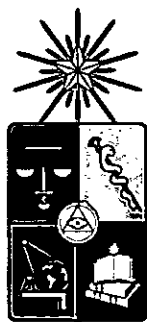


UCH-FC
DOC-Q
M.861-1
C.1

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS



**"NANODECORACION DE CALIX [4] ARENOS MODIFICADOS
CON NANOPARTICULAS METÁLICAS"**

Tesis
Entregada a la
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De

Doctor en Química

Facultad De Ciencias

Por

Silvana Moris López

Enero, 2016

Director de Tesis: Prof. Dr. Paul Jara Vergara.

Co-Director de Tesis: Prof. Dr. Claudio Saitz Barría.

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata:

Silvana Moris López

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 17 de Diciembre de 2015.

Director de Tesis:
Dr. Paul Jara Vergara.

Co-Director de Tesis
Dr. Claudio Saitz Barría.

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Marcelo Campos V.

Dr. Carlos Díaz V.

Dr. Carlos Areche M.

Dr. Mauricio Isaacs C.



A large, stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to Paul Jara Vergara, the Director of the thesis. The signature is written over a horizontal dotted line.

A handwritten signature in black ink, likely belonging to Marcelo Campos V., a member of the evaluation commission. The signature is written over a horizontal dotted line.

A handwritten signature in black ink, likely belonging to Mauricio Isaacs C., a member of the evaluation commission. The signature is written over a horizontal dotted line.



Silvana Moris López, nació un 29 de Octubre de 1986, sus padres son Nelson Moris y Clarisa López, es la menor de dos hermanas.

Desde pequeña mostró curiosidad científica, encerrándose en el baño para mezclar cosas y probarlas con su hermana Mónica.

Sus primeros años de enseñanza básica los realizó en el colegio católico, Santa Catalina Labourè. Al transcurrir los años sus padres se dieron cuenta de su potencial y decidieron cambiarla al Liceo Carmela Carvajal, dónde en un comienzo lo pasó muy mal debido a la exigencia del establecimiento educativo a la tuvo que adaptarse. Luego de lograr tomar el ritmo de estudio, Silvana pasó unos excelentes años, hizo grandes amigas y en el 2005

entró a Licenciatura en Ciencias con mención en Química en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Los años en la licenciatura tuvieron altos y bajos pero determinaron el que quisiera dedicarse a la docencia universitaria, por lo que en el 2010 ingresó al programa de Doctorado en Química en la misma facultad.

Los años durante el doctorado fueron difíciles, pero llenos de desafíos que marcaron su vida, los viajes que realizó, como el congreso en Isla de Pascua y la pasantía realizada en Barcelona, que le permitieron conocer diferentes científicos y diferentes culturas.

Con todo esto concluye su formación en el programa de Doctorado en Química en Enero de 2016.

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a mi familia por el apoyo incondicional durante el período de estudio.

A mi hermana, mi cuñado y mi sobrino Tomás que siempre confiaron en mis capacidades. A mi amiga del alma Dominique que siempre ha tenido el consejo apropiado.

A los miembros de la comisión en especial al presidente, el Dr. Marcelo Campos por su constante preocupación y dedicación. Al Dr. Mauricio Isaacs, Dr. Carlos Areche y Dr. Carlos Díaz por su disposición para aportar en el desarrollo de esta tesis.

Agradezco también a mis tutores, Dr. Paul Jara Vergara y Dr. Claudio Saitz por aceptar trabajar conmigo y permitirme desarrollar mi proyecto de tesis en sus laboratorios.

Quiero expresar mi agradecimiento al Doctor Josep Samitier del Instituto de Bioingeniería de Cataluña donde se me permitió realizar una pasantía de investigación, en la cual fui muy bien recibida y obtuve los principales resultados de esta tesis.

Agradezco en especial a todo el Laboratorio de Química de Sólidos, por todos esos almuerzos y conversaciones, donde no sólo se discutió de ciencia, sino de la vida y que han sido un pilar fundamental en mi desarrollo como científica; a la

Dra. Fernanda López, el Dr. Antonio Galdámez y el Dr. Víctor Manríquez por acogerme y contribuir a mi formación.

Quisiera expresar mi profundo agradecimiento a mis amigos, mis compañeros de laboratorio, Naty, Max y Ñato, que juntos hemos transformado un espacio del departamento de química en un verdadero laboratorio, que hemos formado un equipo y que juntos, en especial con mi amiga Nataly hemos representado en cada congreso a nuestra línea de investigación.

Quisiera agradecer al laboratorio de Mecanismos de Reacción de la facultad de ciencias Químicas y farmacéuticas donde se me dio el espacio para trabajar en síntesis orgánica, un mundo totalmente nuevo para mí y que me permitió conocer a mi pareja y amigo que ha sido un apoyo incondicional en la finalización de este Doctorado.

Por último quisiera agradecer al financiamiento recibido que ha permitido el desarrollo y término de esta tesis:

- ▶ Beca Luis Sepúlveda de la Facultad de Ciencias.
- ▶ Beca Conicyt para Doctorado Nacional
- ▶ Beca Conicyt para asistencia a congresos
- ▶ Beca Apoyo Tesis 2012 n°24121408
- ▶ Becas Chile para pasantías Doctorales 2013
- ▶ Proyectos Fondecyt 1100906, 1130147 y 1080505

INDICE

1.0 Glosario	11
1.0.1 RESUMEN.....	13
1.1 INTRODUCCIÓN.....	17
1.2 Hipótesis de Trabajo	24
1.3 Objetivos.....	25
1.3.1 Objetivo General	
1.3.2 Objetivos Específicos.....	25
1.3.3 CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS	26
2.1 Materiales	
2.1.1 Reactivos y Solventes.....	26
2.2.1 Síntesis de compuesto derivados de <i>p</i> -ter-butilcalix [4] areno.....	27
2.2.1.1 Síntesis y caracterización de 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27- di (cianometoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 1)	28
2.2.1.2 Síntesis del compuesto 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di (aminoetoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 2)	30
2.2.1.3 Síntesis del compuesto 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [isotiocianoetoxi]-26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 3) ³¹	32
2.2.1.4 Síntesis del compuesto 5, 11, 17, 23-tetra -ter-butil-25, 27-di [(feniltioureido)etoxi] -26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 4) ³²	35
2.2.1.5 Síntesis del compuesto 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di[(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]- 26,28-dihidroxicalex [4] areno (Calixareno 6)	37
3.0.0 CAPÍTULO 3: Síntesis de Nanomateriales.....	40
3.1.1 Síntesis de Nanopartículas de oro (AuNps)	41
3.1.2 Caracterización de nanopartículas de oro (AuNPs) mediante método químico ...	42
3.1.2.1 Espectrofotometría UV-Vis	
3.1.2.1 Espectrofotometría UV-Vis.....	42
3.1.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	43
3.2 Síntesis de Nanopartículas de plata (AgNps).....	44
3.2.1 Espectrofotometría UV-Vis.....	45
3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	46
3.2.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X. (EDX)	47
3.3 Síntesis de nanopartículas mediante método físico	48
3.4 Síntesis de nanobarras mediante método químico.....	49
3.4.1 Caracterización de Nanobarras de oro (AuNbs)	
3.4.2 Espectrofotometría de Absorción	50
3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	51
3.5 Preparación de los calix [4] arenos nanodecorados	
3.5.1 Adhesión de las AuNps a cristales de los Calixarenos 1-4.....	52
3.5.2 Adhesión de las AuNbs a los Calixarenos 1 y 2.....	53
3.5.3 Adhesión de las AgNps al calixareno 2.	53
4.0 CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE LOS CALIX [4] ARENOS MODIFICADOS Y NANODECORADOS	54
4.1 Técnicas de caracterización.....	54

4.1.1 Resonancia magnética nuclear de protones en solución (¹ H-RMN)	
4.1.2 Difracción de rayos X de monocristal (DRX)	54
4.1.3 Espectrofotometría de absorción	
4.1.4 Microscopía electrónica de transmisión	55
4.1.3 Espectrofotometría de absorción	55
4.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	
4.1.6 Microscopía fotoelectrónica de rayos X	56
4.2 Caracterización del calixareno1	
4.2.1 Cristalización del Calixareno 1	57
4.2.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).	65
4.2.3 Caracterización del calixareno1 nanodecorado por el método físico de <i>Sputtering</i> .	
4.2.3.1 Espectrofotometría UV-Vis	69
4.2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión. (TEM)	70
4.2.4 Caracterización de AuNPs obtenidas por método químico unidas al Calixareno 1.	
4.2.4.1 Espectrofotometría UV-Vis	71
4.2.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	73
4.2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	75
4.2.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. (XPS)	77
4.2.5 Caracterización de AuNbs unidas al calixareno 1.	
4.2.5.1 Espectrofotometría de Absorción	80
4.2.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	81
4.3 Caracterización del calixareno 2 nanodecorado por el método físico de <i>Sputtering</i> .	82
4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	83
4.3.3 Caracterización de las AuNPs obtenidas por método químico unidas al calixareno 2	
4.3.3.1 Espectrofotometría UV-Vis	84
4.3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	85
4.3.4 Caracterización de las AuNbs unidas al calixareno 2.	
4.3.4.1 Espectrofotometría de Absorción	87
4.3.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	88
4.3.5 Caracterización de las AgNps obtenidas por método químico unidas al calixareno 2.	
4.3.5.1 Espectrofotometría de Absorción	89
4.3.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión(TEM).	90
4.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	93
4.4.3 Caracterización de las AuNPs obtenidas por método químico unidas al calixareno 3	
4.4.3.1 Espectrofotometría UV-Vis	97
4.4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	98
4.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	100
4.4 Caracterización del calixareno 3 nanodecorado por el método físico de <i>Sputtering</i> .	
4.4.1 Espectrofotometría UV-Vis	95
4.5 Caracterización del calixareno4 nanodecorado por el método físico de <i>Sputtering</i> .	
4.5.1 Espectrofotometría UV-Vis	102
4.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	103
4.5.3 Caracterización de las AuNPs obtenidas por método químico unidas al calixareno 4	
4.5.3.1 Espectrofotometría UV-Vis	104

4.5.3.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	105
4.5.3.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	107
4.6	Caracterización del Calixareno 6.	109
4.6.2	Caracterización de las AuNPs obtenidas por método químico unidas al Calixareno 6.	
4.6.2.1	Espectrofotometría UV-Vis	116
4.6.2.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	117
4.6.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	119
4.7	Nuevo calixareno, síntesis de 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [ácido carbamotioico-n-etoxi-metil-éster]-26,28-dihidroxicalex [4] areno.	121
5.0	CAPÍTULO 5 DISCUSIONES	137
6.0	CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES	160
7.0	BIBLIOGRAFÍA	164
8.0	ANEXOS	167
8.1	Anexo 1. Espectros ¹ H-RMN de los derivados de calix [4] areno.	168
8.2	Anexo 2 Datos cristalográficos.	174
8.3	Anexo 3	182
8.4	Anexo 4	186

Tabla de Figuras.

Figura 1. Mecanismo de formación de las AuNps por el método de reducción de una sal de oro ¹⁶	19
Figura 2. Reacción entre fenol y aldehído catalizada por base ²¹	21
Figura 3. Estructura de un calix [4] areno en la cual se diferencian las unidades que lo constituyen y las zonas hidrofóbicas (upper rim) e hidrofílicas (lower rim) que lo componen.....	22
Figura 4. p-ter-butilcalix [4] areno.....	28
Figura 5. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27- di (cianometoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno calixareno 1.....	30
Figura 6. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di (aminoetoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno calixareno 2.....	33
Figura 7. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [isotiocianoetoxi]-26,28-dihidroxicalex [4] arenocalixareno 5.....	35
Figura 8. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [isotiocianoetoxi]-26,28-dihidroxicalex [4] arenocalixareno 3.....	35
Figura 9. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [(feniltioureido)-etoxi]-26,28-dihidroxicalex [4] areno calixareno 4.....	37
Figura 10. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]-26,28-dihidroxicalex [4] areno, calixareno 6.	38
Figura 11. Espectro UV-Vis del coloide AuNPs.....	42
Figura 12. Micrografías TEM e histograma de tamaño de AuNPs.....	43
Figura 13. Espectro UV-Vis del coloide de AgNps.....	45
Figura 14. Micrografías TEM del coloide de AgNps.....	46
Figura 15. Espectro EDX de AgNps.....	47
Figura 16. Espectro de absorción de las AuNbs.....	50
Figura 17. Micrografías TEM de AuNbs e histograma de relación de aspecto de las AuNbs....	51

