi)ciclotrifosfaceno (Figura 23). La reacción consistió en dos etapas. En la primera etapa se hizo reaccionar HCCF y tetraetilenglicol en THF, agregando NaH en una atmósfera de argón. En la segunda etapa se agregó β-naftol en THF seco e NaH. Dando buenos resultados.

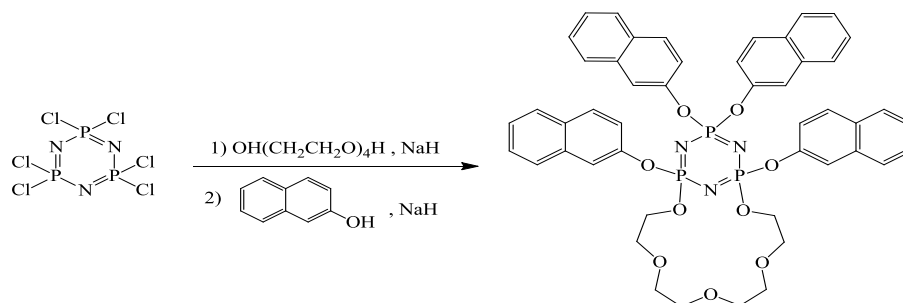


Figura 23. Síntesis de 1,3-(oxitetra(etilenoxi))-1,3,5,5-tetra(β-naftoxi)ciclotrifosfaceno

M. Siwy et al.³⁸ reportaron la síntesis de 1,3-(Oxitetraetilenoxi)-1,3,5,5-tetra(2-cloroetilamina)-ciclotrifosfaceno (Figura 24). La reacción consistió en agitar por una hora a temperatura ambiente, bajo una atmósfera de argón, clorhidrato de 2-cloroetilamina y TEA en benceno seco. Posteriormente se agregó 1,3-(oxitetraetilenoxi)-1,3,5,5-tetraclorociclotrifosfaceno en benceno seco a reflujo. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice, usando una mezcla hexano:THF como eluyente.

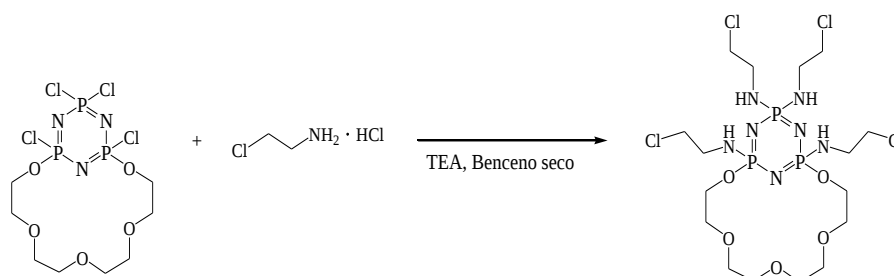


Figura 24. Síntesis de 1,3-(Oxitetraetilenoxi)-1,3,5,5-tetra(2-cloroetilamina)-ciclotrifosfaceno

II.6 POLIFOSFACENOS

Los polifosfacenos comprenden la clase más amplia de macromoléculas inorgánicas. Se han sintetizado por lo menos 300 diferentes polímeros de este tipo, con una amplia variedad de propiedades físicas y químicas, que hasta ahora sólo se conocían en las macromoléculas orgánicas sintéticas.

Los polifosfacenos son polímeros inorgánicos-orgánicos basados en la unidad repetitiva $(N=PR_2)_n$, donde R puede ser halógeno, orgánico u organometálico. El nodo central del polímero consiste en alternar átomos de fósforo y nitrógeno, con dos grupos R, que están unidos a cada uno de los fósforos. Los grupos R, pueden ser orgánicos, organometálicos, o unidades inorgánicas (Figura 25). Cada macromolécula contiene 15,000 ó más unidades repetitivas. Los pesos moleculares están en el intervalo de 2 a 10 millones. La estructura en el nodo central está oficialmente representada como una serie de enlaces sencillos y dobles alternados. Quizás la característica más importante de los polifosfacenos es el método de síntesis que permite que los grupos R puedan ser variados en un amplio intervalo. Diferentes grupos generan diferentes propiedades o características que vuelven a los polifosfacenos desde elastómeros hasta vítreos, desde solubles en agua hasta hidrofóbicos, desde bioinertes hasta materiales bioactivos, y desde aislantes eléctricos hasta conductores. En esta versatilidad subyacen los desarrollos tecnológicos que tienen lugar en esta área.

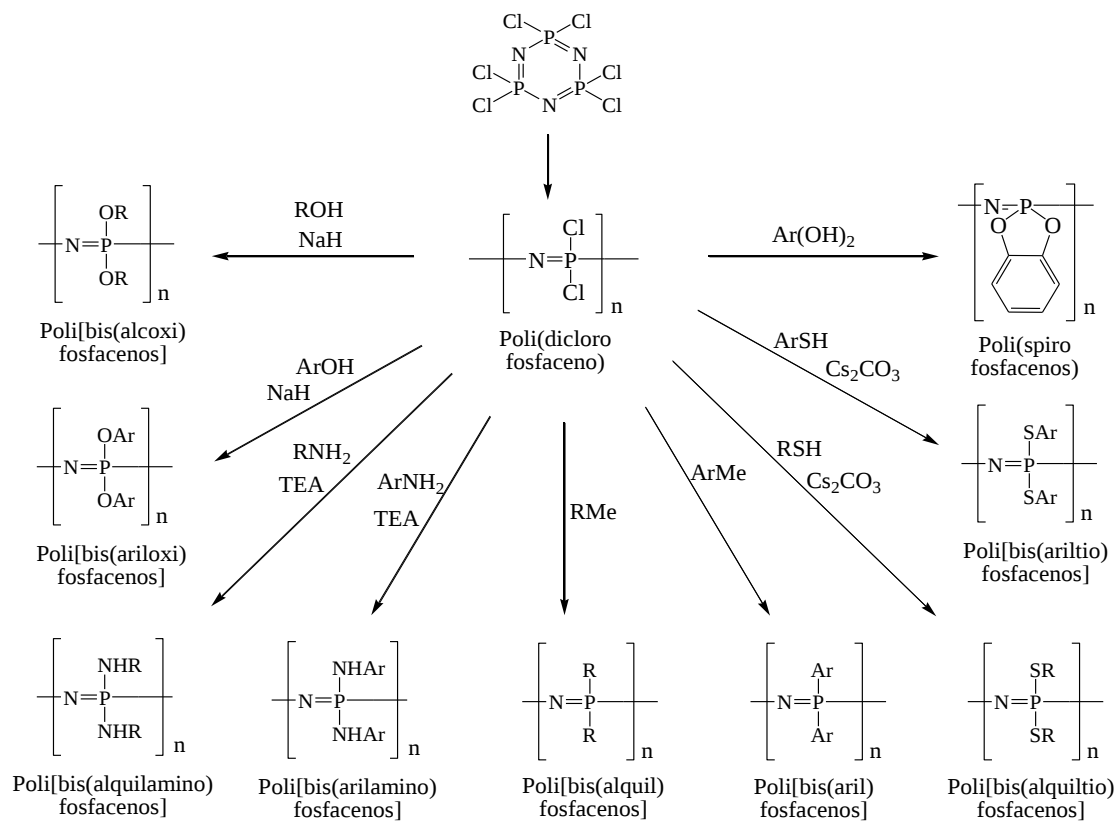
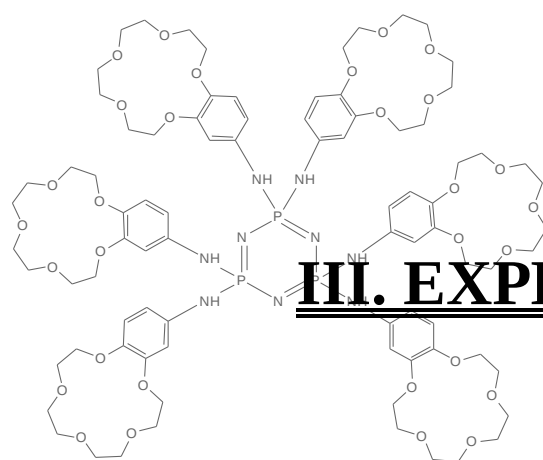


Figura 25. Síntesis general de polifosfacenos



III. EXPERIMENTAL

III.1 MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN

III.1.1 Disolventes

Tolueno (Aldrich, 99.8%), cloroformo (Aldrich, 99%), tetrahidrofurano anhidro (THF) (Acros, 99%), diclorometano (Acros, 99%), metanol (Acros, 99%), N,N-Dimetilformamida (DMF) (Acros, 99%), éter de petróleo (Acros, 99%), n-hexano (Spectrum, 99%), Isopropanol (EMD Chemicals, grado HPLC), acetonitrilo, grado HPLC (se seco utilizando malla molecular de 4 Å).

III.1.2 Reactivos

Hexaclorociclotrifosfaceno, $(\text{NPCl}_2)_3$, HCCF, (Aldrich, 99%), 4-aminobenzo-15-corona-5 (Aldrich, 97%), trietilamina, TEA, (Aldrich, 97%), carbonato de potasio, K_2CO_3 , (Acros, 99%), hidróxido de potasio, KOH, (Fermont) y sulfato de magnesio, MgSO_4 , (Acros, 97%) se usaron como se recibieron.

III.1.3 Otros materiales

Silica gel (diámetro 0.035 – 0.070 mm) y la malla molecular de 4 Å, se obtuvieron de la compañía Acros organics.

III.1.4 Equipamiento para caracterización

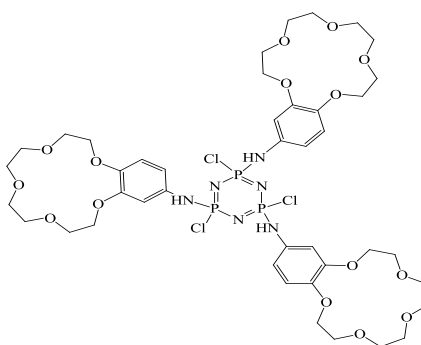
Los espectros de FT-IR fueron realizados a través de un espectrofotómetro marca Perkin Elmer Spectrum One, usando la técnica de la pastilla de KBr. Los estudios de espectrometría de masas fueron realizados en un equipo marca Thermo Electron Corporation – Finnigan TraceGC Ultra acoplado a un espectrómetro marca Polaris Q empleando el método de inserción directa (Temperatura inicial 50°C por 30 segundos, con

una primer rampa de 50°C/min hasta 250°C por 10 segundos y una segunda rampa de 80°C/min hasta 300°C por 120 segundos). Los Estudios de espectroscopia de ^{31}P -RMN y ^1H -RMN fueron realizados en un instrumento Varian Gemini NMR 200 de 200 MHz o en un ^1H -RMN (500 MHz) Bruker RDV500 utilizando cloroformo deuterado y TMS como referencia interna. Los estudios de punto de fusión se realizaron con un medidor de punto de fusión marca Electrothermal Digital Melting Point Apparatus modelo IA9000.

En la purificación de los productos por columna de cromatografía sobre silica gel, para hacer visibles aquellas señales que no se detectan a la luz UV, ni son coloreadas, se procedió al revelado de la placa usando un revelador, los que se usaron fueron el Yodo y el Oleum [mezcla de ácido sulfúrico (4%), ácido acético (80%) y agua (16%)].

III.2 SÍNTESIS DE DERIVADOS DE HCCF SIN ATMÓSFERA INERTE

III.2.1 Metodología para la obtención de tri(4'-aminobenzo-15-corona-5)triclorociclotrifosfaceno (3-ACCF)



En un matraz de dos bocas de 100 mL provisto de un embudo de adición, refrigerante y agitación magnética, se añadió HCCF (175.42 mg, 0.5046 mmol) y 20 mL de THF. La mezcla se agitó y se añadió gota a gota, mediante un embudo de adición, una solución de 4-aminobenzo-15-corona-5 (142.96 mg, 0.5046 mmol) y TEA (0.14 mL, 1.009 mmol) en 30 mL de THF. Se calentó a 66°C, manteniéndose la temperatura y la agitación

durante 24 horas; el precipitado (hidrocloruro de TEA) se filtró y se lavó con tres porciones de 5 mL de THF. Los filtrados combinados de THF se destilaron a presión reducida. El residuo negro se extrajo con diclorometano. El producto se purificó en columna de cromatografía sobre silica gel con THF:metanol (4:1) como eluyente para separar los productos. Al producto que quedó en la silica gel se le hicieron dos extracciones con diclorometano.

Rendimiento: 60.6 %. Punto de fusión: 152°C.

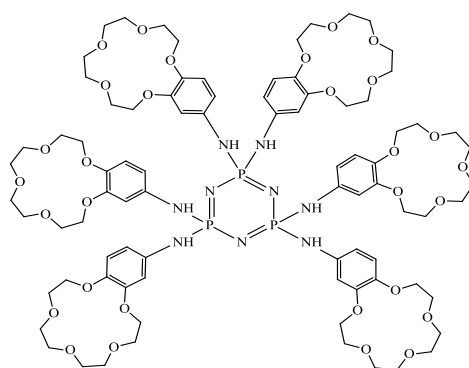
FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3208 (N-H), 1230 (P=N), 537,498 (P-Cl).

^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3 + DMSO-d_6): δ (ppm), a ~8.1(s, NH), a ~ 6.8 (d, Ar-H) , ~6.7 (d, Ar-H), a ~4.05 (m, -O-(CH_2)₂-O-).

^{31}P -RMN (500 MHz, CDCl_3 + DMSO-d_6): δ (ppm), 4.728.

EM (m/e, int. rel.): 253.12 ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}$), 100; 803 $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_5)_2$

III.2.2 Metodología para la obtención de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno (HACF)



En un matraz de dos bocas de 100 mL provisto de un embudo de adición, refrigerante y agitación magnética, se añadió HCCF (133.04 mg, 0.03827 mmol) y 20 mL de tolueno. A la mezcla se le añadió, gota a gota, mediante un embudo de adición, una

solución de 4-aminobenzo-15-corona-5 (650.63 mg, 2.2964 mmol) y TEA (0.32 mL, 2.2964 mmol) en 30 mL de tolueno que se calentó a 110°C. Manteniéndose la temperatura y la agitación durante 48 horas, luego el precipitado se filtró (hidrocloruro de TEA) y se lavó con tres porciones de 5 mL de tolueno. Los filtrados combinados de tolueno se destilaron a presión reducida. El residuo negro se extrajo con diclorometano. El producto se purificó en columna de cromatografía sobre silica gel, usando THF/metanol (4:1) como eluyente para separar los productos. Al producto que quedó en la silica gel se le hicieron dos extracciones con diclorometano.

Fracción 1: Rendimiento: 2.14%, punto de fusión: 45°C.

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3389 (N-H), 3000 (C-H aromático), 2913 (C-H alifático), 1598, 1513 (C=C aromático), 1454 (CH_2), 1128, 940 (P=N), 1360 (C-N), 855 (P-N-Ar), 1249 (O-C), 698 (P-Cl) y 758 (Torsión anillo aromático).

Fracción 2: Rendimiento: 3.28%, punto de fusión: 50°C.

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3363 (N-H), 3000 (C-H aromático), 2918 (C-H alifático), 1607, 1514 (C=C aromático), 1457 (CH_2), 1125, 940 (P=N), 1360 (C-N), 855 (P-N-Ar), 1250 (O-C) y 700 (P-Cl).

Fracción 3: Rendimiento: 4%, punto de fusión: 60°C.

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3400 (N-H), 3000 (C-H aromático), 2913 (C-H alifático), 1614, 1514 (C=C aromático), 1457 (CH_2), 1128, 939 (P=N), 1363 (C-N), 860 (P-N-Ar), 1231 (O-C), 700 (P-Cl) y 807 (Torsión Anillo aromático).

Fracción 4: Rendimiento: 63.28%, punto de fusión: 240°C.

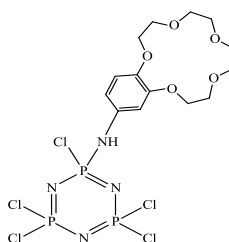
FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3326 (N-H), 3130 (C-H aromático), 1649, 1497 (C=C aromático), 1447 (CH_2), 1230 (P=N), 1313 (C-N), 894 (P-N-Ar), 1269 (O-C), 554,507 (P-Cl) y 753, 696 (Torsión anillo aromático).

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$): δ (ppm), 8.207 (s, 2H), 7.455 (t, 4H), 7.266 (t, 4H), 6.979 (t, 2H), 2.766 (s, 2H).

EM (m/z): 839.

III.3 SÍNTESIS DE DERIVADOS DE HCCF EN ATMÓSFERA INERTE

III.3.1 Metodología para la obtención de mono(4'-aminobenzo-15-corona-5)pentaclorociclotrifosfaceno (1-ACCF)

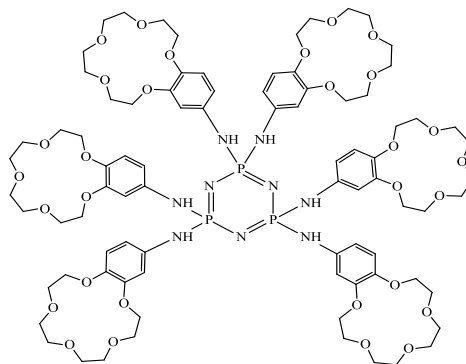


En un matraz de dos bocas de 100 mL provisto de un embudo de adición, refrigerante, agitación magnética y en atmósfera inerte (Ar), se añadió HCCF (116.95 mg, 0.3364 mmol) y 15 mL de THF anhidro. La mezcla se agitó y se añadió gota a gota, mediante un embudo de adición, una solución de 4'-aminobenzo-15-corona-5 (95.31 mg, 0.3364 mmol) y TEA (0.14 mL, 1.009 mmol) en 20 mL de THF anhidro. Se calentó a 66°C, manteniéndose la temperatura y la agitación durante 24 horas; el precipitado (hidrocloruro de TEA) se filtró y se lavó con tres porciones de 5 mL de THF anhidro. Los filtrados combinados de THF anhidro se destilaron a presión reducida. El residuo negro se extrajo con diclorometano. El producto se purificó en columna de cromatografía sobre sílica gel con THF:metanol (4:1) como eluyente, para separar los productos.

