

Universidad de Chile

Facultad de Ciencias

**NUEVOS SISTEMAS
SUPRAMOLECULARES: COMPUESTOS DE
INCLUSIÓN DE MATRICES BINARIAS DE
UREA Y TIOUREA**

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de Doctor en Química

Por

JUAN EUGENIO MERCHAN VELEZ

Mayo, 2002

Director de Tesis: Dr. Nicolás Yutronic Sáez Co-director: Dra. María Teresa Garland

INFORME DE APROBACION .	1
..	3
Agradecimientos .	5
LISTA DE ABREVIATURAS .	7
RESUMEN .	9
ABSTRACT .	11
CAPITULO 1. INTRODUCCION. INSERCIÓN Y PRESENTACION DE LA INVESTIGACION PROPUESTA ..	13
1.1 QUIMICA SUPRAMOLECULAR .	13
Resumen de la Conferencia ofrecida por Jean-Marie Lehn en la recepción del Premio Nóbel de Química en 1987 ..	14
1.2 COMPUESTOS DE INCLUSION ..	15
CLASIFICACIÓN ..	16
1.3 TIOUREA .	16
1.4 UREA .	18
1.5 INVESTIGACION PROPUESTA .	20
1.6 HIPOTESIS ..	22
MOVILIDAD DE ESPECIES HUÉSPED ..	22
1.7 OBJETIVOS GENERALES .	23
1.8 OBJETIVOS ESPECIFICOS .	24
1.9 TECNICAS ANALITICAS .	24
1.9.1 ESPECTROSCOPIA DE RMN-MAS .	25
1.9.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA .	26
CAPITULO 2 PARTE EXPERIMENTAL .	29
2.1 REACTIVOS DE PARTIDA .	29
2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS ..	29
2.3 TÉCNICAS INSTRUMENTALES .	30
2.3.1 ANÁLISIS ELEMENTAL .	30

2.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS . .	30
2.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL .	31
2.3.4ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TÉRMICO GRAVIMÉTRICO .	31
2.3.5CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO .	31
2.3.6RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN SOLUCIÓN .	31
2.3.7RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE MUESTRAS SÓLIDAS. ROTACIÓN EN ANGULO MÁGICO . .	32
2.3.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .	32
2.3.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA .	32
CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION .	33
3.1 DETECCION DE COMPUESTOS DE INCLUSION DE UREA Y TIOUREA .	33
3.2 SISTEMAS TUQ, TU2Q, TU3Q y TU4Q .	33
3.2.1 FORMACION DE COMPUESTOS DE INCLUSIÓN .	34
3.2.2 ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS DE INCLUSION TERNARIOS DE TIOUREA .	35
3.2.3ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL, TERMOGRAVIMETRÍA y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO. . .	48
3.2.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .	53
3.2.5ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .	56
3.2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA .	58
3.3SISTEMAS U2Q, U3Q y U4Q. . .	63
3.3.1FORMACION DE LOS COMPUESTOS .	63
3.3.2 ASPECTOS ESTRUCTURALES . .	64
3.3.3ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL, TERMOGRAVIMETRÍA y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO. . .	73
3.3.4 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR .	78
3.3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .	84
3.3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA .	87
3.4SISTEMAS TIOUREA, ETER CORONA Y HALUROS DE LITIO . .	89
3.5SISTEMAS TIOUREA, TRIFENILFOSFINA (Y DERIVADOS) Y HALUROS DE LITIO . .	90

3.6 ESTUDIO DE INTERCAMBIO DE HUÉSPED INCLUIDO EN LA MATRIZ TIOUREA. ..	91
3.7 OTROS ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS DE INCLUSIÓN SINTETIZADOS. . .	93
CAPITULO 4 CONCLUSIONES .	95
REFERENCIAS .	97
PUBLICACIONES Y PRESENTACION A CONGRESOS . .	101
DERIVADAS DE ESTA TESIS HASTA ABRIL, 2002 . .	101
PRESENTACION A CONGRESOS: . .	102

INFORME DE APROBACION

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS

TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorando presentada por el candidato

JUAN EUGENIO MERCHAN VELEZ

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el exámen de Defensa de Tesis rendido el día 21 de Marzo del 2002

Director de Tesis:

Dr. Nicolás Yutronic Sáez

Co-Director de Tesis:

Dra. María Teresa Garland

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Jaime Retuert de la Torre

Dr. Oscar Wittke

Dra. Soledad Ureta

Dr. Galo Cárdenas T.

Dr. Fernando Mendizábal

A MIS PADRES

Agradecimientos

Agradezco al Director de Tesis, Dr. Nicolás Yutronic S., por el constante apoyo durante el desarrollo de esta tesis y por su amistad incondicional.

A la Co-directora, Dra. María Teresa Garland por su colaboración y amistad compartida en esta etapa.

También quisiera reconocer a los Profesores y a los compañeros que forman parte del Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica, quienes me apoyaron durante todo el período que duró mi tesis.

Además, deseo agradecer a todas las personas que de una u otra forma me ayudaron incondicionalmente durante este proceso que fue muy enriquecedor en mi vida profesional y personal.

En forma muy especial debo agradecer al DAAD por la Beca que permitió la realización de mis estudios de Doctorado por un período de cuatro años y tres meses, a CONICYT por el financiamiento del último año de estudios y al DID, Universidad de Chile.

LISTA DE ABREVIATURAS

DTA	Análisis térmico diferencial
DSC	Equipo calorimétrico diferencial
TG	Termogravimetría
$^1\text{H-NMR}$	Resonancia magnética nuclear de protones
$^{13}\text{C-NMR}$	Resonancia magnética nuclear de carbono ^{13}C
CP-MAS	Rotación en ángulo mágico con polarización cruzada
n-p	n-parafinas
n-f	n-ácidos grasos o alcohol
iso-p	isoparafinas
FE	Fuliceno
TU	Tiurea
Q	Quinolidina, (1-azabicyclo[2.2.2]octano)
U	Urea
TFE	Trifluoroetileno
18-c-6	18-c-crona-6
met.	Metil
TU0	$\text{TU}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_0$
TU22	$\text{TU}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$
TU32	$\text{TU}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$
TU42	$\text{TU}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$

U2Q	U ₅ [Q ₂ H] ⁺ Cl ⁻
U3Q	U ₂ [Q ₂ H] ⁺ Br ⁻
U4Q	U ₂ [Q ₂ H] ⁺ I ⁻
# (1, 2, 3 y 4)	Halógeno (F, Cl, Br y I)
DMSO	Dimetilsulfóxido
amb	Ambiente
vac	Vacío
	Paralelo
⊥	Perpendicular
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
[Q ₂ H] ⁺	Ión diquinuclidonio
E _a	Energía de activación
σ	Conductividad
LiX	Haluros de litio

RESUMEN

Esta tesis constituye una incursión y contribución al conocimiento de la química supramolecular y de la química de las interacciones sutiles en el ámbito de compuestos polimoleculares derivados de las matrices binarias de urea y tiourea.

Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos de inclusión de las matrices aniónicas urea/cloruro, urea/bromuro, urea/yoduro, tiourea/cloruro, tiourea/bromuro, tiourea/yoduro incorporando como huésped el catión diquinuclidonio. Las matrices están formadas por unidades de urea o tiourea que se unen entre sí mediante puentes de hidrógeno y puentes de halógeno. Las uniones entre las matrices y los huéspedes son débiles, de naturaleza no específica.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron a través de las técnicas difracción de rayos-X en muestras policristalinas y monocristal, análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TG), ^1H y ^{13}C -RMN en solución y ^1H -RMN en sólido, espectroscopía infrarroja e impedancia compleja. Todos estos compuestos presentan propiedades estructurales conmensuradas. Las sustancias obtenidas en general poseen estructuras características diferentes de los clatratos típicos, excepto aquéllas de las matrices tiourea/cloruro y tiourea/bromuro que presentan canales hexagonales. Tiourea/yoduro, urea/bromuro y urea/yoduro presentan estructuras laminares. Urea/cloruro posee una estructura particular con una matriz de tipo bicanal.

Estimaciones de las propiedades conductoras de los compuestos sintetizados demostraron que estos se comportan como poco conductores y anisótropos. La conductividad varía de acuerdo al ambiente en que se realicen los experimentos, esto es, vacío, humedad y temperatura. Como valores extremos se obtuvieron 1.13×10^{-4} para urea-bromuro/diquinuclidonio en sistema abierto a 77°C y 4.82×10^{-11} para tiourea-bromuro/diquinuclidonio al vacío y 25°C , ambas medidas en pastillas.

Los compuestos sintetizados no descomponen antes de la fusión y la destrucción de la matriz y pérdida de huésped ocurre generalmente en ese punto.

Todos los compuestos obtenidos en esta tesis muestran un efecto motriz muy particular al romperse la matriz en presencia de solventes como agua o dimetilsulfóxido, producido por el efecto de abandono acelerado del huésped. Lo anterior es acompañado de la aparición de un color rosado en presencia de fenoltaleína como indicador.

También se sintetizó y caracterizó el compuesto binario de tiourea con quinuclidina cuya estructura no estaba reportada, se trata de una estructura típica de compuesto binario tipo túnel de tiourea.

Se pudo demostrar experimentalmente por ^{13}C CP-MAS un equilibrio al interior de la matriz de tiourea de un compuesto binario a través de un desplazamiento de huéspedes, sin ocurrir la destrucción de la matriz.

Intentos de síntesis de compuestos de inclusión ternarios halogenados de urea y tiourea con fosfinas aromáticas y cíclicas no aromáticas fueron infructuosos, lo mismo aconteció con éteres corona litiados.

ABSTRACT

This thesis constitutes a contribution to the knowledge of supramolecular chemistry and soft chemistry in the area of ternary polimolecular compounds of thiourea and urea hosts.

It was synthesised and characterised the inclusion compounds of anionic matrices thiourea/chloride, thiourea/bromide, thiourea/iodide, urea/chloride, urea/bromide, urea/iodide in which the diquinuclidinium cation are incorporated as guest. The host and guest are bound through not specific soft interaction.

The compounds obtained were characterised by powder and single-crystal ray-X diffraction, differential thermal analysis, differential scan calorimeter, thermogravimetry, ^1H and ^{13}C -NMR and CP-MAS, infrared spectroscopy and electrochemistry impedance spectroscopy. All these compounds possess commensurate structures. The inclusion compounds obtained in general have different structural characteristics in relation to conventional inclusion compounds except those of thiourea/chloride, thiourea/bromide hosts that present hexagonal channel. Thiourea/iodide, urea/bromide and urea/iodide matrices present layer structures. Urea/chloride host has a particular structure with cavities in form of bichannel pattern.

Estimations of the conductivity properties of the synthesised compounds demonstrated that these are anisotropic bad conductors. The conductivities change depending of the ambient conditions of the measurements, that is, in vacuum, presence of humidity and temperature. As extreme values were obtained 1.13×10^{-4} for urea-bromide/diquinuclidinium in ambient condition at 77°C and 4.82×10^{-11} for thiourea-bromide/diquinuclidinium in vacuum and at 25°C , both measurements were determinate in pellets.

The synthesised compounds decompose after melting-point and the destruction of the matrix and the lost of guest begin in this point.

All the compounds obtained in this thesis present a quick motion effect very particular if they are dissolved into a solvents such as water or dimethylsulfoxide, with phenolphthalein as indicator, that is produced by the rupture of the matrix and the rapid exit of the basic guests.

Also, it was synthesised and characterised the binary compound of thiourea with quinuclidine, whose structural analysis has not been reported before, this compound possess a conventional channel thiourea inclusion compounds pattern.

In this work had been demonstrate experimentally by ^{13}C CP-MAS an equilibrium inside of thiourea matrix of a binary compound and the guest displacement through the channel without destruction of the matrix.

Unfortunate, inclusion compounds of urea- and thiourea-halide with guest such as aromatic phosphine and cyclic phosphine were unsuccessful, the same occurred with lithium crown ether.

CAPITULO 1. INTRODUCCION. INSERCIÓN Y PRESENTACION DE LA INVESTIGACION PROPUESTA

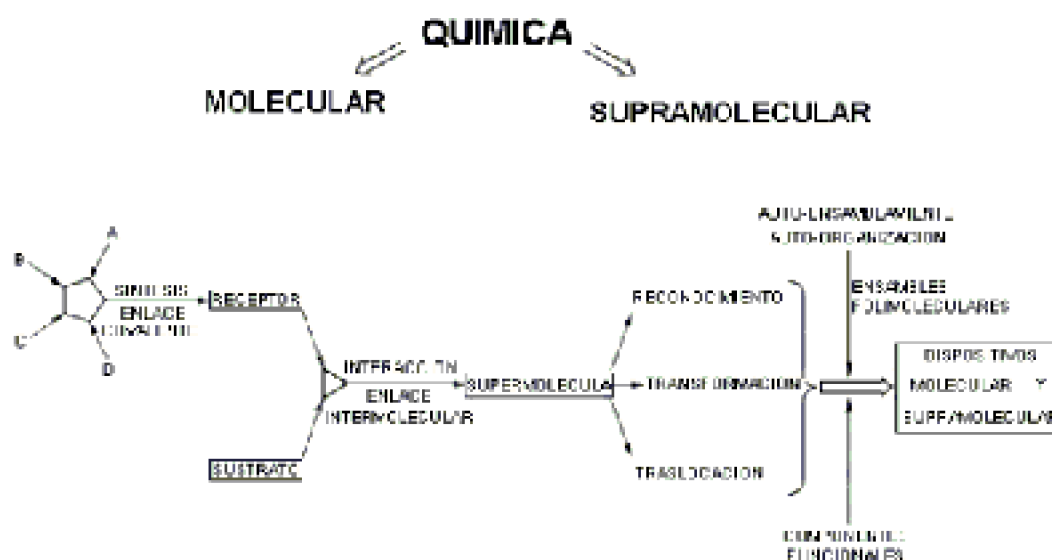
1.1 QUIMICA SUPRAMOLECULAR

La química molecular se caracteriza por la descripción de los enlaces de manera covalente, la química supramolecular, sin embargo, considera un diseño químico por medio de interacciones intermoleculares como fuerzas electrostáticas, enlaces por puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. La química supramolecular constituye una química que “va mas allá de la molécula”^[1].

Un caso muy especial ocurre cuando por medio de estas interacciones intermoleculares débiles se generan estructuras supramoleculares que poseen cavidades apropiadas energética y estereoquímicamente para albergar en forma selectiva ciertas especies “huéspedes” aptas para ocupar esos espacios y producir así un fenómeno de reconocimiento molecular entre esa cavidad y el huésped (sustrato). Esto es, la especie supramolecular actúa como un receptor molecular originando así un “compuesto de inclusión” o “anfitrión-huésped”, que poseerá propiedades que permiten comprender más

sencillamente procesos muy específicos relacionados entre otros, con la acción de catalizadores, transporte de fármacos a través de membranas, neurotransmisión, reconocimiento celular, inmunología, complejos de intercalación de ácidos nucleicos, inclusión de códigos genéticos^[1-4].

Una relación entre química molecular y supramolecular puede apreciarse en el siguiente esquema:



Dos textos fundamentales acerca de la química supramolecular son “Supramolekulare Chemie” de F. Vögtle^[5] y “Supramolecular Chemistry” de Jean-Marie Lehn^[6], en los cuales se encuentran aspectos fundamentales de este tipo de química.

Resumen de la Conferencia ofrecida por Jean-Marie Lehn en la recepción del Premio Nóbel de Química en 1987

Molecular chemistry has developed a wide range of very powerful procedures for building ever more complicated molecules from atoms linked by covalent bonds. Beyond molecular chemistry lies supramolecular chemistry which aims at constructing highly complex chemical system from components held together by intermolecular forces.

Numerous receptors capable of selectively binding specific substrates have been developed. They perform molecular recognition which rests on the molecular information stored in the interacting species. Suitably functionalized receptors may perform supramolecular catalysis and selective transport processes. In combination with polymolecular organisation opens ways towards the design of molecular and supramolecular devices based on functional (Photoactive, electroactive, ionoactive, etc.) components.

Supramolecular chemistry has relied on more or less preorganized molecular receptors for effecting molecular recognition, catalysis and transport processes. A step beyond consist in the design of systems undergoing self-organization, i.e. systems

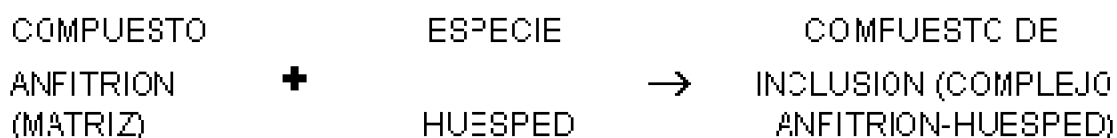
capable of spontaneously generating we-defined supramolecular architecture by self-assembly from their components.

Self-organization processes may be directed via the molecular information stored in the covalent framework of the components and read out at the supramolecular level through specific interactions. They thus represent the operation of programmed chemical systems and give access to the controlled generation of nanostructures.

From molecular recognition, to self-organization, to programmed chemical systems, supramolecular chemistry progressively leads up the ladder of complexity and opens new horizons for chemistry towards a science of informed, organized and adaptative matter.

1.2 COMPUESTOS DE INCLUSIÓN

Como ya se indicó un compuesto de inclusión constituye una forma única de complejo químico, en el cual una molécula es encerrada dentro de otra molécula o estructuras de moléculas. Esta combinación está caracterizada por la ausencia de enlaces químicos convencionales (iónico, covalente o covalente coordinado); el principio fundamental para su formación es simplemente que la molécula encerrada o huésped sea de forma y tamaño conveniente para ocupar la cavidad dentro de la estructura sólida formada por las moléculas anfitrionas. El espacio hueco formado por el anfitrión puede adoptar formas de canal, jaula o capas^[3] y para alcanzar estabilidad termodinámica y empaquetamiento con alto grado de moléculas por volumen de red, debe ser llenado por otro componente (huésped), de manera tal que se produzcan fuerzas de naturaleza electrostáticas entre los interactuantes anfitrión y huésped^[1].



Mylius, en el año 1886 fue el primero en observar un compuesto de este tipo, encontrando que la hidroquinona podía acomplejar a numerosas especies volátiles, y fue Schlenk, en 1949, quien denominó a esta clase de compuestos de especial acomplejamiento como “compuestos de inclusión”.

El texto “Inclusion Compounds” de K. Takemoto y N. Sonoda^[2] reúne antecedentes y revisión bibliográfica acerca de estos compuestos hasta 1984. De acuerdo con esta descripción, estos compuestos debieran poseer las siguientes características:

1. Presencia de interacciones químicas más débiles que las normales entre anfitrión y huésped (tipo van der Waals, puentes de hidrógeno).
2. Afinidad y especificidad estructural entre la cavidad del anfitrión y la geometría y capacidad de acomodamiento de las especies huéspedes.
3. Considerando las interacciones presentes los huéspedes podrían presentar movilidad.

rotacional y translacional al ubicarse en espacios tipo canales o interlaminares.

CLASIFICACIÓN

Entre los anfitriones más conocidos están urea, tiourea, perhidrotrifenileno y ciclodextrinas cuyas matrices forman comúnmente canales estables en presencia de un huésped adecuado. La tabla 1.1 presenta algunos ejemplos de compuestos de inclusión con especies orgánicas como matrices.

Tabla 1.1. Ejemplos de matrices y huéspedes con sus respectivos diámetros de canal

Anfitrión	Diámetro del canal Å	Huésped
Urea	5.25 – 5.5	n-p, n-f, n-derivados
Tiourea	6.1	iso-p, n-p, sobre C ₁₆
Perhidrotrifenileno	5.5	PE, trans-1,4dieno
Acido desoxilcólico	5 – 6	n-p, n-f, aromáticos
a-ciclodextrina	6.0	n-p, n-f
b-ciclodextrina	7.0 – 8.0	n-p, n-f, ácido benzoico
g-ciclodextrina	9.0 – 10.0	Aromáticos
Almidon amilasa	6.0	n-f, I ₂
n-p = n-parafinas; n-f = n-ácidos grasos o alcohol; iso-p = isoparafinas; PE = Polietileno ^[8]		

Existe en la literatura^[9], una serie de términos relacionados con especies complejas anfitrión-huésped, por ejemplo clatratos y compuestos de inclusión. La definición del término clatrato especifica una estructura cerrada tridimensional en la cual la especie huésped está encerrada dentro de la red de la especie anfitriona y puede ser sólo liberada cuando esta red es destruida. Los compuestos de inclusión, hacen referencia a la satisfacción de todos los requerimientos para las especies anfitrión y huésped, pero en la cual la red anfitriona contiene aberturas regulares en algunos puntos. Estas aberturas son de tamaño suficiente para permitir la salida de la especie huésped, dando alguna interacción interna con la red anfitriona que puede ser superada. Una vez que la cavidad anfitriona ha sido desocupada la red puede colapsar.

1.3 TIOUREA

Se conoce que la tiourea forma numerosos compuestos de inclusión cristalinos anfitrión-huésped tipo canal con una variedad de especies orgánicas, con un diámetro de aproximadamente de 7.0 Å, en el cual huéspedes de forma y tamaño adecuado pueden residir^[10].

Los compuestos de inclusión de tiourea cristalizan en varios grupos espaciales en dos sistemas cristalinos: romboédrico y monoclinico. En estos compuestos de inclusión

típicos, son los puentes de hidrógeno los responsables del agrupamiento helicoidal de las moléculas de tiourea formando la pared del canal y lo helicoidal de la red respectiva^[11].

En ausencia de las moléculas huéspedes, la tiourea cristaliza con estructura ortorrómbica, que no deja cavidades para albergar moléculas en su interior^[2]. La figura 1.1 muestra las estructuras de la tiourea pura y la de un compuesto de inclusión típico.

A partir del descubrimiento de los compuestos de inclusión de tiourea por Angla^[12], este tipo de compuestos ha sido estudiado en forma continua y amplia constituyéndose en un campo de investigación muy activo.

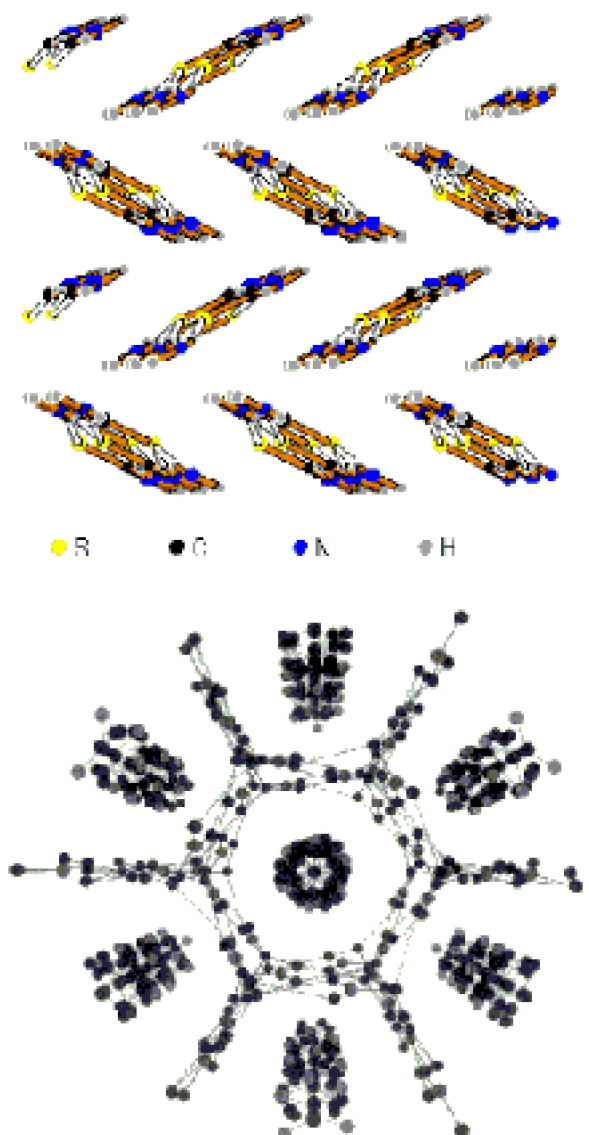


Figura 1.1 Comparación de las estructuras de tiourea pura y compuesto de inclusión tiourea/diclohexilamina^[13]

1.4 UREA

La urea también puede formar compuestos de inclusión con una variedad de moléculas orgánicas apropiadas. En estos compuestos de inclusión, la urea forma al igual que la tiourea, antes descrita, una extensa estructura de puentes de hidrógeno generando túneles infinitos (canales) dentro de los cuales se localizan las moléculas huéspedes^[14]. Desde el descubrimiento de sus compuestos de inclusión (Bengen y Schlenk^[15]), un número apreciable de nuevas especies ha sido sintetizadas y estudiadas sus propiedades.

El diámetro interno que presenta el canal de la matriz es aproximadamente 5.3-5.7 Å. Si una especie huésped no puede ser acomodada por el canal hexagonal convencional, este ordinariamente no es incluido dentro de la urea y no se forman ni fases separadas o cocristales específicos^[16].

Se ha sabido que la diferencia de diámetro de los canales entre las matrices urea y tiourea permitió durante la segunda guerra mundial lograr separar hidrocarburos lineales de ramificados. Estudios realizados en compuestos de inclusión de urea con hidrocarburos han determinado que en estos compuestos, los calores de formación aumentan linealmente con el número de grupos $-\text{CH}_2-$ presentes en las moléculas huéspedes en aproximadamente 2.8 Kcal/mol por grupo metileno, debido a interacciones de van der Waals, no teniendo un aporte significativo los grupos CH_3 terminales. Así, este tipo de interacciones son las únicas que aportan energéticamente a la formación de estos compuestos de inclusión^[2-4].

Una comparación de la estructura de la urea pura respecto de aquella presente en los compuestos de inclusión se muestra en la figura 1.2 a y b. Se puede apreciar la diferencia entre ambas por la ausencia de cavidades apropiadas en la primera. La urea cristaliza en el sistema tetragonal, $P4_2/m$ y la matriz urea generalmente en el sistema hexagonal con grupo espacial $P6_1/22$.

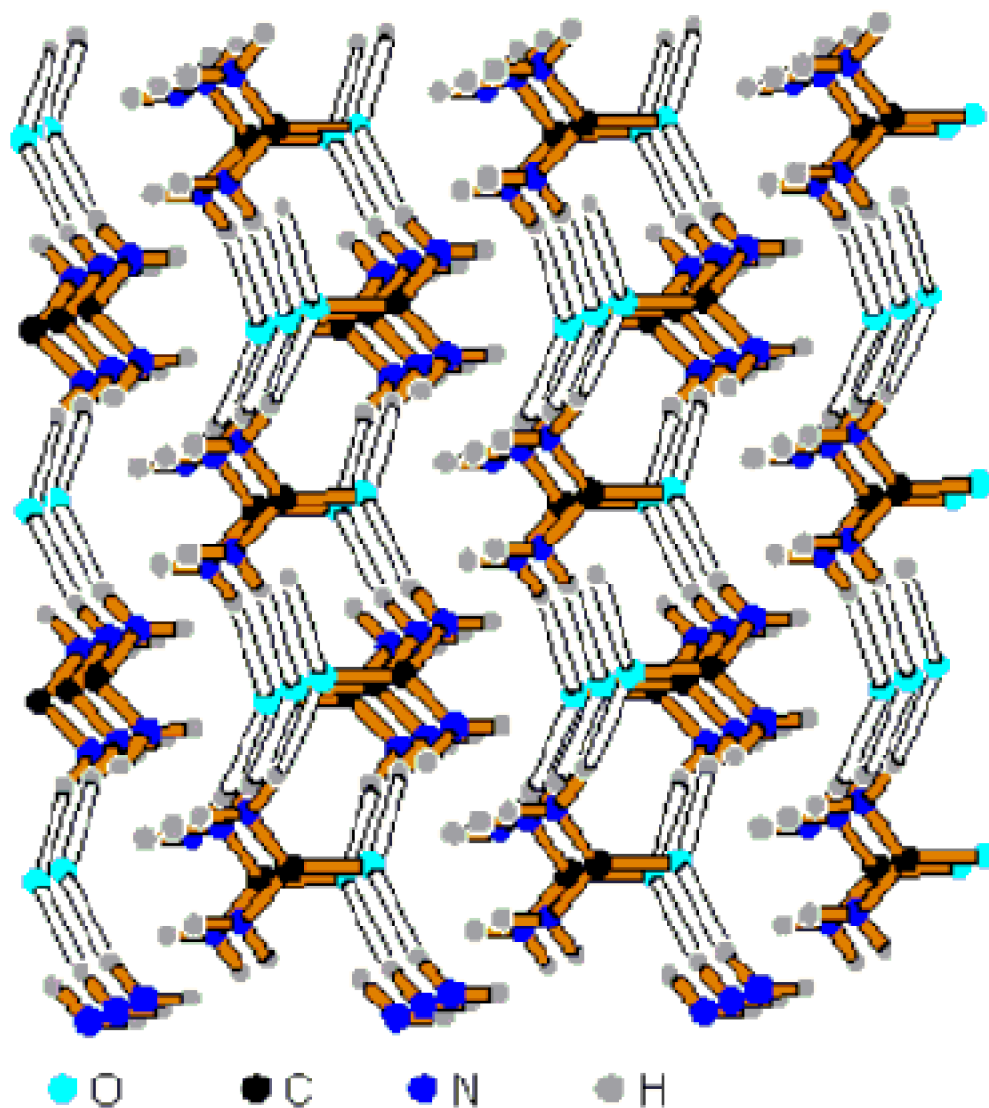


Figura 1.2a Estructura de urea pura

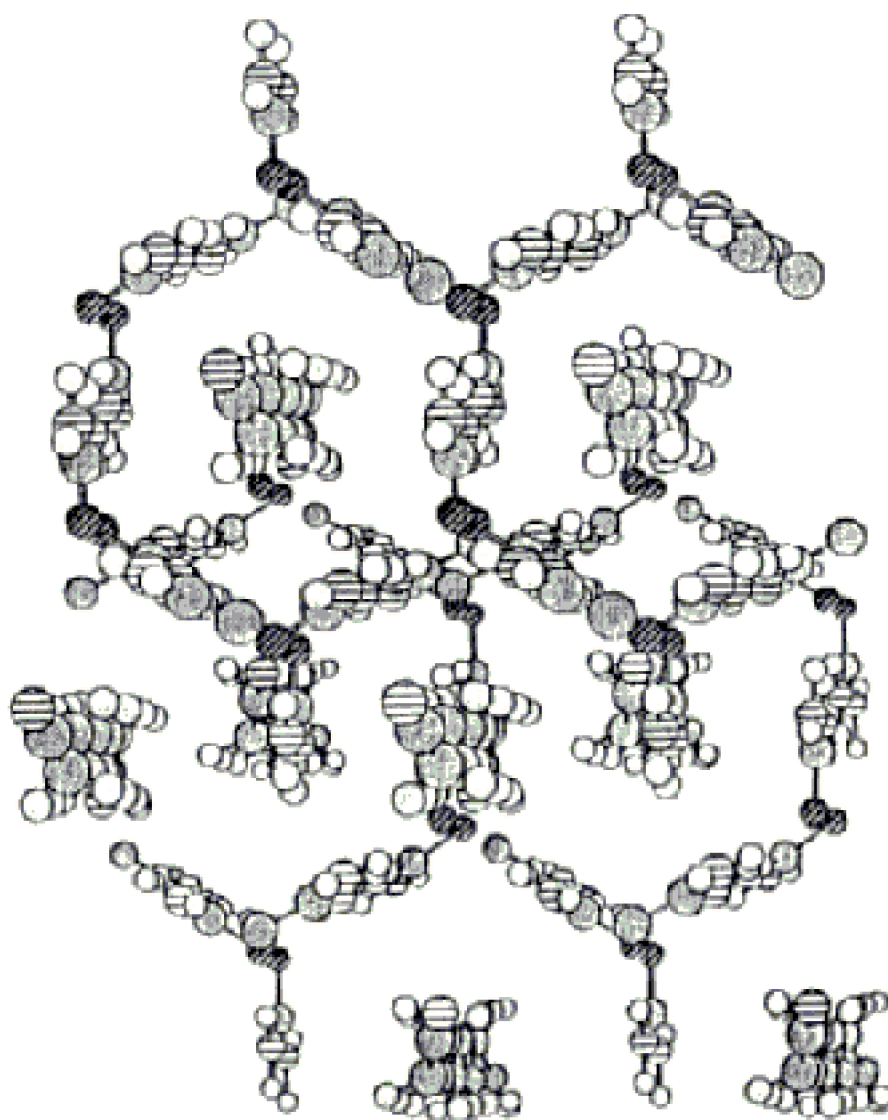


Figura 1.2b Urea como matriz típica en el compuesto de inclusión urea/sebaconitrilo^[17]

1.5 INVESTIGACION PROPUESTA

La mayor parte de los estudios realizados con urea y tiourea se refieren a la síntesis de sus compuestos con canales hexagonales, a aspectos estructurales y en algunas ocasiones al estudio de propiedades de movilidad de los huéspedes^[11, 18-22]. Los ejemplos de compuestos de inclusión ternarios, son muy escasos y recientes^[20]. Los únicos compuestos de este tipo hasta ahora conocidos son aquellos de tetra-n-butilamonio haluros-tiourea y tetraetilamonio X-urea hidratado (X = Cl, Br, CN). En los primeros cada una de las moléculas de tiourea interactúan con moléculas vecinas por puentes de hidrógeno para generar cintas y también forman puentes de hidrógeno con un haluro dando a lugar una matriz laminar casi plana con los iones tetra-n-butilamonio entre

ellas. Estos compuestos cristalizan en un sistema monoclinico. Para el caso del cloruro respectivo se obtiene una matriz de estructura laminar formada por cintas de tioureas unidas entre sí e iones cloruro mediante puentes de hidrógeno como se muestra en la figura 1.3. Para el caso de los compuestos de inclusión de urea, los cationes se ubican entre pliegues laminares, los cuales están formados por puentes de hidrógeno en los que las moléculas de agua juegan un rol especial.