Figura 18. Estructura resuelta para un monocristal del calixareno 1.....	59
Figura 19. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del calixareno 1. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.....	60
Figura 20. Estructura del calixareno 1 donde se muestran los puentes de hidrógeno intramoleculares ⁴²	63
Figura 21. Red supramolecular formada por las interacciones CH- π del calixareno 1.....	64
Figura 22. Plano cristalográfico del calixareno 1 correspondiente al plano 001.....	65
Figura 23. Micrografía SEM de grupo de cristales del calixareno 1.....	66
Figura 24. Micrografía SEM de un cristal del calixareno 1 con diferentes aumentos.	67
Figura 25. Micrografía SEM de un monocristal del calixareno 1.	68
Figura 26. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 1 nanodecorado con AuNps obtenidas por el método de pulverización catódica, sputtering.....	69
Figura 27. Micrografía TEM del calixareno 1 nanodecorado mediante sputtering.	70
Figura 28. Espectros comparativos de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 1 nanodecorado con AuNps y el coloide de AuNps.....	72
Figura 29. Micrografía TEM de cristales del calixareno 1 nanodecorado.	73
Figura 30. Micrografía TEM de cristales del calixareno 1 nanodecorado y su correspondiente histograma.....	74
Figura 31. Micrografías SEM de monocristales nanodecorados del calixareno 1.....	75
Figura 32. Espectro XPS de energías de enlace para los diferentes elementos que conforman el calixareno 1 nanodecorado.	77
Figura 33. Espectro Xps de la región 4f del Oro.....	78
Figura 34. Espectro Xps de energía de enlace para el Nitrógeno 1s a) para el calixareno 1 puro, y b) del calixareno 1 nanodecorado con AuNps.....	78
Figura 35. Espectro de absorbancia del coloide de AuNbs y de AuNbs unidas al calixareno 1.	80
Figura 36. Micrografías TEM de las AuNbs unidas al calixareno 1.	81

<i>Figura 37. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 2 nanodecorado con AuNps obtenidas por el método de pulverización catódica, sputtering.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 38. Micrografía TEM del calixareno 2 nanodecorado por sputtering.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 39. Espectro comparativo de reflectancia difusa UV-Vis. Del calixareno 2 nanodecorado con AuNps y el coloide de AuNps.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 40. Micrografía TEM del calixareno 2 nanodecorado.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 41. Micrografía TEM del calixareno 2 nanodecorado y su correspondiente histograma.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 42. Espectros de absorbancia del coloide de AuNbs y AuNbs adheridas al calixareno 2.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 43. Micrografías TEM de las AuNbs soportadas sobre el calixareno 2.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 44. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis., de cristales del calixareno 2 nanodecorado con AgNps.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 45. Micrografías TEM de las AgNps unidas al calixareno 2.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 46. Micrografía TEM de cristales del calixareno 2 nanodecorado con AgNps (izquierdo). Histograma del tamaño de las AgNps estabilizadas en la superficie del calixareno 2 (Derecha).</i>	<i>92</i>
<i>Figura 47. Espectro Xps de la región 3d de la plata.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 48. Espectro Xps de energía de enlace para el nitrógeno 1s a) para el calixareno 2 puro y b) del calixareno 2 nanodecorado.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 49. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 3 nanodecorado con AuNps obtenidas por el método de pulverización catódica, sputtering.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 50. Micrografía TEM del calixareno 3 nanodecorado por sputtering.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 51. Espectro comparativo de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 3 nanodecorado con AuNps y el coloide de AuNps.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 52. Micrografía TEM del calixareno 3 nanodecorado.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 53. Micrografía TEM del calixareno 3 nanodecorado y su correspondiente histograma.</i>	<i>99</i>

Figura 54. Espectro Xps de la región 4f del Oro.....	100
Figura 55. Espectro Xps de energía de enlace para el azufre 2p a) para el calixareno3 puro y b) del calixareno 3 nanodecorado.....	100
Figura 56. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 4 nanodecorado con AuNps obtenidas por el método de pulverización catódica, sputtering.....	102
Figura 57. Micrografía TEM del calixareno 4 nanodecorado por sputtering.....	103
Figura 58. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 4 nanodecorado con AuNps y coloide de AuNps.....	104
Figura 59. Micrografía TEM del calixareno 4 nanodecorado.....	105
Figura 60. Micrografía TEM del calixareno 4 nanodecorado y su correspondiente histograma.....	106
Figura 61. Micrografía SEM de monocristales del calixareno 4 nanodecorado.....	107
Figura 62. Estructura resuelta para un monocristal del calixareno 6.....	111
Figura 63. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del calixareno 6. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.....	111
Figura 64. Estructura de monocristal del calixareno 6 donde se muestra el solvente encapsulado en la cavidad de este compuesto.....	114
Figura 65. Estructura de monocristal del calixareno 6 donde se muestran los puentes de hidrógeno intramoleculares. Se han omitido algunos hidrógenos para mostrar la interacción con mayor claridad.....	115
Figura 66. Espectro comparativo de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 6 nanodecorado con AuNps y el coloide de AuNps.....	116
Figura 67. Micrografías TEM del calixareno 6 nanodecorado.....	117
Figura 68. Micrografía TEM del calixareno 6 nanodecorado y su correspondiente histograma.....	118
Figura 69. Micrografía SEM del calixareno 6 nanodecorado. Lado derecho con detectores LVD y VCD (Backscattering).....	119

Figura 70. Estructura resuelta para un monocristal de 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [ácido carbamotioico-n-etoxi-metil-éster]-26,28-dihidroxicalix [4] areno (Calixareno 5).	123
Figura 71. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del calixareno 5. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.....	124
Figura 72. Estructura de monocristal del calixareno 5 donde se muestran los puentes de hidrógeno intramoleculares. Se ha omitido la molécula de solvente encapsulada y algunos hidrógenos para mostrar la interacción con mayor claridad.....	131
Figura 73. Dímero formado por puente de hidrógeno entre el H67C y el O50 de una unidad consecutiva del calixareno 5.....	132
Figura 74. En la imagen se muestra un fragmento de la molécula del calixareno 5, destacándose la interacción CH- π entre el H1 del solvente con el centro Cg2.....	133
Figura 75. Representación de las interacciones intermoleculares entre moléculas vecinas del calixareno 5. Los hidrógenos que no están involucrados en los contactos intermoleculares fueron omitidos para mayor claridad.....	134
Figura 76. Espectro de masas (MS-ESI) de ion positivo del calixareno 3 (X). (a) (PM 819), (b) (PM 836) X+ NH ₄ ⁺ y (c) (PM 841) X+ Na ⁺	135
Figura 77. Espectro de masas (MS-ESI) de ion positivo del calixareno 5 (M). (a) (PM883) M+ H ⁺ , (b) (PM900) M+NH ₄ ⁺ y (c) M+Na ⁺	136

Índice de Tablas.

<i>Tabla 1: Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura del calixareno 1.</i>	
.....	58
<i>Tabla 2. Longitud de enlace de átomos seleccionados para el calixareno 1, con sus correspondientes desviaciones estándar.</i>	61
<i>Tabla 3. Ángulos de enlace de átomos seleccionados para el calixareno 1....</i>	61
<i>Tabla 4. Contactos Intermoleculares (Å, °) del calixareno 1.....</i>	64
<i>Tabla 5. Datos cristalográficos y refinamiento del 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]-26,28-dihidroxicalex [4] areno (Calixareno 6).</i>	110
<i>Tabla 6. Longitudes de enlace para algunos átomos del calixareno 6.</i>	112
<i>Tabla 7. Ángulos de enlace seleccionados del calixareno 6.....</i>	113
<i>Tabla 8. Contactos intermoleculares presentes en el calixareno 6.....</i>	114
<i>Tabla 9. Datos cristalográficos y refinamiento de 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [ácido carbamotioico-n-etoxi-metil-éster]-26,28-dihidroxicalex [4] areno (Calixareno 5)</i>	122
<i>Tabla 10. Longitudes de enlace para algunos átomos del calixareno 5.</i>	125
<i>Tabla 11. Ángulos de enlace entre átomos seleccionados del calixareno 5..</i>	127
<i>Tabla 12. Ángulos de torsión seleccionados del calixareno 5.</i>	128
<i>Tabla 13. Contactos intermoleculares presentes en el calixareno 5.....</i>	130

Glosario

Calixareno 1	5,11,17,23-tetra-ter-butil-25,27-di(cianometoxi)-26,28-dihidroxicalex[4]areno
Calixareno 2	5,11,17,23-tetra-ter-butil-25,27-di(aminoetoxi)-26,28-dihidroxicalex[4]areno
Calixareno 3	5,11,17,23-tetra-ter-butil-25,27-di[isotiocianoetoxi]-26,28-dihidroxicalex[4]areno
Calixareno 4	5,11,17,23-tetra-ter-butil-25,27-di[feniltioureidoetoxi]-26,28-dihidroxicalex[4]areno
Calixareno 5	5,11,17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [ácido carbamotioico-n-etoxi-metil-éster]-26,28-dihidroxicalex[4]areno
Calixareno 6	5,11,17,23-tetra-ter-butil-25,27-di[(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]-26,28-dihidroxicalex[4]areno
Upper rim	Parte superior del calix[4]areno
Lower rim	Parte inferior del calix[4]areno, donde se realiza la funcionalización
-CN	Grupo funcional ciano sustituyente del calixareno 1
-NH₂	Grupo funcional amino sustituyente del calixareno 2
-NCS	Grupo funcional isotiocianato sustituyente del calixareno 3
¹H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protones
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
SEM	Microscopía electrónica de barrido
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X
EDX	Espectrometría de dispersión de energía de Rayos X
Sputtering	Técnica de pulverización catódica para la obtención de AuNps
MNps	Nanopartículas metálicas
Bulk	Material a nivel volumétrico o sólido metálico
DRX	Difracción de Rayos X
AuNps	Nanopartículas de Oro
AgNps	Nanopartículas de Plata
AuNbs	Nanobarras de Oro
HAuCl	Ácido tetracloroaurico
NaBH₄	Borohidruro de sodio
Cg	Centroide aromático
CDCl₃	Cloroformo Deuterado
TMS	Tetrametilsilano
THF	Tetrahidrofurano
N₂	Atmosfera de nitrógeno
LiAlH₄	Hidruro de Litio y aluminio
NaOH	Hidróxido de Sodio

μL	Micro litros (10^{-6}L)
mM	Milimolar: unidad de concentración (10^{-3}M)
Hz	Hertz
ppm	Partes por millón
J	Constante de acoplamiento
t	Triplete
m	Multiplete
dd	Doble doblete
d	Doblete
s	Singulete
λ	Longitud de onda



RESUMEN

En este trabajo, cristales de p-ter-butilcalix [4] areno modificado en la parte inferior con grupos amino, ciano, isotiocianato, difeniltioureido y benzotiazol son nanodecorados utilizando principalmente nanopartículas de oro.

Los calix[4]arenos son macrociclos formados por cuatro unidades de p-terbutilfenol unidos por puentes metilénicos, que pueden ser modificados en su parte inferior o *lower rim* mediante diferentes reacciones químicas que permiten obtener los derivados antes mencionados. Estos derivados presentan en su estructura grupos funcionales con gran afinidad con nanoestructuras metálicas ya sea de oro o plata.

Las nanopartículas de oro (AuNps) y plata (AgNps) fueron obtenidas por el método químico de reducción de una sal metálica y por el método físico de *sputtering*. El nanodecorado con AuNps se obtuvo a través del desplazamiento de citrato debido a centrifugaciones sucesivas de la solución coloidal de nanopartículas de oro con los cristales de p-ter-butilcalix [4] areno modificado, obteniéndose un sólido rosáceo. El nanodecorado obtenido por método físico, es obtenido directamente de la exposición de los cristales sólidos a un plasma de átomos de oro.

Ambos nanodecorados fueron caracterizados por espectrofotometría de reflectancia difusa UV-Vis, como un método de aproximación al tamaño de las

nanoestructuras obtenidas, lo cual fue verificado mediante microscopía electrónica de transmisión.

La resolución de la estructura cristalina y la posterior asignación de los planos cristalinos preferentes donde se ubicarán los grupos funcionales se realizaron mediante la obtención de monocristales y su posterior análisis mediante difracción de rayos X.

El análisis que permitió verificar la interacción entre las nanopartículas y elementos específicos de los grupos funcionales de los calixarenos fue la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Tanto el análisis de los monocristales obtenido de los derivados de calix [4] arenos, así como el análisis por medio de XPS demostraron lo propuesto en este trabajo, es decir, al cristalizar los calix [4] arenos modificados sus grupos funcionales quedan en un plano preferencial expuestos directamente para permitir la estabilización de las nanoestructuras metálicas y así el proceso de nanodecoración.

ABSTRACT

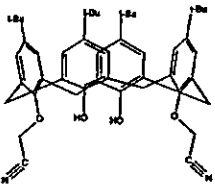
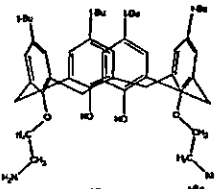
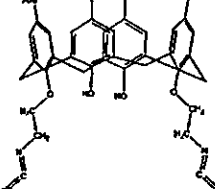
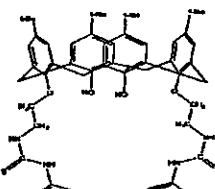
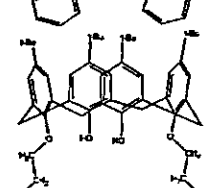
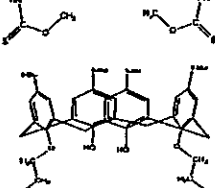
The calix [4] arenes are macrocycles formed by four units of *p*-tert-butylphenol linked by methylene bridges. These macrocycles are widely used in molecular recognition of ions and molecules.