Rendimiento: 85.4%, punto de fusión: 152°C.

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3406 (N-H), 2923 (C-H alifático), 1511 (C=C aromático), 1445 (CH_2), 1124, 935 (P=N), 1385 (C-N), 770 (P-N-Ar), 1218 (O-C) y 530 (P-Cl).

III.3.3 Metodología para la obtención de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno (HACF)



En un matraz de dos bocas de 100 mL provisto de un embudo de adición, refrigerante, agitación magnética y en atmósfera inerte (Ar), se añadió HCCF (38 mg, 0.1093 mmol) y 20 mL de THF anhidro. La mezcla se agitó y se añadió gota a gota, mediante un embudo de adición, una solución de 4'-aminobenzo-15-corona-5 (185.80 mg, 0.6558 mmol) y TEA (0.1 mL, 0.6558 mmol) en 30 mL de THF anhidro. Se calentó a 66°C. Manteniéndose la temperatura y la agitación, durante 96 horas. El precipitado se filtró (hidrocloruro de TEA) y se lavó con tres porciones de 5 mL de THF anhidro. Los filtrados combinados de THF anhidro se destilaron a presión reducida. El residuo negro se extrajo con diclorometano. El producto se purificó en columna de cromatografía sobre sílica gel con THF/metanol (4:1) como eluyente para separar los productos.

Fracción a: Rendimiento: 11.7%, punto de fusión: 45°C.

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3401 (N-H), 2950 (C-H alifático), 1508 (C=C aromático), 1445 (CH_2), 1127, 938 (P=N), 1382 (C-N), 768 (P-N-Ar), 1218 (O-C) y 620 (P-Cl).

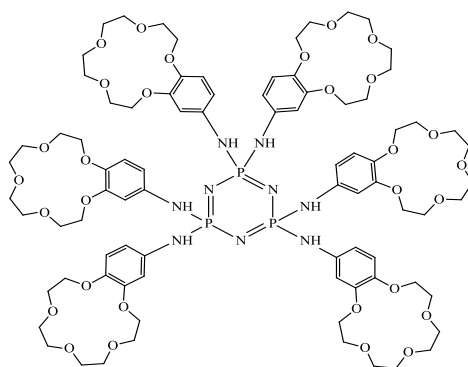
Fracción b: Rendimiento: 3.28%, punto de fusión: 50°C.

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3401 (N-H), 2923 (C-H alifático), 1506 (C=C aromático), 1445 (CH_2), 1127, 938 (P=N), 1382 (C-N), 770 (P-N-Ar), 1218 (O-C) y 630 (P-Cl).

Fracción c: Rendimiento: 4%, punto de fusión: 60°C.

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3390 (N-H), 2928 (C-H alifático), 1497 (C=C aromático), 1451 (CH_2), 1127, 938 (P=N), 1380 (C-N), 768 (P-N-Ar), 1218 (O-C) y 630 (P-Cl).

III.3.4 Metodología para la obtención de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno (HACF) con exceso de 4'-aminobenzo-15-corona-5



En un matraz de dos bocas de 100 mL provisto de un embudo de adición, refrigerante, agitación magnética y en atmósfera inerte, se añadió HCCF (76.03 mg, 0.2187 mmol) y 20 mL de THF anhidro. La mezcla se agitó y se añadió gota a gota, mediante un embudo de adición, una solución de 4'-aminobenzo-15-corona-5 (743.60 mg, 2.6245 mmol) y TEA (0.37 mL, 2.6247 mmol) en 30 mL de THF anhidro. Se calentó a 66°C. Manteniéndose la temperatura y la agitación constante durante 168 horas. El precipitado se

filtró (hidrocloruro de TEA) y se lavó con tres porciones de 5 mL de THF anhidro. Los filtrados combinados de THF anhidro se destilaron a presión reducida. El residuo negro se extrajo con diclorometano. El producto se purificó en columna de cromatografía sobre sílica gel con THF/metanol (4:1) como eluyente para separar los productos.

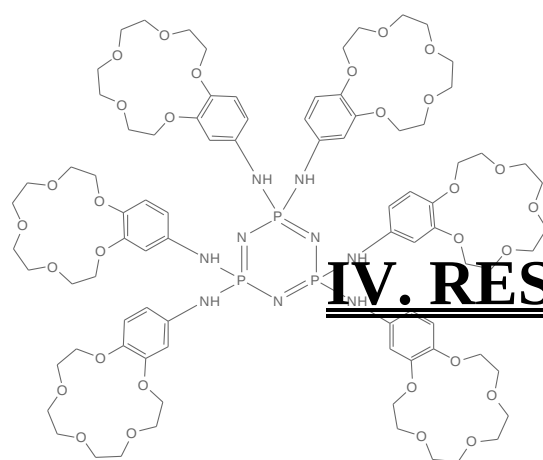
Fracción I: Rendimiento: 4%, punto de fusión: 60°C.

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3401 (N-H), 2923 (C-H alifático), 1514 (C=C aromático), 1456 (CH_2), 1124, 932 (P=N), 1382 (C-N), 770 (P-N-Ar), 1220 (O-C) y 630 (P-Cl).

Fracción II: Rendimiento: 4%, punto de fusión: 60°C.

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3362 (N-H), 2917 (C-H alifático), 1508 (C=C aromático), 1451 (CH_2), 1122, 935 (P=N), 1382 (C-N), 770 (P-N-Ar), 1218 (O-C) y 630 (P-Cl).

^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3 + DMSO-d_6): δ (ppm), a 7.951 muestra un singlete para los protones NH, a 6.7, 6.29, 6.23 y 6.2 cuatro dobletes para los protones del anillo aromático, a 4.077 (m, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$), 3.977 (m, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$), 3.794 (m, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$), y 3.762 (m, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$).



IV. RESULTADOS Y **DISCUSIÓN**

El objetivo principal de este trabajo consiste en sintetizar una serie de derivados de HCCF, utilizando como sustituyente 4'-aminobenzo-15-corona-5. Algunas reacciones se hicieron en atmósfera inerte y otras sin atmósfera inerte. Cabe mencionar que antes de iniciar la síntesis de los derivados se procedió a elegir la ruta de síntesis y el disolvente más adecuado en base a los datos de la literatura y otras consideraciones.

La elección del disolvente es muy importante por su gran influencia en la estabilización de las especies involucradas. La mayoría de los trabajos publicados en la literatura utilizan como disolvente THF, ya que es un excelente disolvente, es fácil de obtener con elevada pureza en condiciones anhidras, mientras que su menor punto de ebullición lo hace fácil de eliminar y se caracteriza por una baja polaridad. La elección del disolvente responde también a otras razones como son facilitar la completa disolución de los reactivos y asegurar la precipitación de la sal (hidrocloruro de TEA).

Las reacciones de HCCF con aminas aromáticas primarias (4'-aminobenzo-15-corona-5) en THF (con o sin TEA) seguido dan una mezcla de productos que son difíciles de separar técnicas cromatográficas o por cristalización fraccionada.

Revisando la literatura se encontró que la técnica más utilizada para separar los productos en este tipo de reacciones, es la de columna de cromatografía sobre silica gel usando la mezcla hexano-THF (1:1) como eluyente.

Los derivados sintetizados se han caracterizado mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{31}P (RMN ^1H y ^{31}P), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), y espectroscopia de masas (EM). Cabe mencionar que no todos los derivados se pudieron caracterizar por RMN ^1H y ^{31}P , debido a que en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería no se cuenta con el equipo para llevarlos a cabo, además de que se presentaron dificultades al momento de hacer la purificación de los derivados, obteniéndose un peso

inferior a los 10 mg para algunos productos, lo que dificultaría su análisis por RMN ^1H y RMN- ^{31}P

IV.1 SÍNTESIS DE DERIVADOS DE HCCF SIN ATMÓSFERA INERTE

IV.1.1 Síntesis y caracterización de tri(4'-aminobenzo-15-corona-5)triclolorociclotrifosfaceno

La síntesis del derivado del HCCF, el 3-ACCF, se realizó por medio de una reacción equimolar (1:1) del HCCF y el 4'-aminobenzo-15-corona-5, empleando TEA como un aceptor de hidroccloruros, obteniéndose un buen rendimiento.

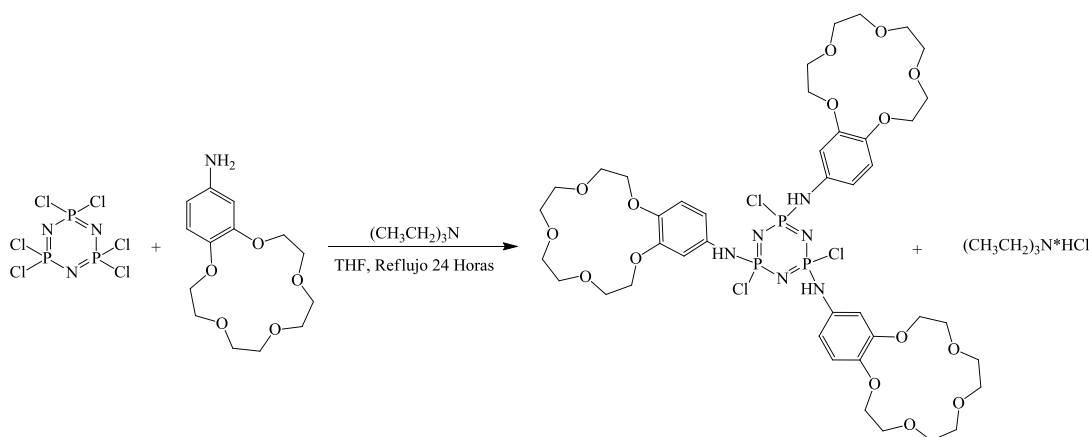
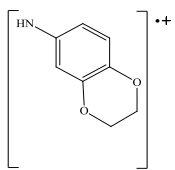
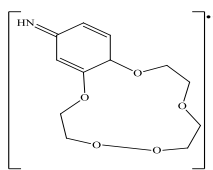
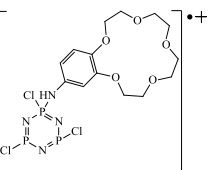
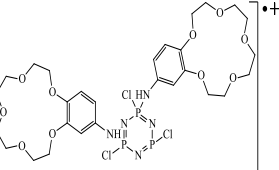


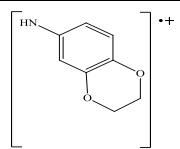
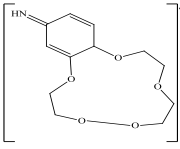
Figura 26. Síntesis de 3-ACCF sin atmósfera inerte

El espectro de infrarrojo (Figura 35) muestra una señal ancha e intensa a 3308 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina; a 1230 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 537 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

El espectro de masas (Figura 38) se determinó por inserción directa. Antes de insertar la muestra se corrió un blanco con diclorometano, no observándose ninguna señal, posteriormente se insertó la muestra y se observaron los siguientes fragmentos moleculares:

Fragmentos				
				$[P_3N_3Cl_3]^{+}$
m/e: 151	m/e: 253.12	m/e: 521.10	m/e: 803.02	m/e: 240

Comparando los espectros del producto de la reacción con el reactivo 4'-aminobenzo-15-corona-5, se tiene lo siguiente:

Fragmento	Abundancia relativa	
	Producto	Reactivo
	10%	100%
	100%	~0.2%

Los fragmentos moleculares demuestran que sí se llevó a cabo la reacción y que no se trata de los reactivos iniciales, 4'-aminobenzo-15-corona-5 (figura 33) y HCCF (figura 34).

El espectro de 1H -RMN (figura 36) muestra las señales correspondientes: a ~ 8.1 ppm muestra un singulete para los protones NH, a ~ 6.8 y ~ 6.7 ppm dos dobletes para los protones del anillo aromático, a ~ 4.05 ppm un multiplete para los protones de los metilenos ($-O-(CH_2)_2-O-$). El producto quedó contaminado con la sal (hidrocloruro de TEA) y sus respectivas señales aparecen en el espectro de 1H -RMN.

El espectro de ^{31}P -RMN (figura 37) muestra una señal a 4.728 ppm, la presencia de esta señal confirma que la sustitución del 4'-aminobenzo-15-corona-5 se llevó a cabo sin la modificación del anillo inorgánico $-\text{P}=\text{N}-$. El HCCF puro presenta un singulete a 21.3 ppm³⁹, lo cual indica que el HCCF fue consumido durante la síntesis, dando como resultado un producto tri-sustituido, el 3-ACCF.

En 1987 S. Ganapathiappan y S. Krishnamurthy²² publicaron la reacción entre el HCCF y p-Anisidina en una relación (1:2), se esperaba un producto disustituido, pero obtuvieron un producto tetrasustituido, debido a que la eliminación de los átomos de cloro se lleva a cabo por la heterólisis del enlace P-Cl, ya sea por un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ o $\text{E}_{1\text{c}}$.

IV.1.2 Síntesis y caracterización de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno

Se ensayo la reacción del HCCF con el 4'-aminobenzo15-corona-5 en relación molar 1:6, usando THF como disolvente y TEA como aceptor de hidrocloruros, con la intención de sintetizar el HACF.

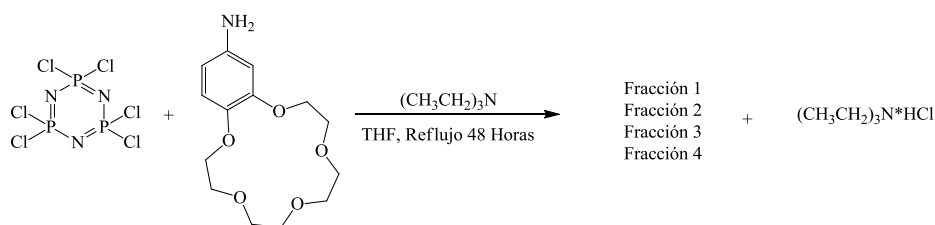


Figura 27. Síntesis de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno

El tiempo de reacción fue de 48 horas, al finalizar la reacción se observó en el matraz un precipitado (hidrocloruro de TEA), indicativo de que sí se llevó a cabo la reacción. Se obtuvo una mezcla de productos con bajos rendimientos.

Para lograr separar los productos se hicieron pruebas de cromatografía en capa fina (CCF), usando como eluyente la mezcla más utilizada en la literatura, hexano-THF (1:1), pero no funcionó, no hubo una separación, por lo que se probaron numerosas mezclas de disolventes, hasta dar con la mezcla THF-metanol (4:1) que sí logró separar los productos (Fracción 1, Fracción 2, Fracción 3 y Fracción 4).

El espectro de infrarrojo de la fracción 1 (Figura 39), muestra una señal ancha e intensa a 3389 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina; a 1128 y 940 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 698 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

El espectro de infrarrojo de la fracción 2 (Figura 40), muestra una señal ancha e intensa a 3363 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina; a 1125 y 940 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 700 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

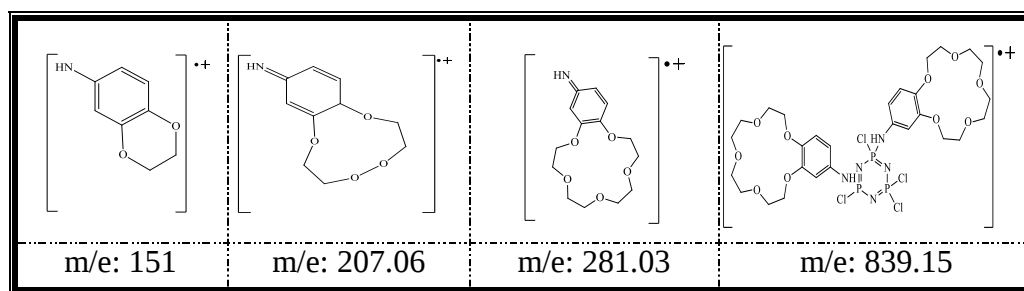
El espectro de infrarrojo de la fracción 3 (Figura 41), muestra una señal ancha e intensa a 3400 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina; a 1128 y 939 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 700 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

El R_f de la fracción 4 es de 0.02, ésta queda retenida en la columna de cromatografía, por lo que se hicieron extracciones a la silica gel con diclorometano, una vez eliminado el diclorometano, quedaron unos cristales en forma de aguja (aciculares). Por medio del punto de fusión se comprobó que no era la sal (hidrocloruro de 4'-aminobenzo-15-corona-5, ya que el punto de fusión de la sal está entre $140\text{-}170^\circ\text{C}$ y el de la fracción 4 fue de 240°C . El espectro de infrarrojo de la fracción 4 (Figura 42), muestra una señal ancha e intensa a 3326 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace N-H; una señal a 1230 cm^{-1}

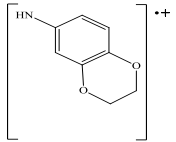
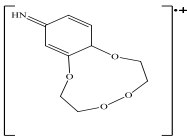
asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 554 y 507 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

El espectro de ^1H -RMN (Figura 43) muestra un singulete a 8.2 ppm correspondiente a los protones NH, a 7.4, 7.2 y 6.9 ppm se observan tres tripletes asignados a los protones del anillo aromático, entre 4.4 y 3.6 ppm, se encuentran dos señales muy pequeñas, que pudieran pasar desapercibidas, correspondientes a los protones de los metilenos ($-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$). El espectro de ^{31}P -RMN (Figura 44) no mostró señales, porque la cantidad de muestra disponible fue muy poca.