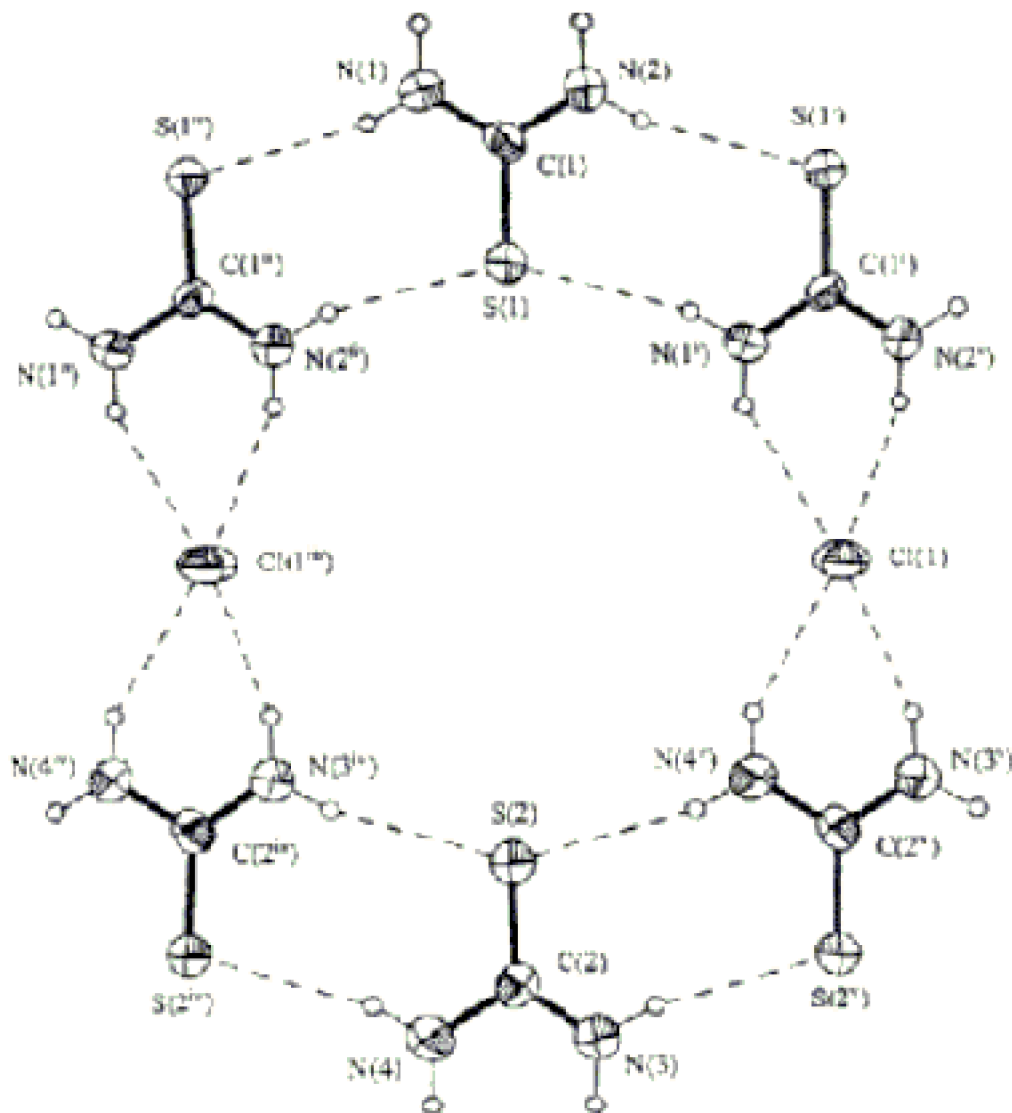


Figura 1.3 Estructura del compuesto tetra-n-butilamonio cloruro-tiourea (1/2)

El antecedente de estas estructuras y las propiedades de los compuestos de inclusión antes descritos avalan la proposición de esta tesis de investigar la síntesis de nuevas matrices, derivadas a partir de urea y tiourea, que posean estructuras aptas para permitir la incorporación de especies iónicas con el objeto de obtener compuestos que presenten propiedades especiales como por ejemplo, de conducción. La elección de quinuclidina se basa en sus propiedades estructurales.

Fig006.gif

La quinuclidina es una molécula relativamente pequeña y al actuar por el átomo de nitrógeno como dador de electrones los factores de reorganización son poco influyentes. Modelos tridimensionales con ocupación del espacio indican que en la quinuclidina no se presentan fenómenos energéticos de tensión, como ocurre en aminas alquílicas^[23].

1.6 HIPOTESIS

La hipótesis planteada en esta tesis se relaciona con la síntesis de los compuestos de inclusión: su formación dependerá de las actividades químicas relativas de las especies que actuarán conformando la matriz y huésped. Las interacciones homomoleculares que generan la matriz polimolecular deben ser más favorables que las interacciones heteromoleculares entre la especie precursora de la matriz y el huésped.

Las posibilidades de formación de un compuesto de inclusión podrían modularse de dos formas:

1. Disminuyendo la actividad del huésped mediante la selección de especies suficientemente inertes, o bien, neutralizando su exceso de actividad saturando su capacidad coordinativa mediante la adición de otras especies.
2. Aumentando la estabilidad de la matriz por adición de un tercer componente que conduzca a la formación de una matriz mixta.

MOVILIDAD DE ESPECIES HUÉSPED

Las energías de activación asociadas a la migración y dinámica de las especies huéspedes en compuestos de inclusión estarían determinadas fundamentalmente por los siguientes factores:

1. Interacciones matriz-huésped. Mientras mayores sean la fuerza y el grado de especificidad de esas interacciones más restringida sería la movilidad del huésped al interior de la matriz.
2. Especificidad estérica matriz-huésped. Mientras mayores sean las restricciones geométricas para la formación del complejo, más difícil sería alcanzar el estado de transición asociado a la migración del huésped de un sitio a otro de la matriz.

Cambios en la movilidad de las especies huéspedes serían en principio posibles por dos vías: i) Modificación de la naturaleza de la matriz para obtener canales, o cavidades con diferentes dimensiones. ii) Modificación de la naturaleza del huésped mediante su formación de complejo. Con ello se alteran tanto las interacciones matriz-huésped como también el tamaño y geometría de las especies que migran.

3. Naturaleza aniónica de la matriz y la inclusión en su interior de huéspedes con propiedades catiónicas. La movilidad dependerá del grado de interacción específica, si ésta es grande y el diámetro del canal o cavidad es pequeño, se podrá generar una especie matriz-huésped con nada o poca movilidad. En el caso contrario si las cargas

están distantes, las interacciones iónicas están atenuadas una separación de carga y si las cavidades o canales son grandes podrían generarse especies con posibles propiedades conductoras.

1.7 OBJETIVOS GENERALES

Se ha propuesto estudiar aspectos escogidos de la química de compuestos supramoleculares orientados a ampliar tanto el conocimiento fundamental, así como la utilización de este tipo de compuestos. La comprensión de fenómenos de interés en el diseño de nuevos compuestos que puedan ser útiles como materiales es uno de los resultados que hemos esperado. Para concretar este objetivo la atención se ha focalizado específicamente en los compuestos de inclusión polimoleculares de urea y tiourea que dopados con sales inorgánicas originen sólidos cristalinos, posibles conductores iónicos altamente anisótropos. Lo anterior se apoya en resultados preliminares obtenidos en el laboratorio que han indicado la posible estabilización de matrices aniónicas tiourea-haluro. En consideración a lo anterior esta investigación se centra en la obtención de sistemas ternarios, esto es, la síntesis de una matriz binaria aniónica y la inclusión en ella de derivados catiónicos de: aminas, fosfinas, y derivados de litio. Una de las metas principales de este proyecto ha sido la obtención de sólidos con posibles propiedades de conductores iónicos macroscópicamente anisótropas.

Además del desarrollo de nuevos materiales, este estudio nos permitió responder algunas interrogantes fundamentales en la química de los compuestos de inclusión como:

1. La importancia de la actividad química relativa de los huéspedes y moléculas que componen la matriz en la formación y morfología de compuestos de inclusión,
2. influencia de la naturaleza de la matriz en las propiedades de la interacción matriz-huésped de los huéspedes, y
3. los factores que determinan la dinámica de las especies huéspedes en los compuestos de inclusión.

Lo anterior surge de las interrogantes siempre vigentes para este tipo de compuestos:

¿Puede variar la conformación de una matriz para llegar a incluir a un determinado huésped? ¿Qué factores estructurales podrán determinar esto? ¿Sufre restricciones de rotación o translación el huésped al incluirse? ¿Puede el huésped experimentar migraciones al interior de la matriz? ¿Experimenta el huésped una variación de su conformación al encontrarse incluido? ¿La interacción matriz-huésped es suficientemente fuerte para mantener el ordenamiento del huésped dentro de la cavidad de la matriz? ¿Los DG correspondientes a los procesos de formación de los compuestos de inclusión son lo suficientemente negativos?

Un esquema simplificado para visualizar estos aspectos de la problemática puede observarse en la figura 1.4.

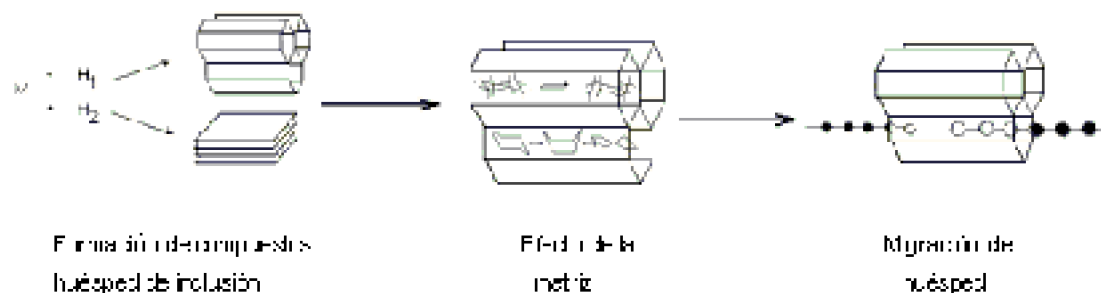


Figura 1.4 Representación esquemática del efecto de la matriz sobre la orientación del huésped y su posible desplazamiento al interior de la matriz.

Con los resultados que se puedan obtener nosotros esperamos contribuir al conocimiento de las propiedades estructurales, dinámicas y químicas de huéspedes seleccionados, incluidos en matrices de urea, en especial tiourea. Como especies huéspedes catiónicas se planteó emplear derivados protonados de aminas, fosfinas, también especies tipo éteres corona litiados, para su oclusión dentro de las envolturas cristalinas de las matrices mencionadas.

1.8 OBJETIVOS ESPECIFICOS

En orden a lograr los objetivos generales señalados se ha propuesto realizar los siguientes estudios:

I. Síntesis y caracterización de compuestos de inclusión empleando derivados catiónicos de amina cíclica quinuclidina (1-azabicyclo[2.2.2]octano), fosfinas (trifenilfosfina, dicitclohexilfenilfosfina, triciclohexilfosfina), éteres corona litiados (18-corona-6 y 12-corona-4) en matrices derivadas de urea y tiourea halogenadas.

II. Estudio del efecto de la funcionalidad y estructura de las especies huésped mencionadas sobre las propiedades estructurales de la matriz.

III. Estudio de intercambio del huésped incluido en la matriz (en sólido o solución) y el efecto de tales procesos en las propiedades de estos compuestos.

IV. Estudio de movilidad y conductividad iónica en monocristales de compuestos sintetizados, ya sea por movilidad de protones o iones litio.

1.9 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Se hará una breve descripción de las técnicas más empleadas en esta tesis.

1.9.1 ESPECTROSCOPIA DE RMN-MAS

Los primeros experimentos de RMN de Rotación de Angulo Mágico (MAS) se realizaron en los años cincuenta por Andrew y colaboradores, consistía en reducir sustancialmente el ancho de las líneas de resonancia en sólidos al promediar los efectos anisótrpos, acoplamiento dipolar e interacciones cuadrupolares. Esto ocurre debido a que el término principal del Hamiltoniano para todos estos fenómenos contiene un factor geométrico $(3\cos^2\Theta-1)$, donde Θ es el ángulo entre el eje principal del tensor correspondiente y el campo magnético aplicado B_0 . La rotación rápida de la muestra sólida generalmente en polvo, en la cual están presentes todos los valores de Θ alrededor de un eje, forma un ángulo β con B_0 produciendo una igualdad, de acuerdo a la ecuación:

$$\langle 3\cos^2\Theta-1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta-1)(3\cos^2\chi-1)$$

Donde χ es el ángulo mínimo entre el eje de rotación y el eje principal z del tensor correspondiente. Debido a que en la muestra de polvo están presentes todos los valores de Θ (y así todos los valores de χ), el patrón correspondiente al polvo presenta toda la gama posible de valores de $\frac{1}{2}(3\cos^2\beta-1)$. El ángulo β se puede fijar experimentalmente y corresponde al valor de

$$54^\circ44' (\cos(1/\sqrt{3})),$$

el término dentro del paréntesis se hace cero, eliminando así todos los efectos anisótrpos, figura 1.5.

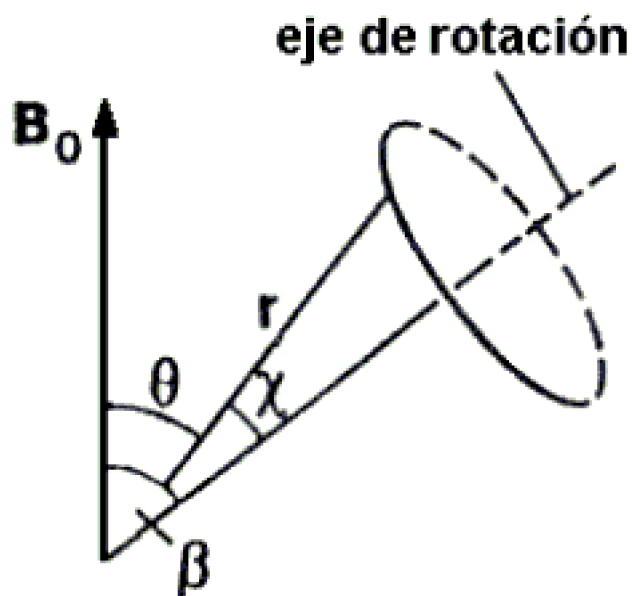


Figura 1.5 Representación esquemática del ángulo mágico (MAS) en RMN en sólido

INTERACCIÓN DIPOLAR RESIDUAL $^{13}\text{C} - ^{14}\text{N}$

Para los núcleos de ^{13}C enlazados directamente a nitrógeno (^{14}N $I=1$), el ángulo mágico entrega frecuentemente patrones de polvo que consisten en dobletes de

intensidades 1:2 (o 2:1) debido a la interacción dipolar residual entre ^{13}C - ^{14}N que no se promedia a cero por MAS-RMN. Lo anterior se debe a que el eje de cuantización del núcleo de ^{14}N está inclinado de la dirección del campo magnético estático como una consecuencia de la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear de ^{14}N y el gradiente de campo eléctrico en el núcleo ^{14}N . La forma de la línea y la magnitud del desdoblamiento depende de la fortaleza del campo magnético estático, del signo y de la magnitud de la constante de acoplamiento cuadrupolar, del parámetro de asimetría, del campo eléctrico (η) y de la distancia internuclear carbono-nitrógeno (r_{CN}) como también de los ángulos entre los ejes principales del tensor de interacción cuadrupolar y del vector r_{CN} . El desdoblamiento Δu para un núcleo de ^{13}C enlazado a un núcleo de ^{14}N se puede expresar como:

$$\Delta u = (9Dx/20Z_N)(3\cos^2\Theta - 1 + \eta \sin^2\Theta \cos 2f)$$

donde $D = \gamma_C \gamma_N h / 4\pi^2 r_{\text{CN}}^3$ es la constante de acoplamiento dipolo-dipolo directa, $x = e^2 Qq/h$ es la constante de acoplamiento cuadrupolar y $Z_N = \gamma_N H_0 / 2\pi$ es la frecuencia Larmor. Los ángulos Θ y f fijan la localización del vector del enlace C-N con respecto al eje principal de la gradiente de campo eléctrico en el núcleo ^{14}N .

1.9.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

El método de espectroscopía de impedancia compleja consiste básicamente, en la medida de un sistema sometido a la aplicación de una señal eléctrica sinusoidal, $U = U_0 \sin(\omega t)$ de pequeña amplitud, U_0 , en un amplio dominio de frecuencia (10^{-3} a 10^7 Hz). La respuesta, consiste en otra señal sinusoidal de igual período, pero de distinta amplitud y ángulo de fase $i = i_0 \sin(\omega t - \delta)$. La relación entre ambas señales define totalmente la impedancia (Z) del sistema a una frecuencia dada, pudiéndose evaluar el módulo de la misma $|Z|$ mediante el cociente U_0 / i_0 , siendo δ el ángulo de fase. Cada par de valores de $|Z|$ y δ determinan Z . La representación cartesiana de este vector impedancia será $Z = Z' + Z''j$, donde j es la unidad imaginaria

$$(\sqrt{-1}), Z' = |Z| \cos \delta \text{ y } Z'' = |Z| \sin \delta.$$

Una de las formas de estudiar la variación de la impedancia compleja en función de la frecuencia aplicada se efectúa con la ayuda de los diagramas de Nysquist que consiste en la representación gráfica de la parte imaginaria Z'' (en el eje de ordenadas) de la impedancia frente a la parte real Z' (en el eje de las abscisas) para las diferentes frecuencias. Así, el diagrama Nysquist se define como el lugar geométrico de la sucesión de puntos recorridos por el extremo de los vectores obtenidos al barrer el sistema a diferentes frecuencias. A partir de los datos de estos diagramas se pueden obtener los parámetros electroquímicos de la muestra en estudio.

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una celda electroquímica, conviene representar el sistema en estudio, mediante un modelo integrado por elementos eléctricos ideales, que describa con gran aproximación el comportamiento de éste. Al modelo así propuesto, se le conoce como circuito equivalente, de tal manera que a cada modelo propuesto le corresponderá un diagrama

Nysquist diferente. Generalmente, en el caso de sólidos, dicho circuito está constituido por una resistencia R_1 y un condensador C_g en paralelo (circuito tipo Randles). En la figura 1.6 se observa el diagrama Nysquist con su circuito equivalente.

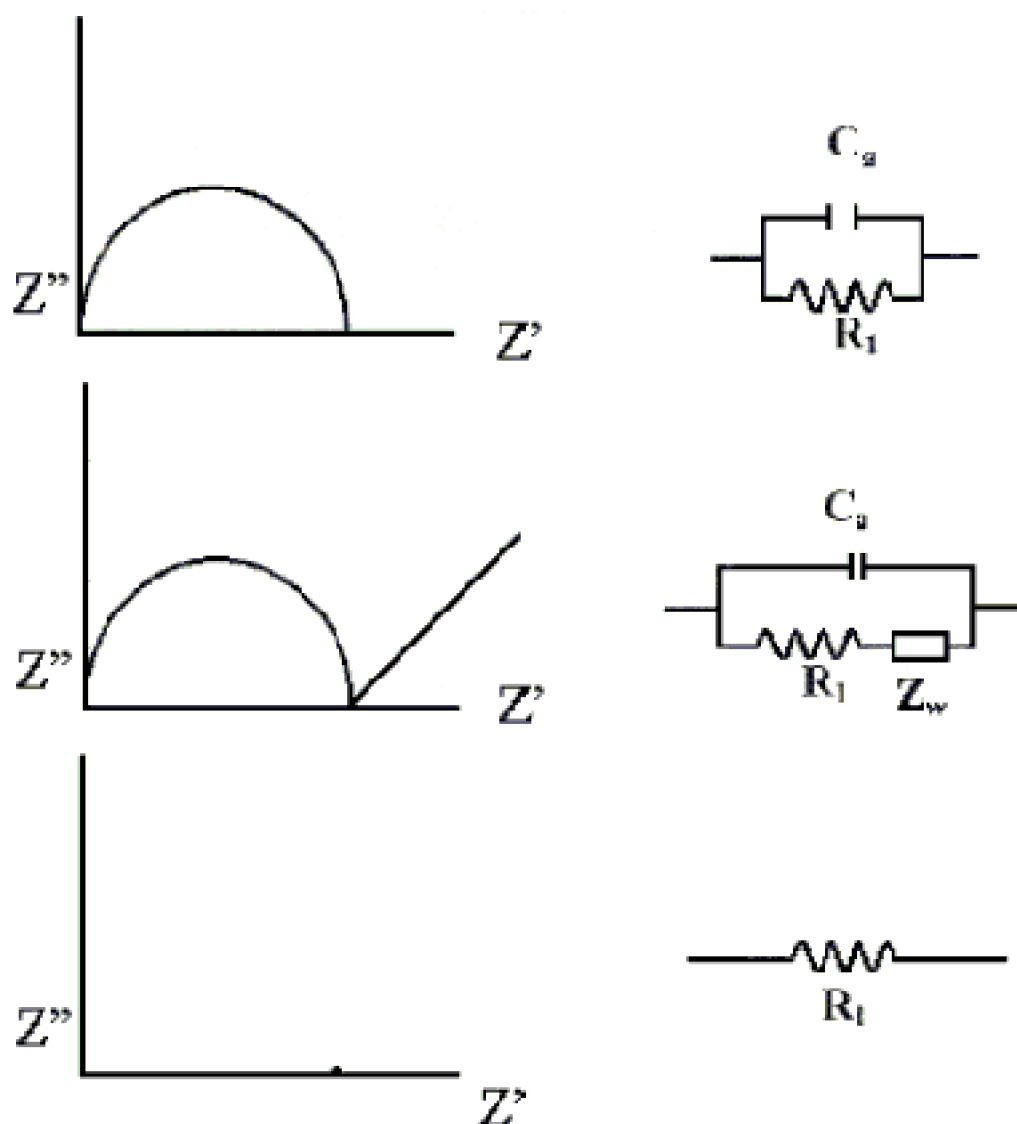


Figura 1.6 Diagramas Nysquist con sus circuitos equivalentes

CAPITULO 2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS DE PARTIDA

Tiourea (Merck > 99%), urea (Merck > 99.5%), quinuclidina (Aldrich 97%), fluoruro de litio (Fluka \geq 99.5%), cloruro de litio (Aldrich 99.99%), bromuro de litio (Aldrich 99.995%), yoduro de litio (Fluka \geq 98%), metanol (Merck >99.8%), fueron adquiridas en el comercio y utilizados tal como se recibieron.

2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

Se realizan reacciones de síntesis de tiourea y urea con quinuclidina y haluros de litio en diferentes relaciones estequiométricas y se obtiene los compuestos de inclusión al mezclar tiourea, urea, quinuclidina y haluro de litio en relaciones estequiométricas 2TU/2Q/1haluro para los compuestos con tiourea, y 2U/2Q/1haluro para los con urea; separadamente disueltos en metanol a temperatura ambiente. Se mezcla primero la solución de haluro con la quinuclidina, para luego agregar la solución de tiourea o urea para que llegue a formar la matriz y posteriormente se deja evaporar lentamente el

solvente a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 72 horas o más, se separaron cristales que fueron lavados con metanol frío y secados a vacío por aproximadamente 12 horas. De manera semejante se realizaron las reacciones de tiourea con las fosfinas: trifenilfosfina, difenilhexilfosfina, trihexilfosfina y con el 18-corona-6, empleando en estos casos una relación estequiométrica 2TU/1huésped/1haluro. La tabla 2.1 muestra entre otros las cantidades empleadas de matriz y huésped.

Tabla 2.1 Cantidades de reactivos y solventes empleados y rendimientos de los productos obtenidos

COMPUESTO	Mmol de matriz	Mmol de huésped	mmol de halógeno	Solvente	Rendimiento %
Tu ₃ Q	13.13 (1g)	13.13 (1.46g)	6.94 (0.18g)	metanol	84
Tu ₂ [Q ₂ H] ⁺ Cl ⁻	13.13 (1g)	13.13 (1.46g)	6.61 (0.28g)	metanol	89
Tu ₂ [Q ₂ H] ⁺ Br ⁻	13.13 (1g)	13.13 (1.46g)	6.68 (0.58g)	metanol	90
Tu ₉ [Q ₂ H] ₂ ⁺ I ₂ ⁻	13.13 (1g)	13.13 (1.46g)	6.58 (0.88g)	metanol	86
U ₅ [Q ₂ H] ⁺ Cl ⁻	16.65 (1g)	16.73 (1.86g)	8.49 (0.36g)	metanol	88
U ₂ [Q ₂ H] ⁺ Br ⁻	16.65 (1g)	16.73 (1.86g)	8.29 (0.72g)	metanol	91
U ₂ [Q ₂ H] ⁺ I ⁻	16.65 (1g)	16.73 (1.86g)	8.37 (1.12g)	metanol	90
Tu ₂ [(TFP) ₂ H] ⁺ F ⁻	13.13 (1g)	6.56 (1.72g)	6.55 (0.17g)	met. éter	59
Tu ₆ [(TFPH) ₂]Br ⁻	13.13 (1g)	6.56 (1.72g)	6.56 (0.57g)	met. éter	57
TU ₄ (18-C-6)3LiF	13.87 (1g)	6.58 (1.74g)	6.55 (0.17g)	metanol	87

2.3 TÉCNICAS INSTRUMENTALES

2.3.1 ANÁLISIS ELEMENTAL

Las relaciones estequiométricas se determinaron tanto por microanálisis elemental de C, N, S, H, en un microanalizador elemental Perkin Elmer 240C como por espectroscopía ¹H-RMN en soluciones de dimetilsulfóxido-d6.

La determinación de litio se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica en un equipo Varian Unicam 929AA. Los sólidos fueron disueltos en agua (aproximadamente 20 mg) hasta un volumen de 50 mL. Se utilizó una curva de calibración con rango de 0.4 – 2 ppm y como patrón se utilizó Li₂CO₃ (Merck). Los resultados porcentuales de los elementos se muestran en el capítulo de resultados.

2.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS

Los difractogramas de rayos-X de polvos policristalinos se midieron en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu-K_α (40 KV y 30 mA) provisto de un monocromador de

grafito ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a 298 K. El rango de medida fue de $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Todas las muestras fueron molidas hasta un polvo fino en orden a reducir la probabilidad que los microcristales presentasen orientación preferencial.

2.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL

Determinación de la Estructura Cristalina.- Las mediciones para TU2Q, TU3Q, U3Q y U4Q fueron realizadas sobre los cristales en un difractor Siemens R3m/V; mientras que para las demás muestras esto se llevó a cabo en el difractor Bruker AXS D8Discover usando un monocromador de grafito para radiación MoK_α . El análisis de los datos cristalograficos puede verse en la sección resultados. Las intensidades fueron corregidas por el factor de polarización y de Lorentz, pero no por absorción a excepción de las muestras TU4Q y U4Q que fueron por absorción ya que contienen yodo y es una molécula muy pesada.

La estructura de las muestras TU2Q, TU3Q, U3Q y U4Q fueron resueltas por métodos directos usando el programa SHELXS-97 (G. Sheldrick) y refinada por el método de mínimos cuadrados de matriz completa usando el programa SHELXL-97; para las otras muestras se usó el programa SHELXTL versión 5.1. Los átomos de hidrógeno fueron colocados en posiciones idealizadas con parámetros térmicos isotrópicos. Cabe señalar que para las muestras TU2Q y TU3Q, se colocaron los cristales directamente en el cabezal por medio de pegamento epoxílico, las otras muestras fueron encapsuladas en tubo capilar de vidrio especial para difracción de rayos X para evitar que se deterioren.

Las figuras a color presentadas en esta tesis fueron realizadas empleando el programa Cpatoms

2.3.4 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TÉRMICO GRAVIMÉTRICO

Los ATD y ATG se realizaron en un analizador STA 409 NETZSCH con una velocidad de calentamiento de 5° C por minuto, en un rango de temperatura desde ambiente a 450° C , en atmósfera de nitrógeno.

2.3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El DSC se realizó en un analizador STA 625 PL con una velocidad de calentamiento de 10° C por minuto, con un rango de temperatura desde ambiente a 450° C , en ambiente de nitrógeno.

2.3.6 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN SOLUCIÓN

Los espectros de ^1H y ^{13}C -RMN se midieron en un espectrómetro Bruker AMX-300 de alta resolución, utilizando como solvente dimetilsulfóxido- d_6 (Aldrich).

2.3.7 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE MUESTRAS SÓLIDAS. ROTACIÓN EN ANGULO MÁGICO

Los espectros de ^1H se midieron con acoplamiento (zg), en un espectrómetro Bruker AMX-300, con una velocidad de giro entre 3000 y 4000 Hz dependiendo de la muestra. Como patrón para establecer la referencia o cero se utilizó el DSS (4,4-dimetil-4-silapentano sulfato de sodio, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}]$). Mientras que para los compuestos de inclusión de urea como matriz, se midió también el espectro de ^{13}C usando el método CP-MAS y la referencia fue el grupo carbonilo de la glicina, que aparece en 175 ppm.

2.3.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros infrarrojos fueron medidos en un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer 2000 en discos de bromuro de potasio (Merck para espectroscopía) en el rango de número de onda desde 4000 a 450 cm^{-1} .

2.3.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

Las conductividades fueron determinadas en muestras policristalinas de TUQ, TU2Q, TU3Q, TU4Q, U3Q y U4Q en forma de pastillas mediante mediciones de impedancia-AC en el equipo Electrochemical Impedance Analyzer Parc model 6310 en el rango de 1 – 105 Hz. La muestra U2Q también fue medida en su forma policristalina pero las mediciones fueron realizadas en el equipo Autolab PGSTAT12 en el rango de $0.1 - 10^6$ Hz; los contactos eléctricos fueron provistos por láminas de oro de aproximadamente 0.1 mm de espesor por medio de un sistema “sputter” en un equipo Pelco SC-6.

CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION

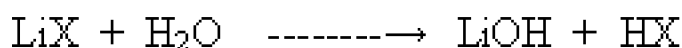
3.1 DETECCION DE COMPUESTOS DE INCLUSION DE UREA Y TIOUREA

Hemos desarrollado un método muy simple para detectar fácilmente la formación del compuesto de inclusión de urea y tiourea. Esto consiste en poner en contacto los cristales en agua destilada o dimetilsulfóxido. La progresiva desintegración del compuesto de inclusión permite la rápida salida del huésped del interior de la cavidad matricial lo que produce un visible efecto motriz. Esto se puede visualizar de mejor manera cuando el huésped es una amina ya que al agregar unas gotas de solución de fenolftaleina al agua, el movimiento del cristal en la superficie de la solución produce una estela coloreada [24]

3.2 SISTEMAS TUQ, TU2Q, TU3Q y TU4Q

3.2.1 FORMACION DE COMPUESTOS DE INCLUSIÓN

En esta tesis se describe la síntesis de una clase de compuestos de inclusión, diferentes de aquéllos convencionales de tiourea^[25-29]. En forma general, los nuevos compuestos que se describen en esta tesis se obtienen mezclando tiourea, quinuclidina y haluros de litio en metanol y dejando cristalizar a temperatura ambiente. También se utilizó quinuclidina.HCl en reemplazo de LiCl, obteniéndose iguales resultados. La elección de quinuclidina se basó en consideración de sus propiedades básicas y estructurales que permitirían la coordinación a un ión litio, o como ocurrió en realidad, de unirse a un protón, producto de la hidrólisis de los haluros de litio.



En esta tesis se emplea principalmente el compuesto quinuclidina como fuente para generar el huésped diquinuclidonio. La quinuclidina presenta una estructura cíclica y no aromática. De antecedentes que se han logrado establecer por experiencias anteriores desarrolladas en nuestro laboratorio, se ha podido deducir que las especies no aromáticas son más sensibles de actuar como huéspedes^[13]. La presencia de grupos aromáticos con una estructura rígida y provista de alta densidad π hace que ésta no sea apta para actuar como huésped, probablemente por su interacción de repulsión respecto de los electrones que se encuentran en orbitales no compartidos de los átomos de azufre. La energía de los orbitales HOMO y LUMO correspondientes a los pares matriz-huésped no sería la apropiada ni siquiera para la generación de una interacción pseudo enlazante. Parte de esta tesis fue dedicada a demostrar esto, así se desarrollaron reacciones con bases provistas de grupos aromáticos, como trifenilfosfina y difenilhexilfosfina, sin la obtención exitosa de compuesto de inclusión. Desafortunadamente, tampoco se logró obtener un compuesto empleando trihexilfosfina. Esto a diferencia de estudios exitosos recientes al emplear dicitclohexilamina en la obtención del compuesto binario convencional de tiourea^[13].

Aplicando un conocimiento acerca de la versatilidad de la molécula de tiourea en la formación de matrices y tratando de obtener compuestos de inclusión con posibles propiedades conductoras se realizó la síntesis de los compuestos de inclusión de tiourea antes mencionados. Con estas reacciones se pretendió la inclusión de cationes litio, unidos a quinuclidina en el seno de los canales matriciales, sin embargo, lo que ocurrió fue una reacción de hidrólisis completa de los haluros generándose hidróxido de litio, y el protón resultante es el que se unió a las moléculas de quinuclidina. Esto se demuestra por las distancias de enlace pequeñas Q-H-Q presentes derivadas del análisis de monocristal de los compuestos obtenidos, además de los análisis elementales cuantitativos de litio realizados por absorción atómica, que no detectaron su presencia. La tabla 3.1 muestra la estequiometría de los compuestos obtenidos, las cuales fueron determinadas por análisis elemental de C, H, N y S. Además, se detectó cualitativamente la presencia de yoduro y los otros halógenos empleando acetato de plomo y nitrato de plata, respectivamente.

Tabla 3.1 Estequiometrías y abreviaturas de compuestos de inclusión obtenidos con tiourea

COMPUESTO	ABREVIATURA	ESTEQUIOMETRÍA
Tiourea/Quinuclidina/HCl	TU2Q	$Tu_2[Q_2H]^+Cl^-$
Tiourea/Quinuclidina/HBr	TU3Q	$Tu_2[Q_2H]^+Br^-$
Tiourea/Quinuclidina/Hi	TU4Q	$Tu_9[(Q_2H)_2]_2^{-2}$
Tiourea/Quinuclidina	TUQ	TU_3Q

También se realizó la reacción análoga de tiourea con quinuclidina y fluoruro de litio, con la diferencia que como producto de reacción se obtuvo el compuesto binario TUQ, cuya estequiometría TU_3Q , fue determinada también por análisis elemental (ver tabla 3.2). Este es un nuevo compuesto en que de acuerdo a su determinación estructural se comporta formando una matriz tipo túnel o canal, característica de la mayoría de sus compuestos de inclusión^[24-28].

Las especies sintetizadas fueron caracterizadas empleando las siguientes técnicas: difracción de rayos-X en muestras policristalinas y monocristal, análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG), 1H y ^{13}C -RMN en solución y 1H -RMN en sólido, espectroscopía infrarroja e impedancia compleja para determinar sus posibles propiedades conductoras.

Los análisis elementales que permitieron calcular las fórmulas anteriores se muestran en la tabla 3.2.

COMPUESTO	CALCULADO				EXPERIMENTAL			
	% C	% N	% S	% H	% C	% N	% S	% H
TUQ	35.4	28.9	28.3	7.4	35.7	29.2	28.5	7.1
TU2Q	46.7	20.4	15.6	8.6	46.5	20.2	14.6	8.7
TU3Q	42.1	18.5	14.1	7.8	41.9	18.3	13.3	7.9
TU4Q	32.1	22.2	20.8	6.6	32.5	22.7	21.0	6.7

3.2.2 ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS DE INCLUSION TERNARIOS DE TIOUREA

Todos los compuestos obtenidos presentan en rayos X de polvo difractogramas que indican la presencia de una fase cristalina diferente a aquellas que corresponden a tiourea pura y quinuclidina. Para las muestras correspondientes a TU2Q y TU3Q, se encuentran picos con valores de 2θ semejantes, aunque con intensidades diferentes, esto implicaría que cristalizan en un mismo sistema cristalino. El difractograma de TU4Q presenta rasgos muy diferentes a los anteriores, (ver figuras 3.1 y 3.2).