The modification of the bottom, lower rim, with amino, cyane, isothiocyanate, diphenylthioureide and benzothiazole have great affinity with metallic gold or silver nanostructures. This adhesion to crystals of calix [4] arenes modified corresponds to nanodecorates, mainly using gold nanoparticles.

Gold nanoparticles (AuNPs) and silver (AgNPs) were obtained by the chemical method of reducing a metallic salt and physical method, called *sputtering*. Both nanodecorates were characterized by diffuse reflectance spectrophotometry UV-Vis, as a method to examine the size of the nanostructures obtained, which was confirmed by transmission electron microscopy (TEM).

By obtaining single crystals and subsequent analysis by X-ray diffraction, the preferred crystalline planes where the functional groups of calix[4] arene modified were assigned. Interactions between the nanoparticles and specific elements of the functional groups of the calix [4] arenes using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were analyzed. Both the analysis of the obtained crystals of derivatives of calix [4] arenes and XPS results showed that by crystallizing the calix [4] arenes modified functional groups are located in a preferential crystal plane exposed directly to allow stabilization of metallic nanostructures and the process of nanodecoration.

Cuadro resumen de lo realizado en esta Tesis.

Nombre del compuesto	Monocristal	Estructura	Decorado	Informado
Diciano-calix[4]areno Calixareno 1	✓		✓	✓
Diamino-calix[4]areno Calixareno 2	X		✓	X
Diisotiocianato-calix[4]areno Calixareno 3	X		✓	X
Difeniltioureido-calix[4]areno Calixareno 4	✓		✓	✓
Carbamato-calix[4]areno Calixareno 5	✓		X	X
Dibenzotiazol-calix[4]areno Calixareno 6	✓		✓	X

INTRODUCCIÓN

La nanociencia estudia sistemas cuyo tamaño es de unos pocos nanómetros. La escala nanométrica corresponde a 10^{-9}m , es decir, la mil millonésima parte de un metro.

En escala nanométrica muchas propiedades de los materiales se ven alteradas radicalmente cuando se compara con el material en escala macroscópica (*bulk*).

Los principales cambios en sus propiedades se deben al aumento de la razón entre el área superficial y el volumen y el predominio de los efectos cuánticos debido al tamaño de las partículas. Algunas características de los materiales pueden controlarse mediante la modificación del tamaño influyendo directamente en la temperatura de fusión, propiedades magnéticas, capacidad de carga eléctrica, color y propiedades ópticas.¹ La temperatura de fusión de las nanopartículas metálicas (MNPs), por ejemplo, varía considerablemente en función de su tamaño, comparada con el metal en estado macroscópico (*bulk*) que no posee esta dependencia. A escala nanométrica, sin embargo, la temperatura de fundido disminuye a medida decrecen sus dimensiones. Esto se debe a que a nanoescala los materiales tienen una relación de superficie/volumen mucho mayor que los materiales en *bulk*². Por otra parte, las MNPs poseen la capacidad de absorber y disipar la energía, producto de las oscilaciones resonantes de sus electrones libres que se encuentran en la superficie de las partículas. Este fenómeno conduce a una oscilación en fase, cuando el tamaño de las MNPs es inferior a la longitud de onda de la radiación

incidente ($2R \ll \lambda$, donde R es el radio de la partícula y λ es la longitud de onda de la luz). Esta característica es conocida como resonancia del plasmón superficial (RPS), y es la responsable del color de las suspensiones coloidales que depende del tamaño, forma y entorno de las MNps.^{2,3}

Existen distintos métodos de fabricación de nanopartículas, los cuales se dividen en dos grupos principales; los “métodos químicos” y los “métodos físicos”.

En los métodos físicos se pueden mencionar el método de *electrospinning*⁴ y litografía por haz de electrones, entre otras. Además de estas técnicas se destaca la técnica de depósito mediante pulverización catódica en alto vacío denominada *sputtering*⁵, la cual consiste en un diodo formado por dos electrodos inmersos en un gas inerte a baja presión al cual se le aplica un alto potencial, generando así una descarga eléctrica⁶. Debido a la gran diferencia de potencial entre los dos electrodos se produce la ionización del gas inerte, los cuales transfieren parte de su energía mediante colisiones a los átomos de la superficie del material; de esta forma se produce el desprendimiento de algunos átomos que se depositan sobre el sustrato⁷. Este tipo de técnica presenta ventajas en cuanto a la sencillez del proceso y al hecho que no existe contaminación por solventes o moléculas de precursores en la superficie. La principal desventaja es la gran superficie de sustrato que no es utilizada, además de la obtención de nanopartículas de tamaños variados y bajos rendimientos.

Por otro lado existen diversos métodos químicos descritos como lo son la técnica de precipitación controlada⁸, sonólisis⁹, y por reducción de una sal de oro con NaBH_4 en solución acuosa en ausencia de estabilizante (método de Martin)¹⁰. Sin

embargo la técnica más destacada corresponde al método de reducción química de sales de metales de transición en presencia de agentes estabilizadores¹¹. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada debido a la disponibilidad de los reactantes, el bajo costo comercial a escala de laboratorio y la reproducibilidad que posee. Esto queda demostrado por las múltiples publicaciones que hasta hoy se presentan de este método con pequeñas modificaciones. La síntesis de las nanopartículas de oro se realiza según lo propuesto por el método de Turkevich, como se describe en la figura 1. En este tipo de reacciones el citrato actúa como estabilizante y como agente reductor.^{12,13}

Las MNPs obtenidas por métodos químicos requieren de agentes estabilizantes que mantengan su forma, tamaño y así también sus propiedades.

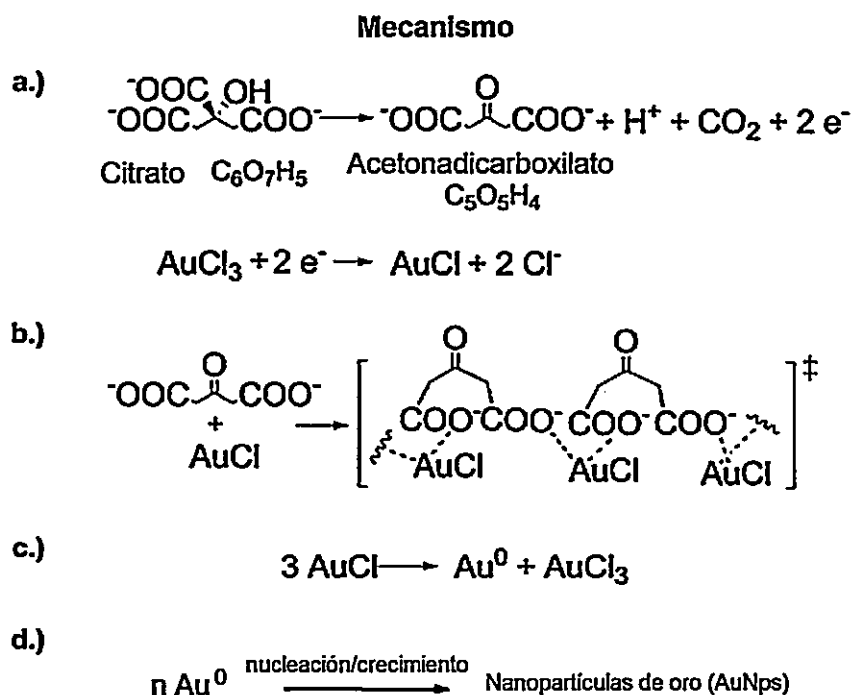


Figura 1. Mecanismo de formación de las AuNps por el método de reducción de una sal de oro¹⁴.

Las especies estabilizadoras son principalmente, moléculas que poseen grupos funcionales capaces de otorgar un ambiente adecuado para su inmovilización y aislamiento de la partícula vecina, con el fin de evitar su agregación en solución. Algunos ejemplos de estabilizantes de nanopartículas son iones o moléculas anfipáticas¹⁵, compuestos con cadenas alifáticas funcionalizadas¹³ y macrociclos¹⁶.

Las características de tamaño, forma y ordenamiento de las nanoestructuras son entonces, fuertemente dependientes de estos agentes estabilizadores utilizados para su obtención.

Se ha informado de un nuevo método de aislamiento e inmovilización de nanopartículas, mediante una fijación o anclaje a cristales orgánicos que poseen una superficie adecuada a su interacción. Este nuevo concepto, llamado nanodecoración¹⁷, presenta un atractivo interés en nanoquímica, visualizándose una amplia gama de aplicaciones, como almacenamiento de nanopartículas de manera ordenada y potencial creación de nanodispositivos.

Los principales cristales orgánicos nanodecorados, corresponden a macrociclos debido a la estructura que poseen y sus propiedades supramoleculares.

La química supramolecular está enfocada al estudio y empleo de enlaces moleculares unidos a través de interacciones no covalentes, como puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals.

Los cristales orgánicos utilizados para la nanodecoración suelen ser ciclodextrinas y calixarenos, estos últimos de interés en esta tesis.

Los calixarenos son compuestos macrocíclicos¹⁸, derivados de la condensación de fenoles y aldehídos¹⁹, constituidos por unidades fenólicas conectadas por puentes de metileno.

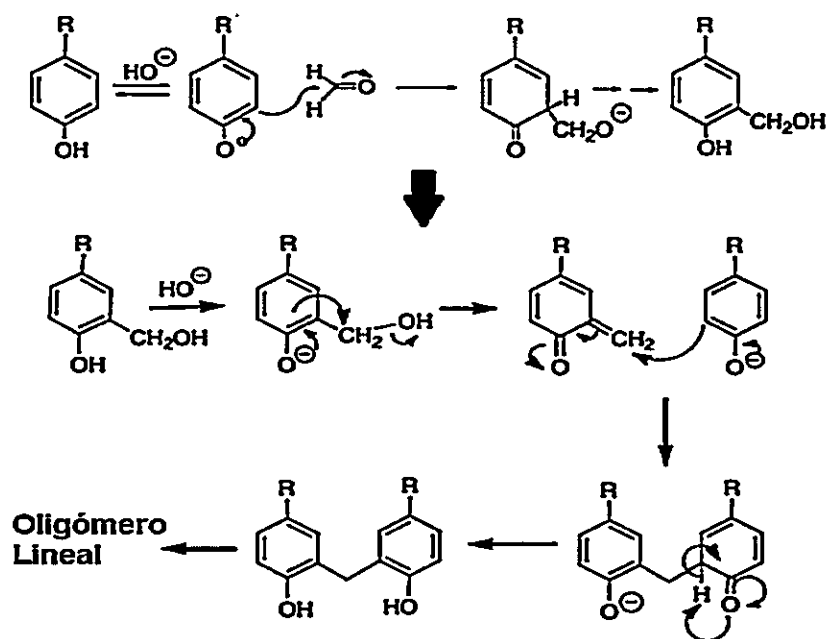


Figura 2. Reacción entre fenol y aldehído catalizada por base²⁰.

El término empleado para referirse a estas moléculas deriva de la palabra griega *cáliz* (vaso) y su terminación *areno* indica la presencia de anillos aromáticos. Los calix[n]arenos se pueden obtener en numerosos tamaños; así, el número que separa las palabras calix y areno indica el número de unidades fenólicas presentes en la molécula.

Estructuralmente los calixarenos poseen una cavidad y dos regiones diferentes en su arquitectura molecular: una hidrofóbica (denominada *upper rim*) con grupos *tert*-butilo y otra hidrofílica (denominada *lower rim*) con grupos hidroxilos. Esta característica estructural otorga a los calixarenos la particularidad de poder formar complejos de inclusión con una variedad de moléculas o compuestos. En la figura 3 se observa la cavidad de los calixarenos y las regiones hidrofóbicas e hidrofílicas.

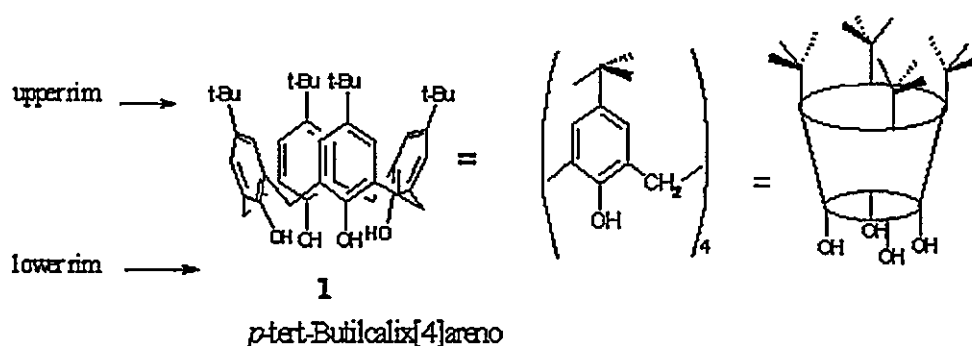


Figura 3. Estructura de un calix [4] areno en la cual se diferencian las unidades que lo constituyen y las zonas hidrofóbicas (*upper rim*) e hidrofílicas (*lower rim*) que lo componen.