Para sacar el espectro de masas que se presenta en la Figura 45, se corrió primero un blanco con diclorometano, ya que fue el disolvente que disolvía por completo a la muestra, no se observó ninguna señal. Posteriormente se corrió la muestra y se observaron los siguientes fragmentos moleculares:



Comparando los espectros del producto de la reacción con el reactivo 4'-aminobenzo-15-corona-5, se tiene lo siguiente:

Fragmento	Abundancia relativa	
	Producto	Reactivo
	10%	100%
	100%	~0%

Los fragmentos moleculares demuestran que sí se llevó a cabo la reacción y que no se trata de los reactivos iniciales, en la Figura 33 se muestra el espectro de masas del 4'-aminobenzo-15-corona-5 y en la Figura 34 se muestra el espectro de masas del HCCF.

Tabla 1. Resultados de la síntesis de los derivados de HCCF sin atmósfera inerte

Producto	Tiempo total de reacción (h)	Rf	Cantidad (mg)	Rendimiento %	FT-IR (cm ⁻¹)	¹ H-RMN (ppm)	³¹ P-RMN (ppm)	Punto de Fusión (°C)
3-ACCF	24	--	181.80	60.60	3208 (N-H) 1230 (P=N) 498, 537 (P-Cl)	~8.1 (N-H) ~6.8 y ~6.7 (Ar-H) ~4.05, 3.87 y 3.65 (-O-(CH ₂) ₂ -O-)	4.728	152
Fracción 1	48	0.51	14.98	2.14	3389 (N-H) 1128, 940 (P=N) 698 (P-Cl)	----	--	45
Fracción 2	48	0.29	22.96	3.28	3363 (N-H) 1125, 940 (P=N) 700 (P-Cl)	----	--	50
Fracción 3	48	0.09	28.00	4.00	3400 (N-H) 1128,939 (P=N) 700 (P-Cl)	----	--	60
Fracción 4	48	0.02	442.96	63.28	3326 (N-H) 1230 (P=N) 554, 507 (P-Cl)	8.2 (s, 2H, N-H) 7.4, 7.2 (t, 4H, Ar-H) Entre 4.4 y 3.6 -O-(CH ₂) ₂ -O-	--	240

IV.2 SÍNTESIS DE DERIVADOS DE HCCF EN ATMÓSFERA INERTE

IV.2.1 Síntesis y caracterización de mono(4'-aminobenzo-15-corona-5)pentaclorociclotrifosfaceno

Las reacciones anteriores se repitieron, pero utilizando una atmósfera inerte (Ar), los resultados fueron similares a los obtenidos sin atmósfera inerte. Todas las reacciones una vez terminadas mostraron un precipitado (hidrocloruro de TEA) en el matraz, indicativo de sí hubo reacción.

Una de las reacciones que se realizaron en atmósfera inerte, fue la reacción equimolar (1:1) entre el HCCF y el 4'-aminobenzo-15-corona-5, empleando TEA como un aceptor de hidroclouros.

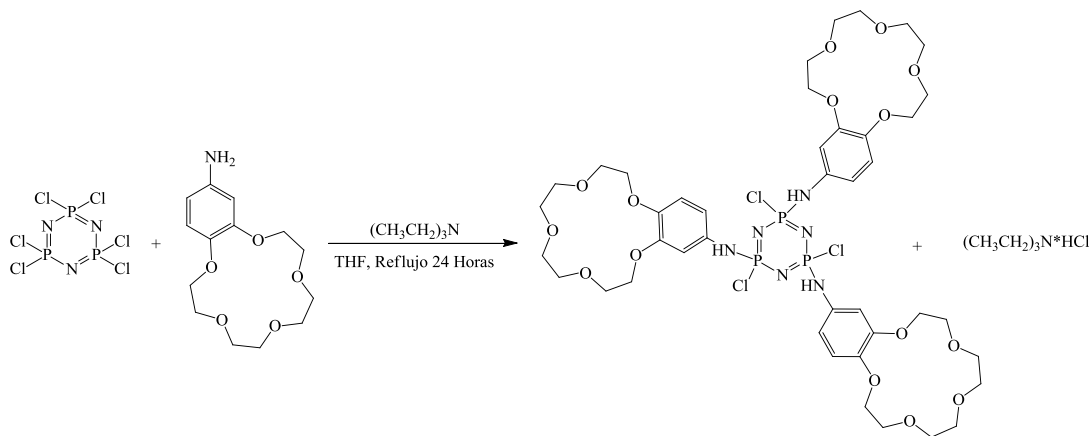


Figura 28. Síntesis de 3-ACCF en atmósfera inerte

Los resultados fueron similares a la reacción que se realizó sin atmósfera inerte (Tabla 3), al sacar el punto de fusión del producto se notó que era el mismo 152°C . El espectro de infrarrojo (Figura 46) muestra una señal ancha e intensa a 3406 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina; a 1124 y 935 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 530 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-

Cl del anillo de ciclofosfaceno. Por lo antes mencionado y al ser muy similares los resultados con el derivado anterior consideramos que se logró sintetizar el derivado trisustituido (3-ACCF), cuya estructura se muestra en la Figura 28.

IV.2.2 Síntesis y caracterización de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno

Otra de las reacciones que se realizó fue la reacción del HCCF con el 4'-aminobenzo-15-corona-5 en relación molar 1:6, empleando TEA como un aceptor de hidroclouros y con un tiempo de reacción de 4 días (96 horas).

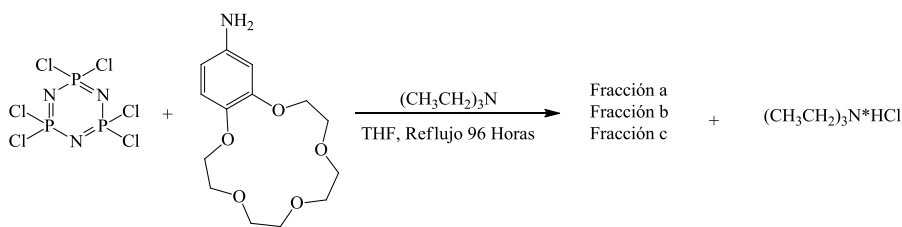


Figura 29. Síntesis de HACF en atmósfera inerte.

Una vez terminada la reacción, la mezcla reactiva se analizó por CCF, mostrando tener tres productos, por lo que se realizó una separación en una columna de cromatografía, utilizando silica gel y una mezcla de eluyentes (THF:Metanol) en una proporción 4:1, lográndose separar los productos satisfactoriamente (Tabla 3). Los productos se nombraron de acuerdo a como fueron saliendo de la columna de cromatografía, siendo de la siguiente manera: fracción **a**, **b** y **c**.

El espectro de infrarrojo de la fracción **a** (Figura 47), muestra una señal ancha e intensa a 3401 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina; a 1127 y 938

cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 620 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

El espectro de infrarrojo de la fracción **b** (Figura 48), muestra una señal ancha e intensa a 3401 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina; a 1127 y 938 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 630 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

El espectro de infrarrojo de la fracción **c** (Figura 49), muestra una señal ancha e intensa a 3390 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina; a 1127 y 938 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 630 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

Mientras que las señales de infrarrojo son muy similares, casi las mismas, los Rf y los puntos de fusión de las fracciones son diferentes, por lo que se descarta que sea un solo producto.

IV.2.3 Síntesis y caracterización de hexa(4'-aminobenzo-15-corona-5)ciclotrifosfaceno con exceso de 4'-aminobenzo-15-corona-5

La literatura informa que la relación de 2 mmol de 4'-aminobenzo-15-corona-5 por cloro, permite sintetizar derivados hexa-sustituidos de HCCF con sustituyentes muy grandes (adamantanamina⁴ o p-anisidina²²), por lo que la última reacción que se realizó fue entre el HCCF y el 4'-aminobenzo-15-corona-5 en relación molar 1:12, empleando TEA como un aceptor de hidroclouros y con un tiempo de reacción de 7 días (168 horas) (Figura 30).



Figura 30. Síntesis de HACF usando una relación molar 1:12 en atmósfera inerte.

Terminada la reacción se le hizo CCF, mostrando tener dos productos, por lo que se realizó una separación en columna de cromatografía, utilizando silica gel y como eluyente una mezcla de THF:Metanol (4:1), lográndose separar las fracciones **I** y **II** (Tabla 3).

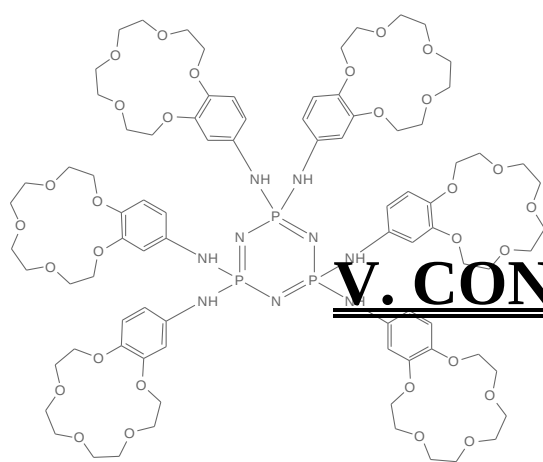
El espectro de infrarrojo de la fracción **I** (Figura 50), muestra una señal ancha e intensa a 3401 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina, a 1124 y 932 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 630 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

El espectro de infrarrojo de la fracción **II** (Figura 51), muestra una señal ancha e intensa a 3362 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace N-H del grupo amina; a 1122 y 935 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P=N del anillo de ciclofosfaceno y a 630 cm^{-1} , asignada a la vibración del enlace P-Cl del anillo de ciclofosfaceno.

El espectro de ^1H -RMN (Figura 52) muestra un singulete a 7.951 ppm para los protones NH, a 6.7 , 6.29 , 6.23 y 6.2 ppm cuatro dobletes de baja intensidad para los protones del anillo aromático a $4.077\text{ (m, -O(CH}_2)_2\text{-O-)}$, $3.977\text{ (m, -O(CH}_2)_2\text{-O-)}$, $3.794\text{ (m, -O(CH}_2)_2\text{-O-)}$, y $3.762\text{ (m, -O(CH}_2)_2\text{-O-)}$.

Tabla 2. Resultados de la síntesis de los derivados de HCCF en atmósfera inerte

Reacción (HCCF : 4'-Aminobenzo-15- corona-5)	Producto	Tiempo total de reacción (h)	Rf	Cantidad (mg)	Rendimiento %	FT-IR (cm⁻¹)	Punto de Fusión (°C)
1:1	3-ACCF	24	0.79	170.8	85.4	3406 (N-H) 1124, 935 (P=N) 530 (P-Cl)	152
1:6	Fracción a	96	0.56	23.4	11.7	3401 (N-H) 1127, 938 (P=N) 620 (P-Cl)	45
	Fracción b	96	0.44	30.6	15.3	3401 (N-H) 1127, 938 (P=N) 630 (P-Cl)	50
	Fracción c	96	0.09	12.7	12.7	3390 (N-H) 1127,938 (P=N) 630 (P-Cl)	65
1:12	Fracción I	168	0.21	40.5	10.1	3390 (N-H) 1127, 938 (P=N) 630 (P-Cl)	55
	Fracción II	168	0.07	70.1	17.5	3390 (N-H) 1127, 938 (P=N) 630 (P-Cl)	60

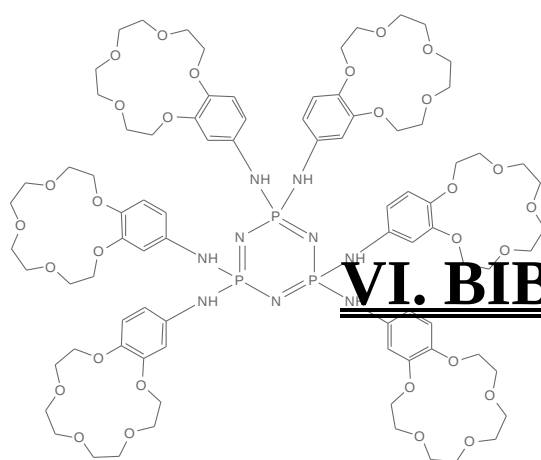


V. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

1. Las reacciones de HCCF con aminas aromáticas primarias (4'-aminobenzo-15-corona-5), en THF (con TEA) dan una mezcla de productos, con bajos rendimientos.
2. El disolvente más adecuado para la síntesis de los derivados es el THF, debido a que facilita la disolución de los reactivos y asegura la precipitación de la sal de amonio (hidrocloruro de TEA).
3. La reacción equimolar (1:1) entre el HCCF y el 4'-aminobenzo-15-corona-5, da un producto tri-sustituido (3-ACCF), y es por la rápida eliminación de los átomos de cloro, realizándose por la heterólisis del enlace P-Cl, ya sea por un mecanismo S_N1 o E_1 .
4. No hay una diferencia marcada entre realizar una reacción con o sin atmósfera inerte, el resultado en ambas reacciones es una mezcla de productos.
5. Los espectros de FT-IR de los productos muestran un solo pico en la región de los 3300 - 3400, característico de la vibración del enlace -NH- de una amina secundaria, y dos picos en las regiones de 1228-1230 y 938-940, características de la vibración del enlace P=N.
6. Los derivados analizados por ^1H -RMN presentaron señales del grupo etoxi (-O-CH₂-CH₂-O-), en la región de 3.6 – 4.1 ppm y la señal del grupo amino (-NH-) en 8.1 ppm.
7. Se comprobó que el R_f es indicativo del grado de sustitución en el anillo de ciclofosfaceno; entre mas pequeño es el valor del R_f, el grado de sustitución es mayor.

Aunque esta tesis solo se ocupa de las reacciones de HCCF con el 4'-aminobenzo-15-corona-5, también se experimento un poco con el p-tert-butilcalix[4]areno. Los detalles de estos ensayos y algunos de sus espectros de RMN se incluyen en el Apéndice, como antecedente para futuros trabajos.



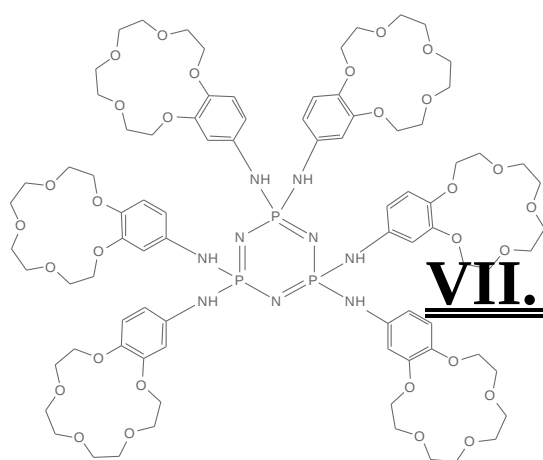
VI. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. R. Allcock, R. W. Allen, J. P. O'Brien. Phosphorus-nitrogen compounds. Synthesis of platinum derivatives of polymeric and cyclic Phosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.* 99. 3984–3987. 1977.
- [2] C. W. Allen, D. H. Rubio, In *Phosphazenes. A Worldwide Insight*; Gleria, M., De Jaeger, R., Eds.; Nova Science Publishers, Inc.: Hauppauge, 2004, p 485.
- [3] H. R. Allcock, R. Ravikiran y J. M. O'Connor. Effect of Oligo(ethyleneoxy)cyclotriphosphazenes, Tetraglyme and other small molecules on the ionic conductivity of the Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene] (MEEP) lithium triflate system. *Macromolecules.* 30. 3184-3190. 1997.
- [4] W. E. Krause, M. Parvez, K. B. Visscher, y H. R. Allcock. Synthesis and structure of adamantane-containing phosphazenes. *Inorg. Chem.*, 35. 6337-6338. 1996.
- [5] R. T. Oakley, S. J. Rettig, N. L. Paddock, J. Trotter. Preparation and conformations of the medium-ring dimethylphosphazenes (NPMe₂): Crystal and molecular structures of octadecamethylcyclononaphosphazene, eicosamethylcyclodecaphosphazene, docosamethylcycloundecaphosphazene, and tetracosamethylcyclododecaphosphazene. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6923.1985.
- [6] H. R. Allcock, R. L. Kugel. Synthesis of high polymeric alkoxy- and aryloxyphosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, 87. 4216. 1965.
- [7] A. M. Caminade y J. P. Majoral. Synthesis of phosphorus Containing macrocycles and cryptands. *Chem. Rev.*, 94. 1183-1213. 1994.
- [8] H. R. Allcock. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*, 72. 315. 1972.
- [9] Y. Chatani y K. Yatsuyanagi. Structural studies of poly(phosphazenes). 1. Molecular and crystal structures of poly(dichlorophosphazene). *Macromolecules.*, 20. 1042. 1987.
- [10] G. Bosscher. Novel cyclophosphazene monomers and their polymerization behavior. Tesis doctoral. Universidad de Groningen.1997.
- [11] H. R. Kricheldorf. Handbook of polymer synthesis. Marcel Dekker. New York. 1734. 1992.
- [12] A. Narath, F. H. Lohman, O. T. Quimby. Hydrolysates from sodium trimetaphosphimate. *J. Am. Chem. Soc.*, 78 . 4493–4494. 1956.
- [13] L. F. Audrieth, R. Steinman, y A. D. F. Toy. The phosphonitrilic chlorides and their derivatives. *Chem. Rev.*, 32. 109. 1942.