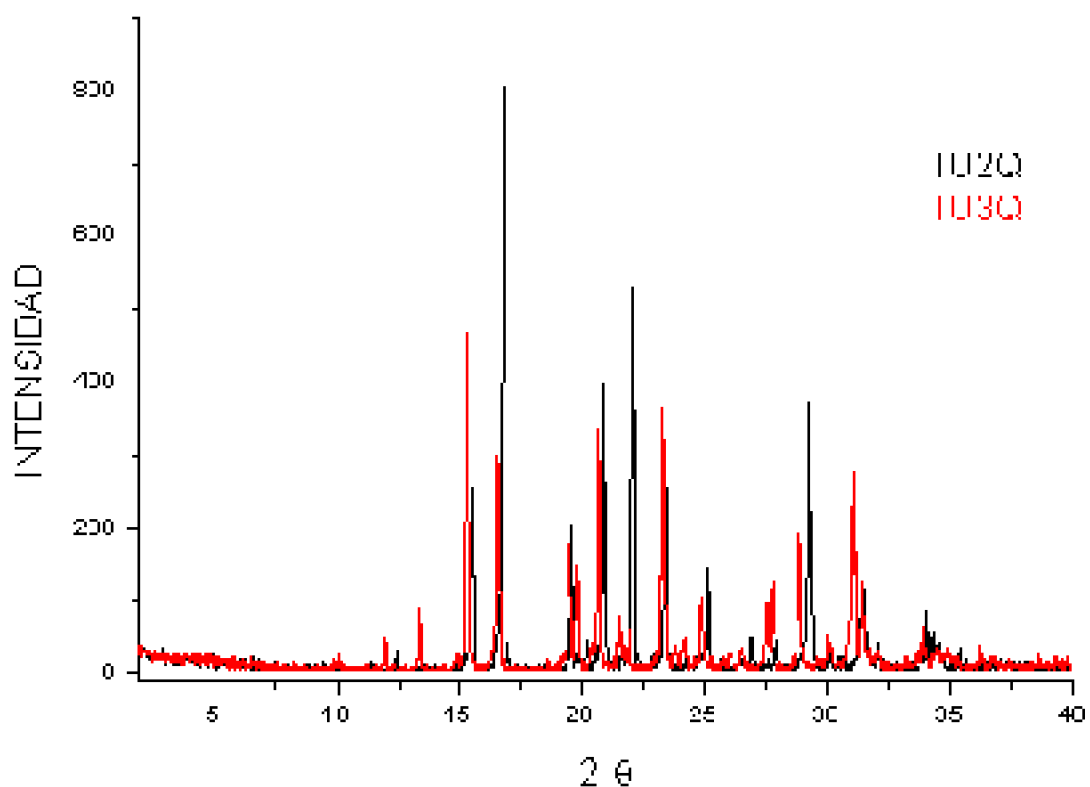


Figura 3.1 Difractogramas de TU2Q y TU3Q

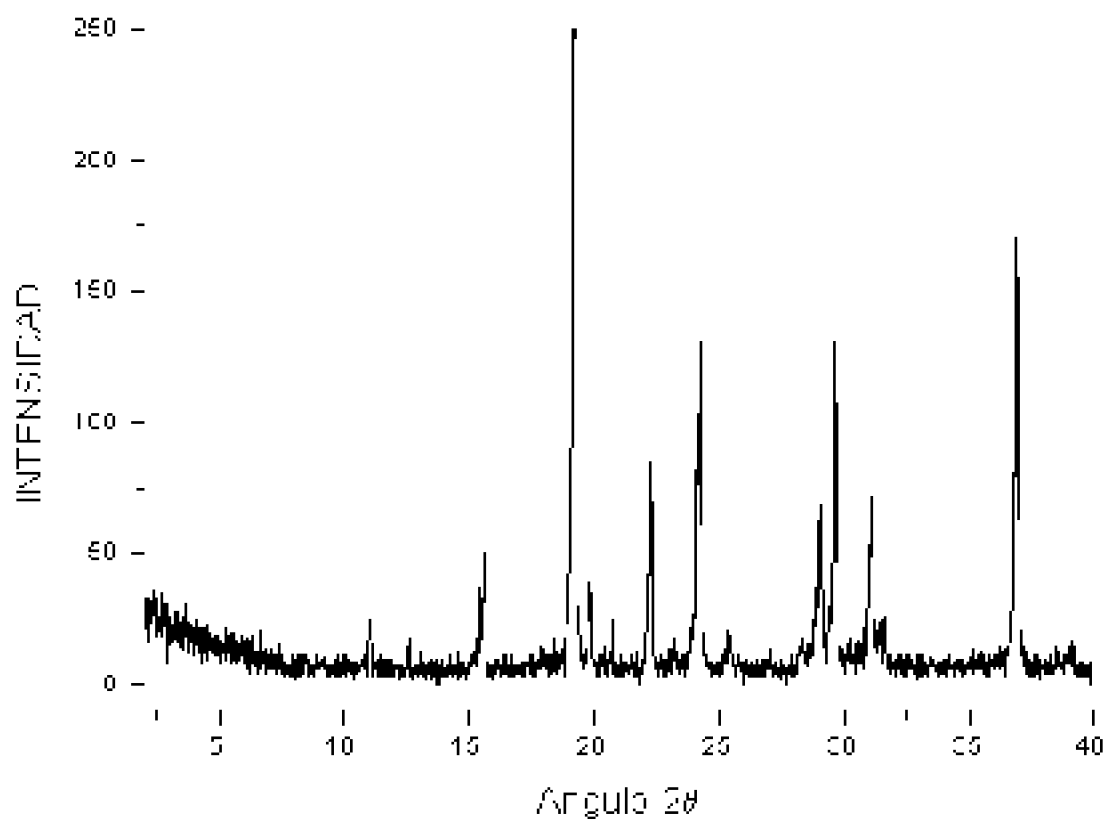


Figura 3.2 Difractograma de TU4Q

Las propiedades estructurales se pueden analizar más convenientemente por difracción de rayos X de monocristal y afortunadamente se pudo obtener monocristales adecuados.

Los análisis de monocristal de los compuestos obtenidos muestran que la quinuclidina puede acomodarse en la matriz de tiourea halogenada en forma de ión diquinuclidonio $[Q_2H]^+$. Estos compuestos de inclusión son estables a temperatura ambiente y presentan morfologías similares para TU2Q y TU3Q, en forma de láminas planas; en cambio, para TU4Q la morfología se presenta en forma de agujas largas. Esto último se ve reflejado en el hecho que el crecimiento del cristal es más rápido a lo largo de la dirección del túnel (crecimiento longitudinal), que en dirección perpendicular a él (crecimiento lateral)^[30].

La matriz para los compuestos TU2Q y TU3Q puede ser descrita como una especie polianiónica constituida por cadenas de moléculas de tiourea unidas entre sí por puentes de hidrógeno, que forman canales helicoidales. Estas cadenas se unen a su vez a través de iones halógeno, formando canales aniónicos en donde se hospedan los contraiones diquinuclidonio $[Q_2H]^+$, (ver figura 3.3).

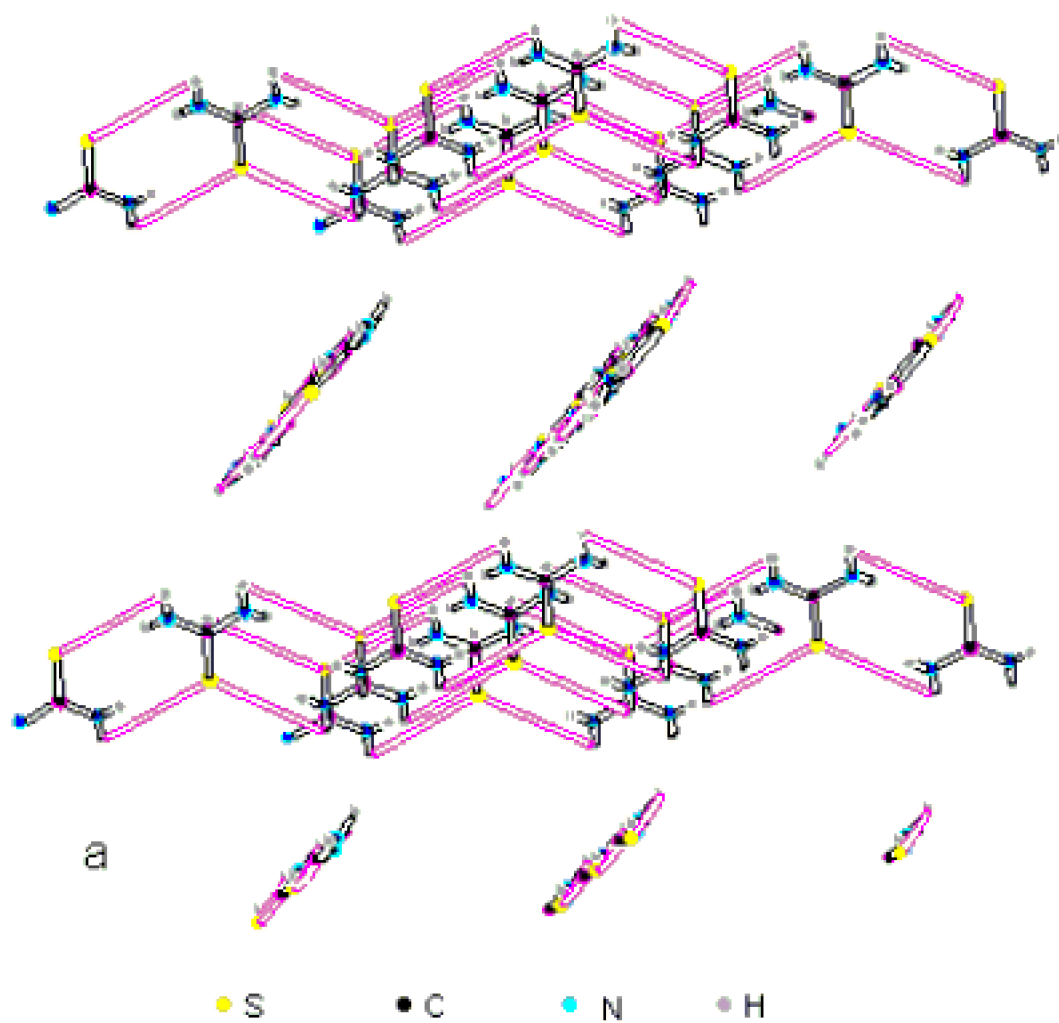


Figura 3.3 Estructura de la matriz presente en TU2Q y TU3Q. a) considerandosólo puentes de hidrógeno

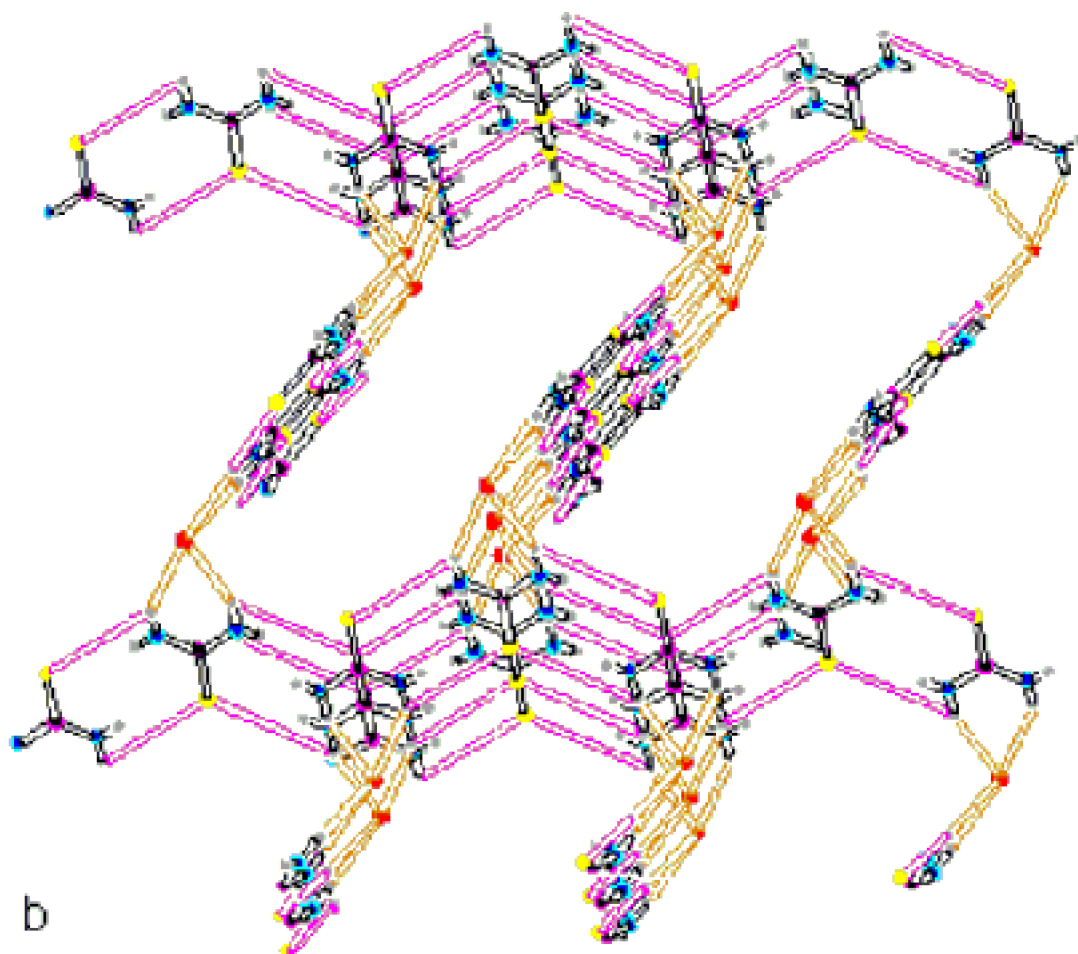


Figura 3.3 Estructura de la matriz presente en TU2Q y TU3Q. b) considerando puentes de hidrógeno y de halógeno

Tanto TU2Q como TU3Q presentan el mismo grupo espacial C2/c, sus dimensiones de celda son muy similares y las pequeñas diferencias pueden atribuirse al volumen propio de los halógenos, como se observa en la tabla 3.3 que muestra los parámetros de celda.

Tabla 3.3 Detalles cristalográficos experimentales para TU2Q, TU3Q y TU4Q

	TU2Q	TU3Q	TU4Q
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	C2/c	C2/c	P1
Formula	$C_8H_{17.5}Cl_{0.5}N_3S$	$C_{3.2}H_7Br_{0.2}N_{1.2}S_{0.4}$	$C_{37}H_{90}I_2N_{22}S_9$
a Å	13.36(4)	13.42(1)	10.10(2)
b Å	11.39(3)	11.55(6)	10.12(2)
c Å	14.57(3)	14.92(1)	10.90(2)
α °	90	90	63.89(2)
β °	99.13(2)	99.09(6)	83.89(2)
γ °	90	90	77.78(2)
Volumen de celda Å ³	2188(1)	2282(3)	977.4(3)
Z	8	8	1
Densidad calculada (g/ml)	1.248	1.320	2.354
Coef. Absorción ($m\mu, mm^{-1}$)	0.378	1.996	2.165
F(000)	888	952	716
Fuente de radiación	K α Mo	K α Mo	K α Mo
Longitud de onda Å	0.71073	0.71073	0.71073
Temp. Recolección (°K)	298(2)	298(2)	298(2)
Rango de 2θ (°)	4.72-60.14	4.68-50.12	4.12-46.48
Rango de recolección De reflexiones en la esfera de difracción	$-8 < h < 18$ $0 < k < 16$	$-20 < h < 20$ $0 < k < 13$ $-17 < l < 17$	$-17 < h < 11$ $-11 < k < 9$ $-12 < l < 12$
Reflexiones coleccionadas	3190	1993	3394
Reflexiones observadas	2388	1503	3329
R	0.035	0.036	0.044
R_w	0.049	0.061	0.044

Las longitudes y ángulos de enlace presentes en estos compuestos se encuentran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Longitudes y ángulos de enlace para TU2Q, TU3Q y TU4Q

Longitud de enlace Å	TU2Q	TU3Q	TU4Q
S(1) – C(8)	1.701(1)	1.703(3)	1.72(2)
N(1) – C(5)	1.482(2)	1.491(5)	1.47(2)
N(2) – C(8)	1.329(2)	1.321(4)	1.29(2)
C(1) – C(2)	1.527(2)	1.532(6)	1.57(2)
C(3) – C(4)	1.522(2)	1.517(6)	1.64(3)
C(4) – C(5)	1.540(2)	1.535(6)	1.48(3)
N(1) – C(7)	1.489(2)	1.488(5)	1.42(2)
N(1) – C(1)	1.488(2)	1.492(5)	1.34(2)
N(3) – C(8)	1.325(1)	1.321(5)	1.34(2)
C(2) – C(3)	1.530(2)	1.533(6)	1.47(3)
C(3) – C(6)	1.528(2)	1.525(6)	1.47(3)
C(6) – C(7)	1.532(2)	1.538(6)	1.52(3)
Angulo de enlace °			
C(7) – N(1) – C(5)	109.3(1)	109.4(3)	108(2)
C(5) – N(1) – C(1)	109.5(1)	109.8(3)	112(1)
C(1) – C(2) – C(3)	108.7(1)	109.0(3)	106(2)
C(4) – C(3) – C(2)	108.7(1)	108.9(4)	107(2)
C(3) – C(4) – C(5)	109.1(1)	109.0(3)	108(1)
C(3) – C(6) – C(7)	108.5(1)	108.6(3)	108(2)
N(2) – C(8) – N(3)	117.0(1)	116.9(3)	119(1)
N(3) – C(8) – S(1)	121.8(1)	121.4(3)	119(1)
C(7) – N(1) – C(1)	109.4(1)	109.2(3)	111(2)
N(1) – C(1) – C(2)	110.8(1)	110.3(3)	113(1)
C(4) – C(3) – C(6)	108.2(1)	109.4(4)	111(2)
C(6) – C(3) – C(2)	109.4(1)	108.5(4)	107(2)
N(1) – C(5) – C(4)	110.1(1)	110.3(3)	110(1)
N(1) – C(7) – C(6)	110.9(1)	110.6(3)	111(1)
N(2) – C(8) – S(1)	121.2(1)	121.7(3)	121(1)

La molécula de tiourea presente en la estructura es plana (máxima desviación del plano medio: 0.48Å), a diferencia de la molécula de quinuclidina que presenta carbonos sp^3 , con toda la molécula fuera del plano medio. Como se muestra en la figura 3.4 las moléculas de tiourea se encuentran prácticamente planares y están unidas entre sí mediante puentes de hidrógeno a través de los protones N–H cis al átomo de azufre. Esto conduce a la formación de cintas de tiourea, paralelas y transversales. Las cintas paralelas y transversales encuentran puntos de unión entre sí, que los constituyen los átomos de halógenos. Las cintas paralelas se encuentran espaciadas entre sí en aproximadamente 8.851 Å, para el compuesto con cloro como para el compuesto con bromo, (ver figura 3.3 b). Tal ordenamiento define cavidades en donde la especie $[Q_2H]^+$ se encuentra confinada con una periodicidad de 9.387Å para la TU2Q y de 9.359Å para la TU3Q.

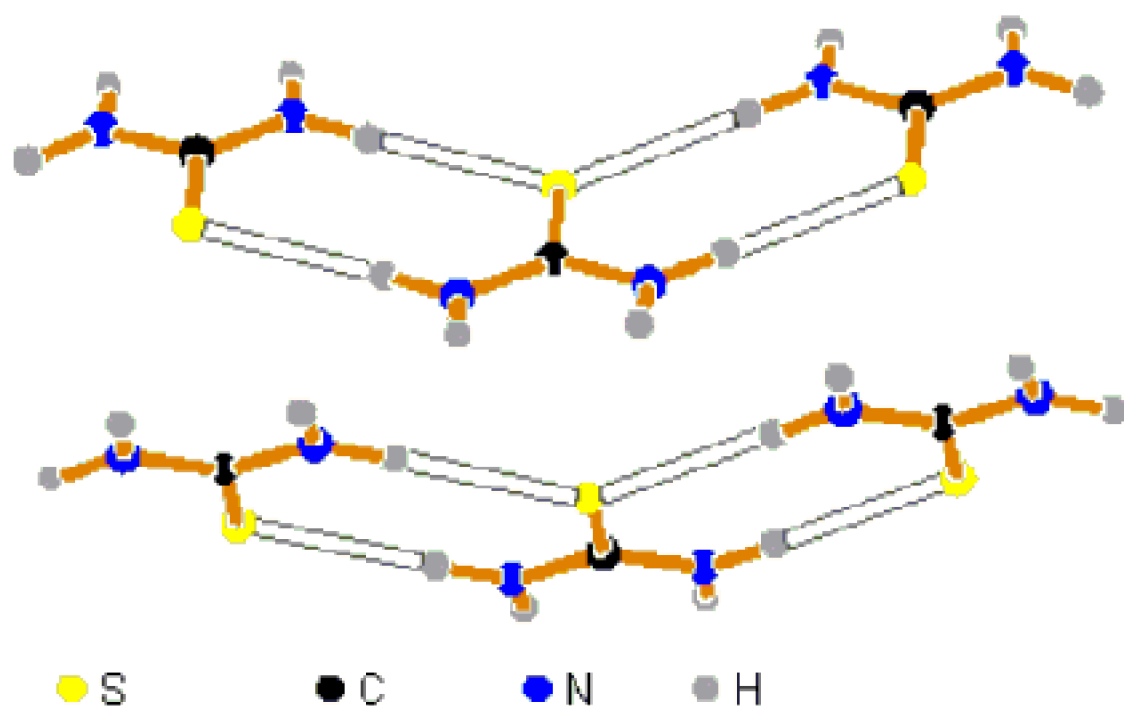


Figura 3.4 Vista de la unión de moléculas de tiourea en TU3Q

El complejo $[Q_2H]^+$ parece mantenerse en la cavidad matricial por interacciones no específicas o puente de hidrógeno con el halógeno (ver figura 3.5), puesto que la distancia de los protones unidos a los carbonos 1 y 7 de la quinuclidina se encuentran a una distancia alrededor de 3Å de los halógenos de la matriz.

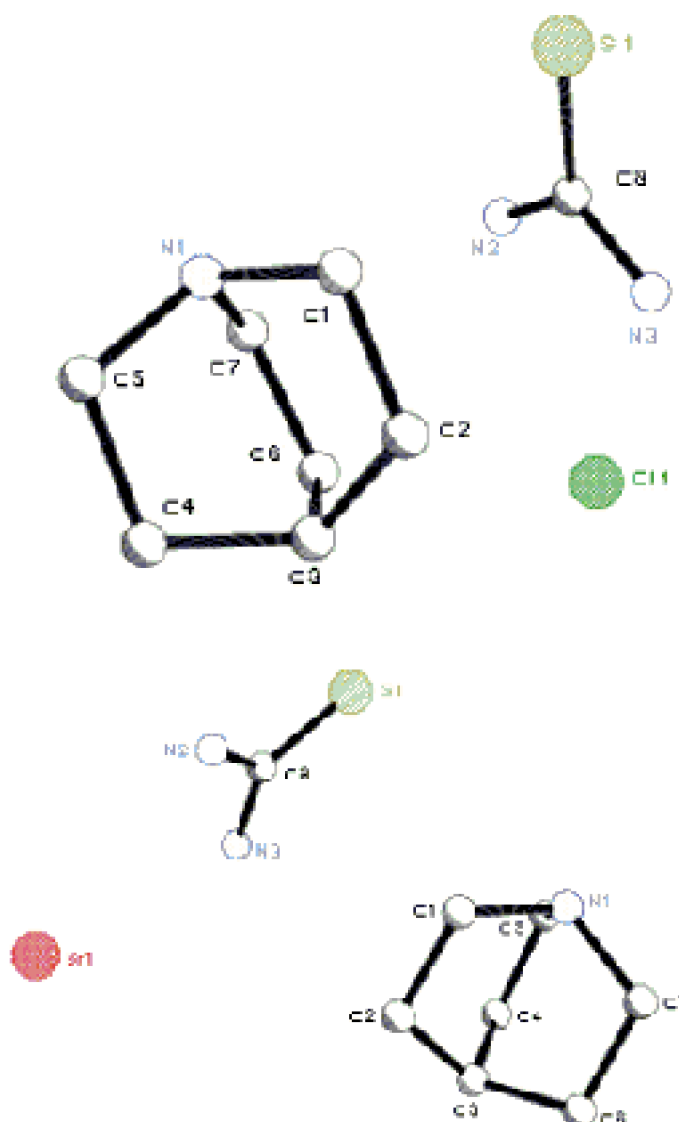


Figura 3.5 Esquema representativo de las unidades de tiourea-quinuclidina-halógeno para TU2Q y TU3Q.

La especie huésped $[Q_2H]^+$ corresponde a un aducto de una base heterocíclica con su catión conjugado con un ordenamiento lineal simétrico. La distancia $N\cdots H\cdots N$, considerablemente corta 2.691 Å para la TU2Q, y, de 2.680 Å para la TU3Q; puede considerarse como correspondiente a un enlace de hidrógeno ya que las distancias $N\cdots H$ son de longitud 1.346 y 1.340 Å y los ángulos $N\cdots H\cdots N$ son de 179.8 y 179.5°, respectivamente. El enlace $N\cdots H\cdots N$ es prácticamente lineal y fuerte.

Si comparamos estas estructuras entre sí se ve que son isoestructurales como se observa en las figuras 3.6 y 3.7 y tabla 3.3.

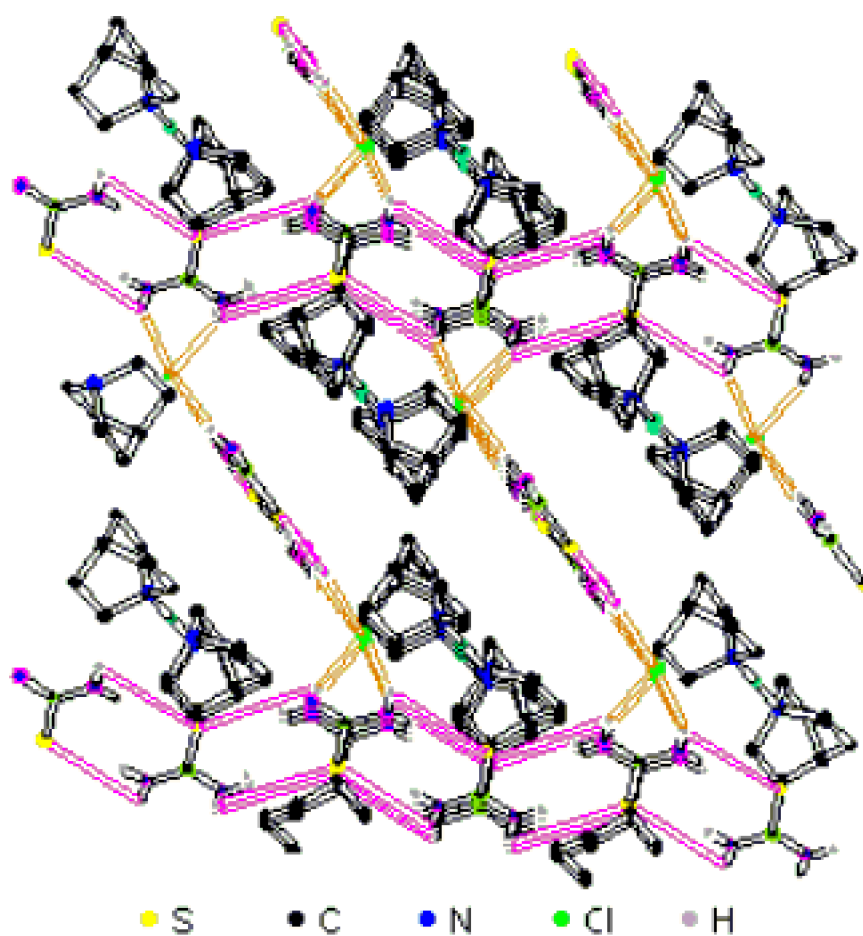


Figura 3.6 Estructura del compuesto TU2Q

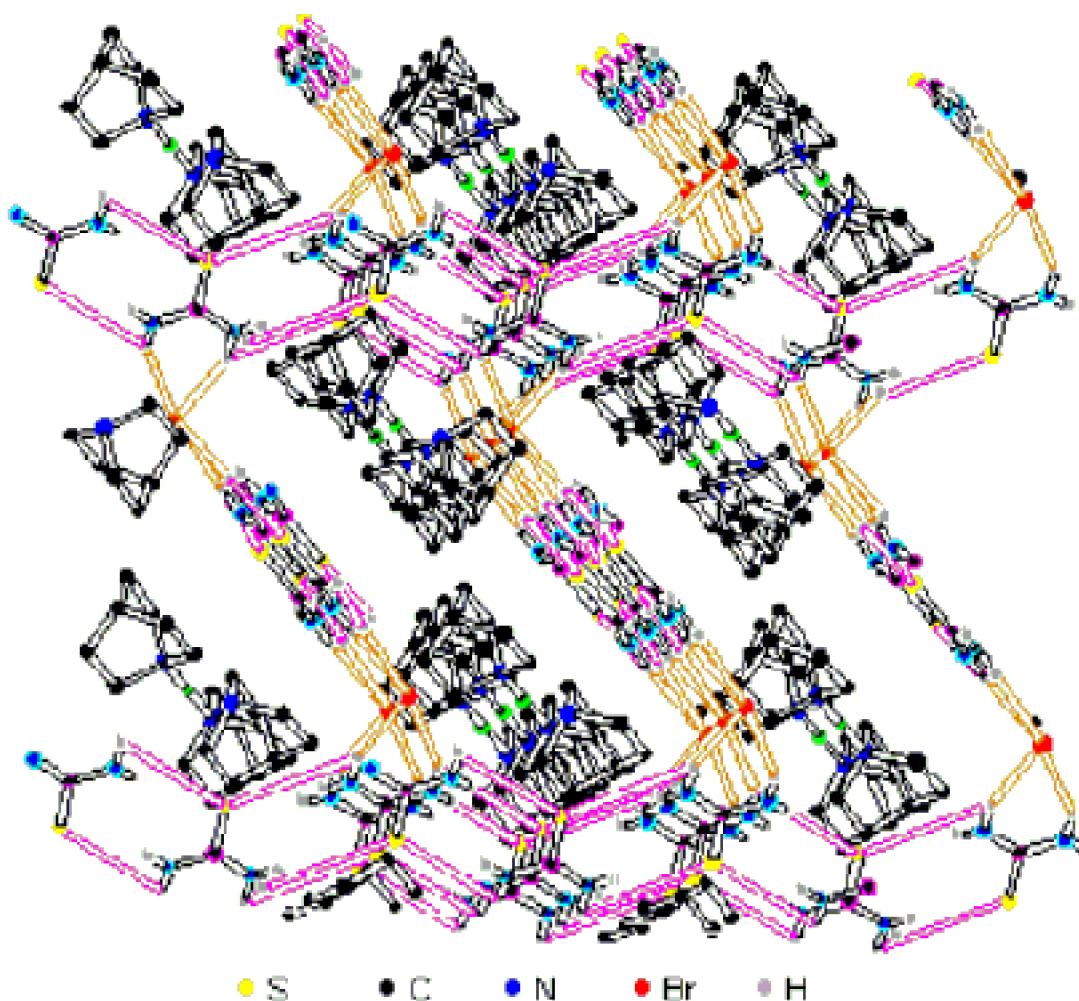


Figura 3.7 Estructura del compuesto TU3Q

TU4Q presenta una estructura de cintas diferente a las recién descritas. Cristaliza en el sistema triclinico y pertenece al grupo espacial P1. La tabla 3.3 muestra los datos cristalográficos para esta estructura.

La estructura de la matriz está formada por moléculas de tiourea que se encuentran unidas entre si en forma dimérica mediante puentes de hidrógeno N-H...S; estos dímeros a su vez se unen a otros a través de puentes de hidrógenos H...I...H. Los hidrógenos que participan en estos enlaces son aquéllos que están unidos directamente a ambos nitrógenos de las tiourea generando cintas totalmente independientes una de las otras. El espacio entre cintas paralelas permite alojar a los iones diquinuclidonio. La figura 3.8 muestra la formación de las cintas de tiourea y la figura 3.9 muestra la ubicación de los iones diquinuclidonio entre las cintas mencionadas. La distancia entre las cintas paralelas es de 10.100 Å. El ión diquinuclidonio presenta una longitud de enlace N...H...N de 2.627 Å y un ángulo de 172.6°. Entre las cintas se ubican alternadamente los iones diquinuclidonio existiendo un desplazamiento parcial de uno hacia el yodo por su parte superior y el otro hacia el azufre por la parte inferior. La tabla 3.4 muestra las longitudes de enlace y ángulos de mayor interés.

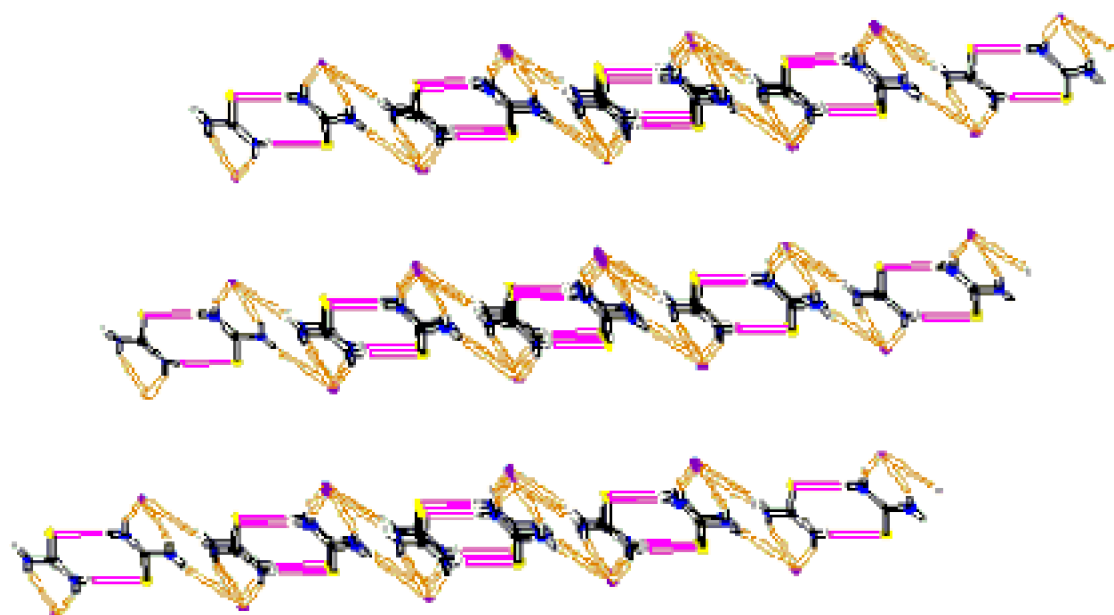


Figura 3.8 Formación de cintas de tiourea en la matriz de TU4Q.

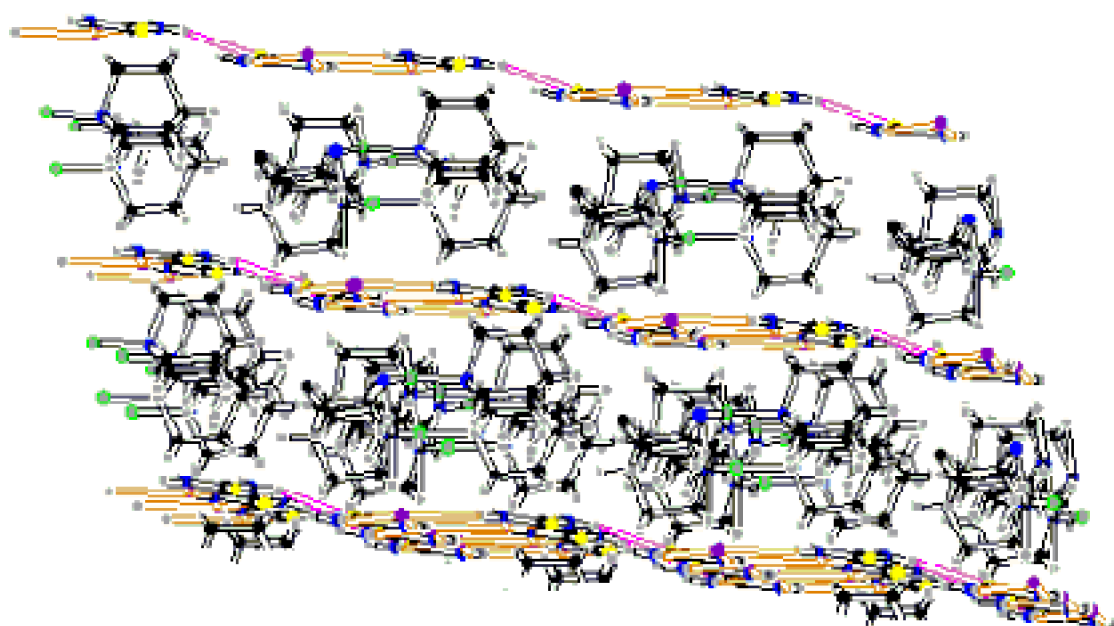


Figura 3.9 Ubicación de los iones quinuclidonio en el compuesto TU4Q

TUQ cristaliza en el sistema cristalino hexagonal y en el grupo espacial R-3c. La matriz presenta un ordenamiento tipo canal helicoidal. El diámetro del canal es de 10.09 Å, ocupando el huésped tan sólo aproximadamente un tercio de ese diámetro. La tabla 3.5 muestra los datos cristalográficos y la figura. 3.10 muestra la estructura de este compuesto. El huésped en el interior de los canales presenta una alta agitación térmica, esto es, un movimiento rotacional libre en el espacio matricial del huésped, por lo cual sólo estudios estructurales a baja temperatura permitirían establecer su orientación preferencial dentro del canal. Se conoce de literatura^[31-35] que algunas especies huéspedes al ser incluidas en la matriz de tiourea, que presentan el mismo grupo

espacial, poseen también agitación térmica.