Adicionalmente los calixarenos presentan ciertas características únicas y atractivas, como lo es una fácil preparación (en una etapa catalizada por base) a un costo razonable y a gran escala¹⁹.

Los calixarenos pueden ser funcionalizados por la introducción de diversos grupos ya sea en la parte posterior (*lower or narrow rim*) o superior (*upper or*

wide rim). La funcionalización en la parte inferior puede ser llevada a cabo por eterificación o esterificación de los grupos hidroxilos fenólicos. La funcionalización de la parte superior puede ser obtenida directamente por sustitución electrofílica o en procesos de dos etapas o a partir de distintos precursores como pueden ser los calixarenos halogenados²¹.

Su nomenclatura es sencilla y consiste en contar el número de unidades repetitivas del anillo e incluirlo en el nombre. Por ejemplo un calix [4] areno es un ciclo formado por 4 moléculas de p-terbutilfenol unidas por grupos metileno, un calix [6] areno por seis y un calix [8] areno por ocho unidades.

Como aplicaciones de estos macrociclos existen pocos estudios que relacionen actividades terapéuticas con calixarenos. Sin embargo se han encontrado interesantes niveles de actividad antibacteriana, antifúngica, anticancerígena y antiviral²². La principal característica que presentan es la capacidad acomplejante de moléculas neutras²³, cationes²⁴ y aniones²⁵.

Otras aplicaciones de gran interés son por ejemplo el desarrollo de máquinas moleculares y nanodispositivos, ya que los calixarenos actúan como agentes estabilizadores de nanopartículas de oro^{26,27} y plata²⁸ en solución. Además, debido a su estructura son capaces de formar arquitecturas nanoporosas gracias al ensamble que presentan en estado sólido²⁹.

1.2 HIPÓTESIS DE TRABAJO

Dado que los calix [4] arenos poseen grupos funcionales que tienen afinidad con nanopartículas metálicas (MNps), y que durante su cristalización estos grupos se ubicarán hacia el exterior, se plantean las siguientes hipótesis:

- La superficie de un cristal de calix [4] areno modificado posee naturaleza química adecuada para interactuar e inmovilizar nanopartículas metálicas.
- Esta interacción ocurre en un plano preferencial debido a que en el cristal de calix [4] areno existen caras donde se ubicarán los grupos funcionales que poseen afinidad con oro y plata.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Obtener cristales de calix [4] arenos decorados con nanopartículas metálicas con propiedades especiales para potenciales aplicaciones en nanotecnología.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar, caracterizar y obtener monocristales de calix [4] arenos funcionalizados en el *lower rim*, con grupos afines para la estabilización de nanopartículas metálicas, tales como grupos amino (-NH₂), ciano (-CN), isotiocianato (-NCS), feniltioureido y benzotiazol.
2. Caracterizar cristales de calix [4] arenos funcionalizados en el *lower rim*.
3. Sintetizar nanopartículas de oro y de plata.
4. Caracterizar las nanopartículas de oro y plata de manera morfológica y ópticamente obtenidas por métodos físicos y químicos.
5. Decorar los cristales calix [4] arenos funcionalizados con las nanopartículas metálicas.
6. Caracterizar los calix [4] arenos nanodecorados

CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

2.1.1 Reactivos y solventes

Todos los reactivos utilizados en la síntesis de los derivados de *p*-ter-butilcalix [4] aro fueron comercialmente obtenidos de (Aldrich Chemical Company, Inc. y Merck S.A).

Los solventes diclorometano y acetonitrilo fueron destilados y secados sobre hidruro de calcio en ambiente inerte. El tetrahidrofurano anhidro fue directamente destilado sobre sodio metálico, en ambiente inerte (N₂).

2.2 Síntesis

2.2.1 Síntesis de compuesto derivados de *p*-ter-butilcalix [4] areno.

El compuesto precursor, de todos los derivados sintetizados en esta tesis, es el *p*-ter-butilcalix [4] areno, el que puede ser adquirido de manera comercial u obtenido mediante síntesis, utilizando una metodología ya reportada¹⁹.

Esta metodología, consiste en calentar a reflujo una mezcla de formaldehído y *p*-ter-butilfenol con hidróxido de sodio en atmósfera inerte. Transcurridas dos horas de calentamiento, la mezcla es enfriada a temperatura ambiente y el sólido es disuelto con difenil éter, manteniéndose la atmósfera de nitrógeno. Una pirólisis posterior entrega como resultado el precursor formado por cuatro unidades de *p*-ter-butilfenol unidas entre sí con puentes metilénicos.

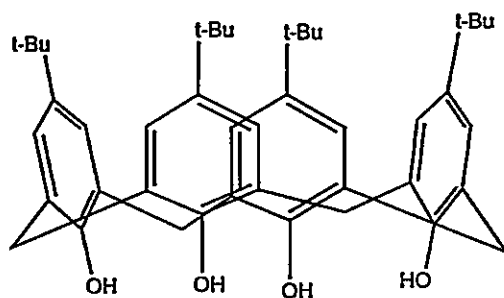


Figura 4. *p*-ter-butilcalix [4] areno.

Caracterización del compuesto precursor.

Punto de fusión: 340-342 °C (con descomposición). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS, 25°C) δ 10, 34 (s, 4H, ArOH), 7, 05 (s, 8H, ArH), 4, 27 (d, 4H, J = 14, 2 Hz, ArCH₂Ar), 3, 51 (d, 4H, J = 14, 2 Hz, ArCH₂Ar), 1, 21 (s, 36H, C (CH₃)₃).

2.2.1.1 Síntesis y caracterización de 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27- di (cianometoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 1)

Este compuesto fue sintetizado modificando la parte inferior del precursor, de acuerdo al protocolo establecido por Zhang et al.³⁰ Se agregan 15 g (0,023 moles) de calix[4]areno (precursor), 9 g (0,065 moles) de carbonato de potasio (K₂CO₃), 180 mL de acetonitrilo seco y finalmente se adicionan 6,7 mL (12 g, 0,01 moles) de bromoacetonitrilo, mediante la utilización de una jeringa en un balón de 500 mL, equipado con un agitador magnético. Para este proceso, el balón de reacción se coloca en un baño de silicona, insertándole un refrigerante con una trampa de cloruro de calcio (CaCl₂).

La mezcla se agita y calienta a reflujo por un tiempo de 7 a 8 horas. En el transcurso de esta etapa, la mezcla cambia de color pardo a violeta. Tras completarse el tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío sobre celita (tierra de diatomeas). Posteriormente, el filtrado se lava con abundante acetonitrilo, luego se trasvasija a un balón de 500 mL y se coloca en un evaporador rotatorio hasta sequedad.

El residuo obtenido de consistencia pastosa, se somete a un proceso de "trituration"; para ello, se adiciona metanol, raspando con una espátula las paredes y el fondo del balón hasta conseguir la formación de un sólido. Posteriormente se agitó y calentó hasta ebullición, se dejó enfriar y se filtró al vacío, lavando con abundante metanol.

El sólido obtenido, fue recristalizado en una mezcla de cloroformo/metanol, adicionando la menor cantidad de cloroformo caliente logrando la disolución completa y para luego agregar metanol caliente hasta la aparición de turbidez. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, obteniéndose 8,5 gramos de un sólido blanco correspondiente a un 80% de rendimiento. El compuesto obtenido posee un punto de fusión en el rango 265-267°C y fue caracterizado mediante $^1\text{H-RMN}$, difracción de rayos X (DRX) del monocristal y microscopía electrónica de barrido (SEM).

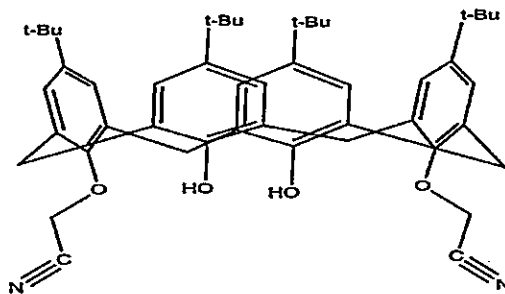


Figura 5. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27- di (cianometoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno calixareno 1.

Caracterización del 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di (cianometoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 1).

Punto de fusión: 265-267 °C; ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25°C), δ 7,12 (s, 4H, ArH), 6,73 (s, 4H, ArH), 5,55 (s, 2H, ArOH), 4,81 (s, 4H, OCH₂CN), 4,25 (d, 4H, J = 13,4 Hz, ArCH₂Ar), 3,47 (d, 4H, J = 13,4 Hz, ArCH₂Ar), 1,33 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0,88 (s, 18H, C(CH₃)₃).

2.2.1.2 Síntesis del compuesto 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di (aminoetoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 2)

Este compuesto es obtenido a partir de la reducción de los grupos cianometoxi del calixareno 1³⁰.

Se agregaron 2,0 g (52,7 mmol) de hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄) en 35 mL de tetrahidrofurano (THF) anhidro, en un balón de dos bocas de 500 mL, equipado con un agitador magnético y un embudo de adición a presión constante, todo esto en atmósfera inerte.

En un balón de 250 mL se pesaron 10g (13,75 mmol) de calix [4] areno-diciano (Calixareno 1), los que fueron disueltos en 100 mL de THF anhidro, esta solución, se traspasa con una jeringa de vidrio al embudo de adición a presión constante, que se encuentra unido al balón de dos bocas. La adición de la solución del calixareno 1, sobre el LiAlH₄ se hace lentamente y a baja temperatura (baño de hielo), manteniendo la agitación constante durante 4 horas.

Al finalizar la reacción, se adicionó, 3,42 mL (17,08 mmol) de una solución de NaOH al 20%, por goteo; al momento de agregar el NaOH a la solución contenida en el balón, se produce un burbujeo el cual se torna más lento. Luego, se agregan 10 mL de agua destilada por goteo, generándose una reacción exotérmica que es controlada por el baño de hielo. La mezcla obtenida se filtró sobre celita al vacío, y se lavó abundantemente con THF. El filtrado se traspasó a un balón de 250 mL y se concentró en un evaporador rotatorio hasta sequedad. El residuo que contiene el crudo de la reacción fue purificado adicionando cloroformo caliente hasta disolución del producto, posteriormente se agregó metanol caliente hasta la aparición de un sólido de color blanco y se dejó enfriar y a temperatura ambiente.

El sólido blanco se filtró al vacío y luego se traspasó a un balón sellado con un tapón de goma (septum) conectado a una bomba de vacío para la extracción total del solvente.

El rendimiento de esta síntesis fue de 65% y fue caracterizado mediante ^1H -RMN.

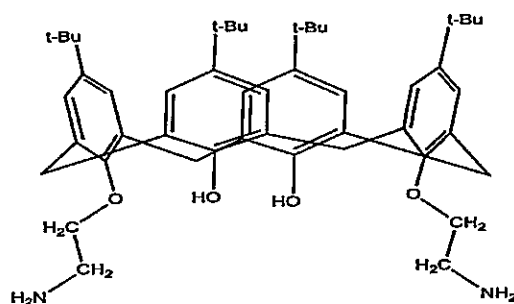


Figura 6. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di (aminoetoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno calixareno 2.

Caracterización del 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di (aminoetoxi)-26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 2).

Punto de fusión: 222-224 °C; $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C, δ 7,04 (s, 4H, ArH), 6,98 (s, 4H, ArH), 4,35 (d, 4H, $J = 12,9$ Hz, ArCH_2Ar), 4,07 (t, 4H, $J = 4,7$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,39 (d, 4H, $J = 12,9$ Hz, ArCH_2Ar), 3,30 (t, 4H, $J = 4,7$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1,24 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,11 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

2.2.1.3 Síntesis del compuesto 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [isotiocianoetoxi]-26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 3)³¹

El **calixareno 3**, es obtenido a partir de la modificación del **calixareno 2** (diaminocalix [4] areno).

Para esto, se colocó 3 g (4,08 mmol) de calix[4]areno-diamino (**calixareno 2**) y 4,8g (24,6 mmol) de carbonato de bario (BaCO_3) en un balón de 250 mL equipado con agitación magnética y se adicionó 60 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) y 18 mL

de agua destilada. Luego se agregó 0,9 mL. (12,24 mmol) de tiosgenio con una jeringa; la mezcla de reacción se deja 24 horas a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Completada la reacción, se agregó 60 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) y se filtró con celita al vacío. El filtrado (fase orgánica) se trasvasió a un embudo de decantación y se extrajo con 60 mL agua destilada. Una vez que se separaron las fases, se recolectó la fase inferior (orgánica), en un matraz Erlenmeyer y se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), se filtró y se evaporó a sequedad. El producto se purificó mediante una columna cromatográfica, utilizando diclorometano como eluyente.