- [14] R . A . Shaw, B . W . Fitzsimmons y B . C . Smith. Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). Chem. Rev., 62. 247. 1961.
- [15] C. D. Schmulbaandh y V . R. Miller. Synthesis and properties of a nitrogen-containing phosphorus(V) monobasic acid, hydroxypentaphenylcyclotriphosphazatriene. Inorg. Chem., 5. 1621-1624. 1966.
- [16] B. Grushkin, M. G. Sanchez, M. V. Ernest, J. L. Mcclanahan, G. E. Ashby y R. G. Rice. Phenylphosphonitriles. Friedel-Crafts reactions Of 2,4,6-Trichloro-2,4,6-triphenyltriphosponitrile with benzene. Inorg. Chem., 4. 1538-1544. 1965.
- [17] H. R. Allcock y E. J. Walsh. Base-catalyzed hydrolysis of aryloxy- and alkoxycyclophosphazenes. J. Am. Chem. Soc., 91. 3102-3103. 1969.
- [18] Z. Ngaini y N. I. Abdul Rahman. Synthesis and characterization of chalcone substituted Phosphazenes. Can. J. Chem. 88. 654-658. 2010.
- [19] M. Gleria y R. De Jaeger. Phosphazenes a worldwide insight. Primera Edición. New York. 1066. 2004.
- [20] E. T. Mcbee, K. Okuha4ra, And C. J. Morton. Reactions of hexachloro- and 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-diphenylcyclotriphosphaz trienews it sodium phenoxide. Inorg. Chem., 5. 450-463. 1965.
- [21] C. W. Allen. Regie. Stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. Chem. Rev. 91. 119-135. 1991.
- [22] S. Ganapathiappan y S S. Krishnamurthy. Studies of Phosphazenes. Reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with aromatic primary amines: interplay of geminal and non-geminal modes of chlorine replacement. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 579-583. 1987.
- [23] U. Diefenbach y H. R. Allcock. Synthesis of cyclo- and polyphosphazenes with pyridine side groups. Inorg. Chem. 33. 4562-4565. 1994.
- [24] H. R. Allcock, U. Diefenbach, y S. R. Pucher. New mono- and trispirocyclotriphosphazenes from the reactions of $(\text{NPCl}_2)_3$ with aromatic ortho dinucleophiles. Inorg. Chem., 33. 3091-3095. 1994.
- [25] H. R. Allcock y R. L. Kugel. Cyclized products from the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilic chloride trimer) with aromatic dihydroxy, dithiol, and diamino compounds. Inorg. Chem.. 5. 1016-1020. 1966.
- [26] H. R. Allcock. Reactions of phosphonitrilic chlorides with catechol and triethylamine. J. Am. Chem. Soc., 86. 2591-2595. 1964.

- [27] M. B. McIntosh, T. J. Hartle y H. R. Allcock. Synthesis and reactivity of alkoxy, aryloxy and dialkylamino phosphazene azides. *J. Am. Chem. Soc.* 121. 884-885. 1999.
- [28] H. R. Allcock y P. J. Harris. Synthesis of new 1-halo-1 – alkyltetrachlorocyclotriphosphazenes including the first cyclophosphazenes with a p-i bond. *Inorg. Chem.*, 20. 2844-2849. 1981.
- [29] H. R. Allcock, P. J. Harris, y R. A. Nissan. organometallic phosphazenes: synthesis and rearrangement of propynyl- and propadienylcyclotriphosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 103. 2256-2261. 1981.
- [30] H. R. Allcock y P. J. Harris. Formation of hydridocyclotriphosphazenes via the reactions of organocopper reagents with halocyclotriphosphazenes. reaction mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6221. 1979.
- [31] P. J. Harris y H. R. Allcock. Hydridocyclophosphazenes. synthesis via organocopper reagents. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6512. 1978.
- [32] K. Brandt, I. Porwollik, T. Kupka, A. Olejnik, R. A. Shaw y D. B. Davis. New lariat ether-type macrocycles with cyclophosphazene subunits. *J. Org. Chem.* 60. 7433-7438. 1995.
- [33] K. Kimura, T. Tsuchida, T. Maeda y T. Shono. Properties of cis- and trans-bis(crown ether)s for complexation and extraction of alkali metal picrates. *Talanta.* 27. 801-805. 1980.
- [34] M. Gleria, R. De Jaeger. Phosphazenes a worldwide insight. Primera Edición. New York. 1066. 2004.
- [35] C. J. Pedersen. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* 89. 7017-1036. 1967.
- [36] C. J. Pedersen. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* 89. 2495–2496. 1967.
- [37] K. Brandt, I. Porwollik, T. Kupka, A. Olejnik, R. A. Shaw, D. B. Davies, M. B. Hursthouse y G. D. Sykara. Thermodynamic vs supramolecular effects in the regiocontrol of the formation of new cyclotriphosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 119. 12432 – 12440. 1997.
- [38] M. Siwy, D. Sek, B. Kaczmarczyk, I. Jaroszewicz, A. Nasulewicz, M. Pelczyńska, D. Nevozhay y A. Opolski. Synthesis and in vitro antileukemic activity of some new 1,3-(oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazenes derivatives. *J. Med. Chem.* 49. 806-810. 2006.

- [39] Milani Roberto. Chlorinated phosphazene materials for surface functionalization, synthesis of monomeric precursors and supramolecular chemistry. Tesis doctoral. Université Des Sciences Et Technologies De Lille I.2008.



VII. APÉNDICES

VII.1 ESPECTROS FT-IR, ^1H -RMN, ^{31}P -RMN Y EM DE LOS DERIVADOS

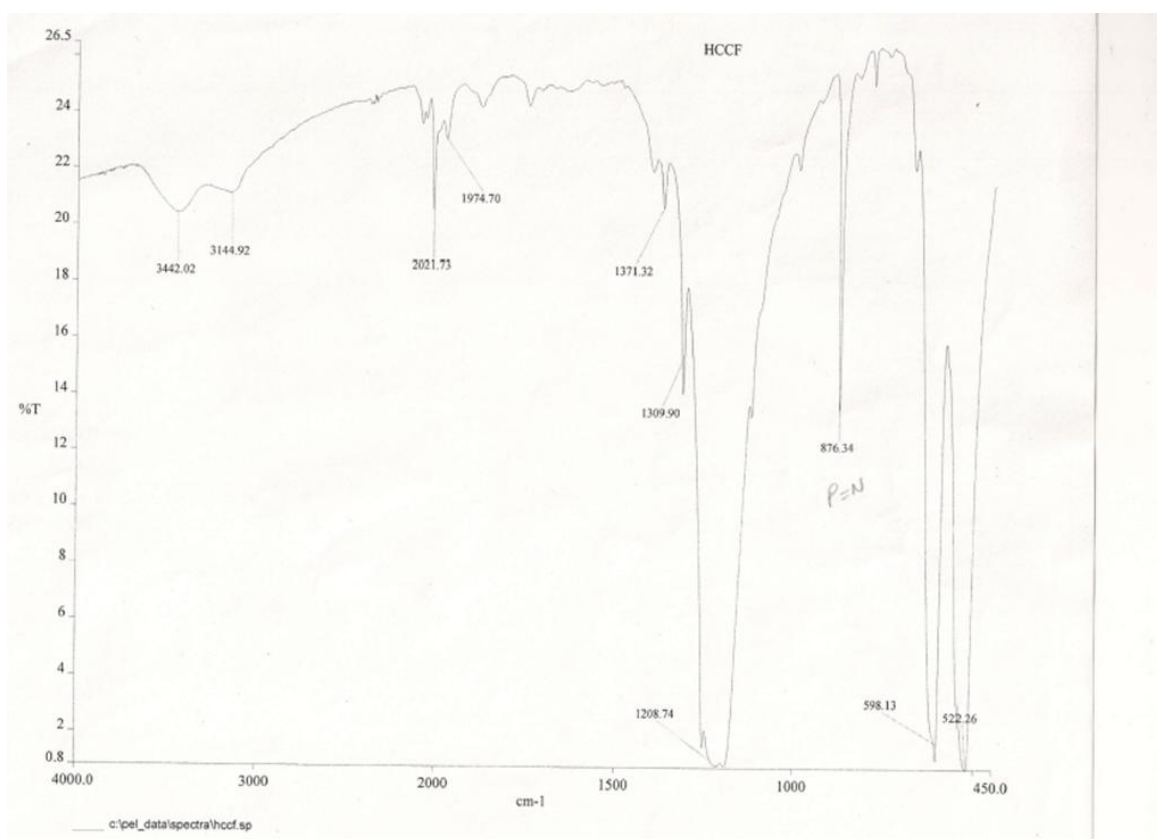
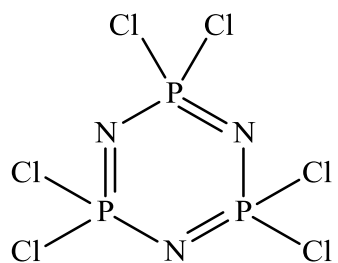


Figura 31. Espectro FT-IR del hexaclorociclotrifosfaceno (HCCF).

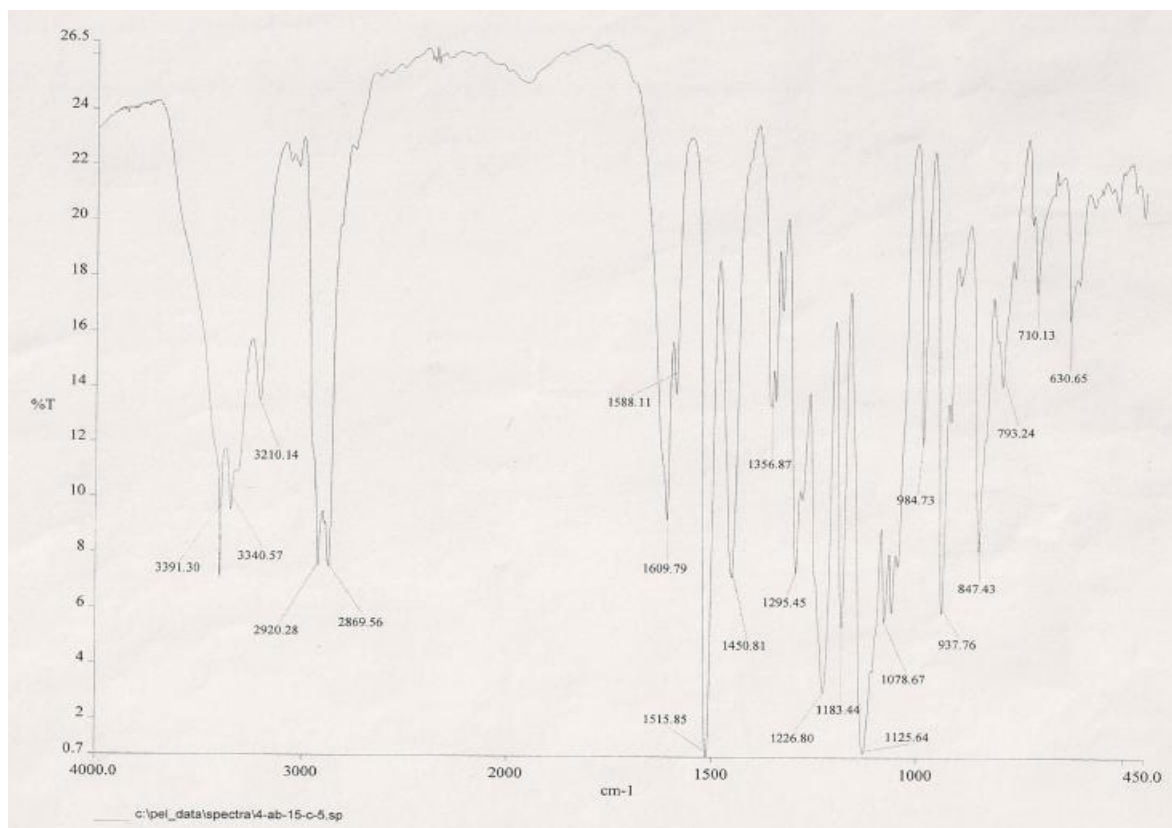
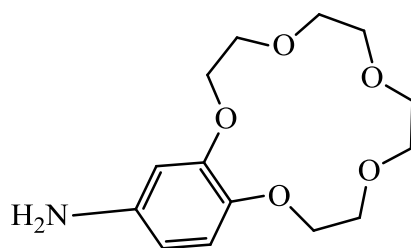


Figura 32. Espectro FT-IR del 4'-aminobenzo-15-corona-5.

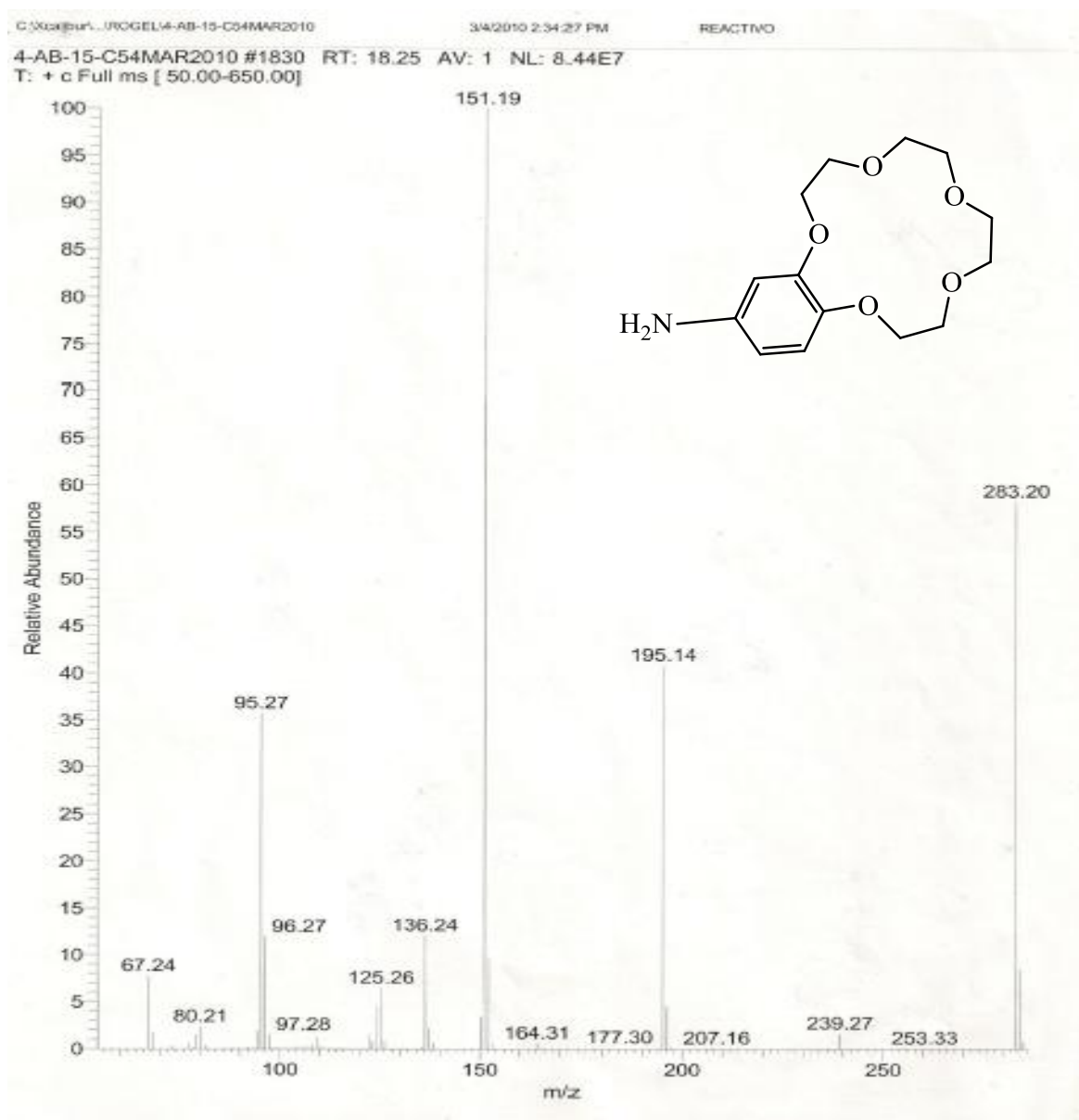


Figura 33. Espectro de EM del 4'-aminobenzo-15-corona-5.