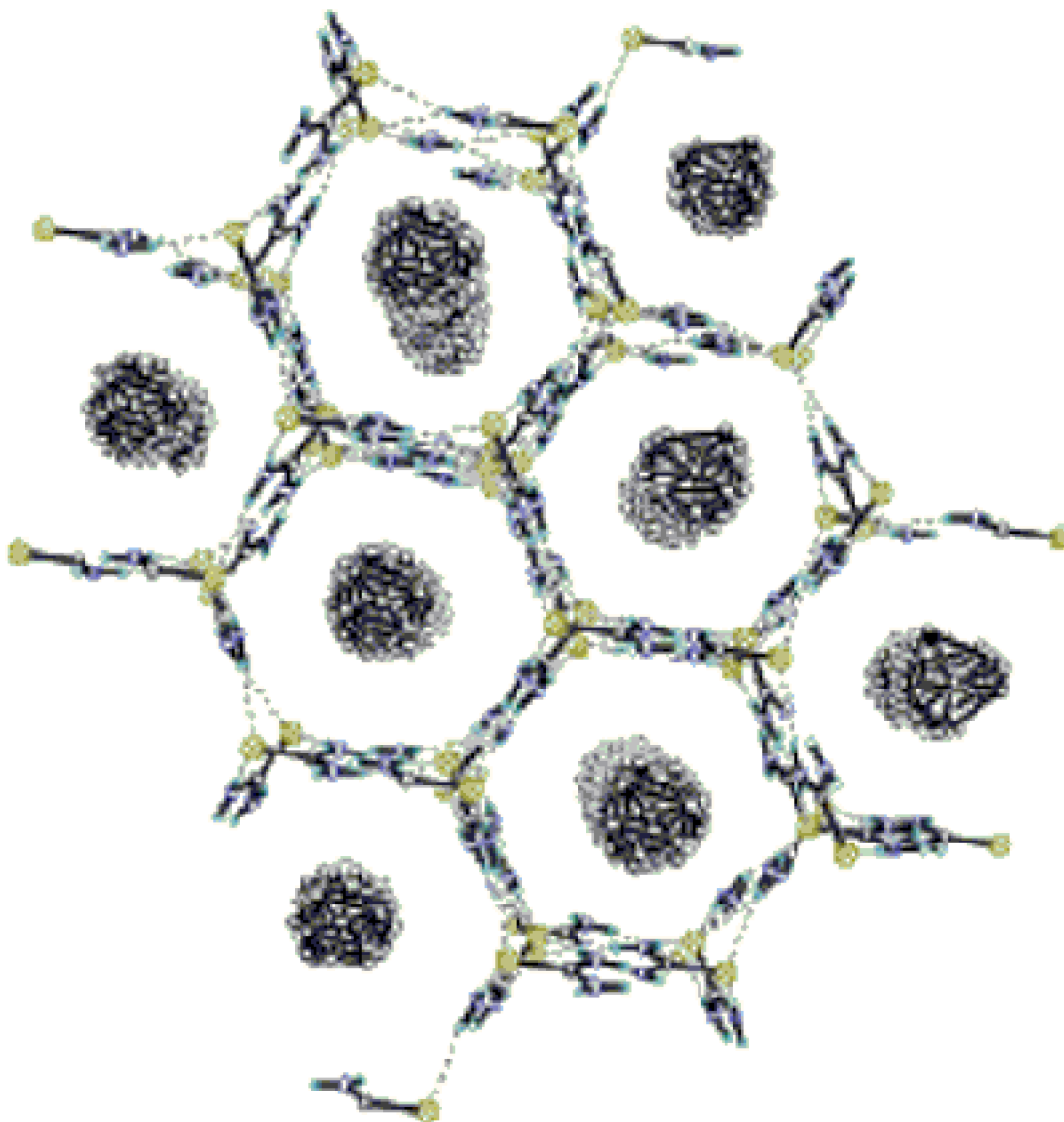


Figura 3.10 Estructura del compuesto TUQ

Una explicación de la diferencia estructural entre TU2Q, TU3Q y TU4Q, puede estar relacionada con las diferencias de tamaño de los halógenos; el yodo permite una mayor coordinación hacia centros deficientes de electrones, de hecho TU4Q presenta una interacción con tres centros diferentes, en cambio, en las estructuras de los otros compuestos con cloruro y bromuro alcanzan sólo a dos. Un caso similar se aprecia en las propiedades de los compuestos de urea halogenadas, que se discutirá mas adelante.

Tabla 3.5 Detalles cristalográficos experimentales para TUQ

	TUQ
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	R-3c
Formula	$C_{10}H_{25}N_7S_3$
A Å	15.94(2)
B Å	15.94(2)
C Å	12.43(2)
a °	90(2)
b °	90(2)
g °	120(2)
Volumen de celda Å ³	2733.0 (8)
Z	1
Densidad calculada (g/ml)	1.183
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.365
F(000)	1028
Fuente de radiación	Mo K a
Longitud de onda Å	0.71073
Temp. De recolección de datos (°K)	293(2)
Rango de 2q(°)	5.12-46.46
Rango de indexación	-17 < h < 11 -15 < k < 17 -13 < l < 13
Reflexiones coleccionadas	440
Reflexiones observadas	388
R	0.0568
R_w	0.0604

3.2.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL, TERMOGRAVIMETRÍA y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

El comportamiento térmico diferencial que presentan los compuestos de inclusión ternarios, la tiourea pura y quinuclidina fueron medidos entre 30 y 400°C; la figura 3.11 muestra estos resultados. Para tiourea y los tres compuestos de inclusión obtenidos se observan claramente 3 procesos endotérmicos. El primero de ellos corresponde a la fusión. Los diagramas de tiourea y TU4Q, son de aspecto semejantes entre sí, con dos picos bien pronunciados; para el compuesto de inclusión, el primero aparece alrededor de 175°C y corresponde a su punto de fusión, ver tabla 3.6 y figura 3.11. El segundo pico corresponde a un cambio de fase en el líquido, difícil de especificar; éste va acompañado de una pérdida de masa previa y posterior que correspondería a la salida del huésped, yodo y parte del resto de la matriz, según cálculos derivados del análisis de pérdida de masa realizados de datos de termogravimetría.

La similitud que presentan en su forma los picos correspondientes a los cambio de fases entre tiourea pura y TU4Q en todo el rango de temperatura pueden relacionarse con aspectos estequiométricos y estructurales de estos dos compuestos. TU4Q es el compuesto de inclusión que contiene el mayor número de moléculas de tiourea en su

estructura en comparación con TU2Q y TU3Q. Además, ambas estructuras, tiourea pura y TU4Q, presentan alta compactación o densidad molecular. La tiourea pura posee una estructura cerrada por cintas formadas por especies diméricas unidas como se muestra en la figura 1.1 y la estructura de TU4Q sería derivada de la anterior a través de un reordenamiento relativamente simple para formar láminas y los átomos de yodo participan uniendo estas láminas. Los cambios de fase luego de la fusión podrían explicarse basándose en rupturas de esas cintas dejando los dímeros separados.

Tabla 3.6 Valores de temperaturas de cambio en diagramas de DTA de TU, Q, TUQ, TU2Q, TU3Q y TU4Q

	Q	TU	TUQ	TU2Q	TU3Q	TU4Q
Punto de fusión °C	118.1	181	175.6	181.9	173.8	174.9
1 ^{er} cambio °C		249.1	233.1	257	237	232.8
2 ^{do} cambio °C		290.1	290	314.2	341.4	295.9

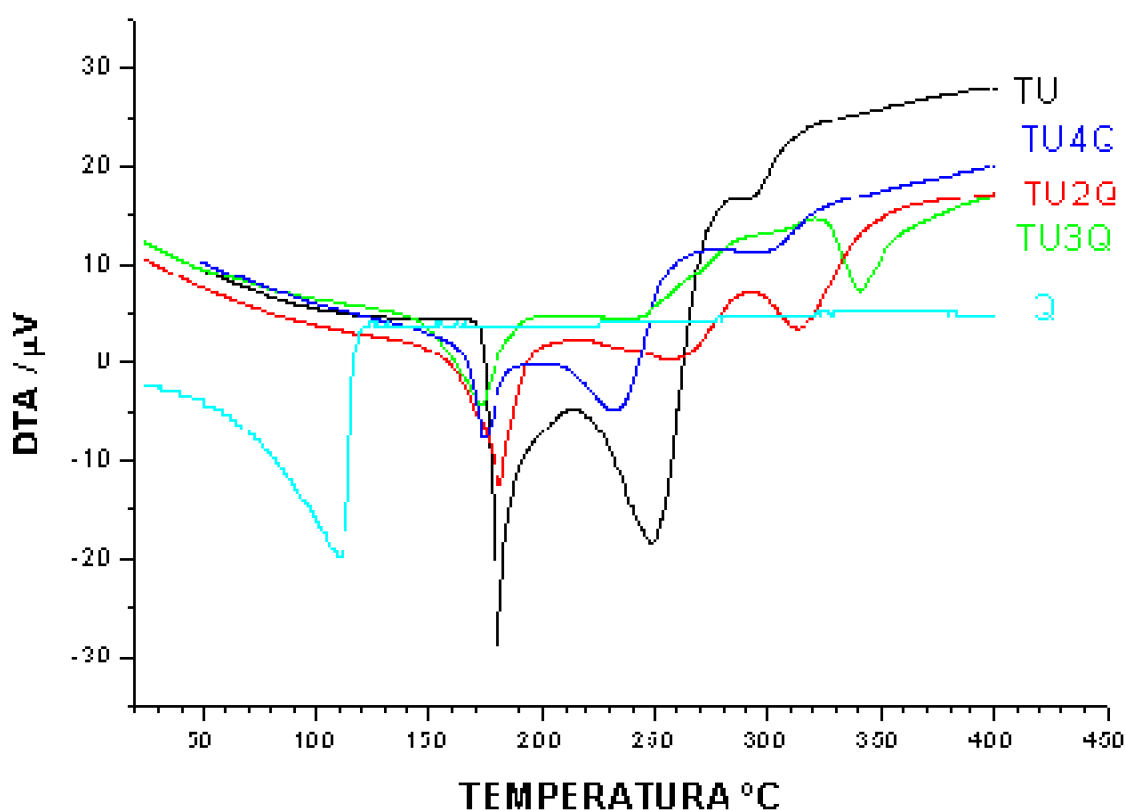


Figura 3.11 Diagramas de análisis térmico diferencial de TU, Q, TU2Q, TU3Q y TU4Q

Los diagramas DTA de TU2Q y TU3Q muestran entre sí una marcada semejanza en su forma, sólo difieren en los valores de temperaturas a los que ocurren los cambios termodinámicos. Para TU2Q estos cambios tienen lugar a temperaturas mayores, lo que se puede explicar por la mayor energía de los enlaces de hidrógeno que se forman con los iones cloruro, más electronegativos. Definir las fases o especies intermedias que se generan luego de la fusión es difícil, no obstante, se puede pensar que se trata de especies derivadas de la matriz formando conglomerados con un número menor de

unidades de tiourea. Los termogramas muestran una pérdida aproximada del 17% de la masa original, que incluiría a la salida de todo el halógeno y parte de la quinuclidina. Cabe señalar que luego de la fusión aún permanece cierta cantidad de huésped al interior de esos conglomerados derivados de la matriz, los termogramas demuestran que esta pérdida es sólo parcial. La matriz no debiera romperse por completo luego de la fusión, sino, el huésped que es relativamente volátil, a la temperatura de fusión de los compuestos, debiera eliminarse completamente por evaporación. Esta propiedad se relaciona analizando el TG de la quinuclidina pura.

Las termogravimetrías de los compuestos de inclusión presentan distintas variaciones de pérdida de peso respecto de la tiourea pura, que presenta una rápida pérdida de masa con la temperatura luego de fundir. Sin embargo, los compuestos de inclusión ternarios son semejantes entre sí en su forma. Al igual que en los DTA, existe una mayor similitud entre TU2Q y TU3Q. En todos los casos existen mesetas y puntos de inflexión adicionales que nos permiten pensar en la conservación parcial de unidades de compuestos de inclusión, manteniendo en su interior a las especies huéspedes diquinuclidonio luego de fundir. En la tabla 3.7 y figura 3.12 se muestran las variaciones porcentuales de masa en relación con los valores de temperaturas de cambio.

Los resultados anteriores también demuestran la no presencia de procesos topotáticos antes de la fusión, lo que es demostrado por la pérdida detectable de masa de la matriz en esos procesos.

Tabla 3.7 Porcentajes de pérdida de masa en los compuestos de inclusión de tiourea y quinuclidina pura

PERDIDA DE MASA	Q	TUQ	TU2Q	TU3Q	TU4Q
1 ^{ra} en %	76.69	12.98	17.59	16.82	16.48
2 ^{da} en %		59.83	30.94	41.57	34.34
3 ^{ra} en %		39.96	39.96	51.26	20.92

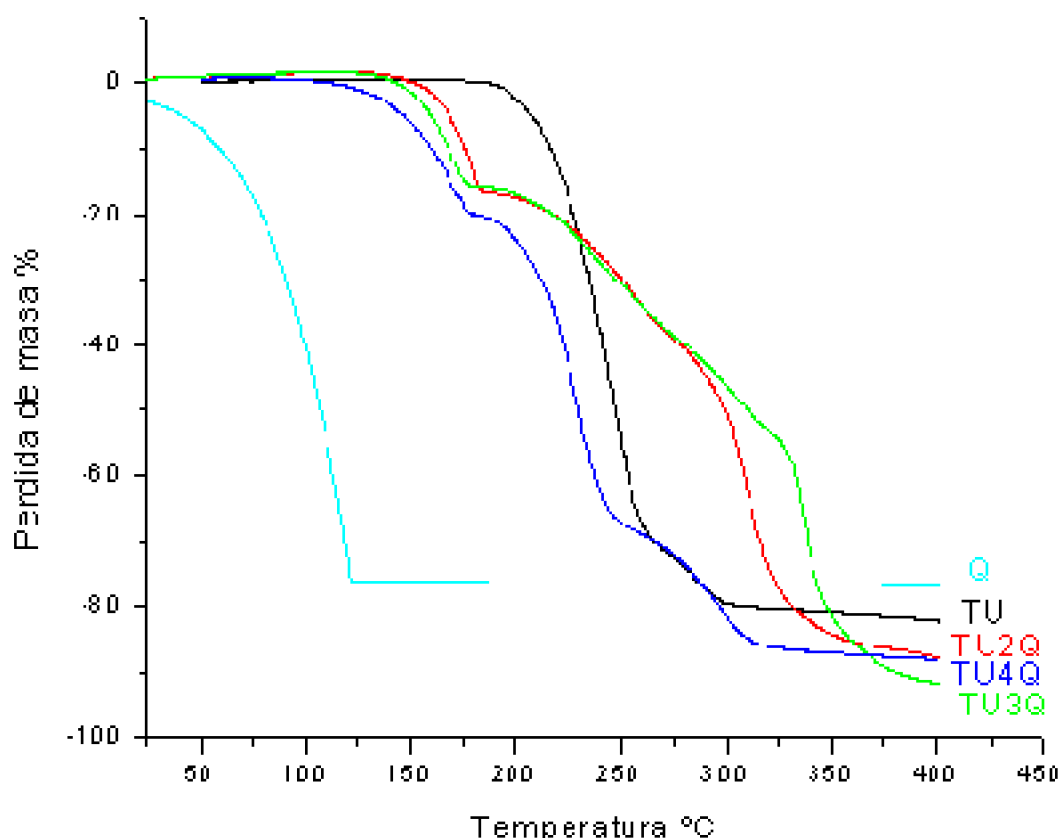


Figura 3.12 Diagramas de termogravimetrías de TU, Q, TU2Q, TU3Q y TU4Q

Estudios de Barrido Calorimétrico Diferencial (DSC) explican los cambios de entalpía que acompañan a los procesos descritos. La fusión de tiourea, TU2Q, TU3Q y TU4Q son procesos endotérmicos correspondientes a 2.64, 12.38, 19.48 y 36.62 Kcal/mol, respectivamente. Este cambio de fase involucra básicamente la ruptura de un considerable número de puentes de hidrógeno, al mismo tiempo los valores de entalpía de fusión relativamente bajos para los compuestos de inclusión pero superiores a los de tiourea pura, estarían indicando procesos que junto al de fusión, implican ruptura de otras uniones débiles no específicas como van der Waals y puentes de hidrógeno adicionales presentes entre la matriz y huésped y entre los halógenos y el resto de la matriz. La siguiente serie de valores para los cuatro sistemas son: -1.35, 1.92, 24.66 y 272.32 Kcal/mol, los tres primeros implicarían nuevas rupturas de enlaces de hidrógeno en la matriz y la formación de las especies diméricas de tiourea; la formación de estas especies de relativa estabilidad tendría un efecto compensatorio y de hecho se alcanza así para el caso de la tiourea, un valor levemente exotérmico. Para el compuesto TU4Q ya se observa una descomposición generalizada pues se pueden satisfacer todas las rupturas presentes: N-H (93 Kcal/mol), C-N (73 Kcal/mol) y C=S (114 Kcal/mol). Este comportamiento es diferente para TU4Q, como también lo es su estructura de cintas. Los derivados de los compuestos restantes presentan a mayores temperaturas procesos levemente exotérmicos en que se estarán dando efectos opuestos de rupturas pero también de formación de nuevos enlaces. Valores de cambios de entalpía en la fase líquida se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8 Entalpía de descomposición para TU, Q, TUQ, TU2Q, TU3Q y TU4Q en Kcal/mol

TU	Q	TUQ	TU2Q	TU3Q	TU4Q
2.64	10.66	12.00	12.38	19.48	36.62
-1.35		-40.44	1.92	24.66	272.32
-1.45		-5.80	-11.98	-19.37	
-8.22		4.87			

TUQ, como ya se describió anteriormente, se obtuvo como resultado de una reacción en que se pretendía la formación de un compuesto ternario con flúor en la matriz, sin embargo, resultó sólo un compuesto binario tipo canal con quinuclidina en el seno de la matriz. La formación de este compuesto, había sido reportada pero no estudiada su estructura, que ya se describió en esta tesis.

Los DTA de TUQ presentan una forma muy semejante a los de tiourea pura pero con un desplazamiento hacia valores de menores temperaturas, figura 3.13. Como se observa existen dos cambios endotérmicos que corresponden el primero a la fusión y el segundo a la formación de fase que contempla un número mas reducido de enlaces de hidrógeno entre moléculas, posiblemente estabilizando especies diméricas o triméricas. La quinuclidina debe abandonar la matriz paralelamente con la ruptura de ésta, esto es, desde la temperatura de punto de fusión, lo que demuestra el análisis del correspondiente termograma. Valores de DH determinados por DSC estarían de acuerdo con lo anteriormente planteado, el primer valor de 12.00 Kcal/mol implicaría el cambio del estado sólido a líquido, ruptura de canal y la salida del huésped; el segundo de -40.44 Kcal/mol estaría relacionado principalmente con la formación de unidades probablemente mayores y ricas energéticamente provistas de uniones tipo S-S o múltiples tipo C=S y C=N, análogo a lo que acontece para la urea pura.

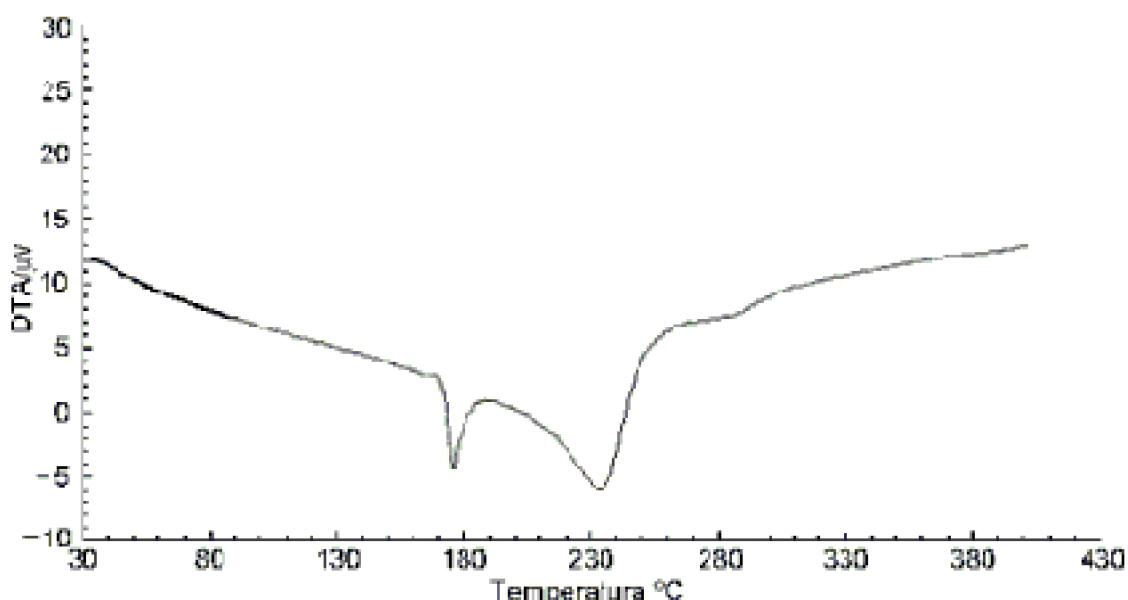


Figura 3.13 Análisis térmico diferencial de TUQ

3.2.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

3.2.4.113C y 1H-RMN en dimetilsulfóxido.

Los espectros de RMN de carbono para todos los compuestos de inclusión muestran una señal correspondiente al carbono de la matriz que aparece ligeramente a campos mayores que la tiourea pura, ver tabla 3.9. Esto se explica considerando que debe ser en la tiourea pura donde se encuentran las interacciones intermoleculares más intensas del tipo puentes de hidrógeno entre los átomos de azufre de una molécula y NH de moléculas vecinas, como también entre los grupos SO de las moléculas de dimetilsulfóxido y grupos NH de las tioureas, que por efectos de resonancia, produce un menor apantallamiento del carbono.

Las señales de carbono correspondientes a la quinuclidina pura aparecen a 47.2 ppm, para el C1 por efecto cuadrupolar y a bajo campo debido a su enlace con nitrógeno, mientras que para los C2 y C3 se encuentra un solo pico para cada uno a campos más altos, 26.3 y 20.4 ppm, respectivamente. Para la quinuclidina que resulta de la disolución de los compuestos de inclusión la señal de cada uno de los carbonos se desplazan a valores de campos más altos debido a que en solución podría estar presente aún el ión diquinuclidonio, que estaría fuertemente solvatado tanto por los átomos de oxígeno como de azufre del DMSO, además de las moléculas de tiourea e iones haluros. Se espera que este efecto actúe en cadena hacia todos los átomos de carbono del huésped en solución.

Tabla 3.9 Desplazamientos químicos de ^{13}C -RMN de los compuestos de inclusión de tiourea; tiourea y quinuclidina puras, en ppm

COMPUESTO	^{13}C de TU ppm	^{13}C de Q en ppm		
		1	2	3
TU	184.24			
Q		47.2	26.3	20.4
TUQ	183.9	47.2	26.3	20.4
TU2Q	184.0	46.4	24.5	19.6
TU3Q	183.9	46.4	24.3	19.5
TU4Q	183.8	46.2	23.6	19.2

*Ver figura 3.14

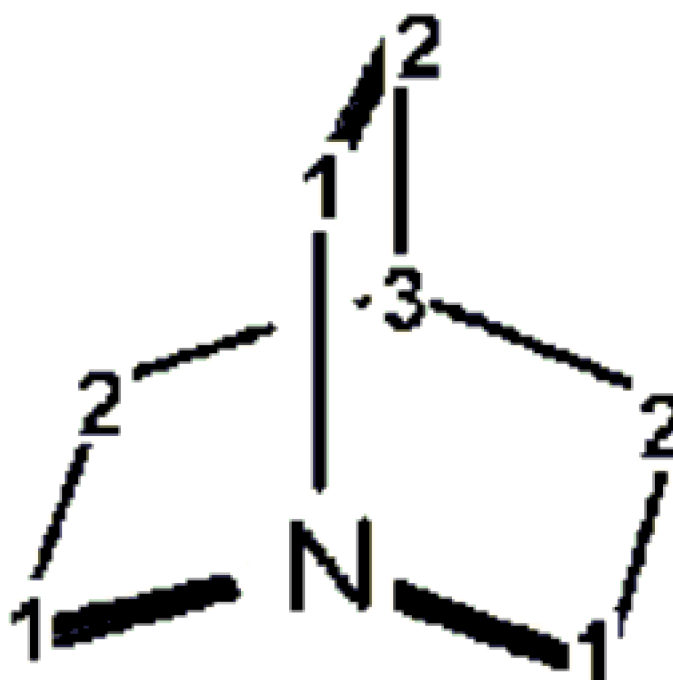


Figura 3.14 Nomenclatura de posición de los átomos de carbono en la quinuclidina.

De acuerdo a la estructura de la quinuclidina deberían esperarse para los hidrógenos unidos a los carbonos 1 una señal triplete, para los hidrógenos unidos a los carbonos 2 un doblete de tripletes y para el hidrógeno unido al C3 se esperaría un multiplete debido al mayor grado de libre rotación de ese hidrógeno. Los hidrógenos correspondientes a la tiourea deberían mostrar una sola señal ancha.

Los espectros ^1H -RMN de los compuestos de inclusión en solución presentan señales en concordancia con lo anterior, a más bajo campo respecto de la quinuclidina pura disuelta. Aparece una señal ancha correspondiente a los NH_2 de la tiourea a alrededor de 7 ppm, observándose también los picos correspondientes a los protones unidos a los carbonos 1, 2 y 3 de la quinuclidina a 1.4-2.7 y 1.6 ppm, respectivamente. Los valores específicos se encuentran en la tabla 3.10. La integración de las intensidades de todas las señales correspondientes a los protones permiten confirmar la estequiometría determinada por análisis elemental.

Tabla 3.10 Desplazamientos químicos de ^1H -RMN de los compuestos de inclusión de tiourea; tiourea y quinuclidina puras, en ppm

COMPUESTO	^1H de TU	^1H de Q en ppm		
	ppm	1	2	3
TU	7.1			
Q		2.7	1.5	1.7
TUQ	7.0	2.7	1.4	1.6
TU2Q	7.1	2.9	1.6	1.8
TU3Q	7.1	3.0	1.6	1.8
TU4Q	7.1	3.1	1.7	1.9

3.2.4.21H CP-MAS RMN en sólido.

Los espectros de protones en sólido correspondientes a los compuestos de inclusión muestran señales con corrimientos desplazados a más alto campo respecto de las señales de los espectros en solución. Esto se debe principalmente a los cambios de densidad electrónica producidas por el empaquetamiento estructural presente en el sólido. Debido a esto, además pueden presentarse comparativamente desdoblamientos de ciertas señales. También considerando lo anterior, los picos correspondientes a los protones unidos al C2 de la quinuclidina sufren un desplazamiento más pronunciado que los que experimentan los protones de los carbonos 1 y 3, como se puede observar en la tabla 3.11. En las figuras 3.15 y 3.16 se puede observar una comparación de los espectros en solución y sólido para el compuesto TU4Q.

Tabla 3.11 Desplazamientos químicos de ^1H -RMN en sólido de los compuestos de inclusión ternarios de tiourea que poseen halógenos en la matriz y quinuclidina pura, en ppm

COMPUESTO	^1H de TU ppm	^1H de Q en ppm		
		1	2	3
Q		2.35	-0.14	0.99
TU2Q	5.21	2.77	-0.22	1.18
TU3Q	6.28	2.75	-0.15	1.18
TU4Q	5.28	2.75	-0.15	1.18

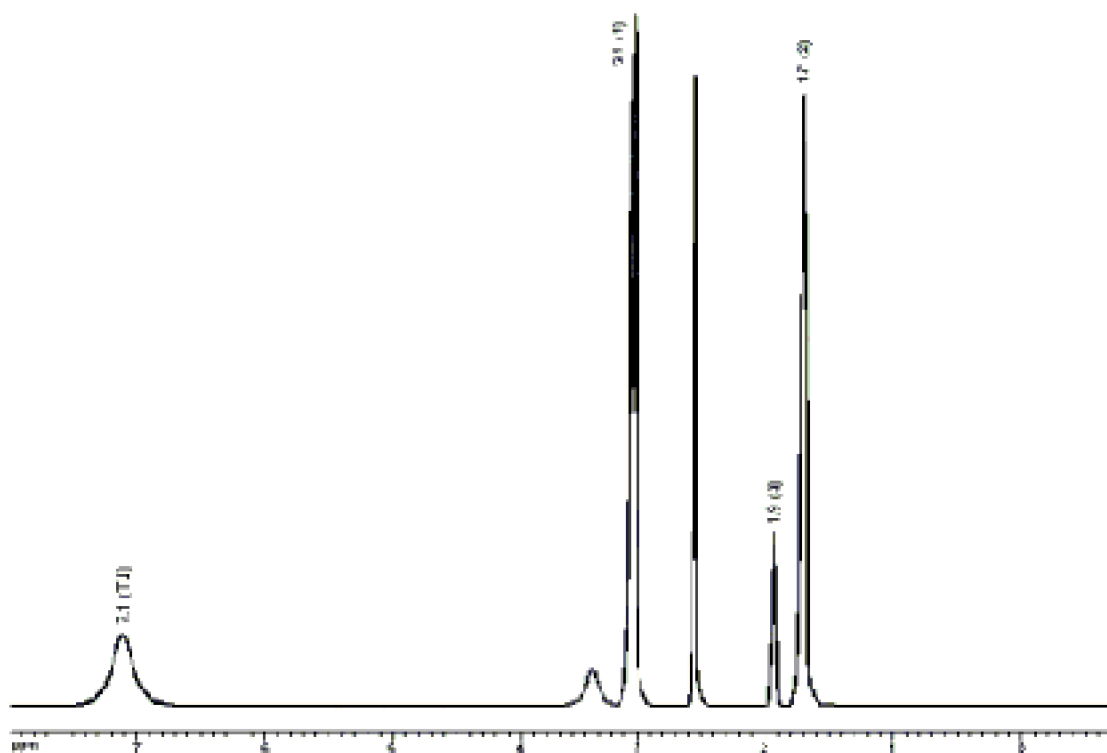


Figura 3.15 Espectros ^1H -RMN en solución de TU4Q

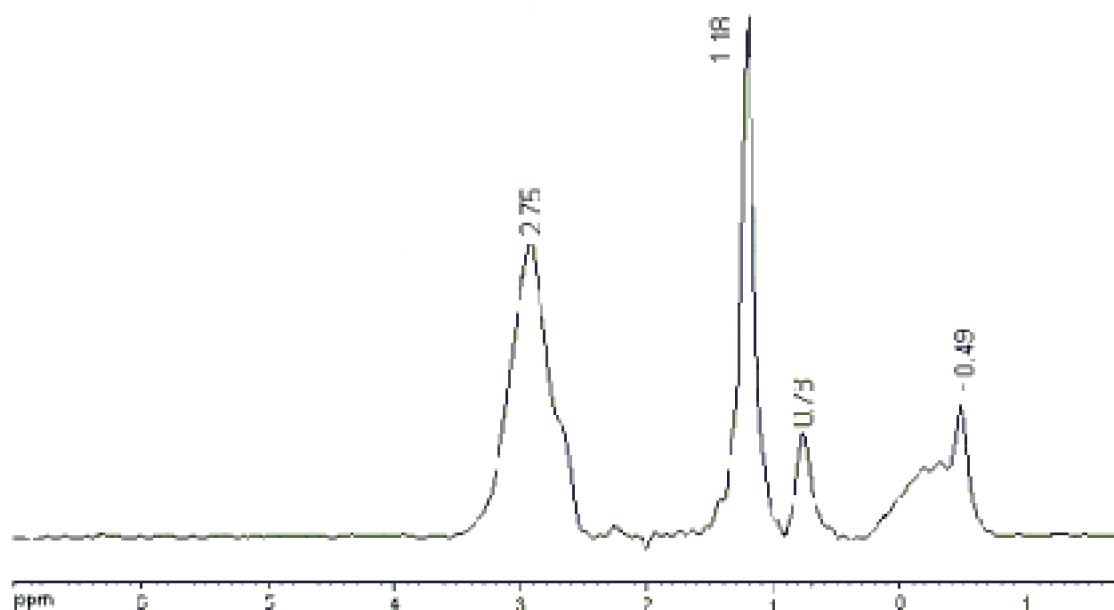


Figura 3.16 Espectros $^1\text{H-RMN}$ en sólido de TU4Q

En el espectro $^1\text{H-RMN}$ de tiourea pura no se obtuvo la señal de los protones del grupo NH_2 , esto se debe a que en la tiourea pura el grado de interacciones N-H...S es muy alto. La tiourea cristaliza en el sistema ortorrómbico, diferente a aquél de los compuestos de inclusión, que cristalizan en sistemas monoclinico y triclinico. El sistema ortorrómbico es un sistema en el cual se puede presentar una mayor densidad de moléculas y por lo tanto se espera que exista una mayor orientación molecular intracristalina que en los compuestos de inclusión. Lo anterior produce una señal tan ancha que se confunde con las señales de ruido, sin embargo, la señal de los protones del grupo NH_2 para urea que cristaliza en el sistema tetragonal, si se logra observar. La señal correspondiente a la tiourea debe aparecer a valores más bajos que en solución, esto es alrededor de 6 ppm.

Consecuentemente, los valores de las señales de protones del NH_2 para la matriz de los compuestos de inclusión deben aparecer a valores de campo más alto a excepción del TU4Q, que cristaliza en un sistema de mayor entropía como el triclinico, esto es compensado parcialmente por la mayor longitud de enlace de los N-H presentes.

3.2.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los compuestos de inclusión obtenidos poseen una simetría diferente a la tiourea pura; TU2Q y TU3Q cristalizan en un sistema monoclinico, mientras que la tiourea pura lo hace en un sistema ortorrómbico. Los espectros vibracionales muestran que la formación de los compuestos de inclusión provoca ciertos desplazamientos de las frecuencias características de la tiourea, que constituye parte de la matriz de los compuestos sintetizados, ver tabla 3.12

Tabla 3.12 Asignación de frecuencias de tiourea pura y sus compuestos de inclusión ternarios y TUQ, en

-1

	$\nu(\text{N-H})_{\text{asim.}}$	$\nu(\text{N-H})_{\text{sim.}}$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{S=C})$
TU	3367	3169	1470	731	1418
TUQ	3300	3160	1451	721	1406
TU2Q	3307	3147	1436	664	1334
TU3Q	3314	3147	1433	664	1335
TU4Q	3308	3144	1449	718	1398

El efecto neto de la inclusión en el espectro IR de la tiourea resulta ser relativamente mayor en $\nu(\text{C-N})$ y $\nu(\text{N-H})$ que en $\nu(\text{S=C})$. Las variaciones pueden explicarse considerando un aumento de la planaridad del enlace tioamídico induciendo una mayor interacción π C-N, acompañada de una disminución relativa del grado de interacción intermolecular por puente de hidrógeno.