El **calixareno 3** se obtuvo con un 78 % de rendimiento y fue caracterizado mediante ^1H -RMN.

La recristalización del **calixareno 3** se realizó disolviendo 3 mg en cloroformo (CHCl_3) a ebullición, al que posteriormente se adicionó metanol caliente hasta la saturación. La mezcla se dejó cristalizar durante 14 días, obteniéndose pocos monocristales que fueron caracterizados por difracción de rayos-X. En la caracterización se observó un nuevo derivado, el carbamato-calix [4] areno. (**Calixareno5**)

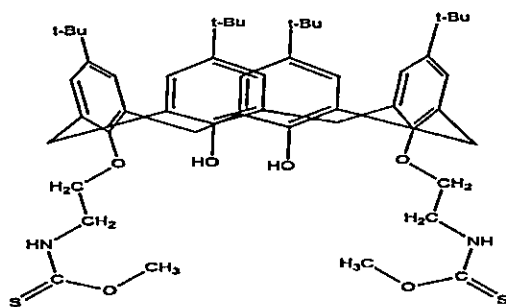


Figura 7. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [isotiocianoetoxi]-26,28-dihidroxiclix [4] areno calixareno 5.

Se recristalizó el **calixareno 3** de la siguiente forma: se hizo resbalar cuidadosamente por las paredes en un vial estrecho (en este caso una pipeta Pasteur), una pequeña cantidad de disolución en cloroformo del calixareno y se adicionó lentamente éter de petróleo, sin romper la interface. Se tapó y dejó hasta la aparición de cristales.

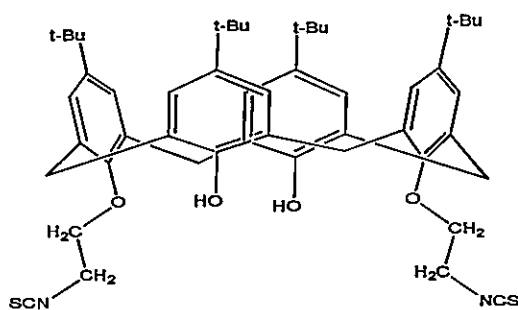


Figura 8. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [isotiocianoetoxi]-26,28-dihidroxiclix [4] areno calixareno 3.

Señales características del 5, 11, 17, 23-tetra-ter-butil-25, 27-di [isotiocianoetoxi]-26, 28-dihidroxicalix [4] areno. (Calixareno 3).

Punto de fusión. 259-261 °C; ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25°C), δ 7,06 (s, 4H, ArH), 6,93 (s, 2H, ArOH), 6,82 (s, 4H, ArH), 4,27 (d, 4H, J = 13,1 Hz, ArCH₂Ar), 4,26-4,15 (m, 8H, OCH₂CH₂NCS), 3,39 (d, 4H, J = 13,1 Hz, ArCH₂Ar), 1,29 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0,97 (s, 18H, C(CH₃)₃).

2.2.1.4 Síntesis del compuesto 5, 11, 17, 23-tetra -ter-butil-25, 27-di [(feniltioureido) etoxi] -26, 28-dihidroxicalix [4] areno. (Calixareno 4)³²

Se mezclaron en un balón 176 mg (0,24mmol) de calix [4] areno-diamino (calixareno 2) y 0,13 mL (146 mg, 1,08 mmol) de fenilisotiocianato con dos gotas de trietilamina en CH₂Cl₂ seco, que se dejó agitando a temperatura ambiente durante 24 horas.

La mezcla se neutralizó agregando 25 mL de una solución al 5% de HCl, posteriormente se lava con agua destilada en un embudo de decantación. La fase orgánica se colocó en un matraz con Na₂SO₄ anhidro. Se filtró y concentró el filtrado en un evaporador rotatorio.

El compuesto se recristalizó en acetonitrilo. Se obtuvieron 154 mg del calixareno 4 correspondiente a 88 % de rendimiento y fue caracterizado mediante $^1\text{H-RMN}$.

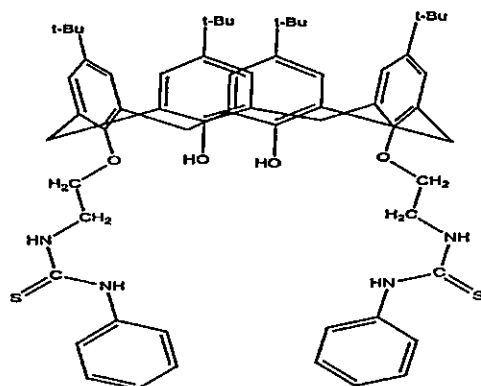


Figura 9. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [(feniltioureido)-etoxi]-26,28-dihidroxicálix [4] areno calixareno 4.

Caracterización del 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [(feniltioureido) etoxi] -26, 28-dihidroxicálix [4] areno. (Calixareno 4).

Punto de Fusión.(Sobre 250 °C); $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C), δ 7,96 (s, 2H, ArOH), 7,72 (t, NHCH_2), 7,26 (s, 2H, NHAr), 7,19-7,02 (m, 10H, ArH-NH), 6,94(s, 4H, ArH), 6,91 (s, 4H, ArH), 4,13-4,10 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 3,83 (d ($J = 13$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 3,29 (d ($J = 13$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 1,23 (s, 18H, C (CH_3)₃), 1,09 (s, 18H, C (CH_3)₃).

2.2.1.5 Síntesis del compuesto 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di[(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]- 26,28-dihidroxicalex [4] areno (Calixareno 6)

Se colocaron 200 mg (0,244 mmol) de calix [4] areno-NCS (calixareno 3), 80 mg (0,537mmol) de 6-amino-benzotiazol, 3 gotas de trietilamina y 10 mL de CH₂Cl₂, en un balón de 50 mL con agitación magnética. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente con agitación constante durante 48 horas. Completado este tiempo se observa la presencia de un sólido blanco, el cual es filtrado al vacío en un embudo Büchner y lavado con CH₂Cl₂ frío.

El calixareno 6 se obtuvo con 43% de rendimiento y fue caracterizado mediante ¹H-RMN y difracción de rayos X de monocristal.

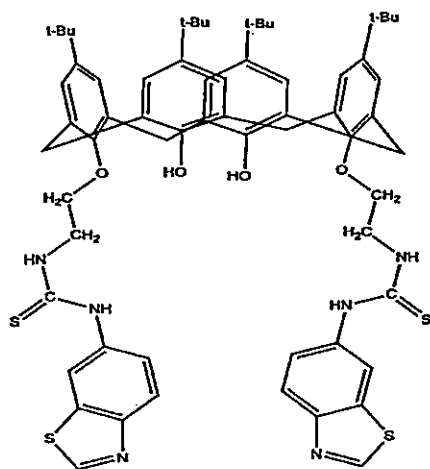


Figura 10. 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]-26,28-dihidroxicalex [4] areno, calixareno 6.

Caracterización del 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [(6-benzotiazoliltioureido)-etoxil]-26,28-dihidroxicalex [4] areno. (Calixareno 6).

Punto de fusión: 128-130 °C; ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25°C), δ 8,87 (s, 2H, ArH-benzotiazol), 8,19 (t, 2H, CSNHCH₂), 8,01 (s, 2H, OH), 7,95 (s, 2H, CSNHAr), 7,86 (d, 2H, J= 8,6 Hz H4-H5, ArH-benzotiazol), 7,83-7,80(m, 2H, ArH-benzothiazol), 7,32 (dd, 2H, J=8,7 Hz H4-H5, J=2,1 Hz H5-H7, ArH(5)), 6,86 (s, 4H, ArH), 6,80 (s, 4H, ArH), 4.24-4.16 (m, 4H, OCH₂), 4,03 (t, 4H, CH₂N), 3,47(d, 4H, J = 12,9 Hz, ArCH₂Ar), 3,09 (d, 4H, J = 13 Hz, ArCH₂Ar), 1,21 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1,08 (s, 18H, C(CH₃)₃).

CAPÍTULO 3: Síntesis de Nanomateriales

3.1.1 Síntesis de Nanopartículas de oro (AuNps)

Se prepararon las nanopartículas de oro (AuNPs) utilizando el método de Turkevich¹¹.

Esta reacción consiste en mantener a reflujo 100mL de una solución 1mM de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) que es mantenida en agitación constante. Una vez que la solución de H₂AuCl₄ alcanzó el reflujo, se esperó 8 minutos, y se adicionaron rápidamente 10mL de una solución de citrato trisódico dihidratado (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) 38,8mM a 60°C. La solución se tornó de color negro y transcurridos 3 minutos pasó a color rojo intenso, coloración indicativa de la formación de las AuNPs¹². Finalmente se procedió a ajustar el pH en el rango de 8-9 mediante la adición de solución de NaOH. La solución fue filtrada con un filtro de porosidad 0,45 μm y se almacenó a 4° C.

3.1.2 Caracterización de nanopartículas de oro (AuNPs) mediante método químico

3.1.2.1 Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría UV-Visible es una herramienta de gran utilidad para la caracterización de nanopartículas metálicas, debido a los cambios que experimentan las diferentes propiedades ópticas que presenta la materia en gran escala respecto a la materia nanoestructurada. Las nanopartículas metálicas, por ejemplo, presentan un plasmón de resonancia superficial, a una longitud de onda específica y que es intrínseca al metal, al tamaño, forma y las interacciones con las partículas que se encuentran en el entorno³³.

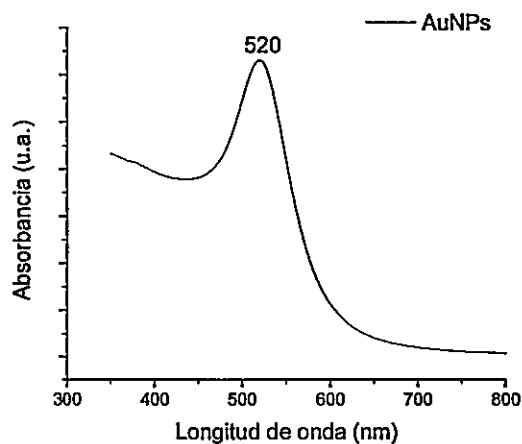


Figura 11. Espectro UV-Vis del coloide AuNPs (Dato experimental).

La figura 11, muestra el espectro de absorción de las AuNPs. Este espectro presenta un máximo de absorción en 520 nm, correspondiente a la banda de plasmón de resonancia, característica para nanopartículas icosaédricas de oro con diámetros entre 10 y 20 nm.

3.1.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión, entrega información sobre la morfología y tamaño de las AuNPs, pudiéndose determinar estadísticamente el tamaño de su población en distintas zonas de observación.

La figura 12, muestra la micrografía TEM e histograma de las AuNPs, observándose una distribución homogénea en tamaño y forma. El histograma obtenido de una población de 100 partículas muestra un diámetro promedio de 12 nm.

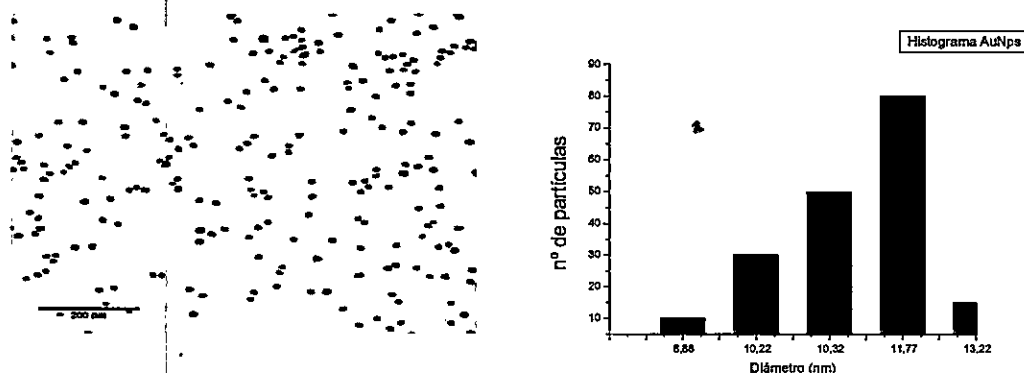


Figura 12. Micrografías TEM e histograma de tamaño de AuNPs (Dato experimental).

Este resultado es concordante con lo descrito en el espectro UV-Vis., con una banda de absorción en 520 nm, que da cuenta de un plasmón característico para partículas de 12 nm, como las observadas en la micrografía TEM.

3.2 Síntesis de Nanopartículas de plata (AgNps)

Las nanopartículas de plata AgNps, fueron obtenidas por el método de reducción de una sal de plata, método de Brust, pero con modificaciones¹³.