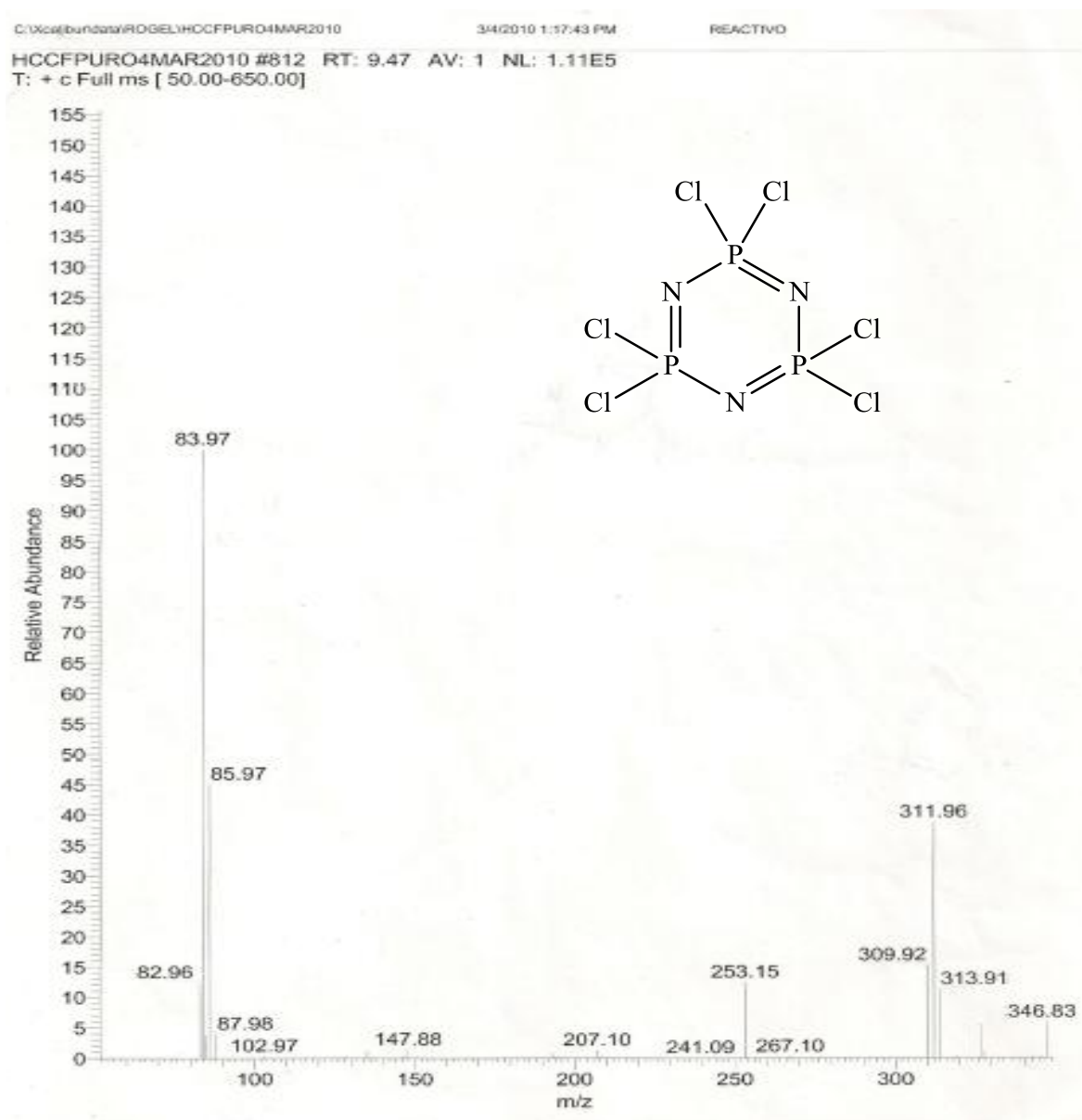


Figura 34. Espectro de EM del HCCF.

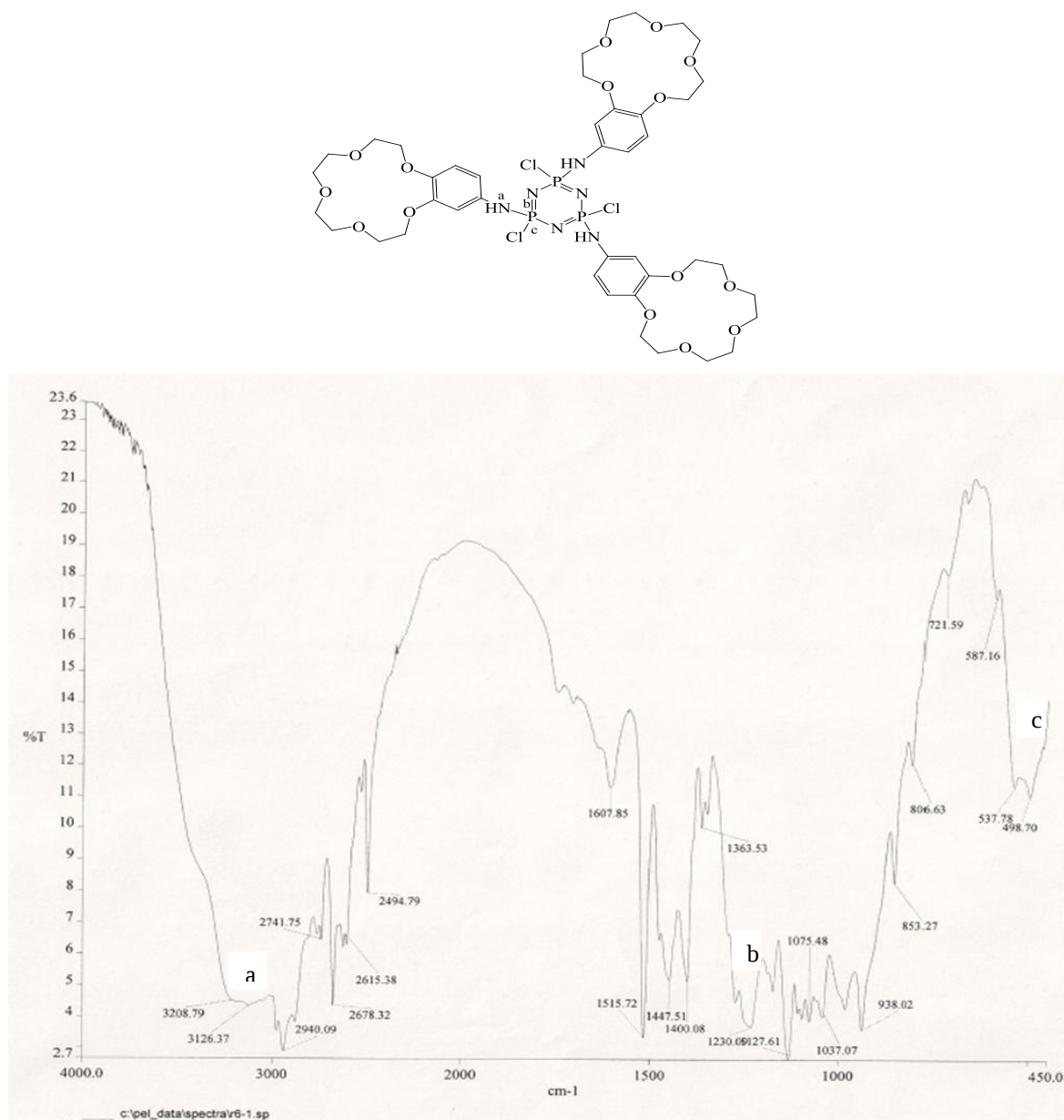


Figura 35. Espectro FT-IR del derivado 3-ACCF.

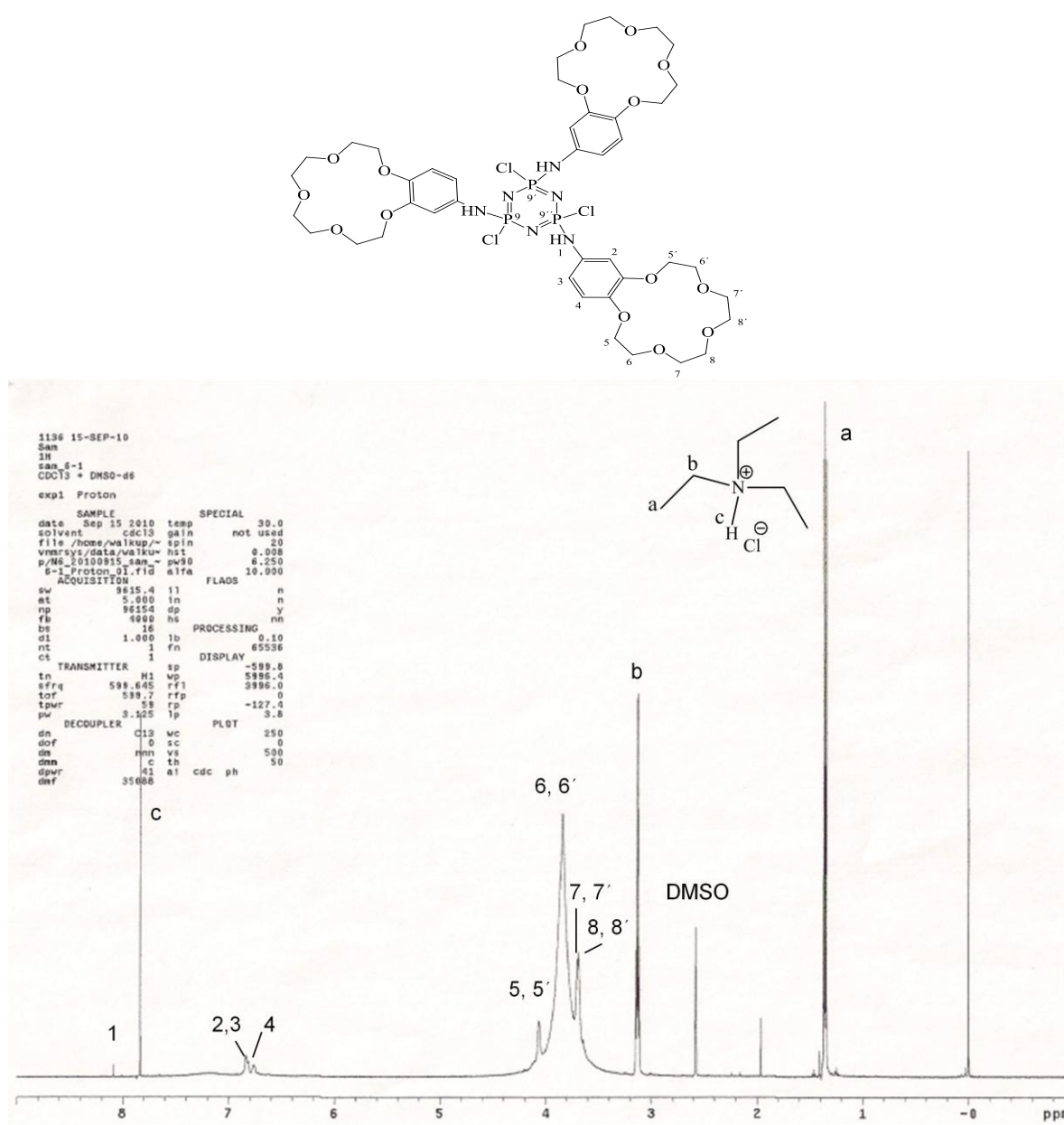


Figura 36. Espectro de ^1H -RMN del derivado 3-ACCF.

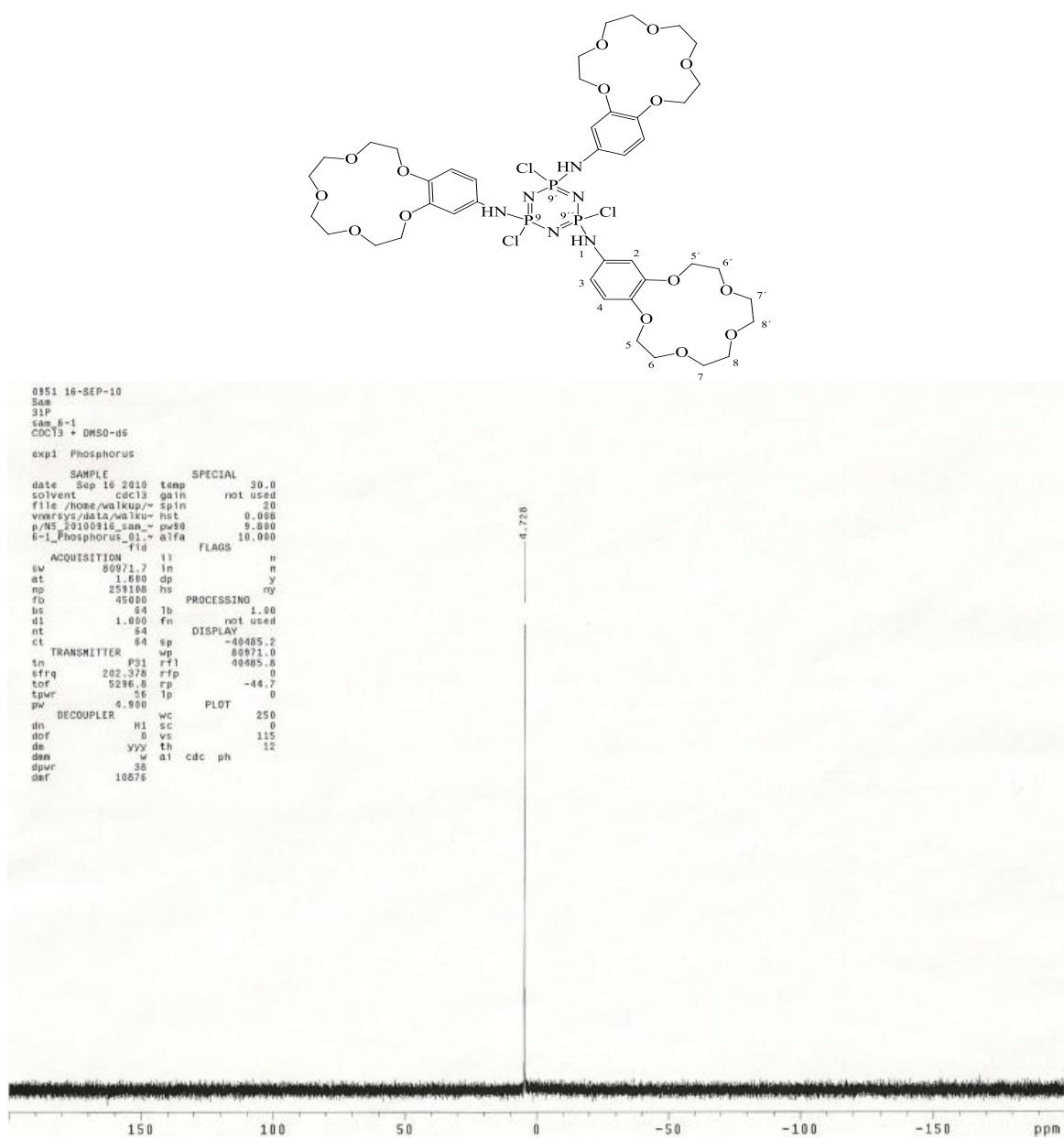


Figura 37. Espectro de ^{31}P -RMN del derivado 3-ACCF.

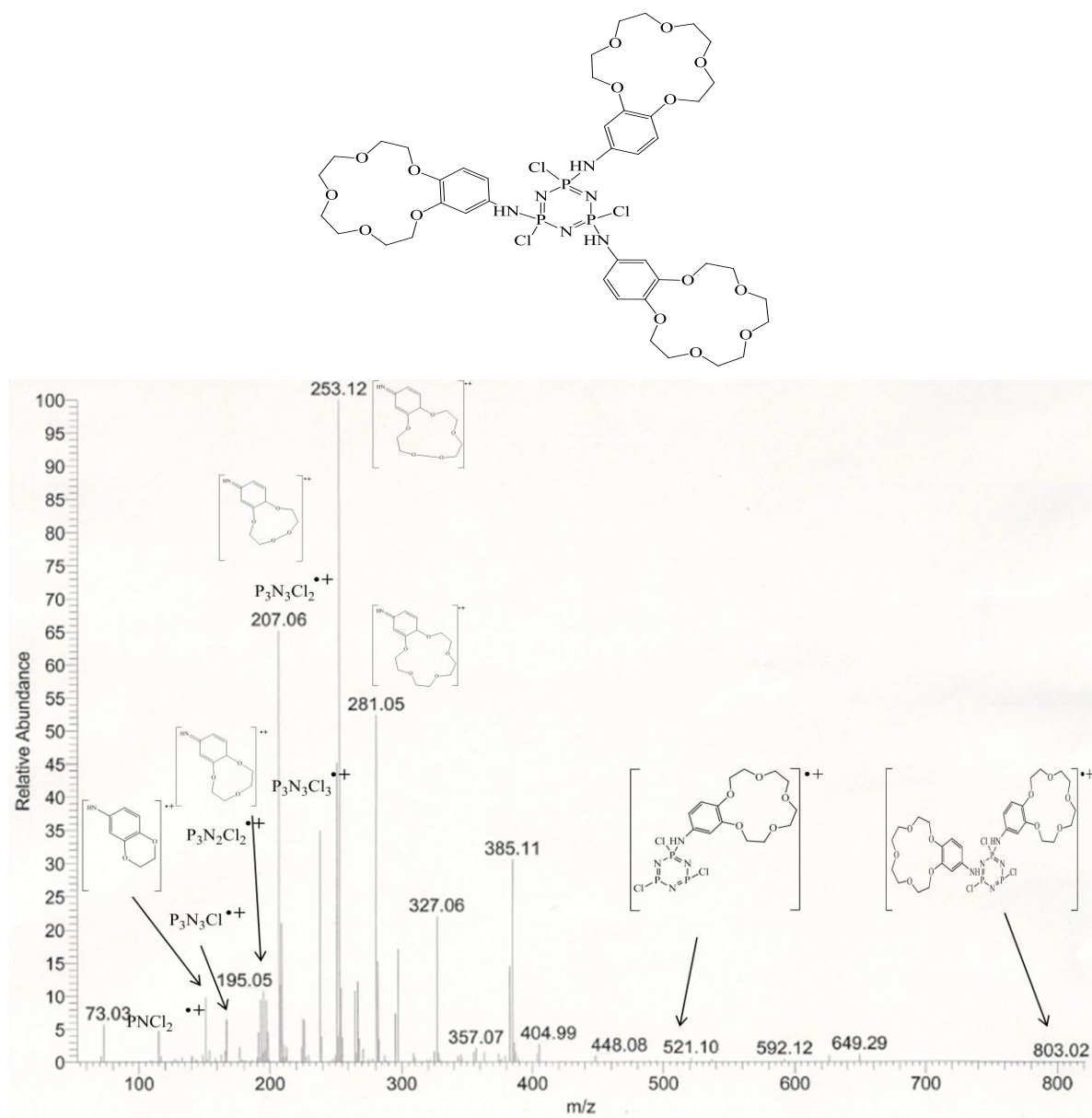


Figura 38. Espectro de EM del derivado 3-ACCF.