El compuesto TU4Q presenta desplazamientos de la frecuencia $\nu(\text{S=C})$ a valores mayores. Esto puede explicarse considerando que este compuesto de inclusión presenta una estructura de tipo laminar o aducto, lo cual fue confirmado con la determinación estructural de monocristal. En TUQ, pese a poseer una estructura tipo canal, las moléculas de tiourea presentes se encuentran con alta planaridad sin distorsiones que si pueden producirse por la presencia de átomos de halógeno en los otros compuestos de inclusión descritos.

Una comparación de las frecuencias observadas para los compuestos de inclusión respecto a la quinuclidina pura se muestra en la tabla 3.13.

Tabla 3.13 Asignación de frecuencias de quinuclidina pura y en sus compuestos de inclusión ternarios y TUQ, en cm^{-1}

	$\nu(\text{C-H}_2)$	$\nu(\text{C-H}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-C})^*$
Q	2937	2916	801	867
TUQ	2936	2915	801	826
TU2Q	2930	2876	791	893
TU3Q	2930	2874	790	892
TU4Q	2933	2908	799	826

Como se puede observar, la quinuclidina como huésped presenta en estos compuestos de inclusión variaciones mínimas de frecuencias para las uniones C-H y C-C respecto de la quinuclidina pura, mientras que para los C-N simétricos y asimétricos se observa siempre una disminución de su frecuencia. Las variaciones que ocurren en los compuestos de inclusión TU2Q y TU3Q, pueden explicarse, considerando la información estructural de rayos X, en ella existe una interacción entre átomos de hidrógeno de la quinuclidina y los halógenos, así las frecuencias C-H serían menores y las frecuencias C-C mayores. Por otro lado, las frecuencias correspondientes a los enlaces C-N se desplazan a valores menores de frecuencia debido a la compensación de la densidad electrónica. Para TUQ y TU4Q, las variaciones de las frecuencias de C-H respecto de la quinuclidina pura son muy pequeñas y se pueden explicar considerando la diferencia de

longitudes de enlace que se observan en la estructura. De igual manera se podrían explicar también las variaciones que experimentan las frecuencias C-N hacia valores menores de energía. Debido a la interacción de los electrones del nitrógeno que permiten la formación de los puentes de hidrógeno. La figura 3.17 muestra la gran similitud entre de los espectros infrarrojos de TU2Q y TU3Q.

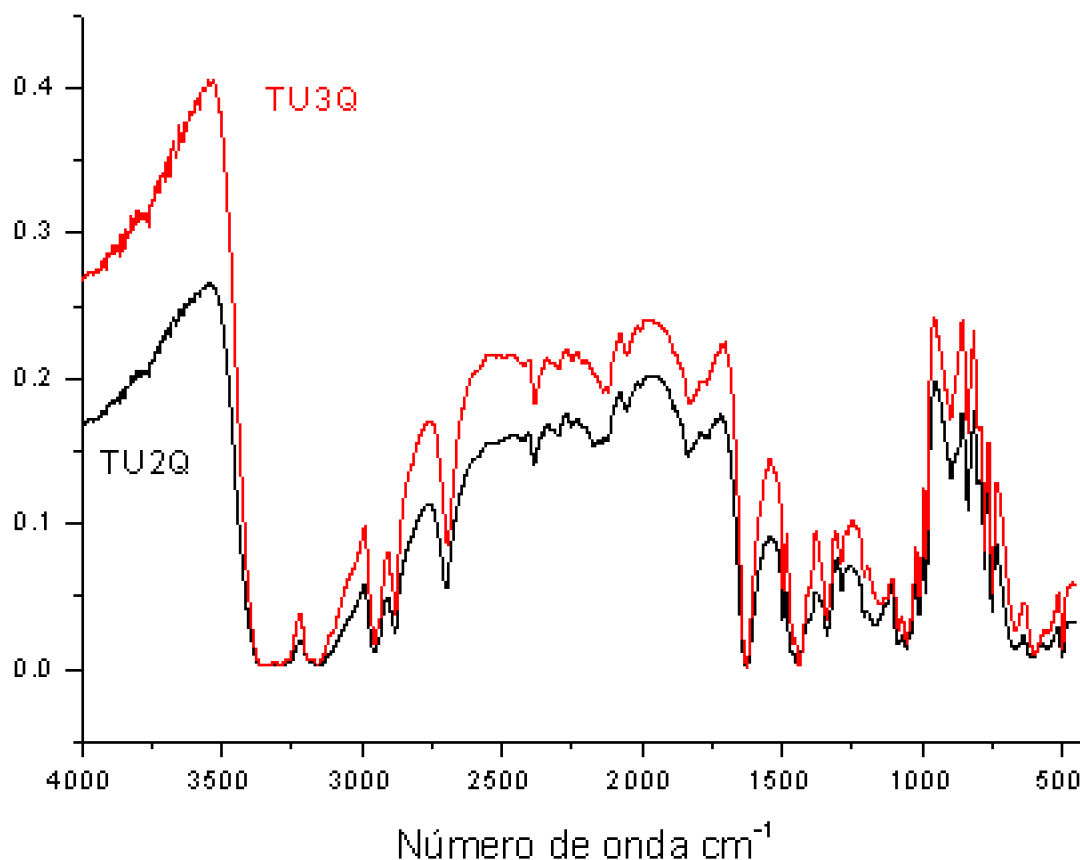


Figura 3.17 Espectros infrarrojos de TU2Q y TU3Q

3.2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

La espectroscopía de impedancia compleja es una técnica que permite determinar el comportamiento eléctrico de una muestra sólida^[48]. El rango de frecuencia empleado se ubica entre 10^{-2} a 10^7 Hz. La impedancia compleja posee dos componentes que deben determinarse, la resistividad y la reactividad. Las magnitudes de estas pueden obtenerse de varias formas, una es aplicando un voltaje alterno a través de la muestra y un resistor estándar, los cuales están conectados en serie. Se miden entonces los componentes de entrada y salida de las fases de voltaje a través de la muestra. Dividiendo estas componentes por la magnitud de la corriente se obtiene las componentes de resistividad y reactividad de la impedancia. Se mide la resistencia en función de la frecuencia.

Para conocer la conductividad (σ) debemos seguir el siguiente procedimiento^[49], primeramente obtenemos el valor de la resistencia (R) por medio de la ley de Ohm ($V = R I$). El valor de la resistencia depende de la geometría de la muestra; R aumenta

proporcionalmente con la longitud (l) y disminuye con el área (A). Enseguida se determina la resistividad (ρ), que se define como una propiedad característica de un material que es independiente de la geometría del mismo ($\rho = R A / l$). Luego se determina la conductividad (σ), que es el recíproco de la resistividad ($\sigma = 1/\rho$). La conductividad será el parámetro más conveniente para establecer una clasificación eléctrica de los materiales.

Se realizaron estudios de conductividad mediante espectroscopía de impedancia compleja en muestras policristalinas para los cuatro compuestos de inclusión y en monocristales para TU2Q y TU3Q, de los cuales se obtuvieron cristales suficientemente grandes como para llevar a cabo estas mediciones. Las determinaciones, dependiendo de lo anterior se realizaron empleando condiciones de vacío, al ambiente, o en ambiente saturado de humedad. Los resultados se muestran en la tabla 3.14

COMPUESTO	AMBIENTE ^a	VACIO ^b	HUMEDAD ^c	
TUQ	2.63×10^{-11}	3.18×10^{-11}		⊥
TU2Q	1.48×10^{-8}	4.20×10^{-11}	2.68×10^{-6}	2.76×10^{-7}
TU3Q	1.05×10^{-8}	4.32×10^{-11}	6.03×10^{-6}	8.27×10^{-7}
TU4Q	1.36×10^{-7}	3.73×10^{-11}		

^a Pastilla
^b Cristal

Tabla 3.14 Valores de conductividad de los compuestos de inclusión ternarios de tiourea y TUQ, en $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ o (S/cm) a 25°C

El error experimental en la determinación de las mediciones de conductividad es de 5% del término exponencial.

3.2.6.1 EXPERIMENTOS EN PASTILLAS.

En general, los valores de conductividad determinados para estos materiales son muy bajos y varían dependiendo de las condiciones experimentales, como se puede observar en la tabla 3.15.

Tabla 3.15 Conductividades de los compuestos de inclusión ternarios y TUQ en pastillas a diferentes temperaturas, en $(\Omega \text{ cm})^{-1}$

	25°C	40°C	60°C	77°C
TUQ _{amb.}	2.63×10^{-11}	2.84×10^{-11}	3.18×10^{-11}	6.21×10^{-11}
TUQ _{vac.}	1.68×10^{-11}	2.06×10^{-11}	2.45×10^{-11}	2.75×10^{-11}
TU2Q _{amb.}	1.48×10^{-8}	1.80×10^{-8}	2.06×10^{-8}	5.24×10^{-8}
TU2Q _{vac.}	4.20×10^{-11}	1.56×10^{-10}	2.31×10^{-10}	6.44×10^{-10}
TU3Q _{amb.}	1.05×10^{-8}	2.30×10^{-8}	4.49×10^{-8}	4.07×10^{-7}
TU3Q _{vac.}	4.82×10^{-11}	1.54×10^{-10}	1.63×10^{-10}	3.24×10^{-10}
TU4Q _{amb.}	1.36×10^{-7}		2.14×10^{-7}	3.54×10^{-6}
TU4Q _{vac.}	3.73×10^{-11}	1.86×10^{-10}	6.66×10^{-8}	7.44×10^{-7}

Se elaboraron pastillas de 0,65 cm de diámetro de los compuestos de inclusión finamente pulverizados. Al vacío y a diferente temperatura se obtienen para los compuestos TUQ, TU2Q, TU3Q y TU4Q, valores entre 10^{-7} y 10^{-11} $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. En un

sistema abierto, a diferentes temperaturas se obtienen valores semejantes, entre 10^{-6} y $10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Estos valores tan bajos de conductividad pueden atribuirse a la presencia de interacciones ya descritas que existen entre las matrices y el huésped diquinuclidonio. El comportamiento de aislante para el caso de TUQ a cualquier temperatura, tanto en un sistema abierto como al vacío, puede explicarse por las dimensiones más pequeñas de los espacios característicos de los compuestos de inclusión de tiourea tipo canal. Por otro lado, se trata de un compuesto neutro sin posibilidades de transferencia protónica. Las conductividades de TU4Q son algo superiores al resto de los compuestos sintetizados, a 77°C y al ambiente presenta un comportamiento cercano al de un semiconductor alcanzando valores máximos de $3.54 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Lo anterior puede atribuirse a la estructura propia del compuesto en el cual los iones diquinuclidonio se localizan entre las láminas de la matriz, permitiéndose una mayor proximidad entre ellos y además un mejor acomodamiento, para la transferencia de protones.

3.2.6.2 EXPERIMENTOS EN MONOCRISTALES.

Se obtuvieron monocristales de dimensiones adecuadas ca. 2.6 mm x 2.1 mm x 1.3 mm (ver figura 3.18) para TU2Q y TU3Q, estos cristales se recubren con oro en las dos direcciones paralela y perpendicular al eje del canal para analizar sus propiedades conductoras. Los resultados muestran el comportamiento de estos compuestos como semiconductores anisótropos, encontrándose que el mayor valor de conductividad resulta en las mediciones en paralelo y sólo en ambiente saturado de humedad como se puede observar en la tabla 3.16. En la tabla 3.17 se muestran los valores obtenidos para las conductividades en paralelo a la dirección del canal para TU2Q y TU3Q, al ambiente.

COMPUESTO	26 °C	40 °C	60 °C
TU2Q	2.68×10^{-5}	4.08×10^{-5}	7.19×10^{-4}
TU2Q ⊥	2.78×10^{-7}	5.1×10^{-7}	1.77×10^{-5}
TU3Q	6.03×10^{-9}	1.13×10^{-9}	2.05×10^{-9}
TU3Q ⊥	6.27×10^{-9}	1.20×10^{-9}	2.92×10^{-9}

Tabla 3.16 Conductividad de TU2Q y TU3Q en cristal, en la dirección paralela y perpendicular al canal, en ambiente saturado de humedad, en $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

COMPUESTO	26 °C	40 °C	60 °C
TU2Q	2.68×10^{-5}	4.08×10^{-5}	7.19×10^{-4}
TU2Q ⊥	2.78×10^{-7}	5.1×10^{-7}	1.77×10^{-5}
TU3Q	6.03×10^{-9}	1.13×10^{-9}	2.05×10^{-9}
TU3Q ⊥	6.27×10^{-9}	1.20×10^{-9}	2.92×10^{-9}

Tabla 3.17 Conductividad de TU2Q y TU3Q en cristal, en la dirección paralela al canal, al ambiente, en $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

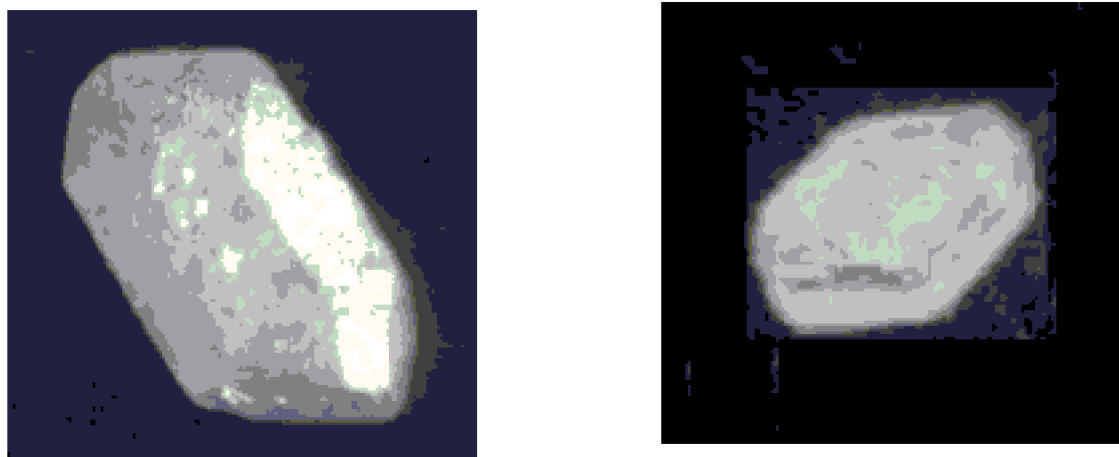


Figura 3.18 Monocristales de TU2Q y TU3Q

También se observa una relación directa de la conductividad con la temperatura. El mayor valor observado de conductividad, $2.19 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, corresponde a la mayor temperatura en que se realizaron las mediciones, 60°C , empleando la dirección del canal. Una explicación a este hecho radica en la situación de agitación térmica del sistema y ubicación de las moléculas de agua entre los huéspedes que facilitarían la transferencia protónica.

Se determinaron las energías de activación a través de los gráficos de Arrhenius de $1/T$ contra $\log \sigma$ (\log conductividad), tanto para las pastillas en sistemas abierto y al vacío, como en cristales en ambiente de humedad. En la figura 3.19 se muestra el gráfico correspondiente al Nysquist (Z real vs Z imaginario), de la cual se obtiene el valor de la diferencia de la resistencia en los extremos del semicírculo. La figura 3.20 muestra el gráfico de Arrhenius teórico y experimental para TU3Q en cristal. En la tabla 3.18 se incluyen los valores de las energías de activación, así determinados. Se encuentra que el mayor valor de energía de activación obtenido es 3.67 eV para TU4Q medido al vacío, constituyéndose como el compuesto más aislante.

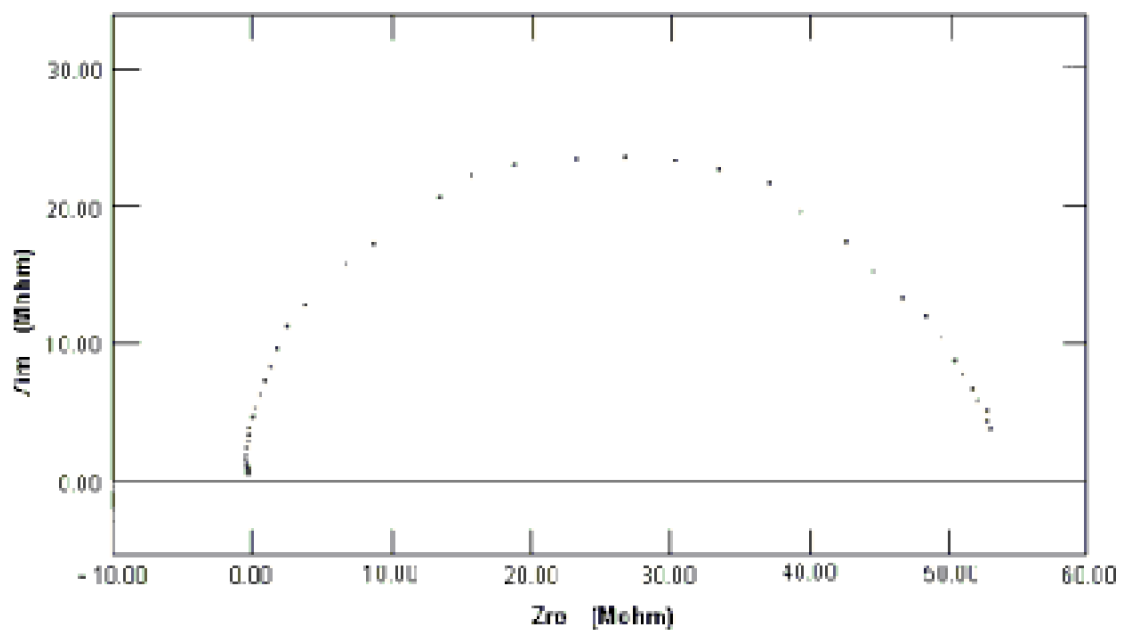


Figura 3.19 Diagrama Nysquist de TU3Q en cristal.

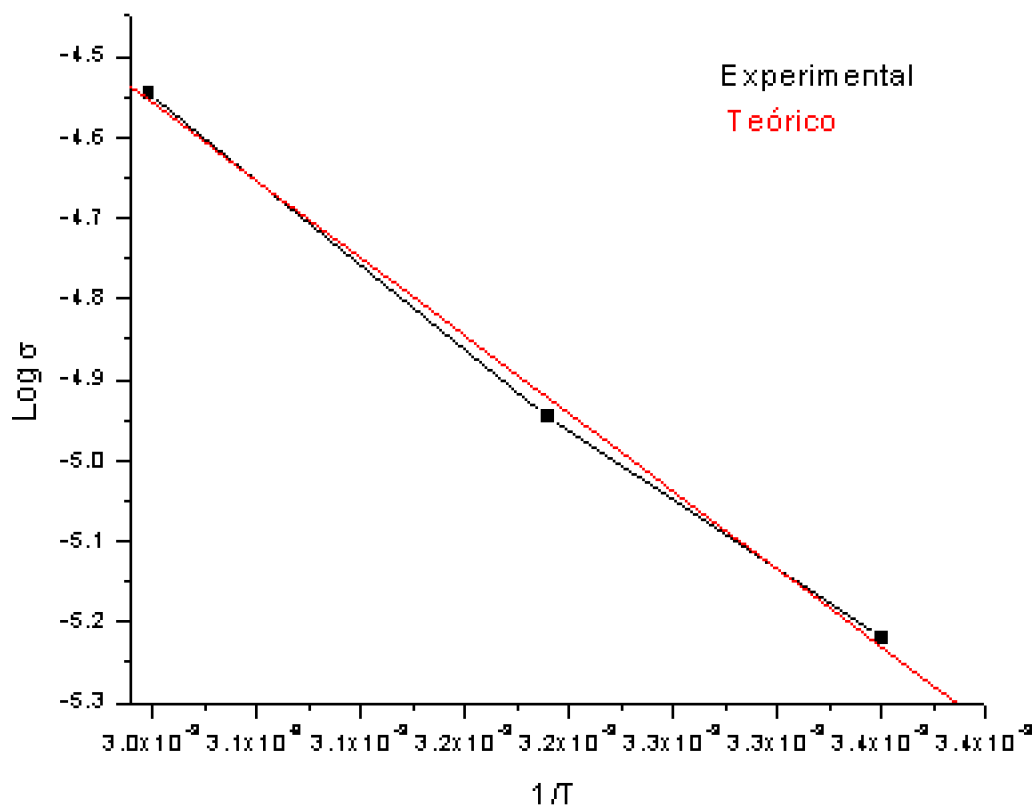


Figura 3.20 Diagrama de Arrhenius para TU3Q en cristal.

	Ambiente ^a	Vacio ^a	Ambiente ^b	Humedad ^b	
U1Q	0.27	0.17			
TJ2Q	0.21	0.87	1.35	1.05	2.08
TJ3Q	1.18	0.58	3.74	0.73	0.63
U4Q	0.96	3.67			

a. Pastilla
b. Cristal

Tabla 3.18 Valores de E_a para los compuestos de inclusión de tiourea, en eV

3.3 SISTEMAS U2Q, U3Q y U4Q.

Se realizó la síntesis y caracterización de compuestos de inclusión de urea con quinuclidina y haluros de litio (cloruro, bromuro y yoduro). También se probó sin éxito la reacción con fluoruro de litio. En la tabla 3.19 se muestran las fórmulas globales y abreviaturas que se emplearán para designarlos. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por análisis elemental, espectroscopía de absorción atómica (para comprobar la presencia de litio), difracción de rayos-X en muestras policristalinas y en monocristal, análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TG), ^1H y ^{13}C -RMN en solución y sólido, espectroscopía infrarroja (FT-IR), impedancia compleja para determinar posibles propiedades conductoras y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Tabla 3.19 Estequiometría y abreviaturas de los compuestos de inclusión obtenidos con urea

COMPUESTO	ABREVIATURA	ESTEQUIOMETRIA
Urea/Quinuclidina/HCl	U2Q	$\text{U}_5[\text{Q}_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$
Urea/Quinuclidina/HBr	U3Q	$\text{U}_2[\text{Q}_2\text{H}]^+\text{Br}^-$
Urea/Quinuclidina/Hi	U4Q	$\text{U}_2[\text{Q}_2\text{H}]^+\text{I}^-$

La estequiometría presentada en la tabla anterior se obtuvo a partir de los resultados del análisis elemental de los compuestos de inclusión obtenidos (tabla 3.20) y fue corroborada por ^1H -RMN en solución y difracción de rayos X en monocristal como se verá mas adelante.

Tabla 3.20 Análisis elemental. Compuestos de inclusión en matrices binarias de urea

COMPUESTO	CALCULADO			EXPERIMENTAL		
	% C	% N	% H	% C	% N	% H
$\text{U}_5[\text{Q}_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$	40.8	30.1	8.5	40.1	29.3	8.4
$\text{U}_2[\text{Q}_2\text{H}]^+\text{Br}^-$	44.3	19.9	8.3	43.8	19.6	8.3
$\text{U}_2[\text{Q}_2\text{H}]^+\text{I}^-$	40.3	17.9	7.5	39.6	17.5	7.4

3.3.1 FORMACION DE LOS COMPUESTOS

El proceso a través del cual se forman estos compuestos es análogo al de la formación de los compuestos en las matrices binarias de tiourea. El análisis elemental hace predecir determinadas estequiometrías. Una posterior caracterización de estos compuestos muestran que las moléculas de quinuclidina se encuentran unidas entre sí por medio de puentes de hidrógeno formando iones diquinuclidonio que pueden acomodarse en la matriz binaria de urea-halógeno. Estos compuestos de inclusión son estables a temperatura ambiente y se presentan macroscópicamente en forma de agujas.

3.3.2 ASPECTOS ESTRUCTURALES

Los difractogramas de polvo de los compuestos de inclusión difieren de la urea pura; las figuras 3.21 y 3.22 muestran estos resultados. Estos espectros difieren también de aquéllos de los patrones de inclusión característicos de los compuestos con canales hexagonales de la urea [2, 36]. También difieren de los patrones correspondientes a los compuestos de inclusión análogos de tiourea halogenada. Por otro lado, al igual que los compuestos de tiourea presentados en la sección anterior, se trata de especies de inclusión no convencionales.

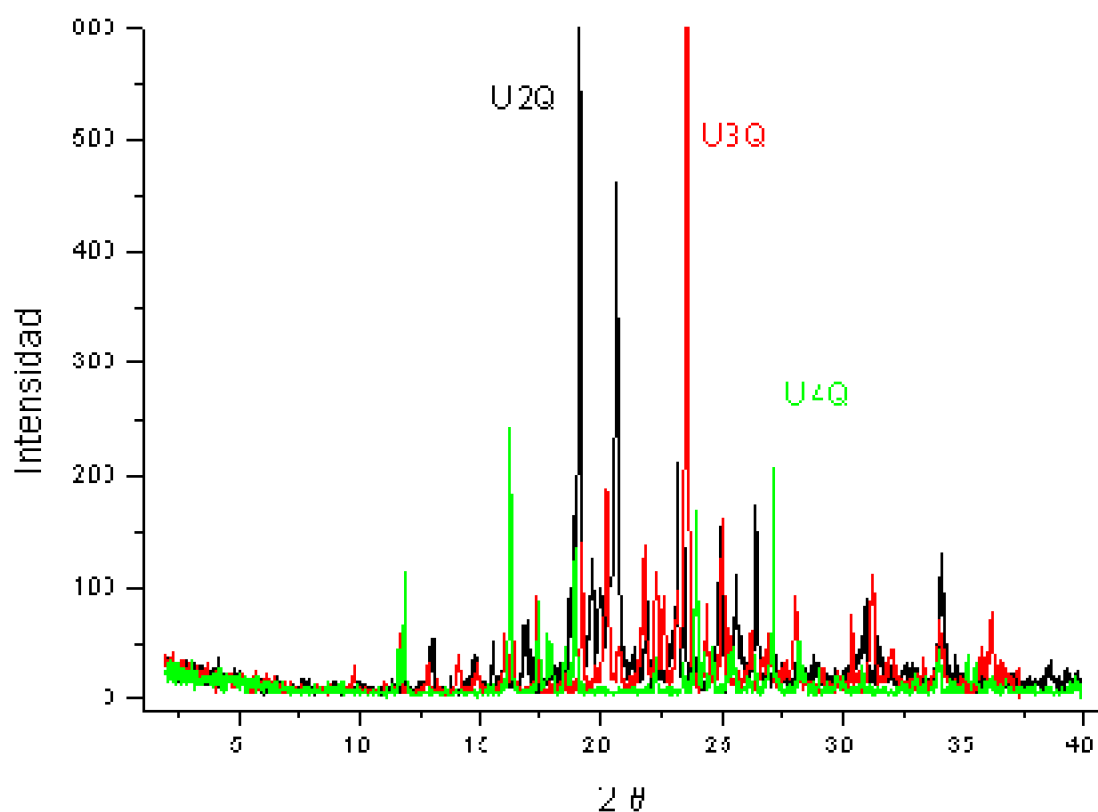


Figura 3.21 Difractograma de U2Q, U3Q y U4Q

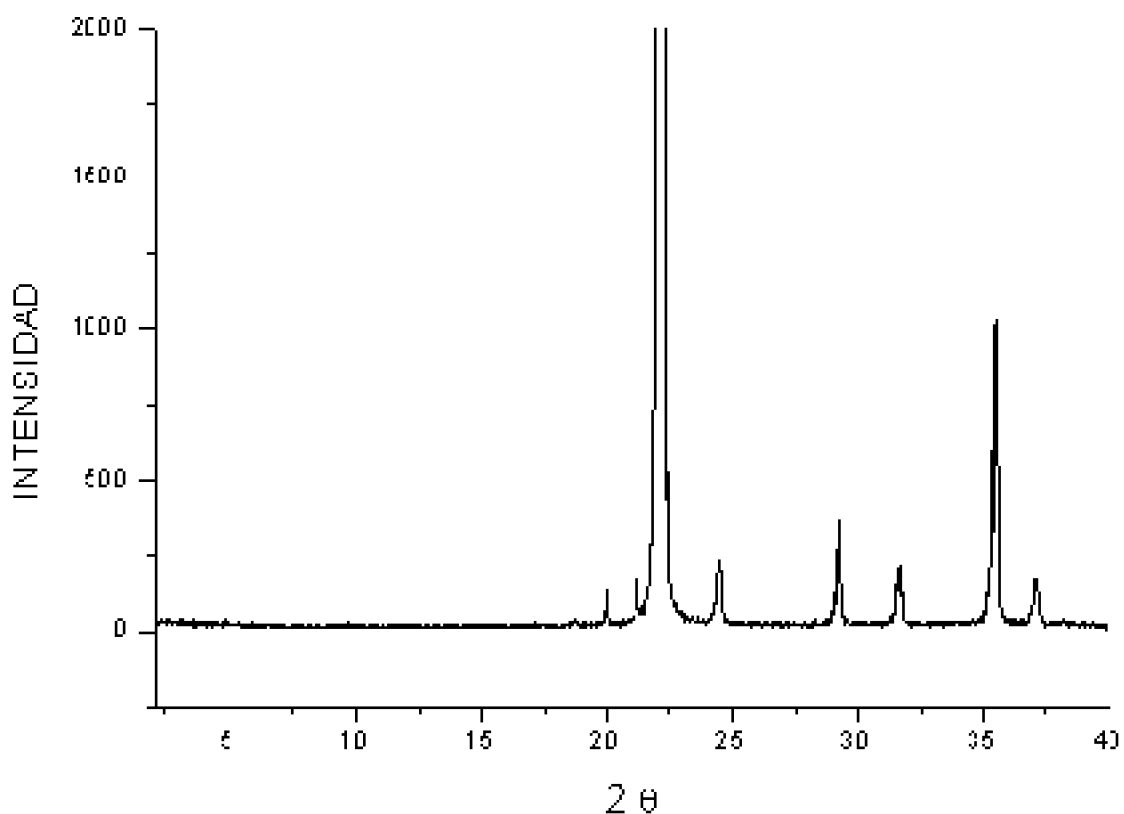


Figura 3.22 Difractograma de urea pura

Las estructuras de U2Q, U3Q y U4Q han sido dilucidadas mediante estudios de difracción de monocristal. U2Q cristaliza en el grupo espacial Pc , mientras que U3Q y U4Q lo hacen en el grupo $C2$. Los parámetros cristalográficos de los compuestos se encuentran en la tabla 3.21.

Tabla 3.21 Detalles cristalográficos experimentales para U2Q, U3Q y U4Q

	U2Q	U3Q	U4Q
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Pc	C2	C2
Formula	$C_{19}H_{47}ClN_{12}O_5$	$C_8H_{17.5}Br_{.5}N_3O$	$C_{2.67}H_{5.85}I_{.17}NO_{.33}$
a Å	11.28(5)	19.32(8)	20.5(1)
b Å	14.58(6)	7.15(3)	7.34(3)
c Å	18.42(7)	8.57(4)	8.17(4)
b°	102.44(7)	112.19(3)	111.81(8)
Volumen de celda Å ³	2958(2)	1095.0(8)	1141(10)
Z	4	4	4
Densidad calculada (g/mL)	1.256	1.517	2.967
Coefic. Absorción (mμ, mm ⁻¹)	0.179	3.724	8.197
F(000)	1208	512	900
Fuente de radiación	MoKα	MoKα	MoKα
Longitud de onda Å	0.7107	0.7107	0.7107
Temp .de recolección (°K)	293(2)	293(2)	293(2)
Rango de 2θ (°)	3.60 – 46.60	4.56 – 50.04	4.28 – 49.98
Rango de indexación	-12 <h< 12 0 <k< 16 -19 <l< 20	-22 <h< 21 0 <k< 8 0 <l < 10	-24<h<24 -8<k<0 -9<l<9
Reflexiones coleccionadas	7803	1046	1094
Reflexiones observadas	7090	472	716
R	0.0672	0.0605	0.0412
R _w	0.0715	0.1777	0.0701

Las estructuras de estos compuestos se estabilizan en la red cristalina a través de puentes de hidrógeno entre el halógeno y los nitrógenos pertenecientes a la urea. En la tabla 3.22 se incluyen distancias y ángulos de enlaces seleccionados correspondientes a la estructura que se presenta en la figura 3.23.

Tabla 3.22 Longitudes y ángulos de enlace para U2Q, U3Q y U4Q

Longitud en Å	U2Q	U3Q	U4Q
O(1) – C(8)	1.25(5)	1.24(1)	1.37(2)
N(1) – C(7)	1.48(6)	1.49(3)	1.47(1)
N(2) – C(8)	1.32(5)	1.32(1)	1.27(2)
C(1) – C(2)	1.49(1)	1.54(3)	1.56(2)
C(3) – C(4)	1.50(7)	1.52(3)	1.49(2)
C(4) – C(5)	1.51(7)	1.54(3)	1.56(2)
N(1) – C(1)	1.49(6)	1.49(3)	1.47(2)
N(1) – C(5)	1.48(6)	1.49(3)	1.50(2)
N(3) – C(8)	1.33(5)	1.32(1)	1.24(1)
C(2) – C(3)	1.50(6)	1.52(3)	1.49(2)
C(3) – C(6)	1.51(7)	1.52(3)	1.49(2)
C(6) – C(7)	1.51(7)	1.54(3)	1.53(1)
Angulo en °			
C(1) – N(1) – C(7)	109.5(5)	115(1)	111(1)
C(7) – N(1) – C(5)	107.0(5)	100(2)	108(1)
C(3) – C(2) – C(1)	110.1(5)	104(2)	106(2)
C(4) – C(3) – C(6)	107.4(6)	107(2)	109(1)
C(3) – C(4) – C(5)	109.1(5)	115(2)	113(2)
C(3) – C(6) – C(7)	110.6(5)	109(8)	109.7(8)
N(3) – C(8) – N(2)	121.3(4)	117.3(7)	125(2)
N(2) – C(8) – O(1)	121.0(4)	121(1)	117.2(7)
C(1) – N(1) – C(5)	108.9(5)	114(1)	109(1)
N(1) – C(1) – C(2)	111.4(5)	115(2)	113(2)
C(4) – C(3) – C(2)	108.0(6)	110(1)	109(1)
C(2) – C(3) – C(6)	109.7(6)	109(2)	109(1)
N(1) – C(5) – C(4)	111.5(5)	103(2)	105(2)
N(1) – C(7) – C(6)	110.2(5)	109(8)	110.3(8)
N(3) – C(8) – O(1)	120.1(4)	122(1)	118(2)

Las estructuras de U3Q y U4Q pueden ser descritas como formadas por una matriz polianiónica constituida por cadenas o cintas de moléculas de urea unidas entre sí a través de los iones halogenuros, formando láminas y existiendo un desfase entre cada lámina en la ubicación del puente de halógeno, dejando espacios donde se hospedan los contraiones diquinuclidonio $[Q_2H]^+$. Como muestran las figuras 3.24 y 3.25, las moléculas de urea en las cintas se encuentran unidas entre sí mediante puentes de hidrógeno a través de los protones N-H unidos al átomo de oxígeno de una molécula vecina. La conexión de una cinta a otra por medio de iones halogenuros genera láminas, que están espaciadas entre sí en aproximadamente 10.301 Å para la U3Q y 8.566 Å para la U4Q. La distancia H...halógeno es de 2.752 Å para U3Q y 2.932 Å para U4Q y los ángulos H...halógeno...H son de 178.3° y 134.9°, respectivamente.