El método fue el siguiente: a 50 mL de una solución de borohidruro de sodio (NaBH_4) 2 mM (0,1 mmol) que se mantuvo con agitación vigorosa, rápidamente se le adicionó 10 mL de una solución 1 mM de nitrato de plata (AgNO_3); la solución fue mantenida con agitación constante durante 5 minutos y se tornó de color amarillo. La solución coloidal de AgNps fue almacenada a 4°C³⁴.

3.2.1 Espectrofotometría UV-Vis.

Esta técnica permite obtener una aproximación a la forma y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, ya que la banda de absorción con un máximo en 400 nm es una señal característica para la síntesis de nanopartículas esféricas de plata con diámetro inferior a 20 nm³.

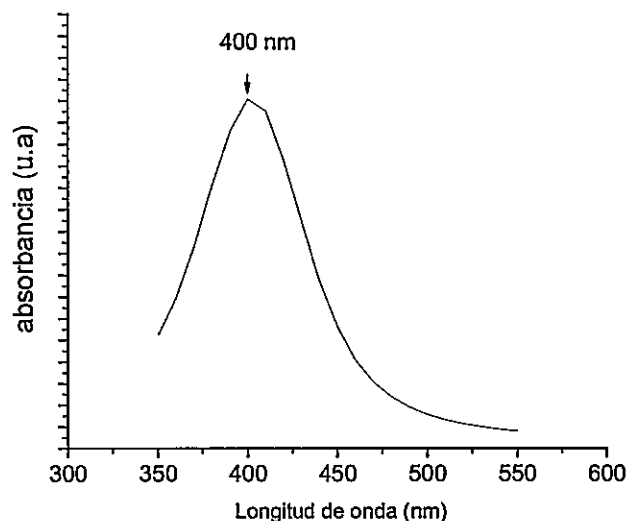


Figura 13. Espectro UV-Vis del coloide de AgNps (Dato experimental).

El máximo de absorción se encuentra en 400 nm, longitud de onda característica de nanopartículas de plata esféricas con diámetro inferior a 20 nm. El ancho medio de la señal muestra una amplia dispersión de tamaño y forma que caracterizan el coloide.

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

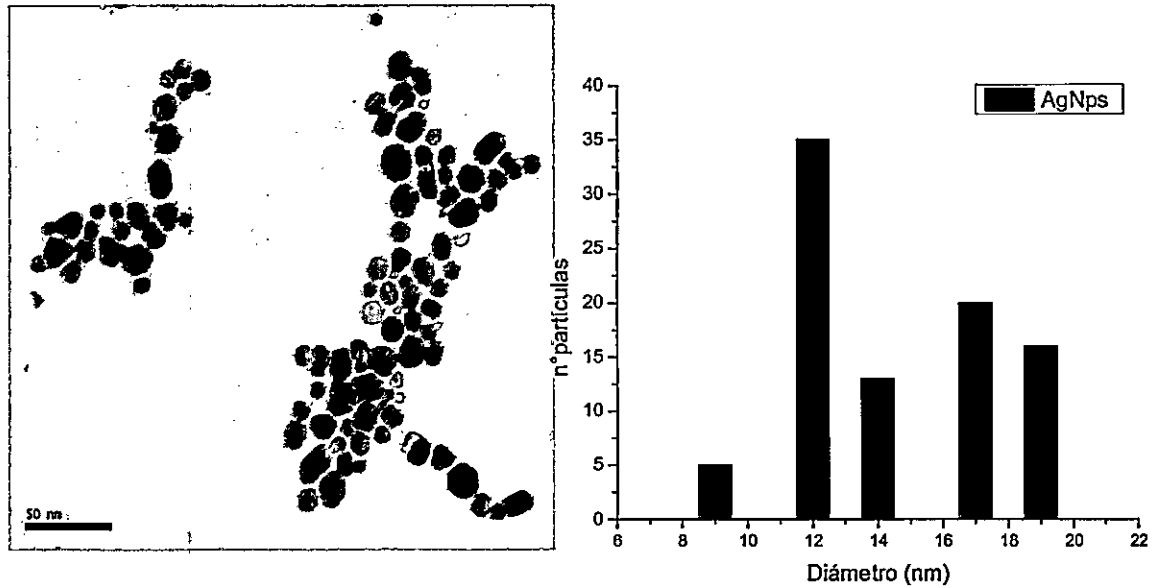


Figura 14. Micrograffas TEM del coloide de AgNps (Dato experimental).

La micrografía electrónica de transmisión, permite conocer el tamaño y la forma de las AgNps. En la figura 14, se observan nanopartículas de plata de diversos tamaños y formas, que explican el ancho de la señal en el espectro UV-Vis. El tamaño de estas nanopartículas es inferior a 20 nm, encontrándose AgNps incluso con diámetro cercano a 10 nm.

3.2.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X. (EDX)

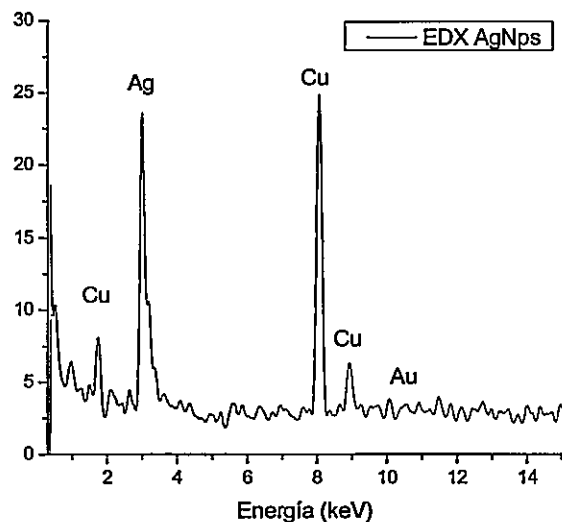


Figura 15. Espectro EDX de AgNps.

Esta técnica permite confirmar que el producto obtenido corresponde a nanopartículas de plata, debido a que el valor de energía de rayos X emitida es característico de la transición de cada elemento.

Se observa una aguda señal característica del cobre presente en el soporte utilizado para este análisis.

3.3 Síntesis de nanopartículas mediante método físico

Se realizó el depósito de las AuNPs en la superficie de los cristales de calix [4] arenos funcionalizados (sustrato) mediante la técnica de pulverización catódica en alto vacío denominada *sputtering*.

La técnica de *sputtering* consiste en aplicar una descarga eléctrica de 20mA en una cámara que contiene dos electrodos en presencia de un gas inerte, generalmente argón, a una presión de 1×10^{-5} atm. La gran diferencia de potencial generada entre los dos electrodos, produce la ionización del gas Ar. Los iones generados transfieren parte de su energía a los átomos de la superficie de la lámina metálica (cátodo) mediante múltiples colisiones que provocan el desprendimiento de algunos átomos metálicos, los cuales adquieren la energía necesaria para abandonar la superficie y depositarse sobre el sustrato⁶.

Para la preparación del sustrato nanodecorado, se suspendieron 25 mg de muestra en metanol y se dejó secar uniformemente sobre un portaobjeto de vidrio. El porta muestras que contiene el sustrato fue ubicado en el ánodo de la cámara y expuesto a un *sputtering* equipado con una lámina de oro. El tiempo de exposición fue de 1 minuto, a una potencia de 100 W según el protocolo ya descrito⁵. De este modo, las Nps se forman mediante depósito sucesivo de átomos de oro en la superficie de los calix [4] arenos modificados, los cuales, gracias a los grupos funcionales presentes, otorgan un ambiente adecuado para la formación y crecimiento hetero-epitaxial de AuNps³⁵.

3.4 Síntesis de nanobarras mediante método químico

Las AuNbs fueron obtenidas realizando la síntesis mediada por núcleos descrita por Nikoobakht y cols³⁶. En un primer paso se obtienen los núcleos de oro de 5nm de diámetro. Para esto 9,5 mL del surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) 0,1M y 250µL de una solución de HAuCl₄ 10mM se mezclaron en un vial bajo agitación constante; luego se adicionó una solución fría del agente reductor borohidruro de sodio (NaBH₄) 0,01M, observándose inmediatamente un cambio en la coloración de la solución de amarillo a pardo. La solución se mantuvo en agitación constante durante 30min, para finalmente dejar los núcleos reposar durante un lapso de tiempo de dos horas.

En la segunda etapa se preparó una solución de crecimiento. En un vial bajo agitación magnética se adicionaron los reactivos en la siguiente secuencia; 75µL de AgNO₃ 0,01M, 9,5mL de CTAB 0,1M, 500µL de HAuCl₄ 0,01M y 55µL del agente reductor ácido ascórbico 0,1 M. Un cambio en la coloración de la solución de amarillo a incoloro es indicativo de la reducción de la sal de oro en la solución. Finalmente, se mezclaron 250µL de HCl 0,1M y 12µL de la solución de núcleos obtenida en la primera etapa de la síntesis. La solución resultante se dejó reaccionar por 10 minutos a 27°C, la que posteriormente fue centrifugada a 13.000rpm durante 15 minutos.

El precipitado fue separado del sobrenadante y fuere suspendido en 4mL de H₂O Mili-Q.

3.4.1 Caracterización de Nanobarras de oro (AuNbs)

3.4.2 Espectrofotometría de Absorción.

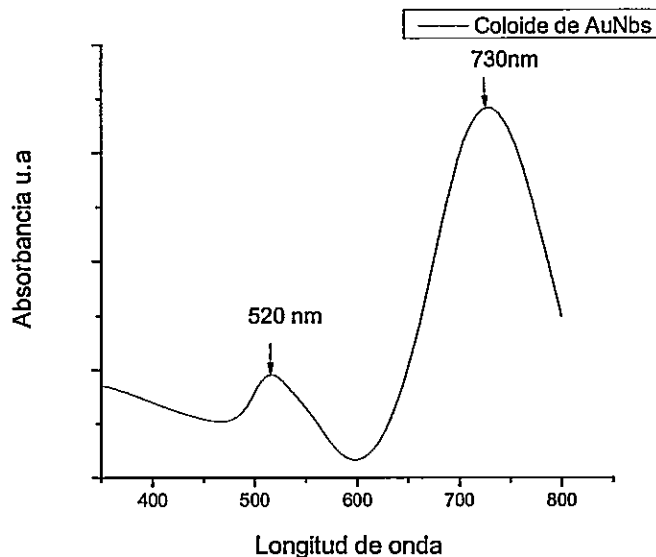


Figura 16. Espectro de absorción de las AuNbs (Dato experimental).

La figura 16, muestra el espectro de absorción de una suspensión de AuNbs. En este se observa la presencia de dos bandas, una en 520 nm, correspondiente al plasmón transversal y otra en 730 nm, que corresponde al plasmón longitudinal.

3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

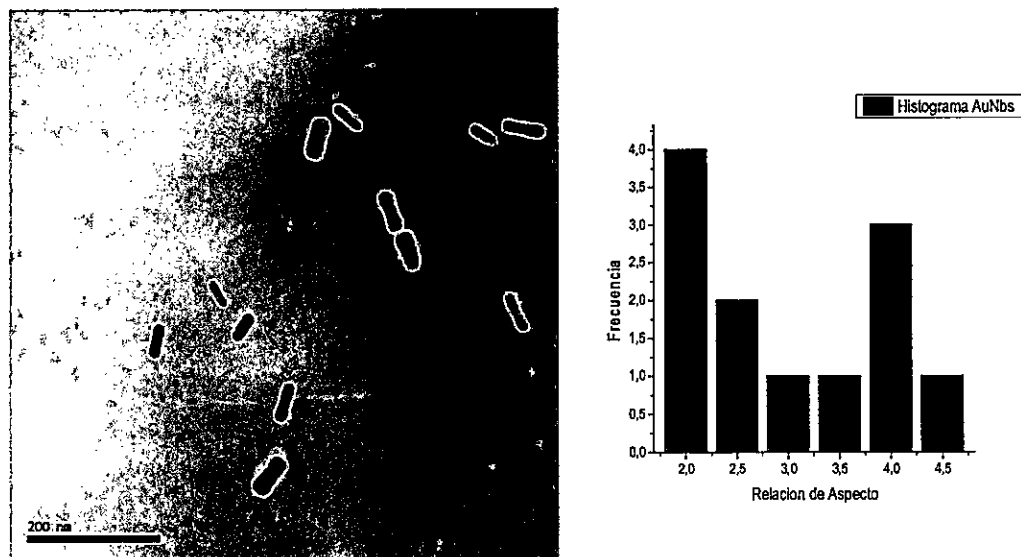


Figura 17. Micrografías TEM de AuNbs e histograma de relación de aspecto de las AuNbs (Dato experimental).

La figura 17 muestra la micrografía TEM de las AuNbs. Se observan AuNbs de distribución homogénea tanto en tamaño como en forma.

En el histograma es posible encontrar una relación de aspecto (largo/ancho), mayoritariamente 2:1.