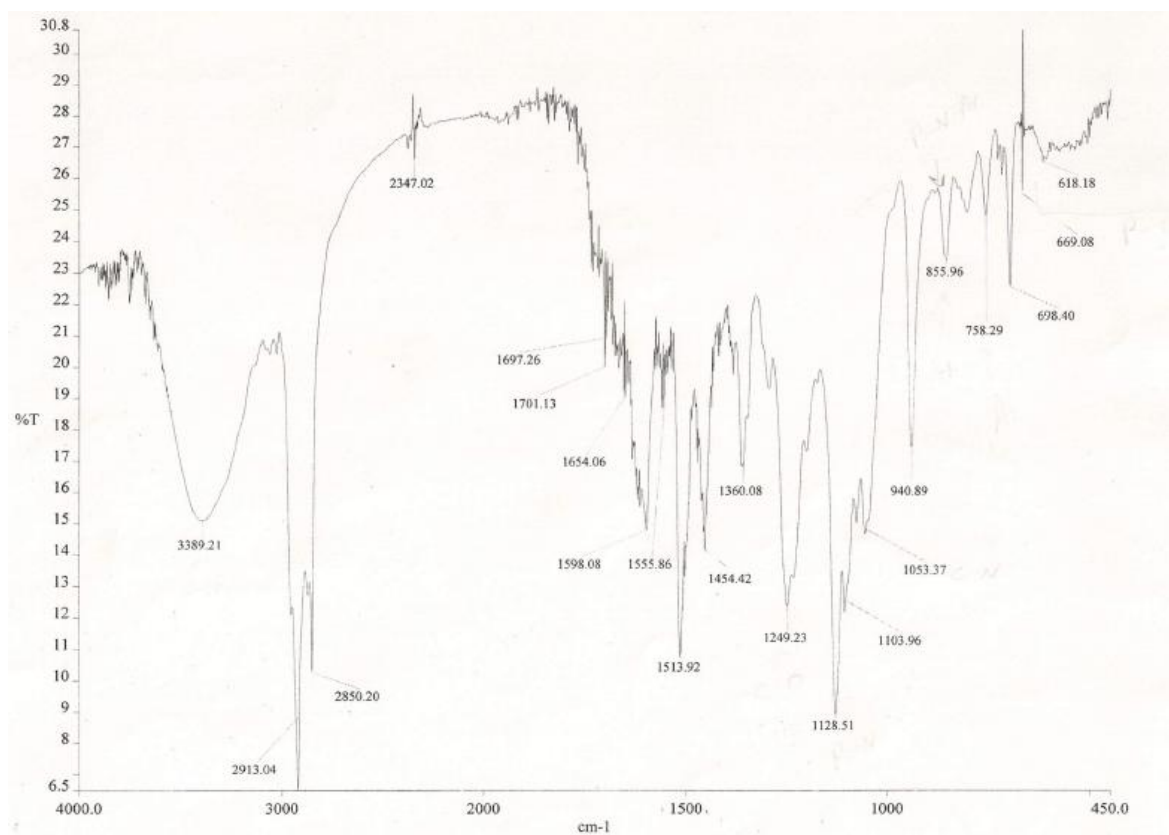
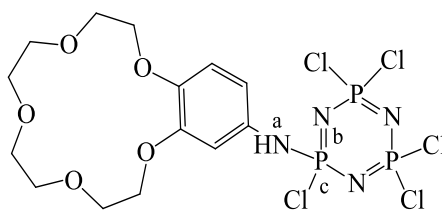


Figura 39. Espectro de FT-IR de la fracción 1.

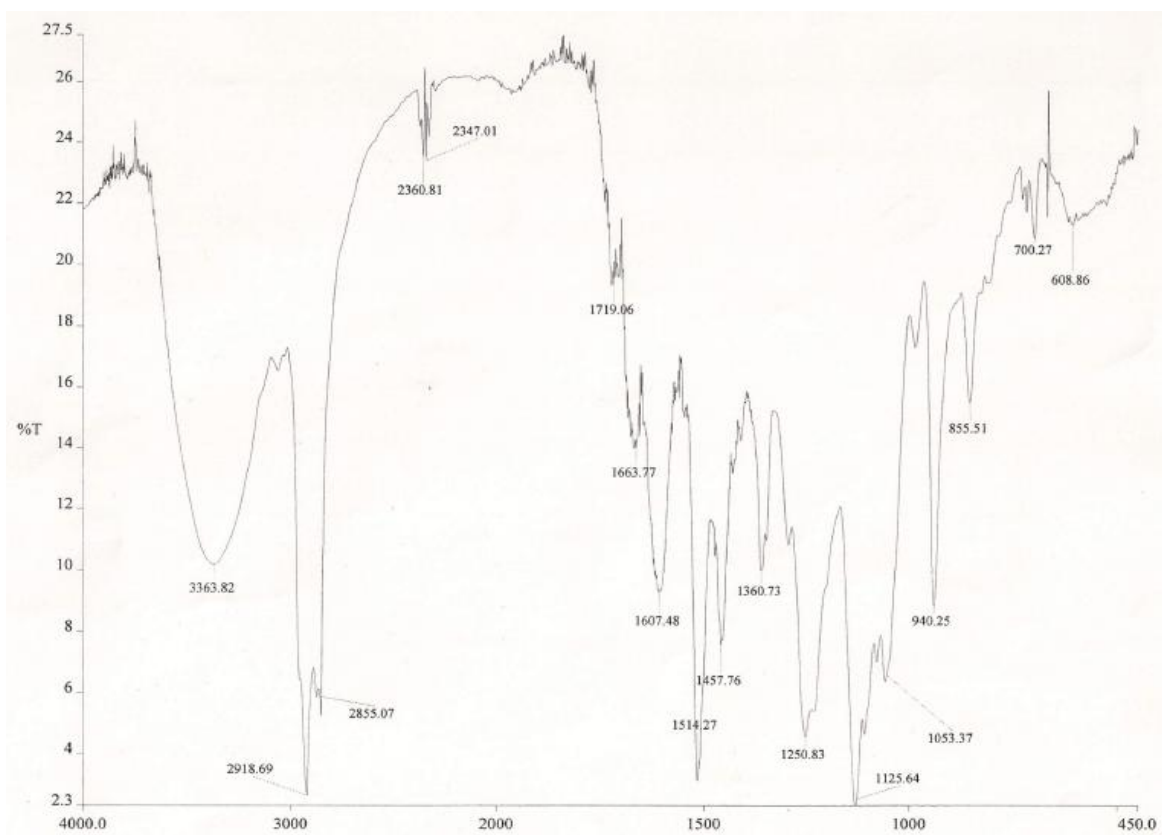
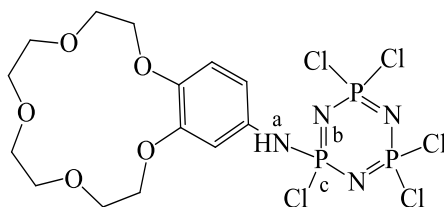


Figura 40. Espectro de FT-IR de la fracción 2.

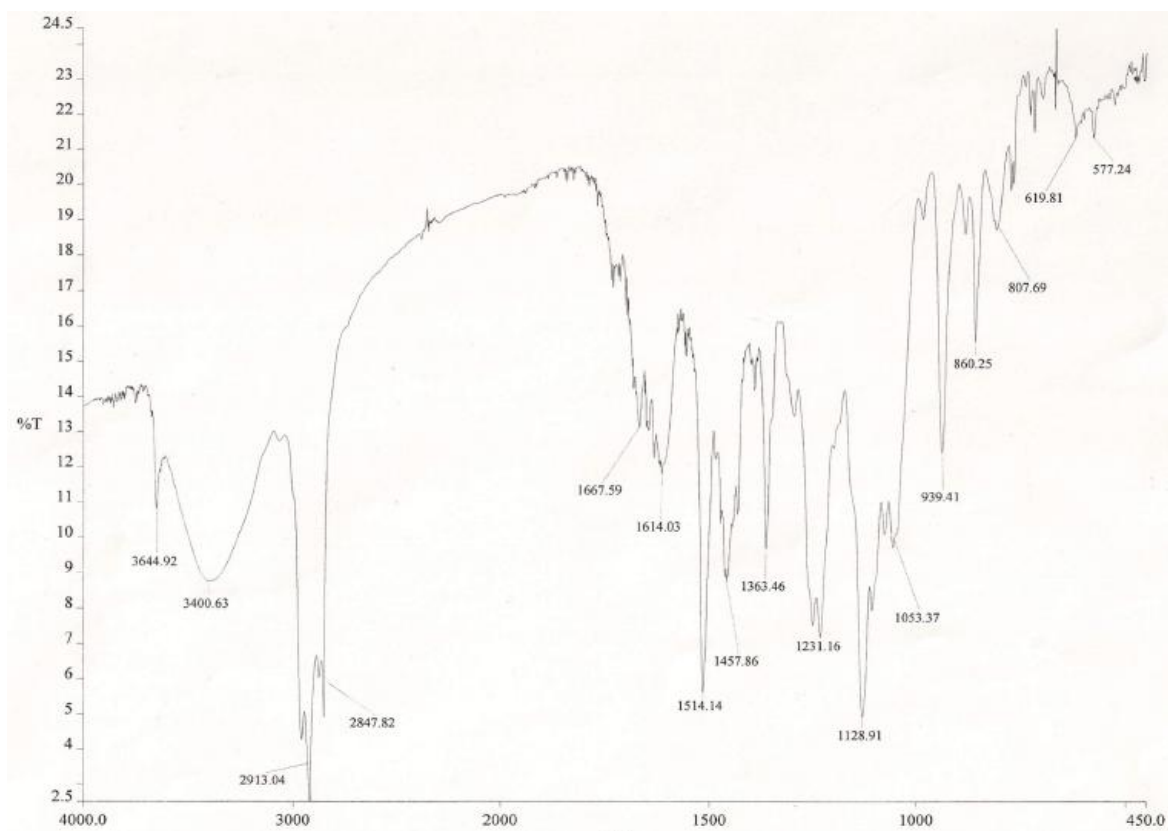
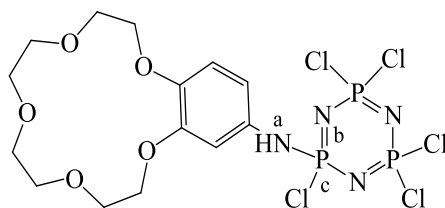


Figura 41. Espectro de FT-IR de la fracción 3.

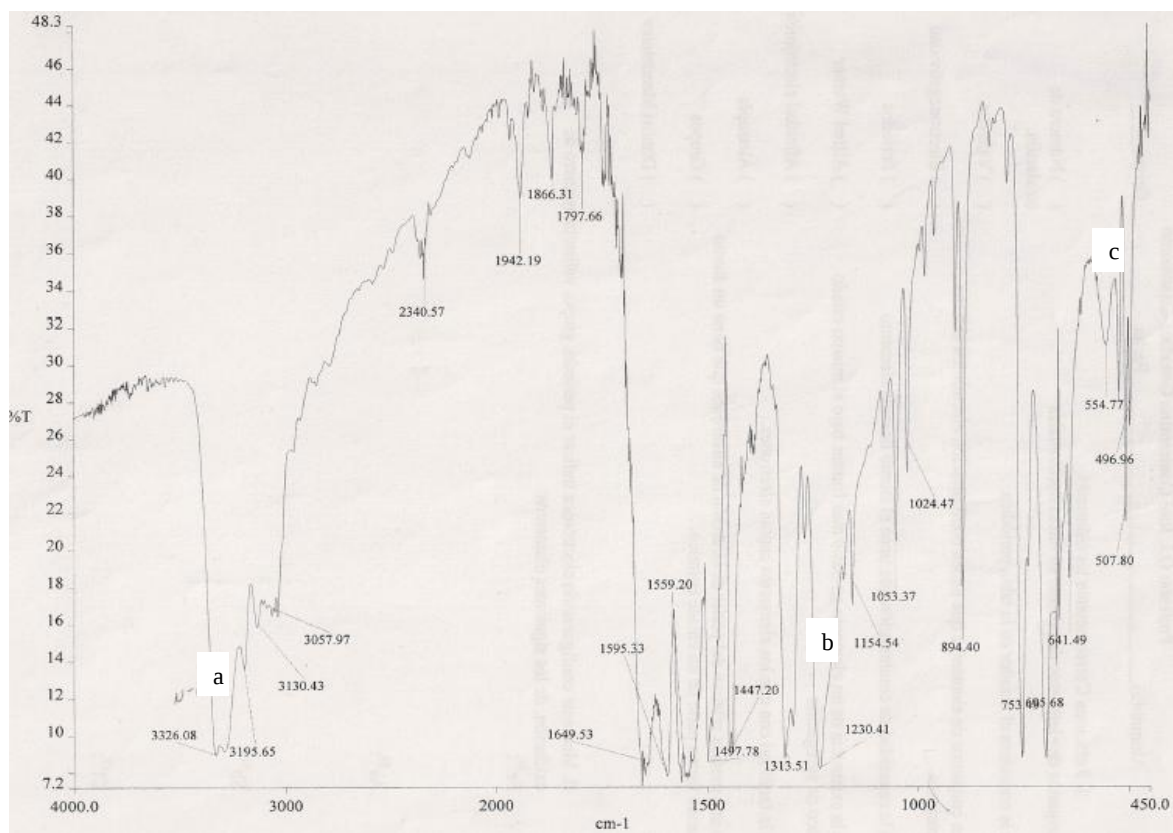
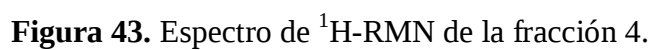


Figura 42. Espectro FT-IR de la fracción 4.



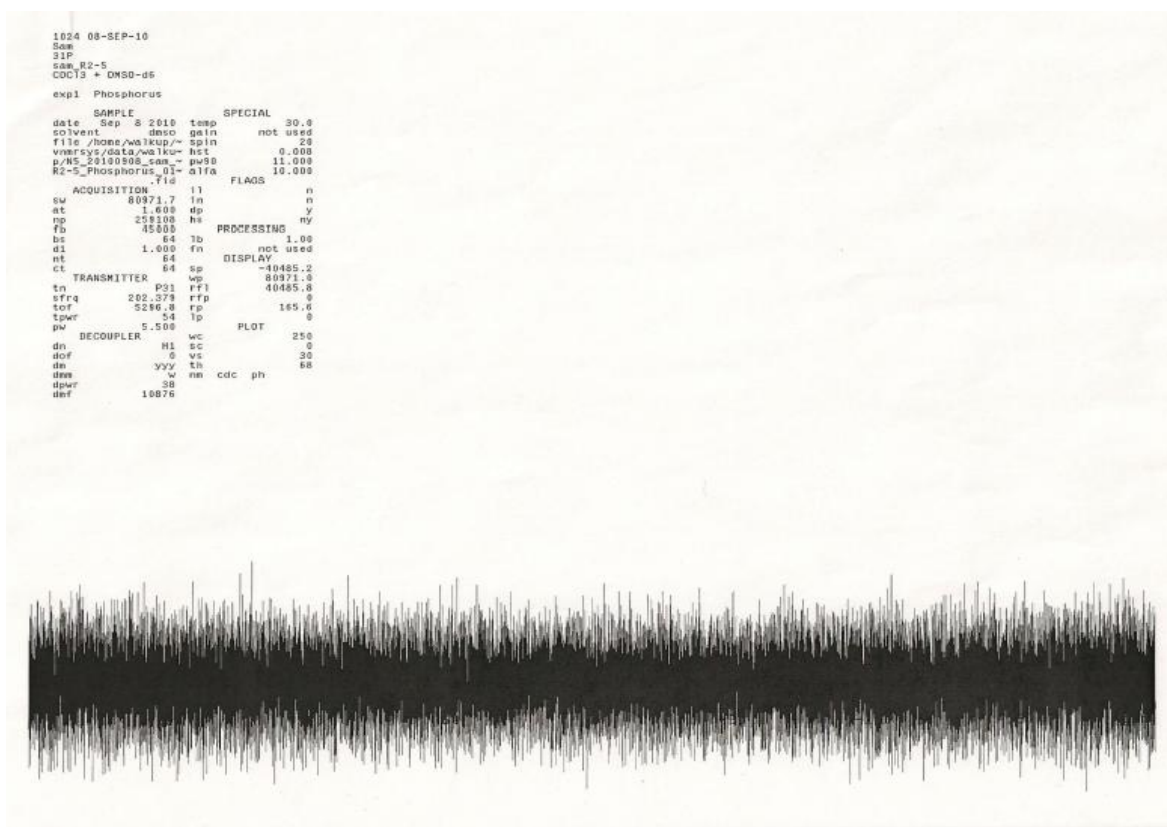


Figura 44. Espectro de ^{31}P -RMN de la fracción 4.