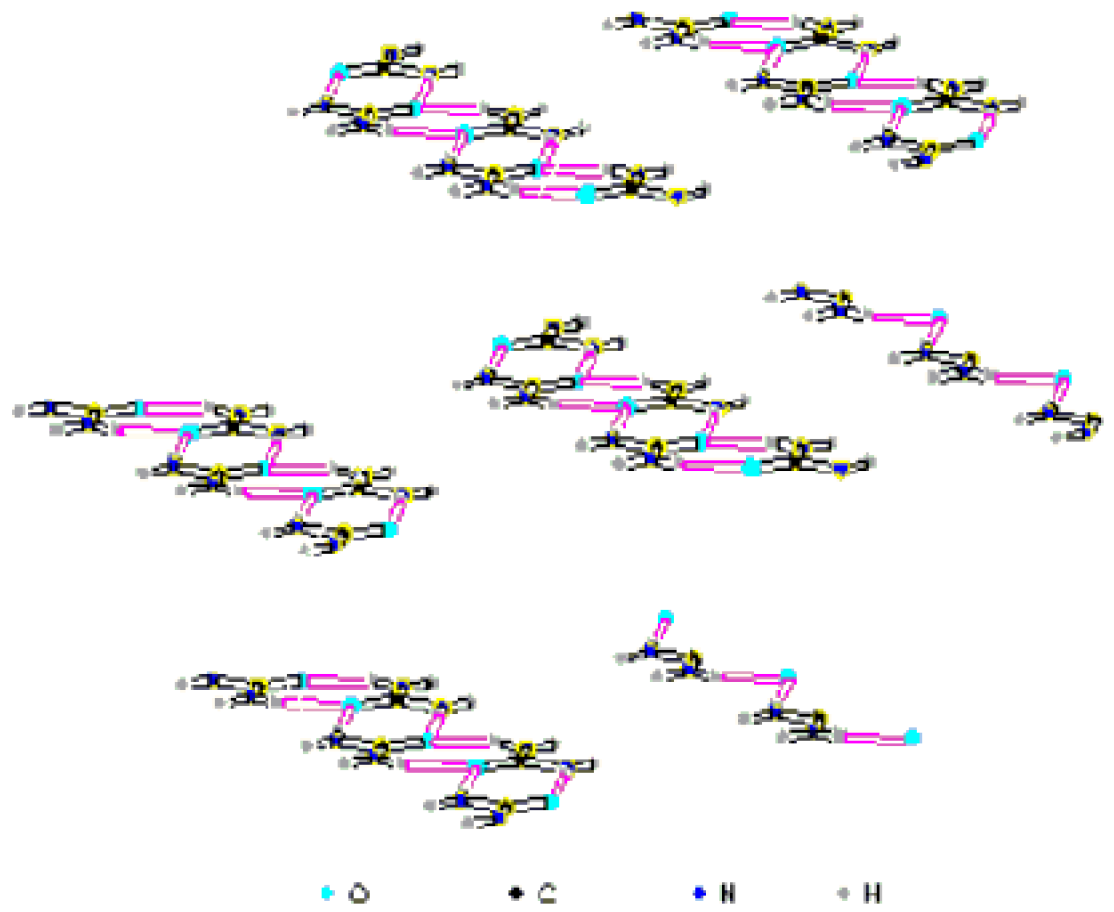


Figura 3.24 Formación de cintas de la matriz de urea en U3Q

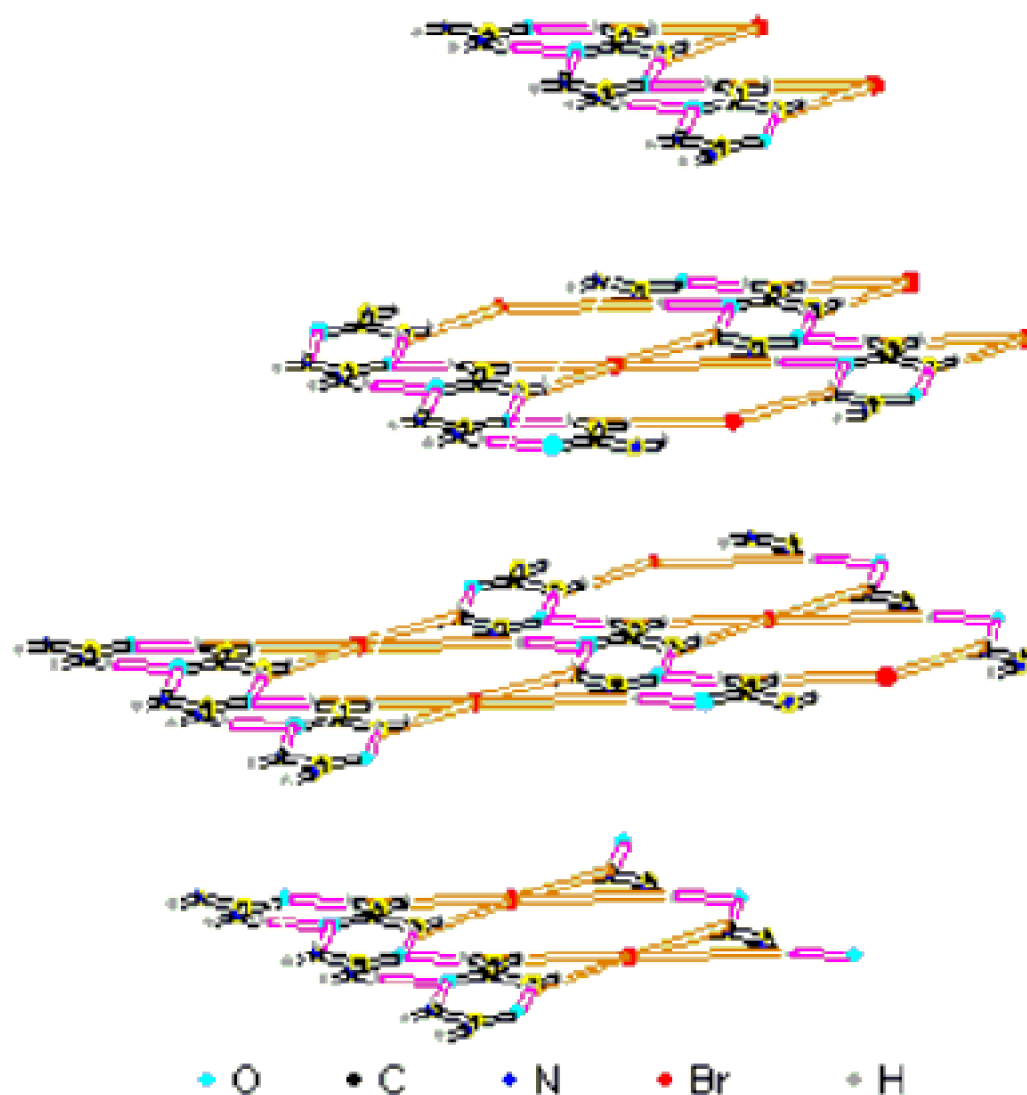


Figura 3.25 Conexión de cintas de urea a través de los iones halógeno para U3Q

El complejo $[Q_2H]^+$ parece no interactuar con el ion halógeno de matriz ni con los átomos de oxígeno: la distancia estimada del protón más próximo a los iones halogenuros es de 2.736 Å para U3Q y de 3.26 Å para el U4Q. La distancia entre el nitrógeno de la quinucidina y el protón en el ion quinucidonio es de 1.358 Å para U3Q y de 1.375 Å para U4Q y los ángulos de enlace N-H-N son de 177.1° para U3Q y 149.5° para U4Q, como se puede ver en la figura 3.26.

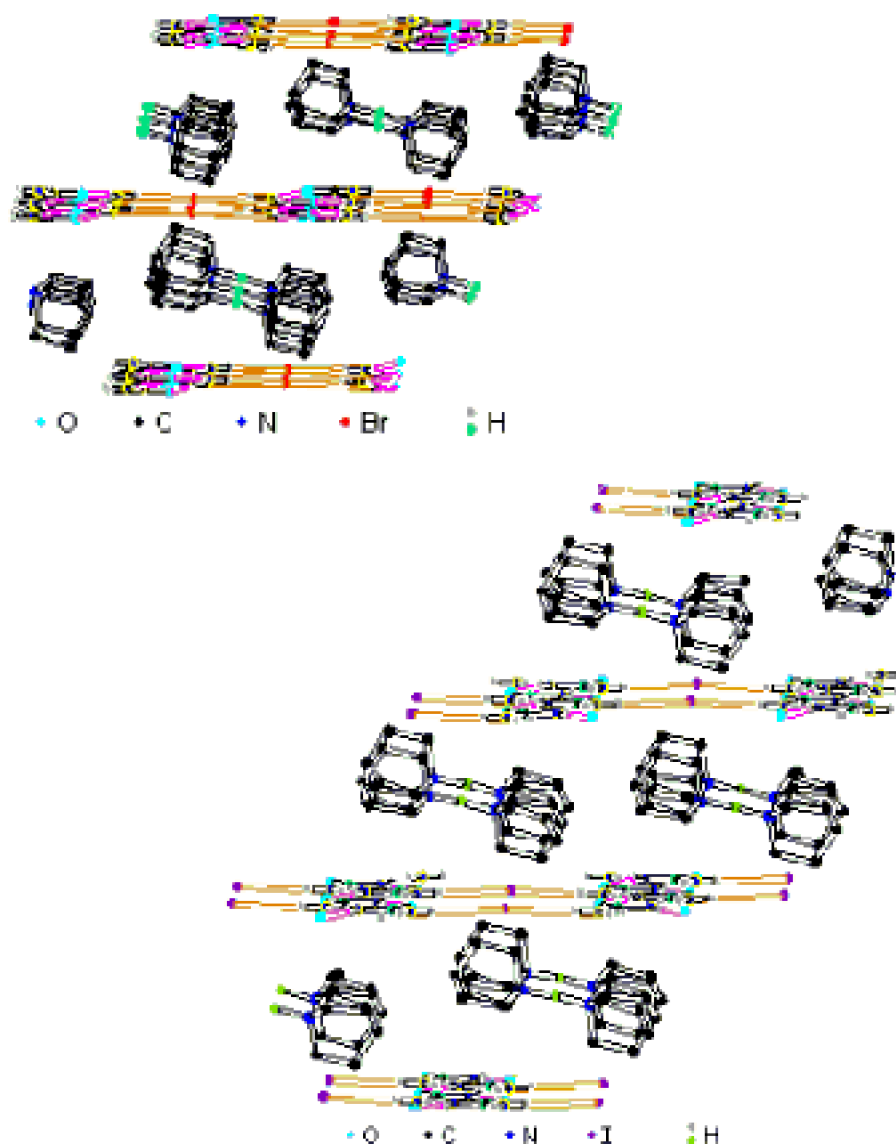


Figura 3.26 Compuestos de inclusión U3Q y U4Q

La reacción de urea con quinuclidina y LiCl no genera un compuesto estructuralmente semejante a los descritos anteriormente, sino que presenta una estructura muy singular; el ión cloruro participa en la matriz formando puentes de un modo diferente. La estructura de la matriz que se genera puede ser descrita como un bicanal o bitúnel carente de su unión central y produciendo una distancia de separación de 8.295 Å. Esta estructura es única dentro de la química supramolecular, no existen antecedentes de una estructura análoga. La forma estructural de este compuesto y distancias de interés se muestran en las figuras 3.27 y 3.28.

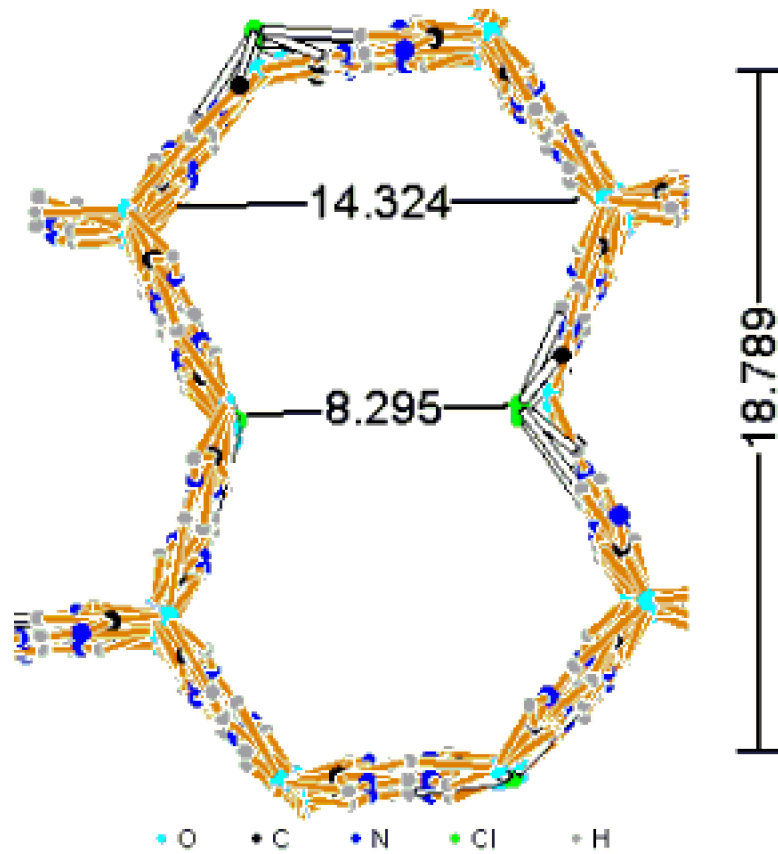


Figura 3.27 Canal de la matriz y distancias propias de U2Q

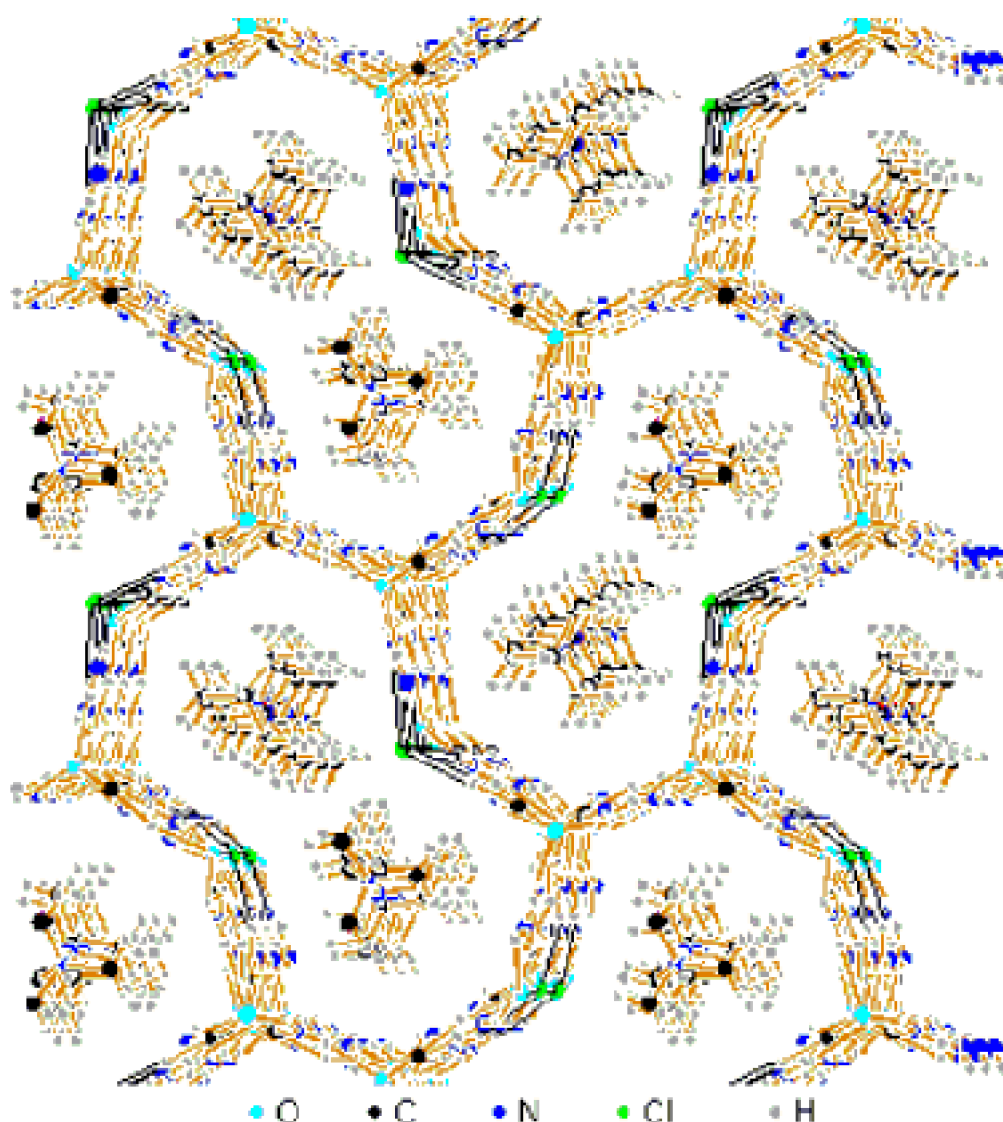


Figura 3.28 Vista a través del canal del compuesto de inclusión U2Q.

Antes hemos descrito que hasta ahora se ha reportado^[18, 21, 30, 37] la síntesis y estructura de compuestos de inclusión de urea como matriz formando canales hexagonales cuyo diámetro interior alcanza un valor alrededor de 5.7 Å. En los compuestos caracterizados en esta tesis, U3Q y U4Q, que contienen los iones bromuro y yoduro, la estructura típica de canales experimenta una reestructuración posiblemente por ruptura de puentes de hidrógeno que permite la formación de una estructura laminar que facilita la intercalación del huésped diquinuclidonio entre ellas. En U2Q por cada átomo de cloruro se produce la formación de cuatro puentes de hidrógeno Cl...H-N, proporcionando mayor estabilidad a la estructura lo cual es acompañado de una menor reestructuración y sólo aparecen rupturas parciales de los canales prevaleciendo el sistema de canales. Como se observa la estequiometría de este compuesto difiere también de U3Q y U4Q permitiendo la presencia de una cantidad muy superior de puentes O...H-N que son las que contribuyen acentuadamente a la estabilidad de la matriz tipo canal.

3.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL, TERMOGRAVIMETRÍA y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

El DTA de la urea presenta cuatro picos endotérmicos bien definidos; uno correspondiente al punto de fusión, dos a temperaturas superiores y, además, presenta un pico ancho centrado a 67 °C, a temperatura inferior. Los compuestos de inclusión de urea sintetizados también presentan estos picos excepto U3Q que carece del último señalado (ver tabla 3.23 y figura 3.29)

Tabla 3.23 DTA, temperaturas de cambio de fases para los compuestos de inclusión ternarios de urea; urea y quinuclidina puras

	Q	U	U2Q	U3Q	U4Q
Punto de fusión °C	118.1	138.3	118.6	107.7	96.9
1 ^{er} cambio °C		67	101.9	209	65.33
2 ^{do} cambio °C		235	232	316.6	320
3 ^{er} cambio °C		385.8	307.8	344.6	338.3

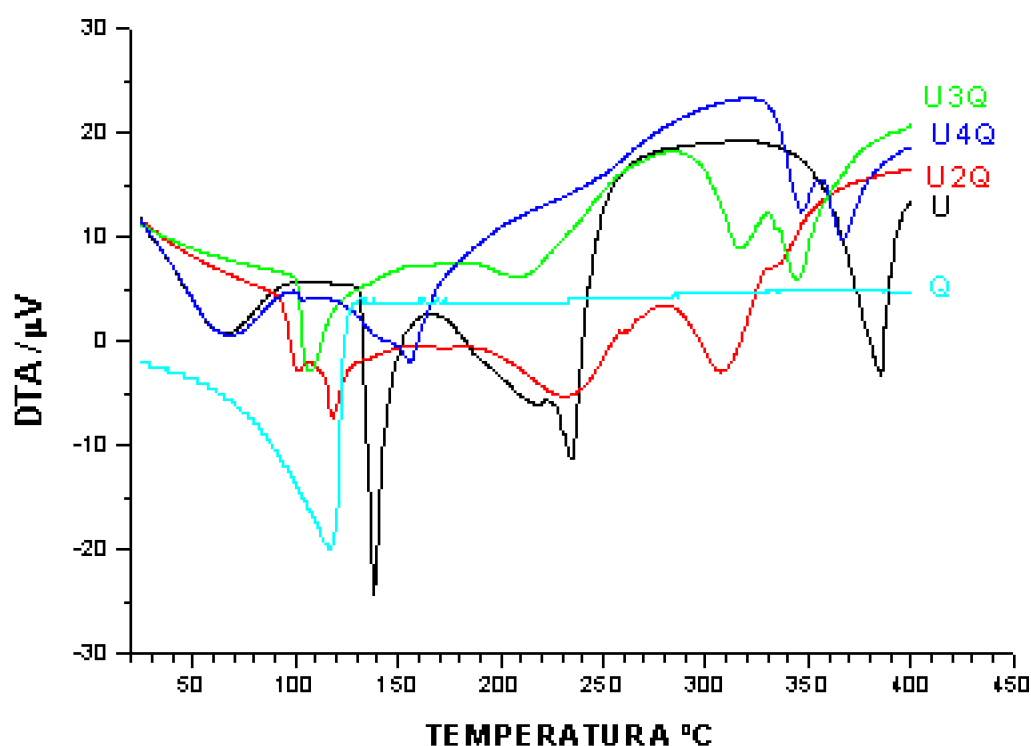


Figura 3.29 Análisis térmico diferencial de U, Q, U2Q, U3Q y U4Q

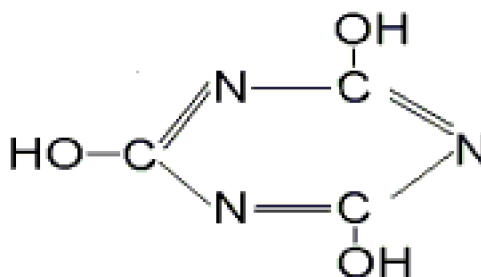
El primer cambio de fase presente para U, U2Q y U4Q, puede explicarse sobre la base de un cambio estructural probablemente pasando a un sistema cristalino de menor simetría, esto no va acompañado de pérdida de masa como lo demuestran los termogramas correspondientes, esto explica que se trata de una transición de fase y no

un cambio de fase. El segundo pico corresponde al fenómeno de la fusión. En este punto comienza a producirse una pérdida gradual de masa que puede explicarse por la ruptura parcial de puentes de hidrógeno en la urea y de las matrices con salida del huésped. Para el caso de la U3Q, aparece un pico relativamente más ancho que el correspondiente a su fusión, lo que significaría que los cambios recién mencionados ocurrirían casi simultáneamente.

La fusión de los compuestos de inclusión se produce a temperaturas menores respecto de la urea (138.3°C). También de acuerdo con la tabla 3.23 se aprecia que el último pico de descomposición de la fase fundida aparece a temperaturas menores; esto implicaría que la presencia de puentes N...H...halógeno adicionales que acompañan a las fases fundidas son de menor energía que las asociaciones N..H..O presentes en la urea y debieran por lo tanto romperse con mayor facilidad que éstas últimas.

Puede considerarse como punto de inicio de la descomposición de los compuestos de inclusión sintetizados su punto de fusión, así el orden creciente de estabilidad estimado es U2Q > U4Q > U3Q, esto está corroborado por los valores de DH determinados por DSC, página 97, Una explicación a esto radica en la presencia de un mayor número de puentes de hidrógeno entre el halógeno y el nitrógeno de la urea y más fuertes producto de la electronegatividad del cloro y además presenta una estructura diferente a los otros compuestos que son laminares mientras ésta es una estructura tipo bicanal. Es difícil encontrar una explicación que justifique la mayor estabilidad de U4Q respecto de U3Q considerando la diferencia de electronegatividad entre bromo y yodo, considerando que las longitudes de enlace halógeno-hidrógeno son semejantes. Esto implica que propiedades de mayor polarizabilidad del yodo estarían aportando a la mayor estabilidad de U4Q.

Se conoce que la urea luego de fundir experimenta dos cambios endotérmicos, que corresponden primeramente a la formación de carbamilurea ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$), también conocida como biuret. En el segundo proceso se genera trihidroxicianidina o ácido cianúrico^[38].



Los estudios termogravimétricos muestran dos variaciones de masa tanto para la urea como para los compuestos de inclusión, ver tabla 3.24.

Tabla 3.24 Porcentajes de pérdida de masa en urea, quinuclidina y compuestos de inclusión ternarios de urea

PERDIDA DE MASA	Q	U	U2Q	U3Q	U4Q
1 ^{ra} en %	76.69	54.04	28.77	27.54	31.40
2 ^{da} en %		38.46	59.43	65.38	59.59

La primera pérdida de masa comienza desde las temperaturas de fusión; en el caso de la urea, esta pérdida es mayor y constante hasta aproximadamente 235°C, con un cambio notorio de pendiente a partir de esa temperatura. Para los compuestos de inclusión, la pérdida de masa es gradual desde algunos grados antes de su fusión hasta que se produce un cambio de pendiente más acentuado a temperaturas en general sobre los 200°C. Generalmente se encuentra una relación entre los DTA y TG, para los cambios que si son acompañados de pérdidas de masa, como por ejemplo para el caso de U3Q; en la figura 3.30 se observa que a partir de la fusión comienza una pérdida gradual de masa, luego de una inflexión aparece una pérdida de masa más acentuada en un pequeño rango de temperatura, lo que indica un proceso de descomposición. Los puntos de inflexión o mesetas horizontales de masa indican la formación de compuestos intermedios, que para los compuestos sintetizados podrían corresponder a sucesivas rupturas de puentes de hidrógeno, con formación de intermediarios de alguna estabilidad, semejantes a los que se observan en los cambios que experimenta la urea.

Tampoco en estos compuestos ternarios de urea se observa la probabilidad de procesos de tipo topotáctico.

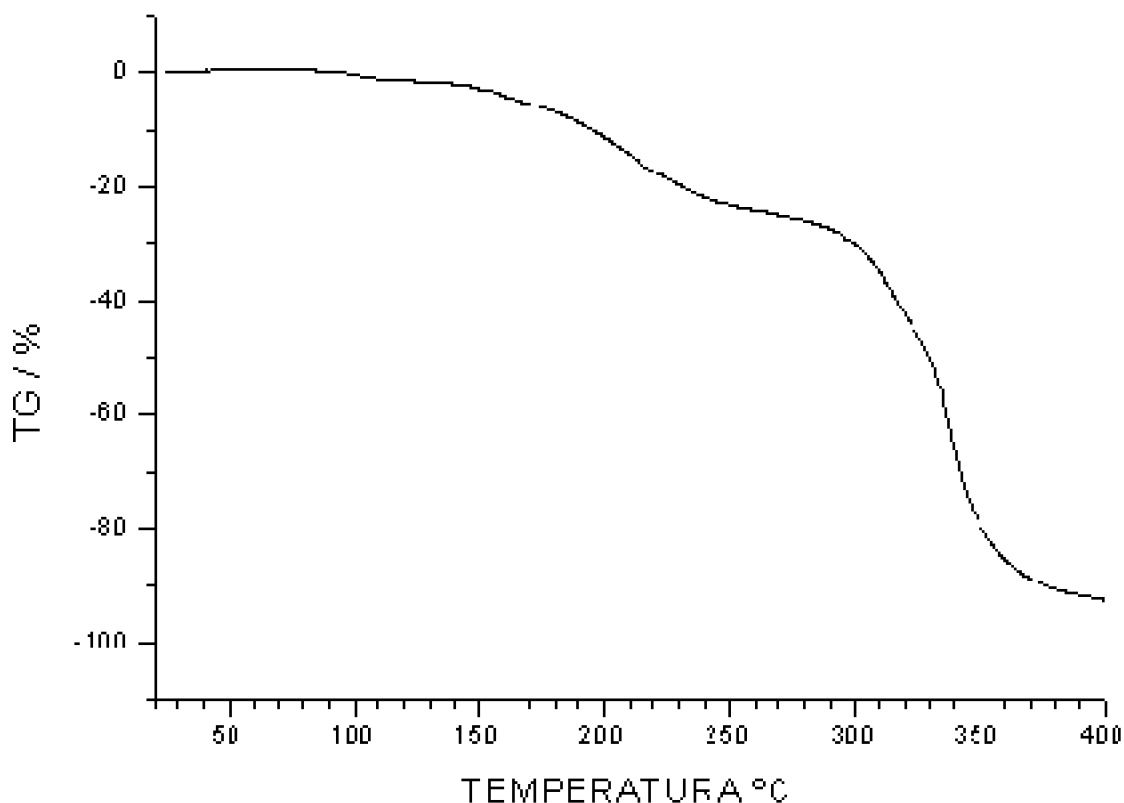


Figura 3.30 Termograma de U3Q

La figura 3.31 muestra los termogramas de urea, quinuclidina y los compuestos de inclusión sintetizados.

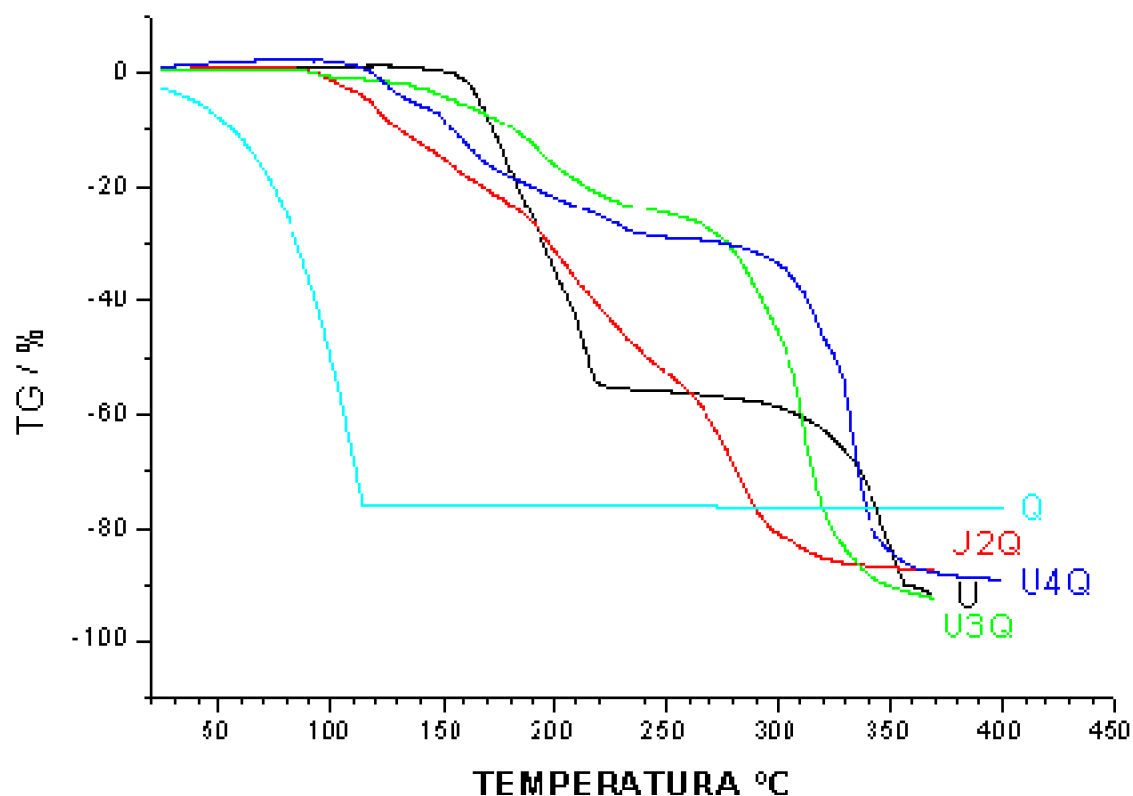
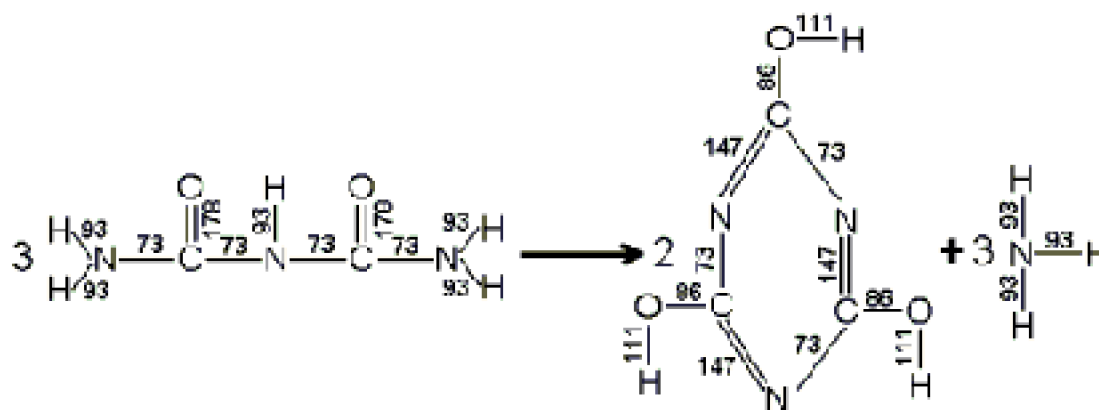
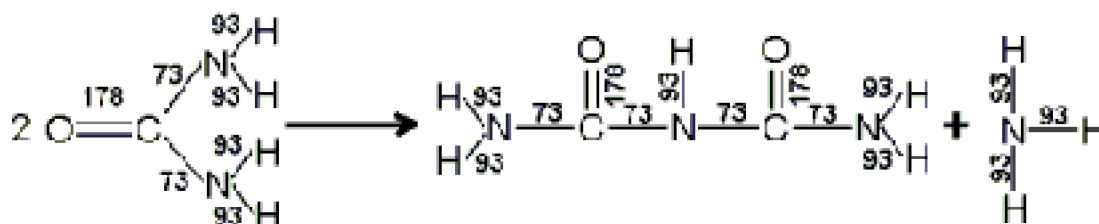


Figura 3.31 Termogramas de los compuestos U, Q, U2Q, U3Q, U4Q

El DSC de la urea presenta 3 picos cuyos cambios de entalpía están de acuerdo con los procesos recién descritos. Los valores de cambios de energía son: 2.22 Kcal/mol, 9.21 y 6.79 Kcal/mol. Así, en el proceso de fusión la ruptura de puentes de hidrógeno sería de la mayor importancia, en el siguiente valor deberían considerarse destrucciones parciales de uniones N-H y C-N y al mismo tiempo se estarían formando otras especies conteniendo también uniones semejantes. Así, para la formación del biuret, de acuerdo a la ley de Hess, el valor teórico de energía no debiera variar. De manera tal que la diferencia con el valor experimental de 2.22 Kcal/mol podría deberse a fenómenos de reorganización estructural de especies de menor asociación. Algo semejante ocurre al seguir aumentando la temperatura de la fase líquida formándose ácido cianúrico a partir de biuret. Lo anterior acontece también con un cambio teórico de entalpía igual a cero, pero experimentalmente se observa un valor de 9.21 Kcal/mol. Lo descrito se puede expresar en el siguiente diagrama:



Los DSC de los compuestos de inclusión muestran varios picos. El proceso de fusión está asociado con valores de entalpía positivos y mayores que aquéllos de urea pura, lo que implicaría que al fundir se estaría además perdiendo el huésped y habrían rupturas parciales de puentes de hidrógeno N-H...O y N-H...X. Los procesos siguientes serían fundamentalmente análogos a los que experimentan las especies derivadas de urea, como el biuret y ácido cianúrico, esto se demuestra por los valores de DH bastante semejantes, especialmente el de U4Q. La figura 3.32 muestra los DSC de U, Q, U2Q, U3Q y U4Q. Estas muestras fueron medidas con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

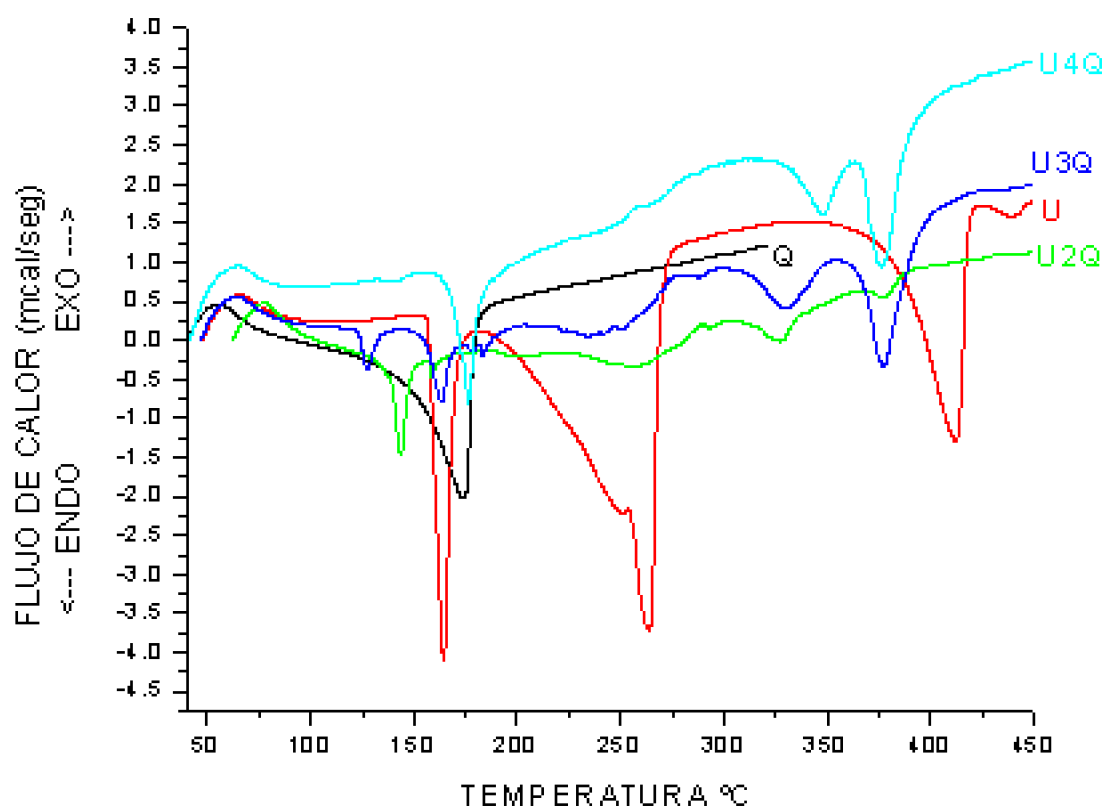


Figura 3.32 DSC de U, Q, U2Q, U3Q y U4Q

La tabla 3.25 muestra las entalpías derivadas de los procesos térmicos de la urea y los compuestos de inclusión. Como se puede apreciar estos valores indican que U2Q es ligeramente más estable que U4Q por razones antes comentadas y corresponden a valores de estabilidad mucho mayores que para U3Q.