3.5 Preparación de los calix [4] arenos nanodecorados

3.5.1 Adhesión de las AuNPs a cristales de los Calixarenos 1-4.

Se realizó la adhesión de AuNps a los calix[4]areno funcionalizados, usando el mismo protocolo reportado para la unión de AuNPs a compuestos de inclusión de ciclodextrina³⁷.

Una muestra de 0,1g del calixareno fue inmersa en 500 μ L de solución coloidal contenida en un tubo de microcentrífuga y mantenida bajo agitación constante durante 5 minutos. Luego, la solución fue centrifugada a 5000rpm durante 5 minutos, separando el sobrenadante del precipitado el que fue lavado con 500 μ L de una solución de citrato trisódico 38,8 mM, con el objeto de eliminar el posible exceso de nanomaterial no adherido al calixareno. La centrifugación se repite hasta obtener un sobrenadante incoloro. Los cristales de calix [4] arenos nanodecorados, fueron secados en línea de vacío para su posterior caracterización.

3.5.2 Adhesión de las AuNbs a los Calixarenos 1 y 2

Debido a la afinidad presentada por cristales de los **Calixarenos 1 y 2** con las AuNbs, se realizó su nanodecorado siguiendo el mismo protocolo utilizado en la nanodecoración con AuNps. En un tubo de microcentrífuga se agregaron 500 μL de las AuNbs con 0,1 g de cada compuesto (sustrato), luego el sólido remanente fue lavado con agua Mili-Q a diferencia del método anterior, en que los cristales fueron lavados con solución de citrato. Finalmente, los calixarenos nanodecorados con AuNbs fueron secados en línea de vacío.

3.5.3 Adhesión de las AgNps al calixareno 2

El **Calixareno 2**, fue nanodecorado con AgNps siguiendo el protocolo anteriormente mencionado para la nanodecoración con nanomateriales de oro. Debido a su grupo funcional, este compuesto fue el único de la familia de calix [4] arenos funcionalizados que presentó afinidad con las AgNps. De este modo 500 μL de la suspensión coloidal de plata, fue dispuesta en un tubo de microcentrífuga adicionando 0,1 g del **calixareno 2**. La suspensión se agitó con un mezclador de vórtice para lograr mayor adhesión entre el sólido y el coloide de AgNps. La mezcla fue centrifugada, retirando el sobrenadante y lavando el sólido remanente con agua Mili-Q sucesivamente. Finalmente, el **calixareno 2** nanodecorado con AgNps, fue secado en línea de vacío para su posterior caracterización.

**CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE LOS CALIX [4]
ARENOS MODIFICADOS Y NANODECORADOS**

4.1 Técnicas de caracterización.

4.1.1 Resonancia magnética nuclear de protones en solución (¹H-RMN)

Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo Bruker Avance 300MHz, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna y cloroformo (CDCl₃-d₁) como solvente en todos los casos.

4.1.2 Difracción de rayos X de monocristal (DRX)

Las mediciones fueron registradas en un difractómetro modelo D8 Venture System, equipado con un monocromador multilaminar y con microfoco de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). El encuadre fue integrado con *Bruker software package* con algoritmo de encuadre estrecho.

Para el refinamiento de datos experimentales se usó el programa SHELXS-97 (Sheldrick, 1997).

4.1.3 Espectrofotometría de absorción

Los espectros de absorción de muestras en solución fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 25UV, empleándose cubetas de cuarzo de 1cm de longitud de paso óptico.

Para las muestras sólidas los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-3101 PC, utilizando porta muestras con sulfato de bario (BaSO_4) como blanco. Los resultados de reflectancia fueron transformados a absorbancia por medio de la ecuación de Kubelka-Munk.

4.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las mediciones se llevaron a cabo en dos microscopios electrónicos de transmisión; JEOL JEM-1010 (utilizando una aceleración de electrones de 120keV) y un TEM Hitachi H-800 (200keV).

Para el caso de muestras sólidas de compuestos nanodecorados, fue necesario preparar una suspensión en etanol al 30%, para el caso del primer TEM descrito, y en segundo caso, la muestra fue suspendida en hexano, sometida a ultrasonido durante 10 segundos. Posteriormente para ambos casos se depositan 20 μL de esta suspensión en una grilla de carbón con rejilla de cobre recubierta con el polímero *formvar* dejándose secar por alrededor de una hora. Para el caso de muestras en solución 20 μL se depositaron directamente sobre la grilla.

4.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las medidas SEM fueron realizadas en un microscopio electrónico de rastreo de alta resolución, HR-SEM (Strata DB235, FEI Company).

4.1.6 Microscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS fueron obtenidos en un espectrómetro fotoelectrónico Perkin Elmer, Modelo 1257, equipado con una cámara de alto vacío. El espectrómetro se compone de un analizador de electrones hemisférico y una fuente de rayos X provisto de una radiación $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6\text{eV}$) no filtrada. Los espectros XPS fueron calibrados con 284.8 eV de energía de enlace para el C 1s.



4.2 Caracterización del calixareno 1.

4.2.1 Cristalización del calixareno 1

Una muestra de 3mg del calixareno 1 fue disuelta en la mínima cantidad de cloroformo (CHCl_3) a ebullición, posteriormente se agregó metanol caliente gota a gota hasta saturación. La mezcla se dejó cristalizar durante una semana hasta la aparición de cristales translúcidos laminares.

Los datos cristalográficos se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura del calixareno 1.

Formula Empírica	$\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_4$
Tamaño del cristal (mm^3)	0.50 x 0.20 x 0.09
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial, Z	P-1, 2
Dimensiones de la celda unitaria	a=10.445(2), b=13.187(3), c=16.759(3) Å $\alpha=84.96(3)$ $\beta=79.65(3)$ $\gamma=86.83(3)$
Volumen (Å ³)	2260.2(8)
Coefficiente de Absorción	0.067
F(000)	784
θ rango para colección de datos	3.6, 25.0
Rangos de h, k, l	-12/12, -15/15, -19/19
R_{int} , R_{σ}	0.0865, 0.0772
Reflexiones recolectadas	27070
Reflexiones Independientes	4071
Parámetros	525
R and wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0801, 0.1557
Goodness-of-fit on F^2 (Goof=S)	1.169
Densidad electrónica residual ($e \text{ \AA}^{-3}$)	-0.29 a 0.51
Temperatura	293 K

Los átomos de H unidos a los átomos O2, O4, C45 y C46 fueron encontrados en los mapas de densidad electrónica y fueron refinados libremente. El resto de átomos de H fueron asignados por geometría, con C-H = 0,97-0,93 Å. Los factores de desplazamiento fueron considerados como $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ y $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$. (Anexo 2)

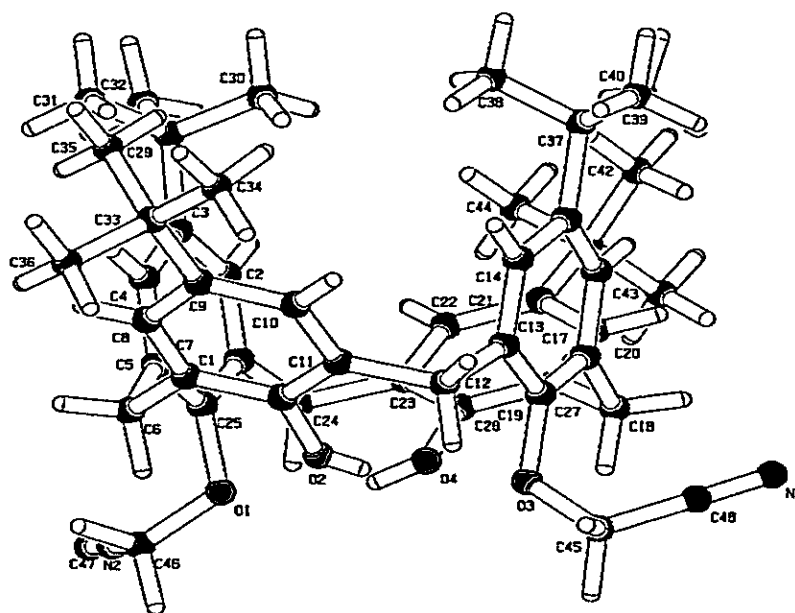


Figura 18. Estructura resuelta para un monocristal del calixareno 1.

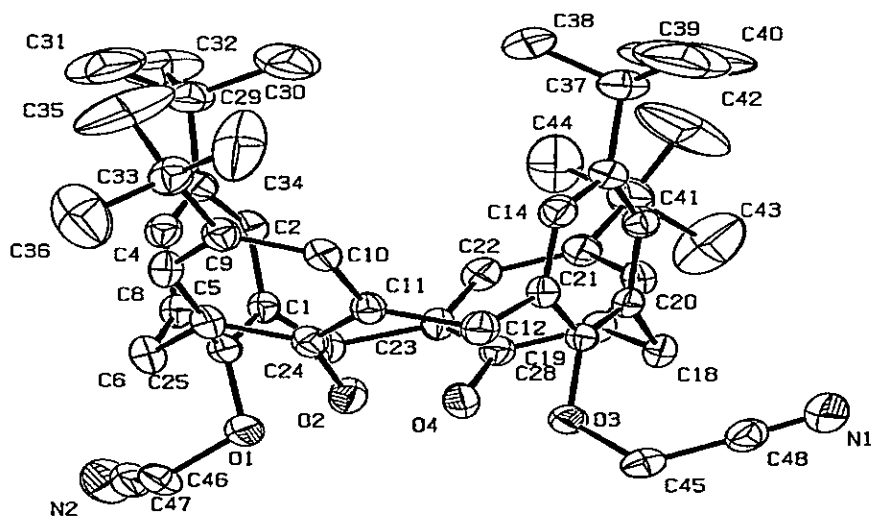


Figura 19. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del calixareno 1. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Las tablas 2 y 3 muestran un resumen de algunas longitudes y ángulos de enlace seleccionados del calixareno 1, con las correspondientes desviaciones estándar. Los valores encontrados para las distancias de enlace de C=C aromático del calixareno 1 están en el rango de 1.383(5)-1.397(5) Å, valores semejantes a los reportados para este compuesto por Collins et al. donde el valor del enlace C=C aromático es 1.389(6), y el del enlace C-N es 1.137(6)³⁸. Estas longitudes se encuentran en otros compuestos análogos y son cercanas a la longitud de enlace C=C aromático promedio de 1.384(13) Å, establecida cristalográficamente³⁹.

Tabla 2. Longitud de enlace de átomos seleccionados para el calixareno 1, con sus correspondientes desviaciones estándar.

Átomos	Longitud de enlace
O1-C46	1.418(5)
O3-C27	1.402(4)
N1-C48	1.135(6)
N2-C47	1.142(6)
C1-C2	1.383(5)
C1-C24	1.523(5)
C1-C25	1.391(5)

La estructura publicada por Collins et al. fue reestudiada a partir de los parámetros obtenidos de la difracción de un nuevo cristal para un mayor análisis supramolecular³⁸.

Tabla 3. Ángulos de enlace de átomos seleccionados para el calixareno 1.

Átomos	Ángulos de enlace (°)	Átomos	Ángulos de enlace (°)
C25 -O1 -C46	115.3(3)	C12 -C13 -C14	120.0(3)
C27 -O3 -C45	115.3(2)	C14 -C13 -C27	117.6(3)
C26 -O2 -H2A	122(5)	C12 -C13 -C27	122.3(3)
C28 -O4 -H4A	120(5)	C13 -C14 -C15	122.9(3)
C10 -C11 -C26	118.1(4)	O1 -C25 -C5	119.8(3)
C10 -C11 -C12	120.2(3)	O1 -C25 -C1	117.6(3)
C11 -C12 -C13	111.8(3)	O2 -C26 -C11	122.2(4)
O4 -C28 -C23	122.9(3)	N2 -C47 -C46	179.1(4)
O4 -C28 -C19	116.3(3)	N1 -C48 -C45	178.6(5)

La molécula presenta grupos sustituyentes cianometoxi en los C25 y C27 (del anillo aromático). El ángulo de torsión C5-C25-O1-C46 es 77.6 (4) °. La orientación de la otra cadena del grupo sustituyente con respecto a su anillo aromático [C13-C27-O3-C45] es -88.6 (4) °. La distancia de enlace C≡N es 1.135(6) Å. Los ángulos [C46-C47-N2=179.1 (4) °] y 1.142(6) Å [C45-C48-N1=178.6 (5) °]. Los ángulos y longitud de enlace son similares a la distancia C≡N en el compuesto orgánico cianoformamida con una longitud ligeramente más corta que un cianuro orgánico (1.15 Å)⁴⁰. Todos los parámetros estructurales relevantes (distancias de enlace y ángulos) están en acuerdo con los parámetros de análogos publicados (Anexos 2 y 3)

En el empaquetamiento cristalino del calixareno 1 las moléculas se encuentran unidas entre sí por puentes de hidrógeno, contactos intermoleculares débiles C-H...O(N) e interacciones C-H...π (tabla 4). Los puentes de hidrógeno involucrados en O2—H2...O3 y O4—H2A...O1, generan dos set descriptores de gráficos S (8) (figura 20, tabla 4)⁴⁰. El contacto intramolecular entre los oxígenos del grupo fenol y éter O1...O2 es 3.088(4) Å [127.6 (2) °] y O1...O4 es 2.907(4) Å [150.6 (3) °]. La estructura empaquetada contiene además un contacto intermolecular C45-H45...N2ii [código de simetría 1+x, y, z] con una distancia de enlace de 2.91 (4) Å y un ángulo de 119.3 (9) ° con distancias aceptor-H que son menores que la suma del radio de van der Waals. Estos contactos intermoleculares unen dos moléculas del calixareno 1 generando un set

descriptor de grafico centrosimétrico $R_2^2(8)$. La red supramolecular tridimensional es reforzada por las interacciones C-H \cdots π ⁴¹.