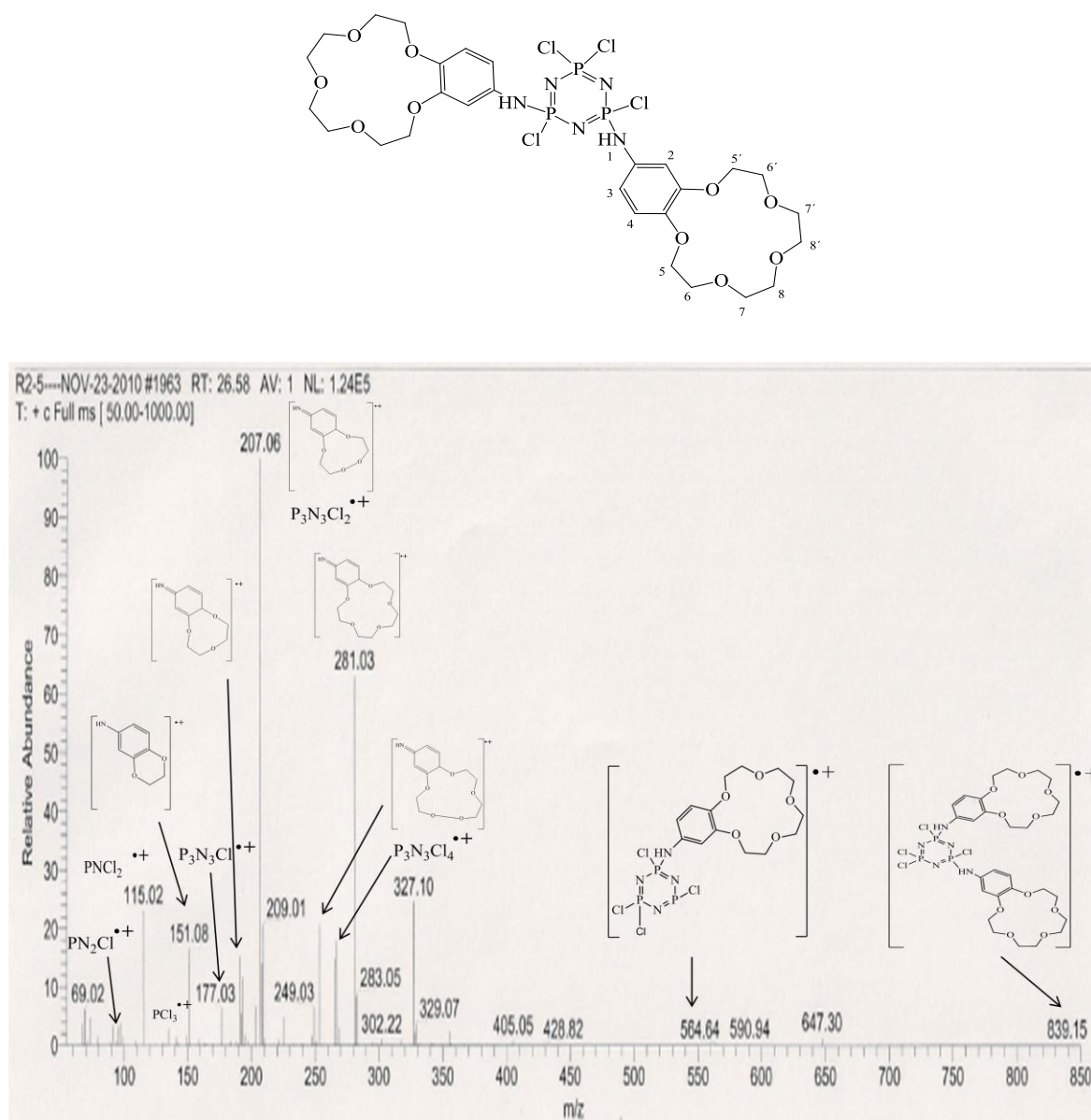


Figura 45. Espectro de EM de la fracción 4.

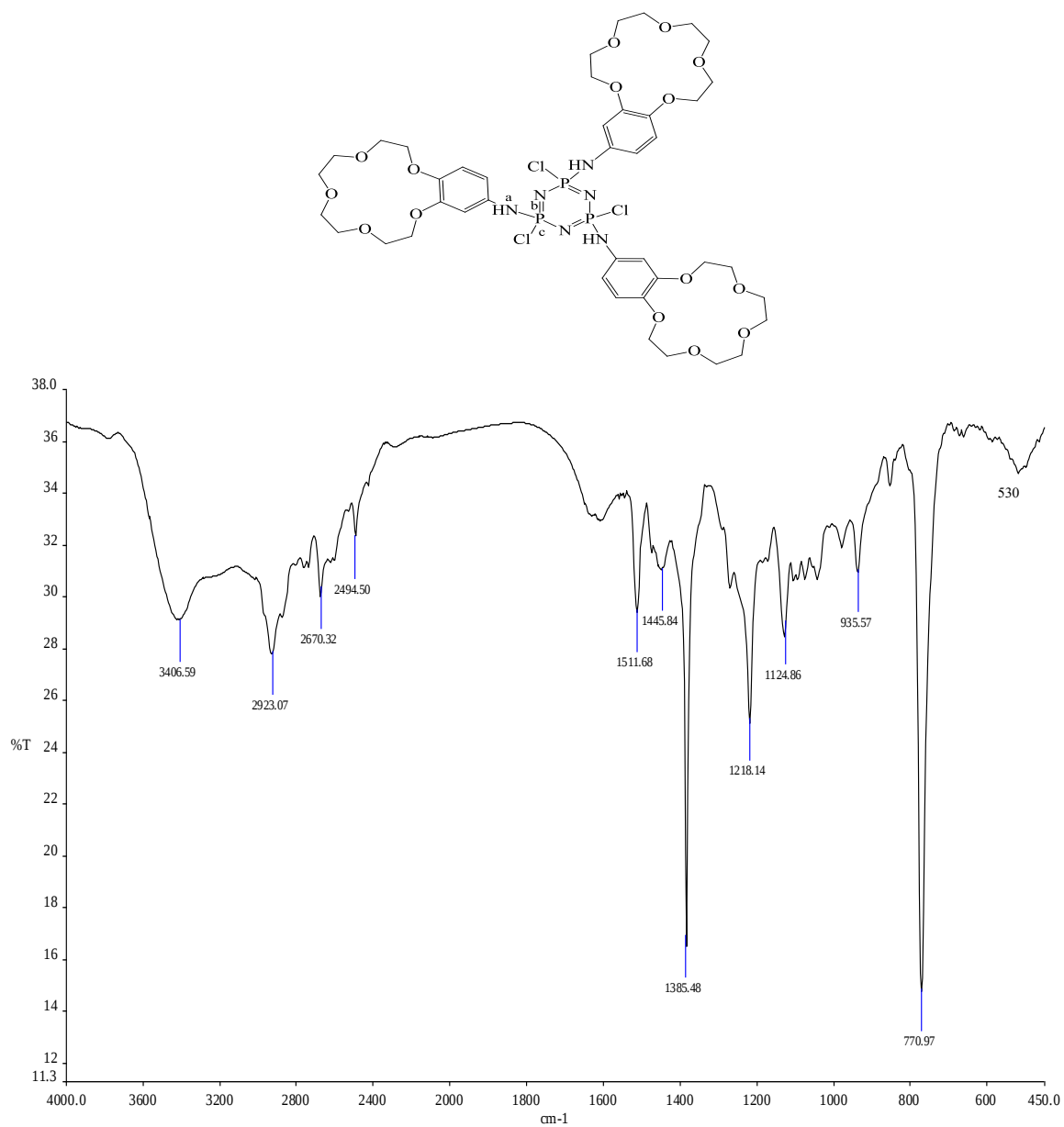


Figura 46. Espectro FT-IR del 3-ACCF sintetizado en atmósfera inerte.

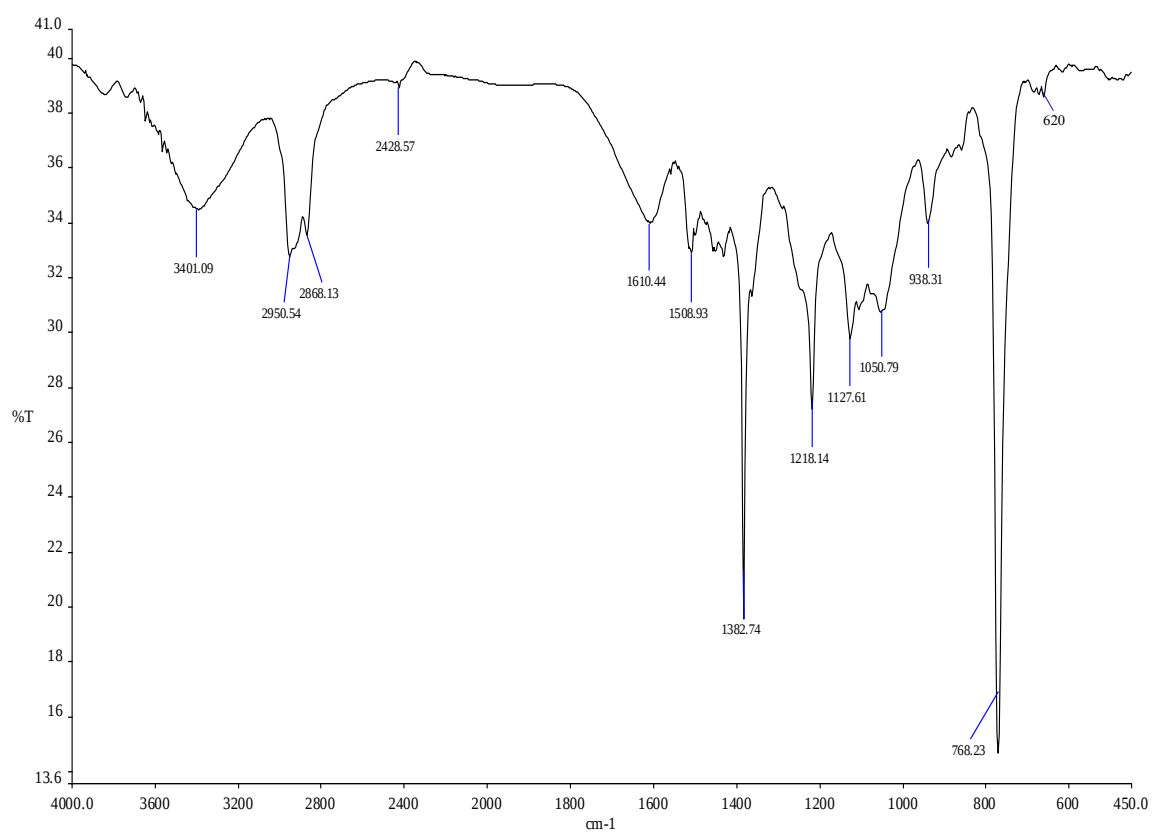


Figura 47. Espectro FT-IR de la fracción **a** sintetizado en atmósfera inerte.

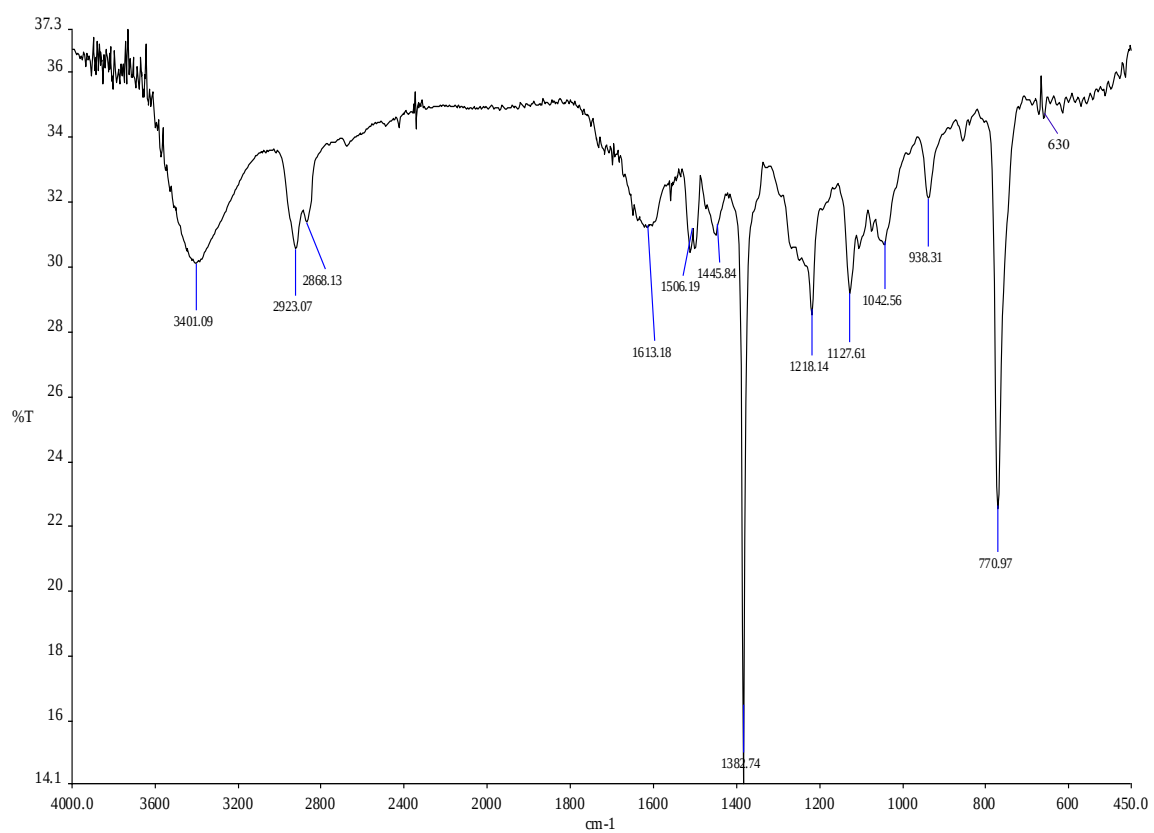


Figura 48. Espectro FT-IR de la fracción **b** sintetizado en atmosfera inerte.

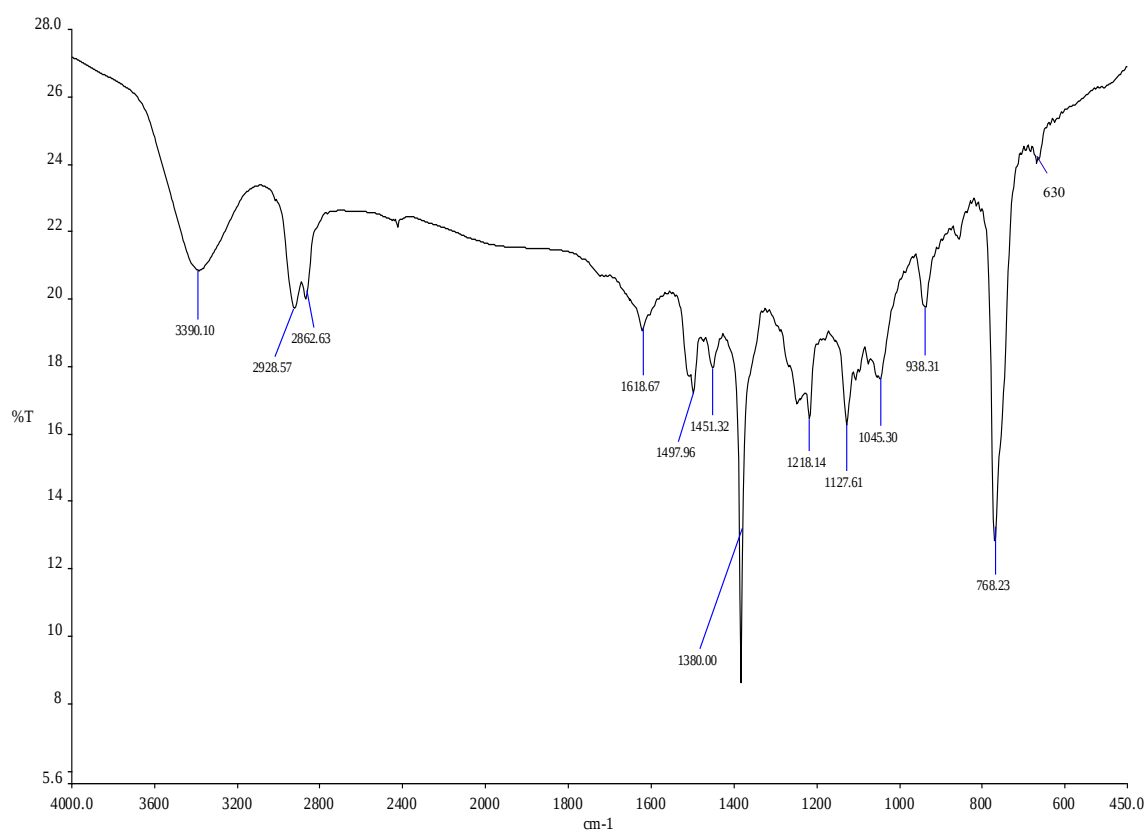


Figura 49. Espectro FT-IR de la fracción *c* sintetizado en atmósfera inerte.