Tabla 3.25 Entalpía de descomposición en urea, U2Q, U3Q y U4Q, en Kcal/mol

U	U2Q	U3Q	U4Q
2.22	15.82	2.80	14.65
9.56	1.28	0.64	1.00
6.79	2.04	0.15	3.32
	1.44	0.05	
	0.58	2.04	
		4.82	

3.3.4 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

3.3.4.1 ¹³Cy ¹H-RMN en solución.

Los espectros de ¹³C-RMN en dimetilsulfóxido para los compuestos obtenidos muestran señales características correspondientes a la matriz de urea alrededor de 160 ppm y para

los carbonos 1, 2 y 3 del ión diquinuclidonio aparecen alrededor de 19, 46 y 24 ppm, respectivamente. Experimentalmente se observa que los compuestos de inclusión al disolverse en dimetilsulfóxido experimentan la ruptura de la matriz, esto fue comprobado por el llamado efecto matriz, fenómeno antes comentado^[24]. Esta ruptura produciría como especies libres en disolución: moléculas de urea, ión diquinuclidonio e iones haluros solvatados. Al comparar los desplazamientos químicos correspondientes a las señales de los carbonos de la urea pura y de la urea resultante de la disolución de los compuestos de inclusión casi no se observan diferencias. Estudios de basicidad muestran el alto carácter básico de la quinuclidina^[22] con un centro denso en electrones fácil de protonarse y actuar en general como la mejor base presente en el medio. Es posible que el ión diquinuclidonio sea solvatado fuertemente por dimetilsulfóxido, considerando las propiedades básicas que éste posee tanto por los átomos de oxígeno y azufre presentes. Esto induciría a variaciones en el espectro RMN de carbono, esperándose corrimientos de los desplazamientos químicos hacia valores mayores en comparación con los de quinuclidina pura como se muestra en la tabla 3.26. También pueden estar presentes interacciones del diquinuclidonio con dipolos de la matriz como C=O e interacciones de protones de la quinuclidina con átomos de halógeno de la matriz como se muestra en la figura 3.33.

Tabla 3.26 Desplazamientos químicos de ¹³C-RMN de urea, quinuclidina y compuestos de inclusión ternarios de urea, en ppm

COMPUESTO	¹³ C de U	¹³ C de Q en ppm		
	ppm	1	2	3
U	159.8			
Q		47.2	26.3	20.4
U2Q	159.5	46.4	24.3	19.6
U3Q	159.6	46.2	23.9	19.4
U4Q	159.5	46.4	24.4	19.5

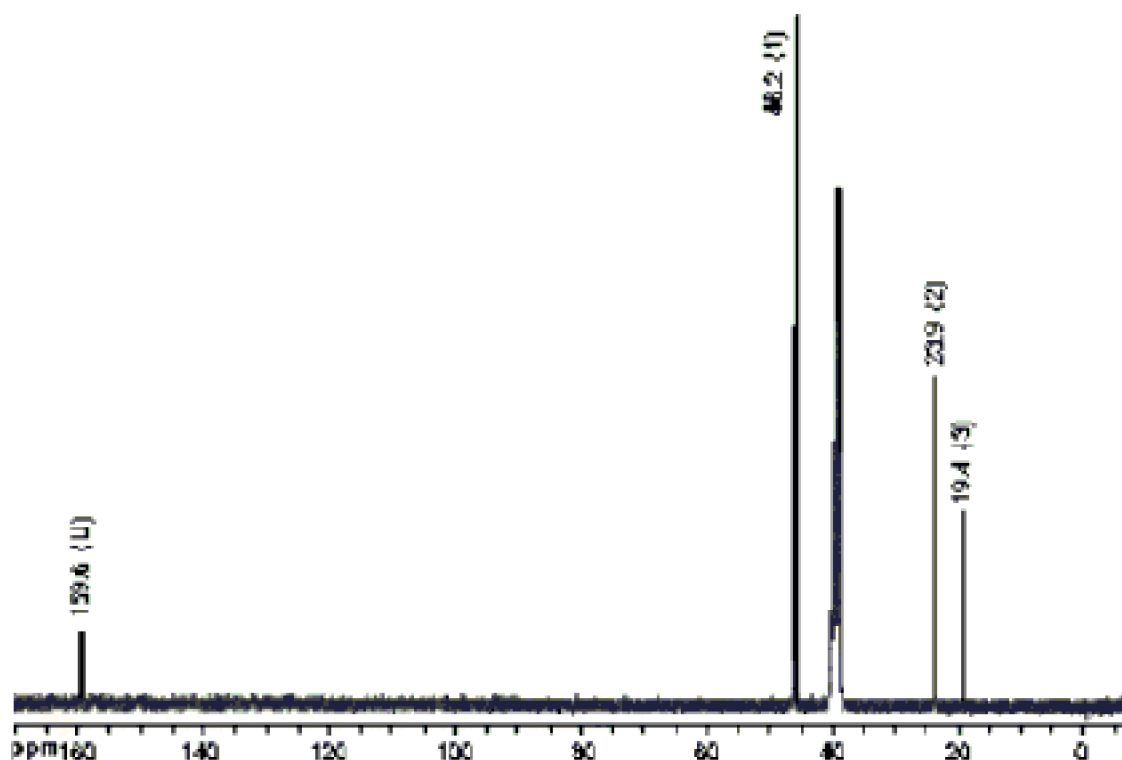


Figura 3.33 Espectro de ¹³C-RMN en DMSO del compuesto de Inclusión U3Q

En ¹H-RMN, la señal de los protones de los grupos NH₂ correspondientes a urea pura aparece a 5.5 ppm, las señales de las moléculas de urea derivadas de la disolución de los compuestos de inclusión se desplaza tan sólo a 5.4 ppm. Las señales de la quinuclidina huésped se presentan en alrededor de 3.00, 1.60 y 1.90 ppm para los protones unidos a los carbonos 1, 2 y 3, respectivamente. Todas estas señales se desplazan hacia campos más bajos en relación con la quinuclidina pura. Una explicación a este hecho debe buscarse en el entorno completo existente en solución, en que la urea, iones haluros y las moléculas de solvente presente se encuentran ejerciendo una acción básica hacia las especies diquinuclidonio y preferentemente hacia el protón que se ubica entre los nitrógenos, pero también en menor grado hacia los protones unidos a los átomos de carbono. Por lo anterior debiera esperarse que la interacción presente respecto de los protones poco ácidos unidos a los átomos de carbono provoque entonces corrimientos de las señales de estos protones a campos menores y este efecto induce a que las señales correspondientes a los carbonos vecinos a esos protones experimenten corrimientos a campos mayores. Más información se entrega en la tabla 3.27 y figura 3.34. La intensidad relativa de las señales provenientes de la matriz y del huésped permiten corroborar la estequiometría de los compuestos, determinadas previamente por análisis elemental.

Tabla 3.27 Desplazamientos de ¹H-RMN de urea, quinuclidina y los compuestos de inclusión ternarios de urea, en ppm

COMPUESTO	¹ H de U	¹ H de Q en ppm		
	ppm	1	2	3
U	5.5			
Q		2.7	1.5	1.7
U2Q	5.4	3.0	1.6	1.9
U3Q	5.4	3.1	1.7	1.9
U4Q	5.4	3.0	1.6	1.8

Fig046.gif

3.3.4.2 ¹³C y ¹H CP-MAS RMN en sólido.

Los espectros de ¹³C CP-MAS RMN de los compuestos de inclusión de urea sintetizados son relativamente sencillos como se muestran en la figura 3.35. En la tabla 3.28 se presentan los corrimientos comparados de urea, quinuclidina y compuestos de inclusión.

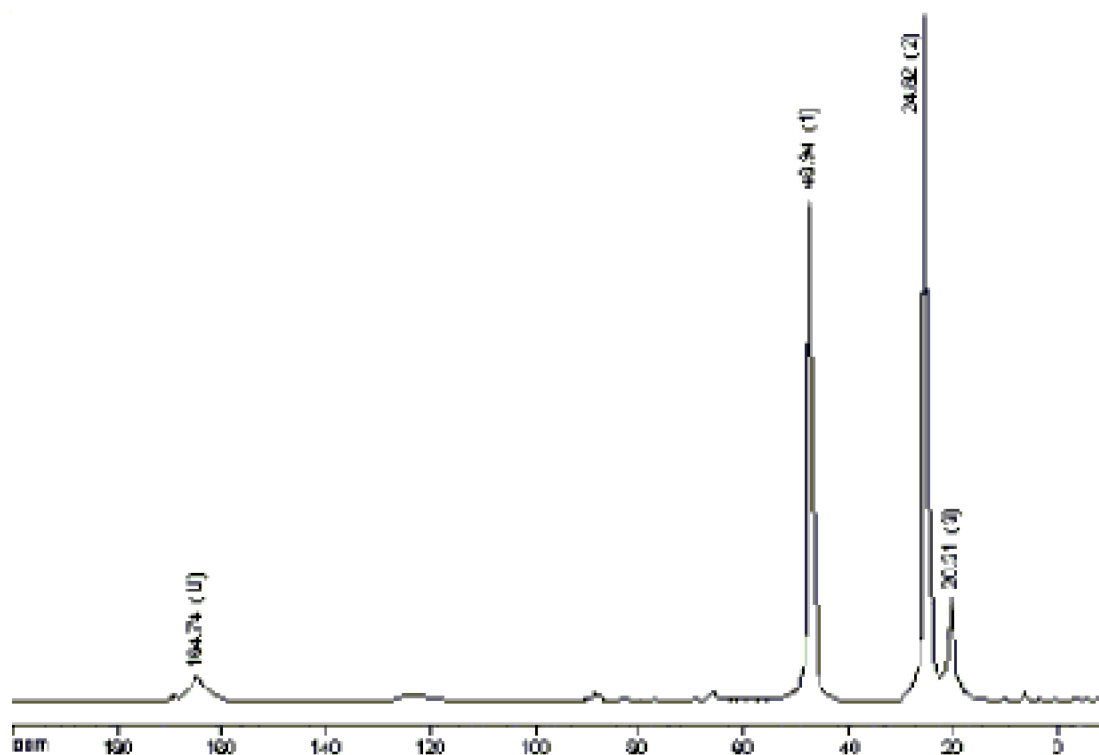


Figura 3.35 Espectro de ¹³C CP-MAS RMN de U3Q

Figura 3.35 Espectro de ¹³C CP-MAS RMN de U3Q

La señal correspondiente al carbono de la urea pura no fue posible de obtener, ésta se encuentra reportada como una banda muy ancha centrada alrededor de 174 ppm^[39]. Para los compuestos de inclusión obtenidos también se esperaría que esta señal fuese bastante ancha debido a que en general, sólidos que contienen enlaces ¹³C-¹⁴N presentan dobletes asimétricos que se superponen debido a la interacción dipolar residual entre dichos núcleos, la cual no es promediada a cero por ángulo mágico^[28].

40-43]. Las señales correspondientes a los átomos de carbono de la matriz aparecen a campos mayores que los reportados para urea pura, debido a que las interacciones por puentes de hidrógeno son mayores en urea pura por la existencia de una estructura más compactada con enlaces C=O de mayor longitud, lo cual es coincidente con los datos estructurales, permaneciendo el átomo de carbono menos apantallado. Todos los átomos de carbono de la quinuclidina en los compuestos de inclusión se presentan en general a campos más altos respecto de aquéllos de la quinuclidina pura. Los anchos de bandas del huésped son de 89.42 Hz para U2Q, 77.56 Hz para U3Q y 79.86 Hz para U4Q, no observándose en ninguno de los casos el desdoblamiento producido por ^{13}C - ^{14}N que promedia la interacción dipolar residual. Considerando los valores mencionados se puede desprender que existe impedimento estérico del huésped para que pueda rotar libremente dentro de la matriz debido a interacciones por puentes de hidrógeno u otras interacciones sutiles, esto nos ayuda a corroborar lo que se discutió en la sección de difracción de rayos X. La explicación a la diferencia tan grande que existe entre la U2Q y los otros compuestos de inclusión se basaría en la estructura tan distinta que posee U2Q y los corrimientos a más alto campo pueden relacionarse de forma análoga a lo expresado para los espectros en solución.

Tabla 3.28 Desplazamientos químicos ^{13}C CP-MAS RMN para urea, quinuclidina y compuestos de inclusión ternarios de urea, en ppm

COMPUESTO	^{13}C de U	^{13}C de Q en ppm		
	ppm	1	2	3
U	174			
Q		49.02	28.34	22.26
U2Q	163.95	47.58	24.99	20.72
U3Q	164.74	46.94	24.82	20.31
U4Q	164.29	47.07	24.50	20.02

Con fines comparativos se obtuvo el espectro de quinuclidina pura. Las señales de protones correspondientes a la quinuclidina pura en sólido son difíciles de asignar con precisión. Para comenzar debe mencionarse que la preparación de la muestra es algo difícil pues ella debe congelarse y además, posee la propiedad de absorber CO_2 del ambiente, debido a lo cual pueden originarse desdoblamientos como se muestra en la figura 3.36. Para la quinuclidina pura debieran observarse sólo tres picos simples, sin embargo, se observan desdoblamientos en dos de ellos. Sus desplazamientos químicos y formas de los espectros son diferentes de los que presenta el ion diquinuclidonio huésped, encontrándose para éste último, desplazamientos a campos más bajos, especialmente para U4Q. La comparación con la quinuclidina pura se hace utilizando los valores promedio de los picos desdoblados. Una explicación de los desplazamientos a campos menores de los protones del ion diquinuclidonio puede relacionarse con el entorno en el que ellos se encuentran; en su alrededor cercano existen átomos de halógenos, grupos C=O y C-N de la matriz que estarán aumentando la densidad electrónica en la proximidad de esos protones, observándose esto con mayor intensidad para U4Q, compuesto en el cual existe un enlace de hidrógeno establecido. El protón que se encuentra uniendo ambas quinuclidinas, está solapado e incluido dentro de la señal

del protón unido al carbono 3, por cuanto al integrar las señales en el espectro nos da el valor correspondiente a la adición de ambos.

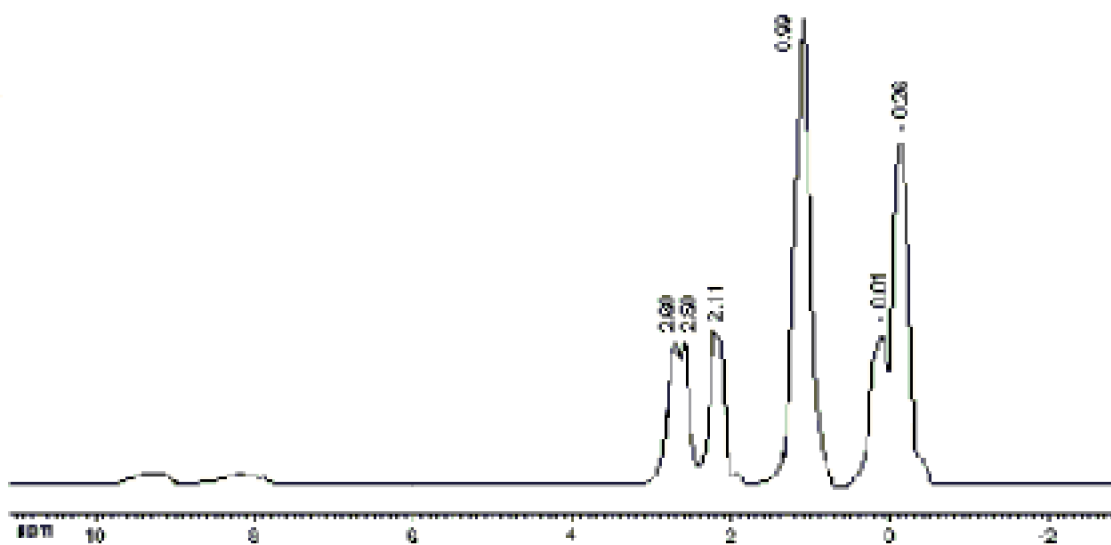


Figura 3.36 Espectro de ^1H -RMN sólido de quinclidina pura

Figura 3.36 Espectro de ^1H -RMN sólido de quinclidina pura

Las señales correspondientes a los protones de los grupos NH_2 de la urea matriz en los compuestos de inclusión U2Q y U3Q aparecen a valores de δ más alto campo, en comparación con los de urea pura, mientras la U4Q presenta señales muy próximas a los de ésta, como se puede observar en la tabla 3.29. Como se ha descrito, las variaciones de densidad electrónica y estructuración de sólidos en ambientes diferentes afectan los corrimientos químicos y éste es un caso de este tipo. Las uniones N-H se presentarían en la urea pura más elongadas y por lo tanto la señal correspondiente aparecería a campos menores. En la figura 3.37 se puede observar el espectro de uno de los compuestos de inclusión, U3Q.

Tabla 3.29 Desplazamientos químicos de ^1H -RMN en sólido para quinclidina, urea y compuestos de inclusión ternarios de urea, en ppm

COMPUESTO	^1H de U	^1H de Q en ppm		
	ppm	1	2	3
U	5.34			
Q		2.35	-0.14	0.99
U2Q	4.18	3.27	0.05	1.43
U3Q	4.37	3.44	0.29	1.68
U4Q	5.39	4.49	1.51	2.82

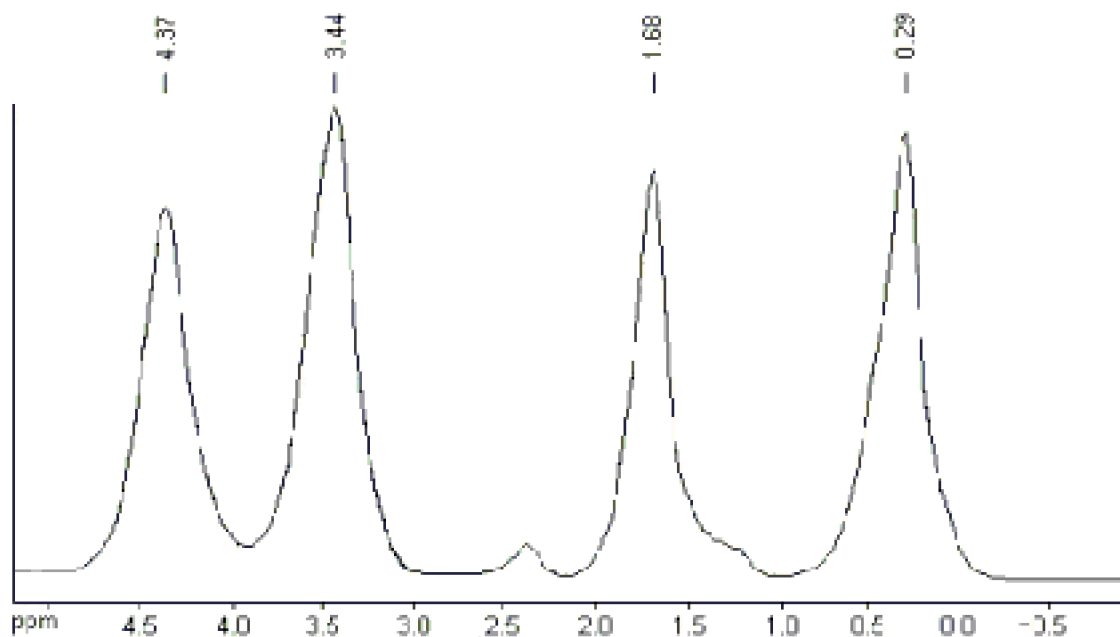
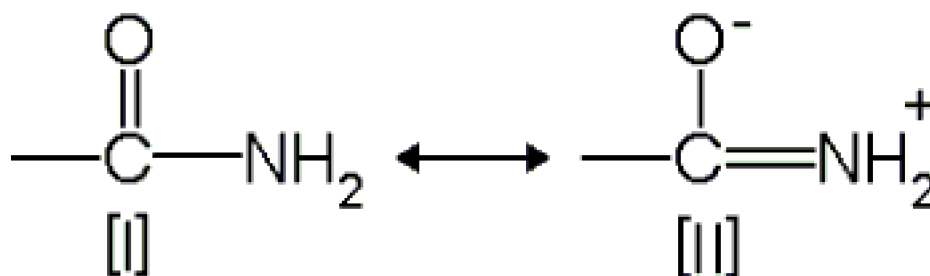


Figura 3.37 Espectro de ^1H -RMN sólido de U3Q

3.3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

De literatura^[44] se conoce que las amidas normales se caracterizan por una intensa y ancha absorción a $1695\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ debido al estiramiento del C=O. Además, las aminas no sustituidas en el estado sólido se caracterizan por frecuencias de estiramiento NH_2 asimétrico y simétrico entre $3370\text{ y }3190\text{ cm}^{-1}$, y una banda intensa a $1670\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$, la cual usualmente se presenta como un doblete cerca de $1660\text{ y }1630\text{ cm}^{-1}$, estando en ellas involucrados estiramientos C=O y deformaciones NH_2 . Los grupos aminos poseen una gran contribución para formar estructuras resonantes que debilitan el enlace C=O y rigidizan el enlace C-N. Un grupo unido al átomo de nitrógeno que atrae densidad electrónica, reduce la contribución de la segunda forma resonante, resultando un desplazamiento de las frecuencias de los grupos C=O a valores mayores. Por el contrario, la formación de puentes de hidrógenos a través del oxígeno contribuiría a que la segunda forma resonante tuviese mayor importancia. Los estiramientos C=O, producto de estas interacciones hacen que los números de ondas de esas uniones se desplacen a valores menores y sean acompañados de ensanchamientos de los picos^[44].



Una comparación de los espectros infrarrojos correspondientes a la urea pura y a la urea como matriz puede relacionarse directamente con la información estructural obtenida. El espectro infrarrojo para la urea en la zona del C=O muestra una banda bien definida, en cambio para los compuestos de inclusión aparece desdoblada. El número de onda correspondiente a las uniones C=O para urea pura es de 1683 cm^{-1} ^[45] y en la matriz de U2Q, U3Q y U4Q aparecen en 1679 , 1681 , y 1683 cm^{-1} ^[46] respectivamente, y las distancias de enlace C=O asociadas son para urea pura 1.26 \AA ^[46] y para los compuestos de inclusión: 1.25 , 1.24 y 1.37 , respectivamente. Existe por lo tanto para U2Q y U3Q coherencia entre ambas mediciones en cuanto a que la unión C=O casi no sufre grandes variaciones en sus dimensiones y que las interacciones entre moléculas de urea al interior de la matriz siguen siendo estructuralmente muy significativas. Se aprecia que las variaciones caen dentro del rango de error de las mediciones realizadas tanto para la determinación de longitudes de enlace y mediciones en el infrarrojo. No obstante, si se quisiese buscar una razón de esas pequeñas variaciones debería considerarse que mientras más fuerte es la unión por puente de hidrógeno NH...O, la unión C=O debiera ser algo más débil y aparecería entonces a frecuencias algo menores. Esto último debiera estar presente en la urea pura con una estructura comprimida en que los puentes de hidrógeno son muy fuertes. De esta forma, al pasar la urea a formar parte de la matriz más extendida podría encontrarse un muy pequeño debilitamiento de la unión C=O, pero esto no se condice con los valores obtenidos de las mediciones de número de ondas desplazadas a menores frecuencias, lo que debería explicarse por la presencia de ciertos modos vibracionales adicionales. El valor bastante mayor de longitud de enlace para U4Q, implicaría que la unión por puente de hidrógeno NH...O es en este caso más fuerte, esto debiera poder explicarse considerando que en competición frente al oxígeno se encuentra un átomo de halógeno menos electronegativo. Sin embargo, esta observación no redundaría en una variación drástica en el valor del número de onda, considerando además, que esta banda aparece algo más ancha.

Por otro lado, tanto las frecuencias asimétrica y simétrica correspondientes a las uniones NH experimentan un desplazamiento a número de ondas menores al pasar desde la urea pura a cuando ésta forma parte de la matriz, lo cual se condice con lo esperado. Por ejemplo, la banda asimétrica se desplaza desde 3347 cm^{-1} en la urea pura hasta 3326 cm^{-1} para U2Q, ver tabla 3.30. Las frecuencias asociadas a las uniones C-N, a su vez se desplazan a valores de frecuencias menores desde urea pura a los compuestos de inclusión, también predecibles partiendo de la base que en la urea pura los enlaces por puentes de hidrógeno debieran ser los más fuertes.

Tabla 3.30 Asignación de frecuencias de urea pura y en los compuestos de inclusión ternarios de urea, en cm^{-1}

	$\nu(\text{N-H})$ asim.	$\nu(\text{N-H})$ sim.	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{N-C=O})$	$\nu(\text{C-N})$
U*	3347	3267	1683	1631	1468
U2Q	3326	3060	1679	1619	1452
U3Q	3330	3165	1681	1623	1461
U4Q	3333	3162	1683	1623	1461
* [45]					

La frecuencia correspondiente a la vibración de la unión C-N de la quinuclidina pura aparece a 801 cm^{-1} y se desplaza a números de onda menores para los compuestos de inclusión U2Q, U3Q y U4Q apareciendo en éstos a 767 , 770 y 769 cm^{-1} , respectivamente. Una respuesta a esto se puede obtener considerando el efecto de atracción producido por el protón que se ubicará entre los átomos de nitrógeno para formar el ion diquinuclidonio. Lo anterior provoca una variación de los ángulos de enlace hacia valores menores más cercanos a una hibridación sp^3 . El par solitario del nitrógeno de la quinuclidina pura debe ser predominantemente un orbital molecular p por su carácter y por lo tanto presentaría una alta basicidad. Por otra parte, la protonación de la quinuclidina no debe producir una considerable torsión en torno a los átomos nitrógeno cuando el par solitario p se polariza para formar el enlace $N\cdots H$ ^[22]. Las frecuencias asociadas a los enlaces C-H se desplazan a número de ondas más bajos, respecto de la quinuclidina pura, variando para las bandas asimétricas desde 2937 cm^{-1} a 2932 , 2930 y 2930 cm^{-1} para U2Q, U3Q y U4Q, respectivamente. La tabla 3.31 muestra las frecuencias más importantes para las especies quinuclidina pura y compuestos de inclusión. Esa pequeña variación mencionada puede deberse a la débil interacción que ocurre entre el halógeno u oxígenos de la matriz y algunos de los protones unidos a los carbonos de la quinuclidina. Por último y derivado de lo anterior debería predecirse que las frecuencias correspondientes a vibraciones asociadas con las uniones C-C en los compuestos de inclusión debieran presentarse a valores mayores respecto de la quinuclidina pura, lo cual coincide con la información obtenida de los espectros. La figura 3.38 muestra los espectros de U3Q y U4Q.

Tabla 3.31 Asignación de frecuencias de quinuclidina pura y en los compuestos de inclusión ternarios de urea, en cm^{-1}

	ν (C-H)	ν (C-H)	ν (C-N)	ν (C-C)*
Q*	2937	2916	801	867
U2Q	2932	2877	767	892
U3Q	2930	2876	770	895
U4Q	2930	2877	769	895
* [45]				

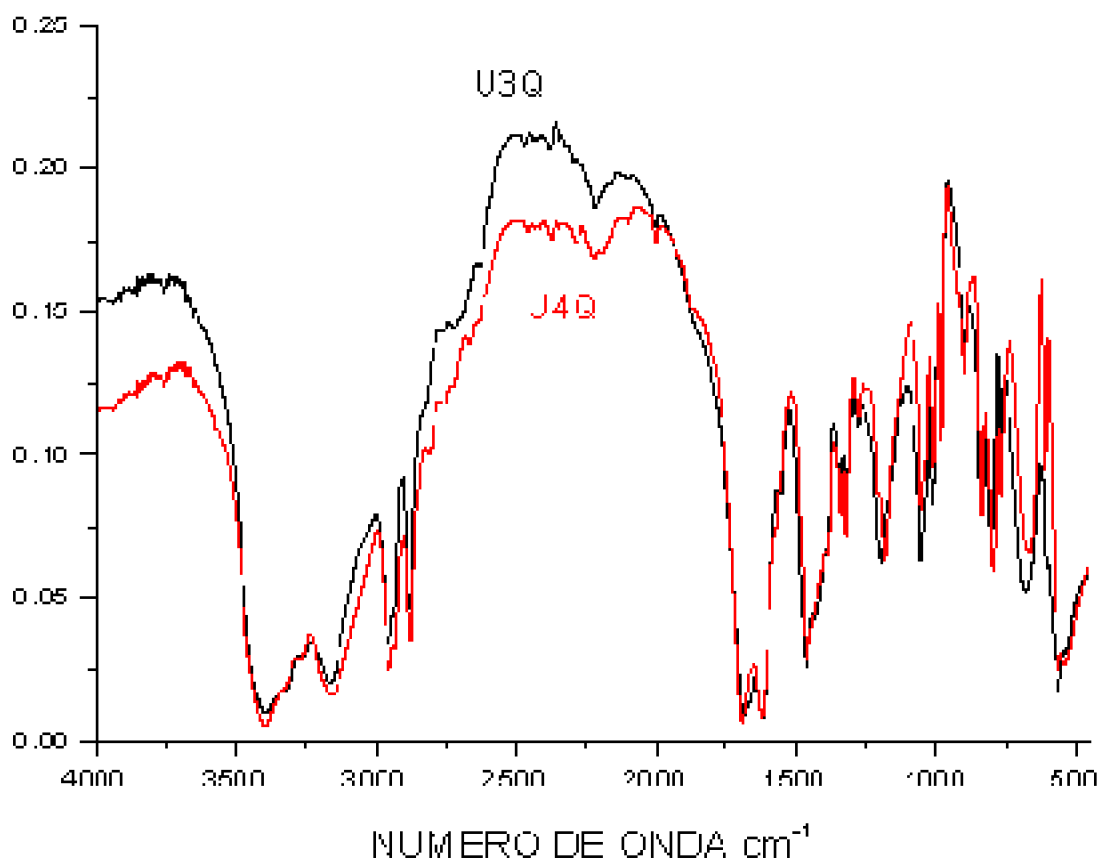


Figura 3.38 Comparación de espectros infrarrojos de U3Q y U4Q

3.3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

Los estudios de conductividad realizados para los compuestos de inclusión de urea sólo se llevaron a cabo en pastillas, ya que intentos de crecimiento de cristales a dimensiones adecuadas para mediciones de conductividad anisótropa fueron infructuosos. Esto significa que las medidas realizadas en pastillas han proporcionado valores de conductividad promedio de las direcciones cristalinas a lo largo de los canales y en la dirección perpendicular a éstos.

El comportamiento conductor de los compuestos de inclusión ternarios de urea depende de las condiciones bajo las cuales se realizan las medidas. En sistemas abiertos a diferentes temperaturas presentan propiedades entre semiconductores y aislantes. Los valores de conductividad encontrados están en el rango entre 10^{-4} y 10^{-7} (Ωcm^{-1}). Las variaciones de conductividad son dependientes de la temperatura, salvo excepciones y cumplen con la tendencia general relacionada, esto es, que al aumentar la temperatura aumenta la conductividad, comportándose como semiconductores. El comportamiento al vacío es semejante, pero la tendencia se desplaza hacia propiedades más aislantes, así los valores fluctúan entre 10^{-8} y 10^{-6} (Ωcm^{-1}). En la tabla 3.32 se muestra más detalladamente los valores de las conductividades para cada compuesto de inclusión.

Tabla 3.32 Conductividad en pastilla para U, U2Q, U3Q y U4Q, en (Ωcm^{-1})

	U amb	U2Q amb	U2Q vac	U3Q amb	U3Q vac	U4Q amb	U4Q vac
25 °C	6.84×10^{-8}	4.00×10^{-6}	5.48×10^{-6}	1.19×10^{-5}	1.13×10^{-7}	8.66×10^{-6}	2.58×10^{-6}
40 °C	3.64×10^{-8}	3.14×10^{-6}	1.06×10^{-6}	2.73×10^{-5}	3.55×10^{-7}	1.10×10^{-6}	3.13×10^{-6}
60 °C	1.81×10^{-8}	3.06×10^{-5}	2.21×10^{-6}	3.21×10^{-5}	7.09×10^{-6}	1.81×10^{-6}	5.40×10^{-6}
77 °C	1.95×10^{-8}	3.22×10^{-4}	9.07×10^{-10}	1.13×10^{-4}	3.64×10^{-6}	4.88×10^{-6}	

Las movilidades de las especies catiónicas existentes en la fase huésped serían relativamente bajas y el fenómeno de conductividad en estos compuestos se asume como derivado del transporte de protones que en la dirección perpendicular al eje de conducción se vería ciertamente impedida.

Normalmente para observar la conductividad en estos sistemas se requiere de una pequeña cantidad de agua, la cual no llega a ser detectada ni por análisis elemental ni por medidas termogravimétricas, pero sí por medidas de conductividad las que se presentan incrementadas respecto de un sistema al vacío. Se puede observar de la tabla anterior que bajo vacío o en atmósfera de argón, la conductividad de estos materiales se hace muy baja. La presencia de humedad es también necesaria para la obtención de pastillas de tamaños adecuados y bien prensadas. En ausencia de humedad la cohesión entre los cristales no es suficiente para obtener especies auto-soportadas, independiente de la presión aplicada. Probablemente el rol que cumple el agua es el de reparar defectos en el retículo relativamente frágil, permitiendo efectos y apariencia de comportamiento en rangos macroscópicos. El aumento de la conductividad con la temperatura debe relacionarse con el aumento de desorden al interior de la matriz, aumentando el transporte protónico. La disminución de la conductividad al vacío responde al hecho que la humedad relativa de la pastilla decrece. Si se comparan los valores obtenidos a vacío y en condiciones ambientales se observa que existe una relación inversa entre las conductividades de los tres compuestos de inclusión. Al ambiente las conductividades siguen un orden $U3Q > U2Q > U4Q$ y al vacío $U4Q > U2Q > U3Q$. Una explicación a lo anterior debe buscarse en las propiedades estructurales, en presencia de humedad del medio ambiente, los espacios interlaminares son capaces de una mayor incorporación y retención de las moléculas de agua que proveen de una fuente de enlaces O-H apta para la circulación de los protones presentes $N..H^+ \dots N$ de los iones diquinuclidonios.

Los valores de energías de activación determinados por gráficos de Arrhenius muestran que el compuesto U4Q, estimado al vacío, presenta el menor valor de energía de activación igual a 0.37 eV, siendo el que requiere de menor energía para comportarse como semiconductor dentro de los sistemas sintetizados con urea. En la tabla 3.33 se muestran los valores de energías de activación determinados por gráficos de Arrhenius.

Tabla 3.33 Valores de E_a para U, U2Q, U3Q y U4Q, en eV

	U2Q amb	U2Q vac	U3Q amb	U3Q vac	U4Q amb	U4Q vac
eV	2.36	0.68	0.70	1.41	0.58	0.37

3.4 SISTEMAS TIOUREA, ETER CORONA Y HALUROS DE LITIO

Se realizó la reacción de tiourea con el éter 18-corona-6 y todos los haluros de litio, obteniéndose distintos tipos de especies dependiendo del haluro de litio empleado. Cuando se usó LiF se obtuvo una mezcla de productos que contenían un clatrato binario típico de tiourea con éter corona, TU_4 -18-corona-6 ya reportado^[47] y exceso de LiF. Esto se deduce del análisis de rayos X de polvo que muestra las líneas características del compuesto de inclusión de tiourea reportado (figura 3.39) y el análisis elemental, que corrobora lo anterior. De la mezcla, se obtuvo litio por espectroscopía de absorción atómica. Pese a que la estructura del compuesto TU_4 /18-corona-6 es conocida nos interesó estudiar algunas propiedades de él aún no descritas como análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TG), 1H , ^{31}P y ^{13}C -RMN en solución y sólido, espectroscopía infrarroja y barrido calorimétrico diferencial (DSC), cuyos resultados no se discutirán en esta tesis. También se intentó realizar la reacción inicial en otras estequiometrías, empleando una relación de $4TU / 18\text{-corona-6} / 3 LiF$, sin embargo, los resultados condujeron a la misma mezcla de productos sólo que en otras relaciones.

Relaciones en que se hicieron las reacciones y resultado de mezcla obtenida:

2Tiourea/18-Corona-6/LiF	$Tu_4[(18C6)Li_2]^{+3}F_3^{-3}$
4Tiourea/18-Corona-6/3LiF	$Tu_4[(18C6)Li_2]^{+2}F_3^{-2}$

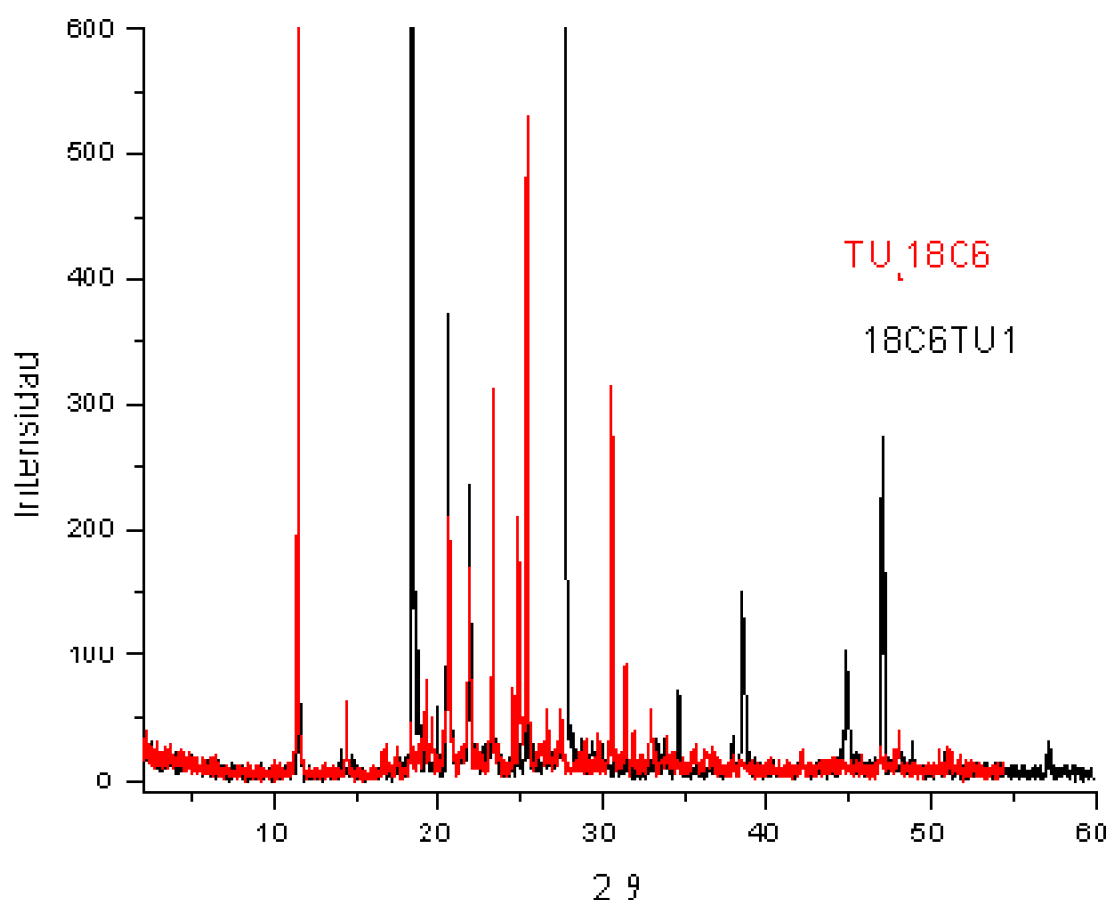


Figura 3.39 Difractogramas de polvos comparativos de $TU_4/18\text{-Corona-6}$ reportado con la mezcla obtenida

La reacción de tiourea con 18-corona-6 y los otros haluros de litio condujo también a la formación de $TU_4/18\text{-corona-6}$ puro sin la incorporación de litio, esto fue demostrado por análisis elemental por absorción atómica para litio.

Es probable que la afinidad preferencial de formación de puentes de hidrógeno entre el éter corona con la tiourea respecto de una interacción polar entre litio y los oxígenos del éter corona no facilite la formación de un compuesto ternario.

3.5 SISTEMAS TIOUREA, TRIFENILFOSFINA (Y DERIVADOS) Y HALUROS DE LITIO

Se realizó la reacción entre tiourea, trifenilfosfina y haluros de litio. Se separaron cristales a los cuales se les realizó análisis elemental, espectroscopía de absorción atómica que permitió comprobar la no presencia de litio. Esto hizo suponer la obtención de nuevas especies. Sin embargo, los espectros de difracción de rayos-X en muestras policristalinas, hicieron sospechar que los productos obtenidos se trataba de una mezcla

de los componentes de partida como se observa en la figura 3.40. Estas sospechas fueron incrementadas al realizar los ^1H , ^{31}P y ^{13}C -RMN en sólido al obtenerse fundamentalmente los espectros de la trifenilfosfina. Todo se esclareció con la realización de la difracción de rayos X de monocristal, dando como resultado simplemente la trifenilfosfina.

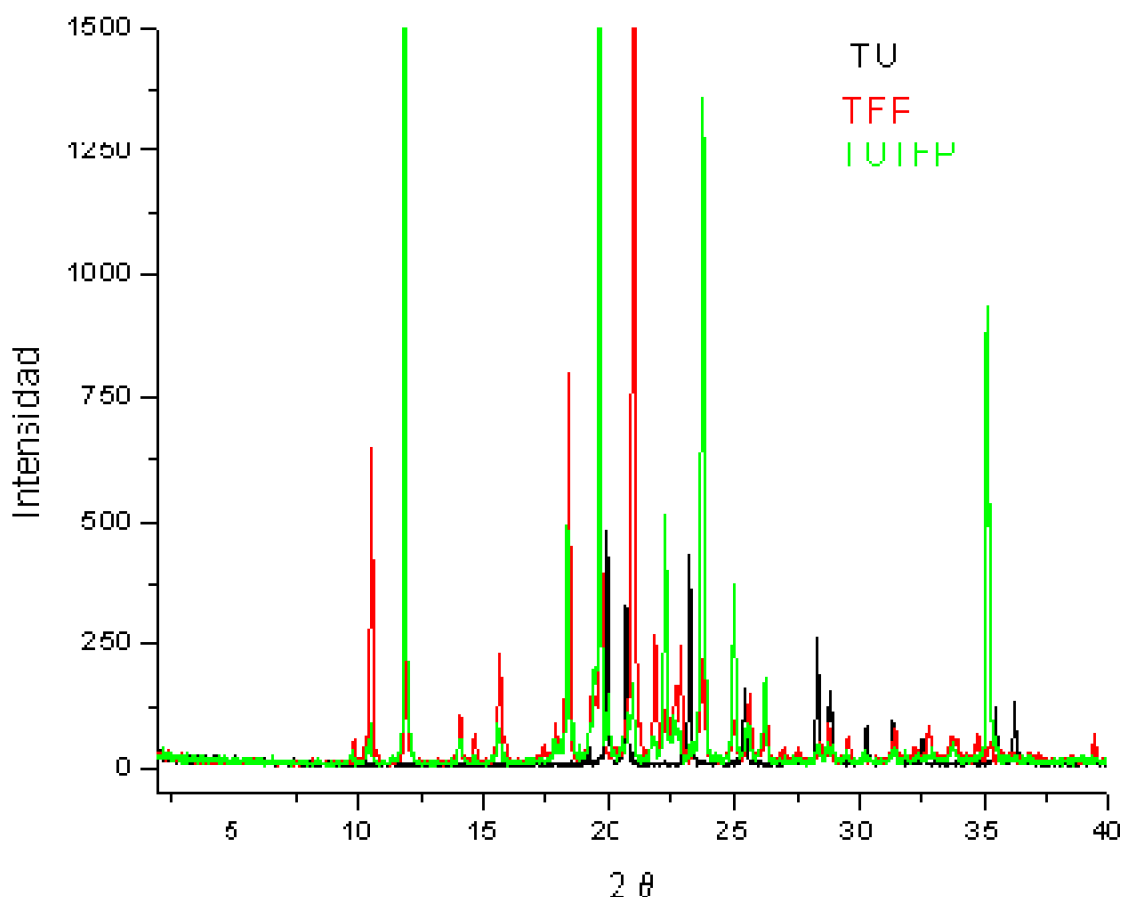


Figura 3.40 Difractograma del trifenilfosfina, tiourea pura y compuesto obtenido

Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis que la inclusión debiera facilitarse con huéspedes que no posean alta densidad electrónica pi aromática. A continuación se intentó la formación de compuestos empleando derivados de la trifenilfosfina sustituyendo un grupo fenilo por un grupo hexilo, sin lograr tampoco la inclusión. Finalmente se intentó con la trihexilfosfina, también con resultados no exitosos.

Esto significa que no sólo estarían influyendo factores de densidad electrónica sino que también de tipo estérico en relación con la mayor amplitud de canal permitido por las matrices tiourea/haluro.

3.6 ESTUDIO DE INTERCAMBIO DE HUÉSPED

INCLUIDO EN LA MATRIZ TIUREA.

Un estudio acerca del equilibrio o competencia entre huéspedes por la ocupación del sitio matricial se realizó produciendo la salida parcial de dicitclohexilamina e incorporación de tetracloroetano al interior de la cavidad matricial de tiourea en compuestos de inclusión binarios.

Este estudio se realizó empleando la técnica de RMN en sólido, observando las variaciones de las señales características que experimenta el sistema tiourea/dicitclohexilamina al estar en contacto con tetracloroetano.

La tiourea como matriz permite la incorporación de dicitclohexilamina conformando canales hexagonales. El espectro de ^{13}C CP MAS-RMN en sólido de este sistema muestra un pico a 180 ppm debido a la matriz tiourea y un conjunto de tres picos en alrededor de 27,2, 36,7 y 54,8 ppm correspondientes al huésped dicitclohexilamina. Por otro lado el espectro del compuesto de inclusión de tiourea con tetracloroetano presentó una señal a 180,8 ppm para la matriz y a 75,2 ppm para el huésped tetracloroetano. A continuación se hizo reaccionar el compuesto de inclusión tiourea/dicitclohexilamina con tetracloroetano durante aproximadamente 60 horas, se separó el compuesto obtenido, se secó al vacío y se hicieron nuevas medidas de RMN, observándose la sustitución parcial. Se muestra el espectro obtenido en la figura 3.41.

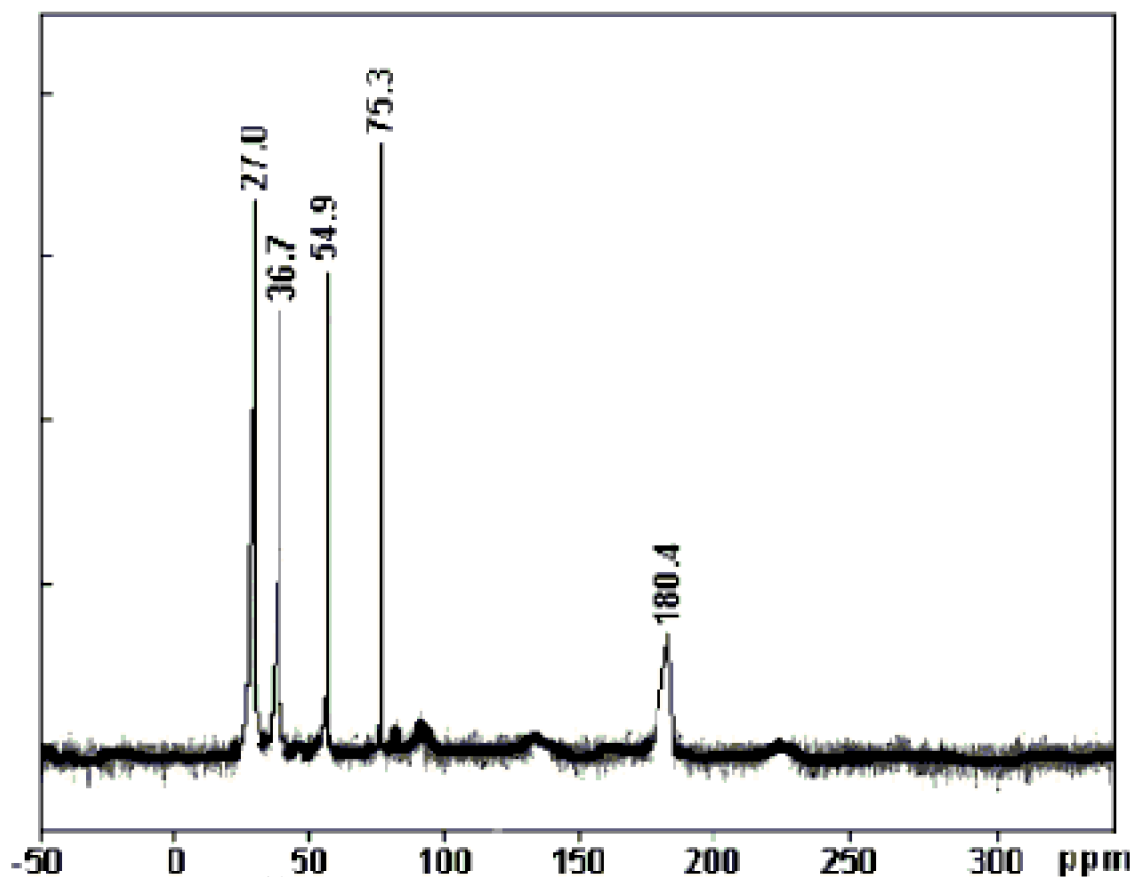


Figura 3.41 Espectro de ^{13}C CP-MAS RMN en sólido para la mezcla de tiourea/

diciclohexilamna-tetracloroetano

Este experimento permite evidenciar que es posible la migración del huésped y su sustitución al interior de la matriz de tiourea, sin destrucción de la misma, este efecto ha sido ya observado anteriormente en la matriz de urea empleando como huéspedes especies isofuncionales n-decano y 1,8-diclorooctano^[14] y en la matriz 1,4-bis(9hidroxi fluoreno-9-il)benzeno empleando como huéspedes dimetilsulfóxido y acetona^[22]. El ejemplo descrito en esta tesis demuestra la posibilidad de reemplazo en tiourea, empleando especies de diferente funcionalidad. La determinación cuantitativa y la cinética del proceso de sustitución pueden llevarse a efecto con la medición de los espectros de ¹H CP-RMN en sólido.

3.7 OTROS ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS DE INCLUSIÓN SINTETIZADOS.

Una propiedad fundamental que presentan los compuestos de inclusión que poseen la estructura de matrices tipo túnel es el grado de registro estructural entre las subestructuras anfitrión y huésped. Si las moléculas huéspedes están ordenadas de una manera periódica, esto es, se repite la distancia c_g a lo largo de los túneles del anfitrión, puede darse la situación que exista una relación entre c_g y la distancia repetida c_h de las moléculas de la matriz a lo largo del túnel. Clásicamente, los compuestos de inclusión pueden describirse como inconmensurables si no hay números enteros razonablemente pequeños p y q de manera que

$$p c_h \approx q c_g,$$

o conmensurados si hay números enteros para p y q , que puedan satisfacer esta ecuación. Una consecuencia importante de la inconmensurabilidad entre los componentes anfitrión y huésped es que cada una de las moléculas huéspedes dentro de un túnel posee un entorno diferente con respecto a la estructura del anfitrión.

La mayoría de los compuestos de inclusión convencionales de urea son inconmensurados con c_h determinado por la estructura del anfitrión y normalmente es invariable para la mayoría de los compuestos de inclusión de urea dependiendo de la familia de huéspedes. En cambio, para los compuestos de inclusión de tiourea, las moléculas huéspedes ocupan posiciones específicas dentro del túnel originando sistemas conmensurados.

La relación de posiciones entre moléculas huéspedes en túneles adyacentes se describe convenientemente en términos de Δ_g , a lo largo del eje del canal entre los centros de masa de moléculas huéspedes, como se muestra en la figura 3.42.

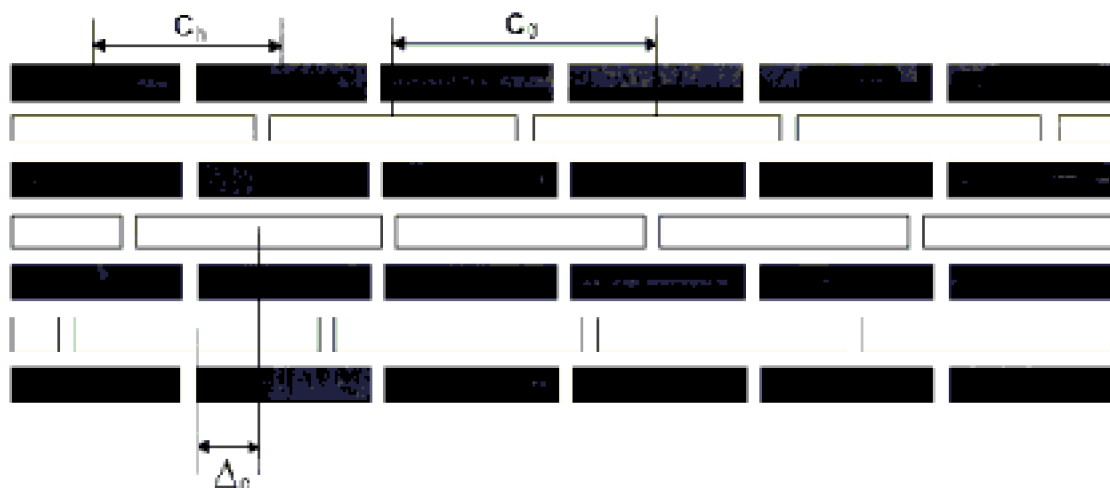


Figura 3.42 Representación esquemática bidimensional de un compuesto de inclusión visto en la dirección perpendicular al eje del canal.

De las estructuras de monocristal de los compuestos ternarios de urea y tiourea descritos en esta tesis pueden obtenerse los valores de c_g y c_h , el primero corresponde a la distancia asociada con hkl , esto es, 001 , y el segundo al parámetro de celda c . Estos valores se muestran en la tabla 3.34

Tabla 3.34 Valores de c_h , c_g y c_g/c_h para los compuestos ternarios obtenidos, en Å

COMPUESTO	c_g Å	c_h Å	c_g/c_h
TU2Q	14.3854	14.57	0.99
TU3Q	14.7326	14.92	0.99
TU4Q	9.7892	10.90	0.90
U2Q	17.983	18.42	0.98
U3Q	7.9353	8.57	0.93
U4Q	7.5852	8.17	0.93

Estos resultados estarían indicando claramente una relación unitaria entre c_g y c_h , demostrando que son conmensurables, estableciendo que alrededor de cada molécula de huésped existe una misma situación estructural de la matriz. Lo anterior implicaría un ordenamiento más estricto, regular y direccional que podría deberse a interacciones no específicas más fuertes presentes entre anfitrión y huésped. En estos compuestos esta propiedad va más allá de los canales hexagonales presentándose también en las estructuras laminares determinadas, en las que el eje c se considera aquél dirigido a lo largo de los espacios interlaminares. Este comportamiento estructural permitiría predecir una mayor estabilidad de las moléculas huéspedes dentro de la matriz lo cual puede influir también en las propiedades conductoras haciéndolas menores que en una situación de inconmensurabilidad.

CAPITULO 4 CONCLUSIONES

Ha sido posible la síntesis y caracterización de los siguientes compuestos de inclusión iónicos ternarios derivados de la interacción entre la amina cíclica quinuclidina, haluros de litio y las matrices tiourea y urea: $Tu_2[Q_2H]^+Cl^-$ (TU2Q), $Tu_2[Q_2H]^+Br^-$ (TU3Q), $Tu_9[(Q_2H^+)_2]_2I_2^{-2}$ (TU4Q), TU_3Q (TUQ), $U_5[Q_2H]^+Cl^-$ (U2Q), $U_2[Q_2H]^+Br^-$ (U3Q) y $U_2[Q_2H]^+I^-$ (U4Q)

Se pudo resolver las estructuras de los compuestos sintetizados por obtención de monocristales de estos nuevos compuestos de matrices binarias de urea y tiourea. Para el caso de la urea como matriz las estructuras consisten en: bicanales para cuando la matriz es urea/cloruro y laminares para el caso de urea/bromuro y urea/yoduro. Estos compuestos constituyen nuevos sistemas especiales de matrices binarias, en especial la estructura de bicanal presente en la matriz urea/cloruro que es única y que posee las mayores dimensiones de canal encontradas para la urea como matriz. Con fluoruro de litio no se obtuvo compuesto debido a razones de solubilidad.

Las matrices binarias son estables debido a las interacciones de puentes N-H...O, N-H...S y N-H...halógeno. Las interacciones entre las matrices binarias de urea y tiourea con el huésped ión diquinuclidonio son de tipo van der waals.

Las estructuras de los compuestos de inclusión de tiourea como matriz binaria consisten en: canales para la matriz de tiourea/cloruro y tiourea/bromuro, siendo estas isoestructurales entre sí y laminar para el compuesto de matriz tiourea/yoduro. Estas estructuras son muy novedosas y diferentes a las antes reportadas para matrices de tiourea, con amplios canales o espacios interlaminares capaces de albergar huéspedes

grandes y catiónicos.

Las diferencias estructurales podrían explicarse sobre la base de los tamaños y propiedades de coordinación de los diferentes halógenos y la capacidad de incluir al ión diquinuclidonio en el espacio más adecuado. Un compuesto adoptará una estructura tipo laminar cuando el anión que se une a la urea o tiourea es de mayor tamaño.

Las estructuras de todos los compuestos obtenidos indican que son conmensurables, esto es, el alrededor matricial entorno al huésped es siempre el mismo.

Estudios de equilibrio e intercambio de huésped en la matriz de tiourea típica tipo canal son posibles de realizar y estas pueden ocurrir sin la destrucción del canal, es decir, procesos topotáticos son factibles. En los compuestos de inclusión de matriz binaria esta propiedad obviamente no existe, lo cual se demuestra por análisis térmico diferencial y termogravimetría.

Los compuestos sintetizados ternarios de urea y tiourea presentan bajas propiedades conductoras, que se ven incrementadas en presencia de humedad. Los sistemas más conductores son aquellos que poseen una matriz con estructura laminar, bidimensional.

Los compuestos conteniendo la matriz binaria urea/fluoruro y tiourea/fluoruro no fueron posibles de sintetizar por razones de solubilidad del fluoruro de litio y se obtuvo el compuesto de inclusión binario característico de tiourea/quinuclidina.

Debido a razones de tipo repulsión electrónica y estérica tampoco se formaron los compuestos ternarios con trifenilfosfina, difenilciclohexilfosfina y triciclohexilfosfina.

El intento de formación de compuestos ternarios con tiourea, éteres corona con haluros de litio no condujo a la incorporación de litio dentro del éter corona y éste dentro de la tiourea halogenada y sólo se obtuvieron los compuestos binarios de tiourea-éter corona.

REFERENCIAS

1. J.M. Lehn; **1990**; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; 1304, 29
2. K. Takemoto, N. Sonoda; **1984**; Inclusion Compounds, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. McNicols, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 2
3. S.G. Frank; **1975**; J. Pharm. Sci.; Vol 64, Nº 10, 1585-1601
4. R. Bishop and I. Dance; **1988**; Top. Curr. Chem., 149, 137
5. F. Vögtle; **1989**; Supramolekulare Chemie; B.G. Teubner Stuttgart
6. J.M. Lehn; **1995**; Supramolecular Chemistry; VCH Verlagsgesellschaft
7. Molecular Inclusion and Molecular Recognition-Clathrates II; **1988**; edit: E. Weber, Vol 140
8. L.Huang and A.E.Tonelli; **1998**; J.M.S-Rev. Macromol. Chem. Phys.; C38(4), 781
9. R.C. Mackenzie; **1970**; Differential Thermal Analysis, Vol 1, Academic Press
10. P.S.Sidhu, G.H.Penner, K.R.Jeffrey, B.Zhao Z.Lin.Wang and I.Goh; **1997**; J.Phys.Chem.B; 101,9087-9097
11. Qi Li, and C. W. Mak; **1999**; J.Inc.Phenom. 35: 621-63612
12. B.Angla; **1947**; Compt. Rend., 224, 402
13. N. Yutronic, V. Manríquez, P. Jara, O. Wittke and G. González; **2001**; Supramolecular Chemistry; Vol. 12; 397-403
14. A.Mahdyarfar and K.D.M.Harris; **1993**; J.Chem.Soc..Chem.Commun.; 51-53

15. W.Shlenk, Jr., Justus Liebigs; **1949**; Ann.Chem.; 565, 204
16. M.D. Hollingsworth, B.D. Santarsiero, and K.D.M. Harris; **1994**;
Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 33, N° 3
17. M.D. Hollingsworth, B.D. Santarsiero and K.D.M. Harris; **1994**;
Angew.Chem.Int.Ed.Engl, 33, N° 6, 649-652
18. J.E.D. Davies and V.A. Tabner; **1998**; J.Inc.Phenom. 31: 99-107
19. L. Yeo, K.D.M Harris; **1999**; Canadian Journal of Chemistry; 12, 2105-2118
20. F. Xue and T.C.W. Mak; **2000**; Acta Cryst. B56, 142-154
21. P. Ribeller, J. Etrillard, J. Toupet, J.M. Kiat, P. Launois, V. Petricek and T.
Breczewski; **2001**; J.Phy.:Condens.Matter, 13, 1653-1668
22. M.R. Caira, L.R. Nassimbeni, D. Vujovic and E. Weber; **2001**; J.Chem.Soc., Perkin
Trans. 2, 861-863
23. K.F. Purcell, J.C. Kotz **1979**, Química Inorgánica, editorial Reverté, El concepto
dador-aceptor, pp 283
24. P. Jara, J. Merchán, N. Yutronic and G. González; **2000**; J.Inc.Phenom. 36: 101-102
25. K.D.M. Harris; **1999**; J.Chin.Chem.Soc., Vol. 46 N° 1
26. S. Ternerdién and K. Müller; **1998**; J.Inc.Phenom. 30; 289
27. P.S. Sidhu, G.H. Penner, K.R. Jeffrey, B. Zhao, Zi Li Wang and I. Goh; **1997**;
J.Phys.Chem.B 101, 9087
28. A.E. Aliev and K.D.M. Harris; **1993**; J.Am.Chem. Soc. 115, 6369
29. K.D.M. Harris and J.M. Thomas; **1990**; J.Chem.Soc. Faraday Trans. 86, 1095
30. Sang-Ok Lee, Kenneth D.M. Harris; **1999**; Chemical Physics Letters 307, 327-332
31. K.D.M. Harris; **1990**; J.Solid State Chem.; Vol 84, 280
32. W. Tam, D.F. Eaton, J.C. Calabrese, I.D. Williams, Ying Wang, A.G. Anderson;
1989; Chemistry of Materials, Vol1, 128
33. R. Gopal, B.E. Robertson, J.S. Rutherford; **1989**; Acta Crystallogr., Sect.
C(Cr.Str.Comm) Vol 45, 257
34. A.G. Anderson, J.C. Calabrese, W. Tam, I.D. Williams; **1987**; Chem.Phys.Lett, Vol
134, 392
35. E. Hough, D.G. Nicholson; **1978**; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 15
36. P. Jara, N Yutronic and G. González; **1995**; J. Inc. Phenom., 22, 203
37. T. Weber, H. Boysen and F. Frey; **2000**; Acta Cryst. B56, 132-141
38. The Merck Index Eleventh Edition **1989**
39. www.waite.adelaide.edu.au/NMR/nmrlist.html
40. M.D. Hollingworth and A.R. Palmer; **1993**; J.Am.Chem.Soc., 115, 5881
41. R.K. Harris, A.C. Olivieri; **1992**; Magn.Reson.Chem., 24, 435
42. E. Gerelinter, Z. Luz, R. Pouko and H. Zimmermann; **1990**; J.Phys.Chem., 94, 5391
43. J.F. Haw, R.A. Crook, R.C. Crosby; **1986**; J.Maagn.Reson., 66, 551
44. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley; **1990**; Infrared and Raman Spectroscopy,

-
- pp 319, Academic Press, third edition
45. www.aist.go.jp/RIODB/SDBS
 46. E. Cartmell, G.W.A. Fowles; **1964**; Valencia y Estructura Molecular, pp 133, editorial Reverté
 47. G. Weber; **1984**; J.Inc.Phenom., vol. 1; pp 339
 48. J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair and A.R. West; **1990**; Adv. Mater., 3, 132
 49. J.F. Shackelford; Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros, 4^{ta} edición; 1998, cap 11

PUBLICACIONES Y PRESENTACION A CONGRESOS

DERIVADAS DE ESTA TESIS HASTA ABRIL, 2002

- Macroscopic Evidence of Inclusion Phenomena in Urea and Thiourea Matrix; P. Jara, J. Merchán, N. Yutronic and G. Gonzalez; Journal of Inclusion Phenomena **36**, 101,2000
- Bis (Thiourea) 1,2 Diazabicyclo [2,2,2] Octane. A New Layered Thiourea Inclusion Compound, N Yutronic, V. Manríquez, P. Jara, O. Wittke, J. Merchán and G. González; J.Chem.Soc., Perkin Transaction 2, 1757-1760, 2000.
- Inclusion of a Protonated Amine in New Thiourea Matrix,N. Yutronic, J. Merchán, V. Manríquez, G. Gonzalez, P. Jara, O. Wittke and M. T. Garland, Molecular Crystal & Liquid Crystals (en prensa)
- Hydrogen-Diquinuclidine Ion Included in Layered Urea-Halide Hosts. Structure and Conductivity Properties, J. Merchán, G. González, M.T. Garland and N. Yutronic, J.Chem.Soc., Perkin Transaction 2 (sometido)
- Quinuclidine-Thiourea Inclusion Compound; N. Yutronic, J. Merchán, M.T. Garland

- and P. Jara, Journal of Inclusion Phenomena (sometido)
- Bis(quinuclidine) Protonated Included in a Novel "Bichannel" (Urea)-Chloride Host. The Biggest Known Urea Channel, J. Merchán, G. González, M.T. Garland and N. Yutronic, Supramolecular Chemistry (enviado)
 - Inclusion of the Hydrogen-di-Quinuclidine Ion in a Novel Polyanionic Thiourea-Chloride Matrix; N. Yutronic, P. Jara, J. Merchán, V. Manríquez, G. Gonzalez and O. Wittke (manuscrito por enviar)

PRESENTACION A CONGRESOS:

- Estudio Teórico de la Descomposición Térmica de b-Hidroxicetonas y b-Hidroxiesteres; XXII Jornadas Chilenas de Química; Puyehue, Noviembre 12 – 15, 1997
- Síntesis de Compuestos de Inclusión de Cicloaza Derivados en Tiourea. Caracterización mediante Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C CP-MAS; VII Encuentro Química Inorgánica; Punta de Tralca, Enero 7-9, 1999
- Compuestos de Inclusión de Tiourea con Quinuclidina y Haluros de Litio; XXII Jornadas Chilenas de Química; Valdivia, Noviembre 24-27, 1999
- Compuesto de Inclusión de Urea con Quinuclidina/HX; XXII Jornadas Chilenas de Química; Valdivia, Noviembre 24-27, 1999
- Compuestos Supramoleculares Ternarios Iónicos de Urea y Tiourea; XXIV Congreso Latinoamericano de Química, XXI Congreso Peruano de Química; Lima – Perú, Octubre 15 – 19, 2000
- Nuevos Compuestos Supramoleculares Ternarios, VII Encuentro de Química Inorgánica, Valdivia, Enero 10 – 12 2001
- Inclusion of a Protoned Amine in Thiourea-Chloride and –Bromide Matrix. Expected Ionic Conducting Materials, Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM), Pernambuco-Brasil, Marzo 4 – 9, 2001
- Conducción en Compuestos de Inclusión de Urea Y tiourea con Quinuclidonio; XXIV Jornadas Chilenas de Química; Temuco, Noviembre 28 – 30, 2001