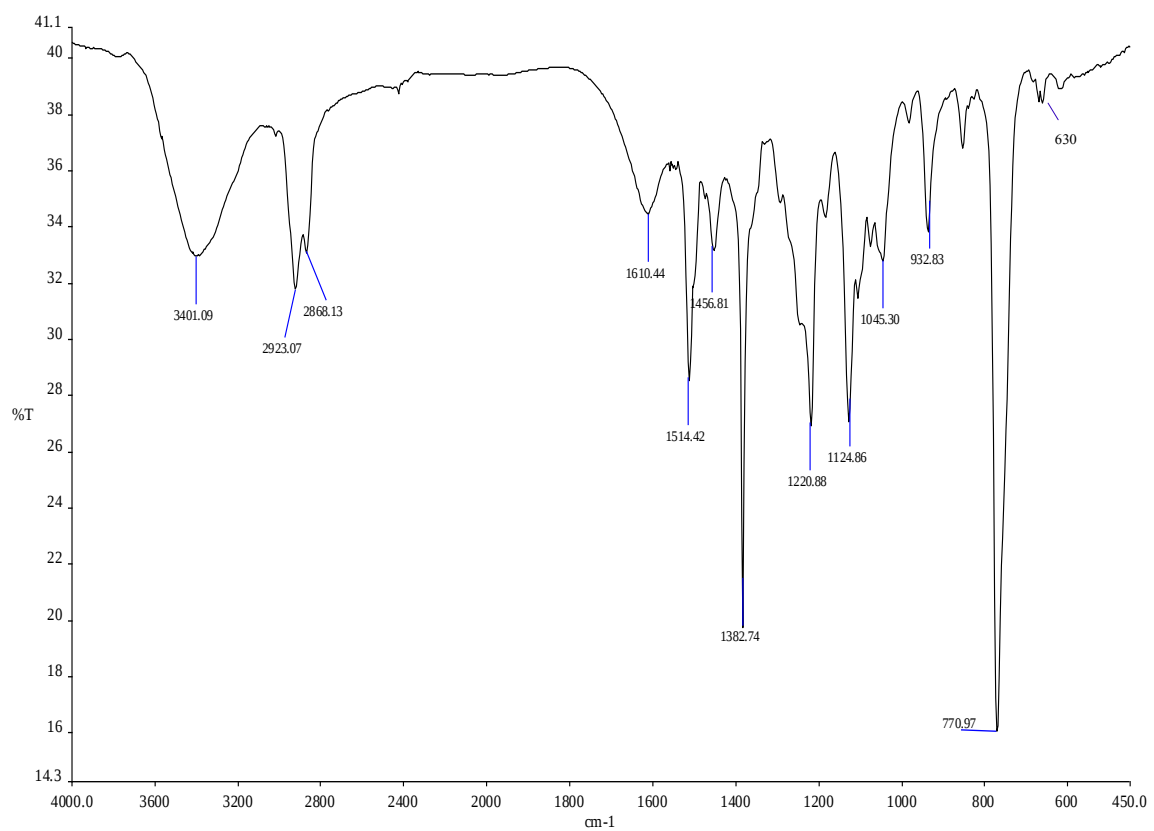


Figura 50. Espectro FT-IR de la fracción I sintetizado en atmósfera inerte.

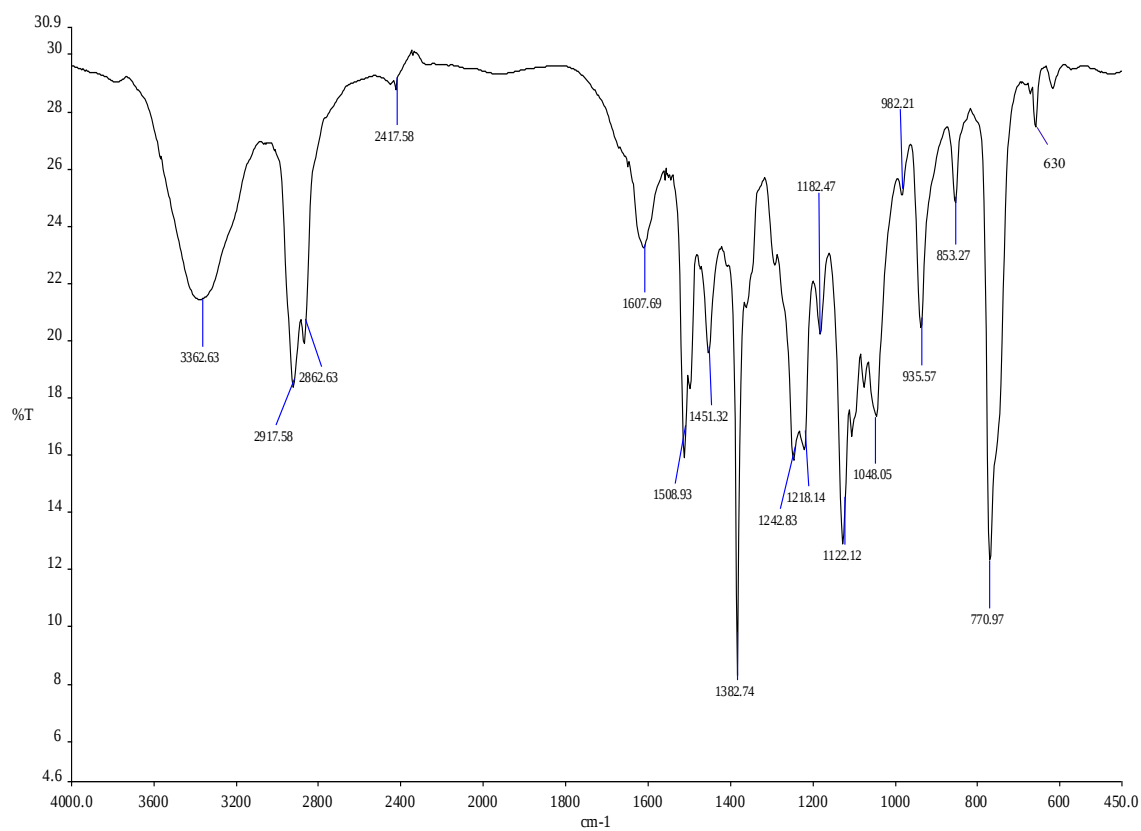


Figura 51. Espectro FT-IR de la fracción II sintetizado en atmósfera inerte.

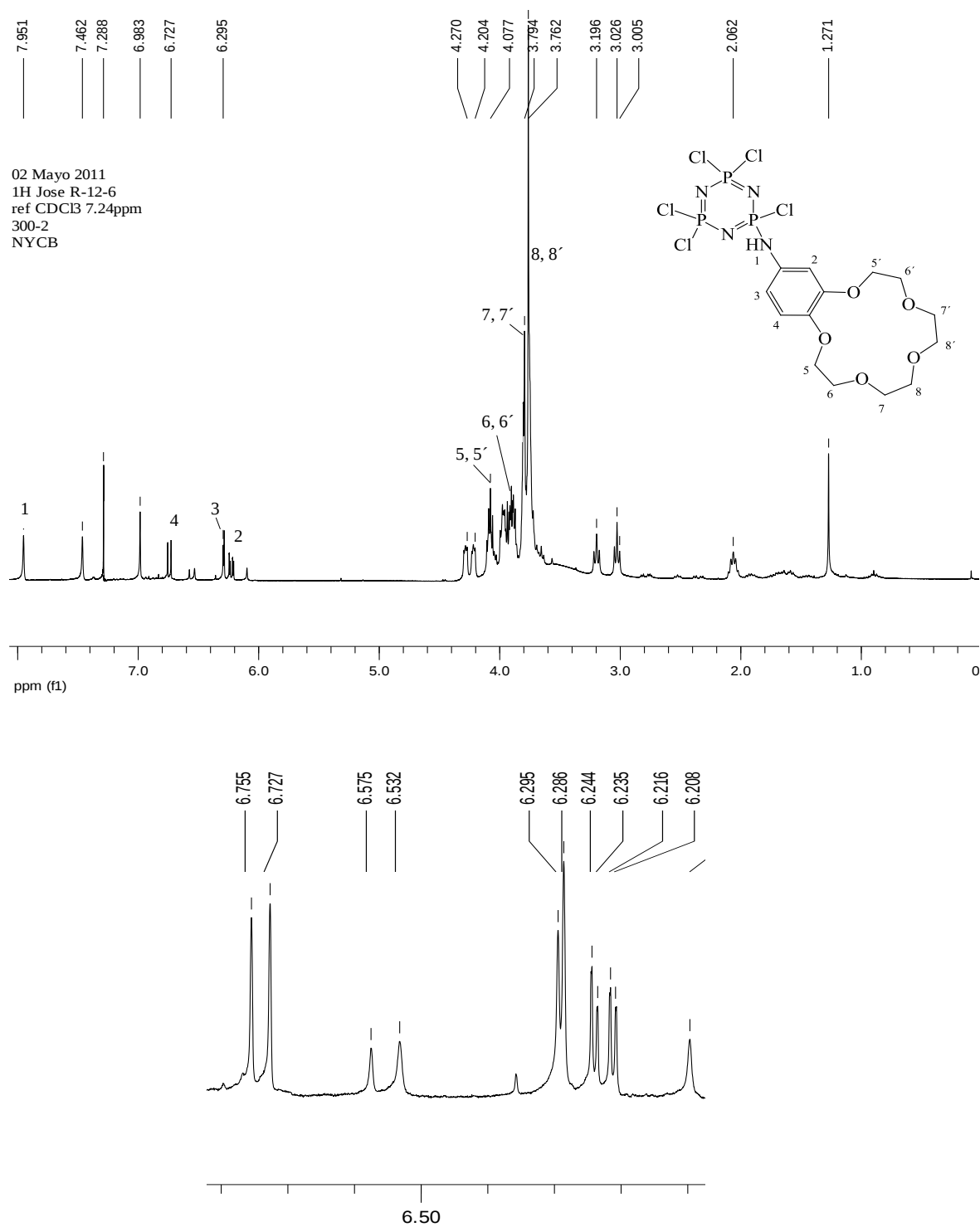


Figura 52. Espectro de ^1H -RMN de la fracción II sintetizado en atmósfera inerte.

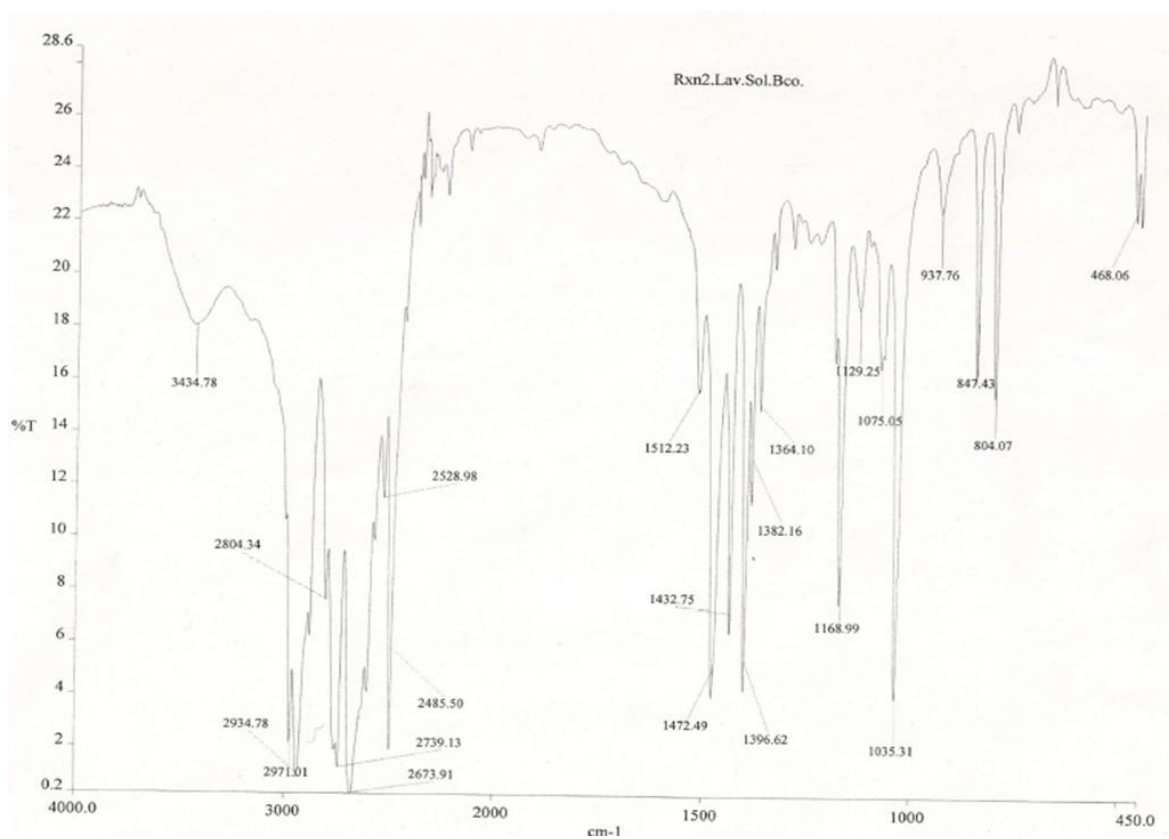
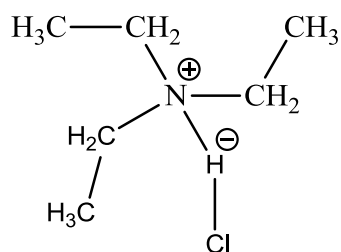
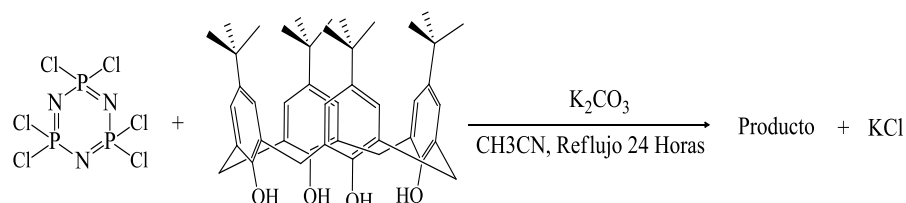


Figura 53. Espectro FT-IR del hidrocloreuro de TEA.

VII.2 REACCIONES DE HCCF CON p-TERT-BUTILCALIX[4]ARENO

Reacción equimolar (1:1) de HCCF con p-tert-butilcalix[4]areno



En un matraz de 100 mL provisto de un refrigerante y agitación magnética, se añadió HCCF (72.41 mg, 0.2083 mmol), p-tert-butilcalix[4]areno (135.17 mg, 0.2083 mmol), K_2CO_3 (28.78 mg, 0.2083 mmol) y 20 mL de CH_3CN seco. La mezcla de reacción se calentó a $82^\circ C$. Manteniéndose la temperatura y la agitación durante 24 horas, el precipitado blanco se filtró (cloruro de potasio) y se lavó con tres porciones de 5 mL de CH_3CN . Los filtrados combinados de CH_3CN se destilaron a presión reducida. El residuo se disolvió en $CHCl_3$, se lavó con 5 mL de KOH 4N (2 x 5 mL) y después con agua destilada (10 mL) para eliminar las trazas de p-tert-butilcalix[4]areno que no reaccionó. Se secó con $MgSO_4$ anhidro y se destiló el disolvente a presión reducida.

```

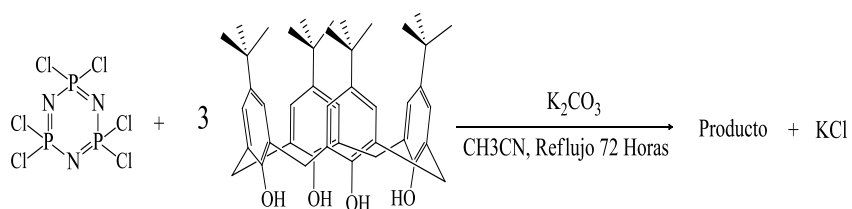
0138 02-SEP-10
SAM
sam_CALIK_11
CNC13
exp1 Proton

SAMPLE
date SEP 5 2010      temp SPECIAL 39.0
solvent cdc13        gain 30
file /noms/walnut/   gain 30
/over52/data/walik-   hst 0.008
u05/ATC-5101008-00-  ppgd 10.550
a_CALIK_11_Proton-    atfa 6.000
                                FLAGS
ACQUISITION
  f1 11      n
  sw 7999.2  1n      n
  at 5.000   dr      y
  ap 7999.2  re      n
  fb 4000    rn      n
  bs 32      1n      0.20
  al 5.000   rn      833.36
  nt 18      sp      -50.0
  ct 18      wp      5085.3
  tn H1      F13     1807.5
  srfq 491.340  rp      -0.3
  tpf 491.3   1p      -10.0
  tpr 5.025   wc      250
  pw DECOUPLER C13   vc      0
  dn 0         1h      500
  ds nmh      a1      cdc ph 2
  dss C
  dppr 35
  daf 32250

```

Figura 55. Espectro ^1H -RMN del producto de la reacción entre el HCCF y p-terbutilcalix[4]areno en una relación molar 1:1

Reacción equimolar (1:3) de HCCF con p-tert-butilcalix[4]areno



En un matraz de 100 mL provisto de un refrigerante y agitación magnética, se añadió HCCF (31.82 mg, 0.0915 mmol), p-tert-butilcalix[4]areno (177.85 mg, 0.2745 mmol), K_2CO_3 (37.9 mg, 0.2745 mmol) y 20 mL de CH_3CN seco. La mezcla de reacción se calentó a 82°C . Manteniéndose la temperatura y la agitación durante 72 horas, el precipitado blanco se filtró (cloruro de potasio) y se lavó con tres porciones de 5 mL de CH_3CN . Los filtrados combinados de CH_3CN se destilaron a presión reducida. El residuo se disolvió en CHCl_3 , se lavó con 5 mL de KOH 4N (2 x 5 mL) y después con agua destilada (10 mL) para eliminar las trazas de p-tert-butilcalix[4]areno que no reaccionó. Se secó con MgSO_4 anhidro y se destiló el disolvente a presión reducida.

```

1114 15-SEP-10
sam
IN
sam7-1
CDD13
exp1 Proton

date Sep 15 2010 time SPECIAL 30.0
solvent CDD13 gain not used
file /home/welby/sam7-1 0.000
vnmr52/0000/1010015 sam- mv90 6.250
p/n5 50100015 sam- mv90 10.000
f1 Procs 01.f13 a1fa 10.000
ACQUISITION
sv 8515.4 ii flags R
at 5.000 in H
rg 1615.0 ap V
ds 4010 hs PROCESSING nt
nt 5.000 to 9.16
rt 16 fn DISPLAY 85936
ct 16

TRANSMITTER sp
tn R1 wp -599.6
f1 518.645 pf1 6595.3
f2 518.2 pf2 1298.4
tprf 2 pf 0
pw 3.125 tp PLOT -132.0
DECOUPLER C13 WC 250
dcp 0 SC 0
dm nmh vs 500
dss 2 ch 3
dprf 35000 al cec ph 5

```

Figura 57. Espectro ^1H -RMN del producto de la reacción entre el HCCF y p-tert-butilcalix[4]areno en una relación molar 1:3