La interacción intermolecular entre los anillos aromáticos C46—H46A \cdots Cg2 y C45—H45B \cdots Cg4, C7-C11/C26 (centroide Cg2) y C19-C23/C28 (centroide Cg4) conectan las moléculas relacionadas por traslación-inversión (figura 21), (tabla 4). Los grupos funcionales del *lower rim* interactúan con el *lower rim* de moléculas vecinas, siendo esta última interacción una influencia importante en la orientación de las moléculas. Se destaca la formación de dímeros y la orientación de los grupos funcionales hacia extremos de la celda unidad.

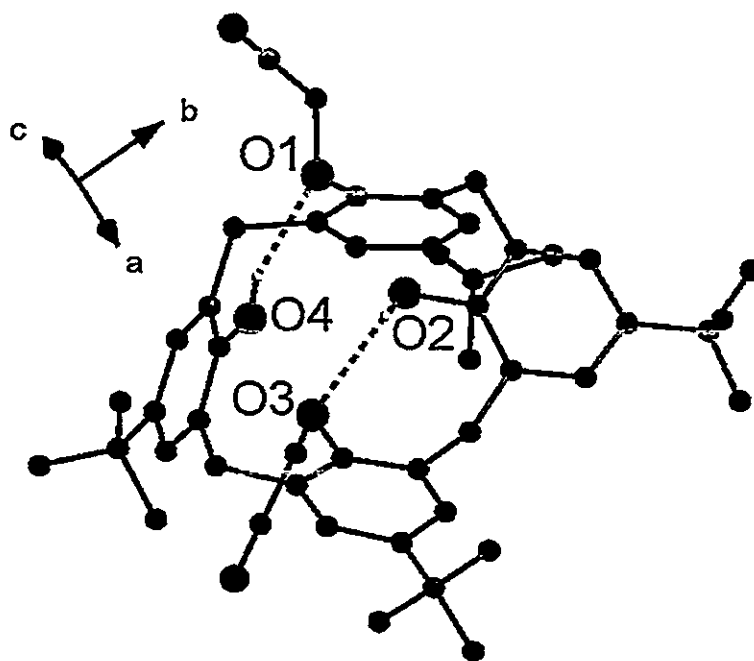


Figura 20. Estructura del calixareno 1 donde se muestran los puentes de hidrógeno intramoleculares ⁴².

Tabla 4. Contactos Intermoleculares (Å, °) del calixareno 1.

D-X...A	d(D-X)	d(X...A)	d(D...A)	<(DXA)
O2 -- H2A ... O3 ^I	0.64(6)	2.32(5)	2.936(4)	163(8)
O4 -- H4A ... O1 ^I	0.78(7)	2.18(7)	2.907(4)	156(6)
C46—H46A...Cg2 ^{II}	1.05(5)	2.55(4)	3.393(5)	137(3)
C45—H45B...Cg4 ^{III}	1.08(3)	2.57(4)	3.519(4)	145(3)

Códigos de simetría: (i) x, y, z, (ii) 1-x, 2-y, 2-z, (iii) 1-x, 1-y, 2-z

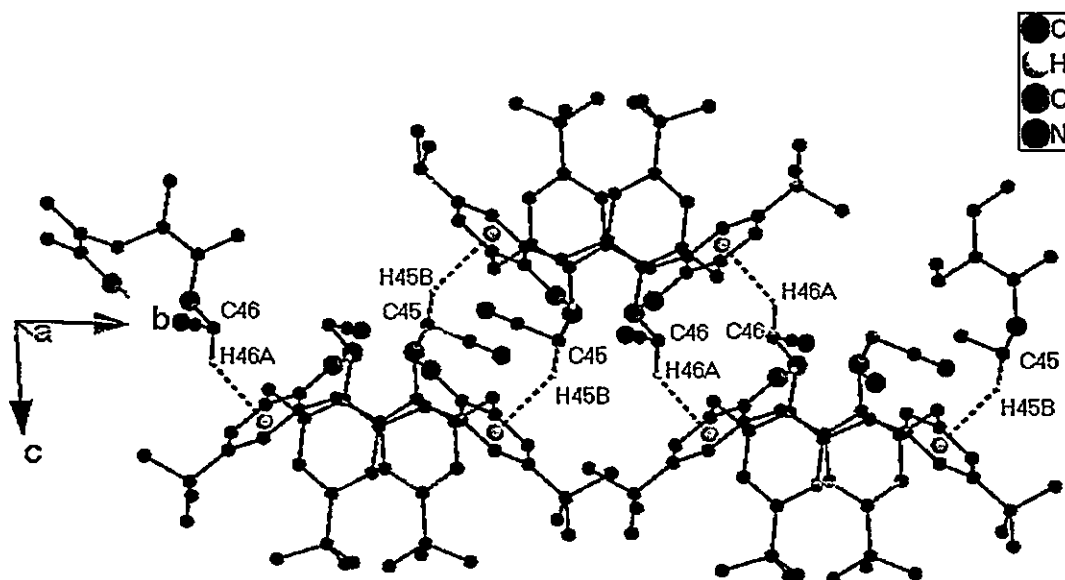


Figura 21. Red supramolecular formada por las interacciones CH- π del calixareno 1.

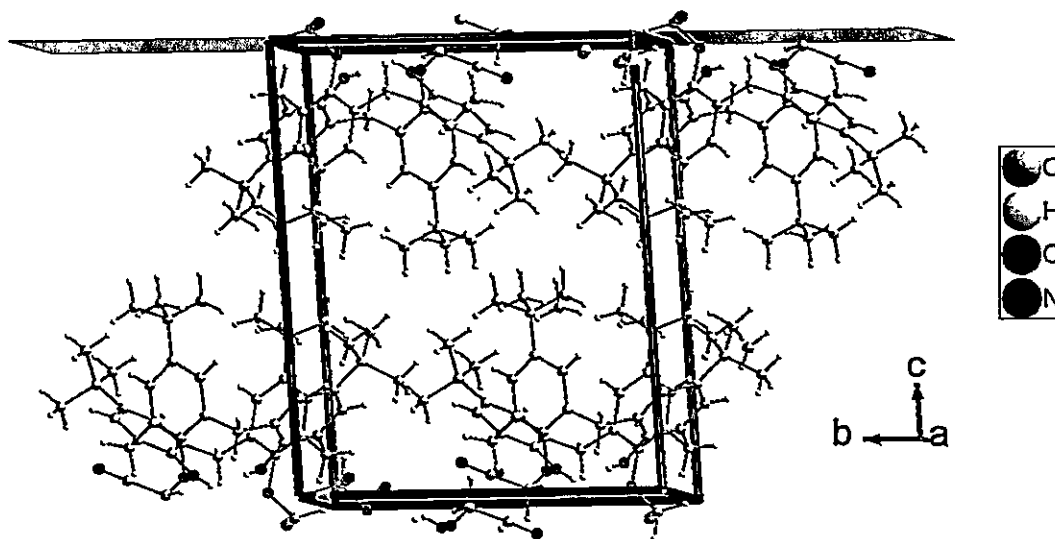


Figura 22. Plano cristalográfico del calixareno 1 correspondiente al plano 001.

4.2.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

Caracterización del calixareno 1 mediante microscopía electrónica de barrido.

La morfología de los monocristales del **calixareno1** fue analizada mediante SEM. Los cristales fueron bañados en oro mediante *sputtering*, para lograr una superficie conductora y así conocer su topografía.

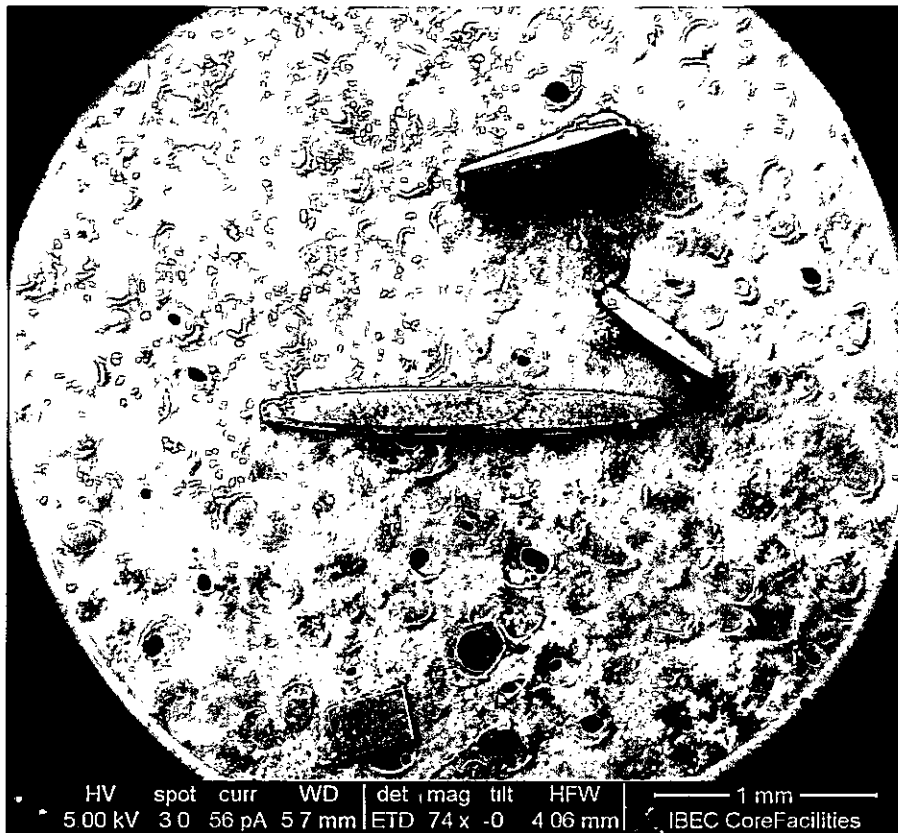


Figura 23. Micrografía SEM de grupo de cristales del calixareno 1.

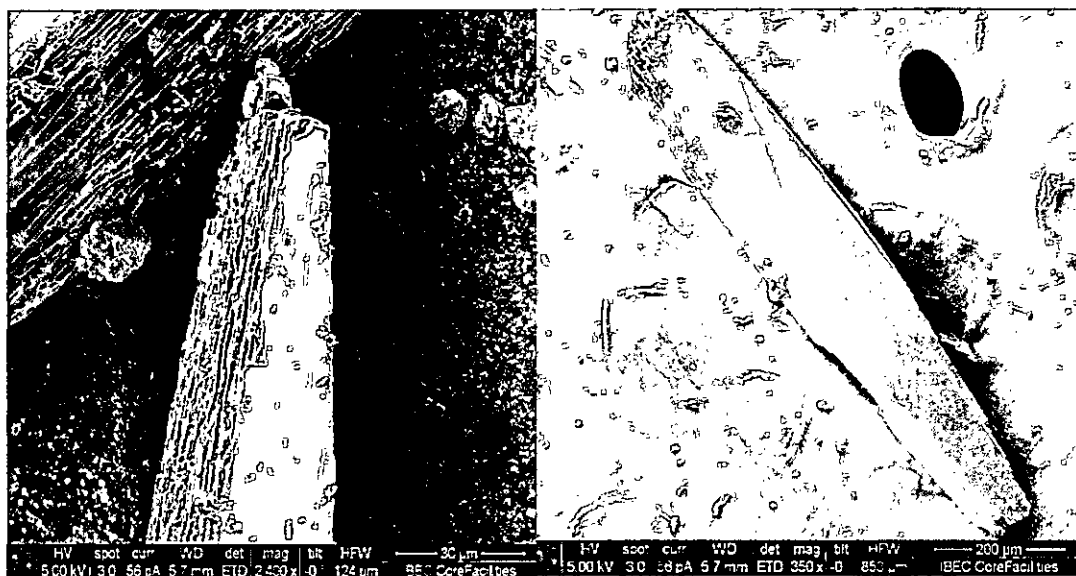


Figura 24. Micrografía SEM de un cristal del calixareno 1 con diferentes aumentos.

Las figuras 23 y 24 muestran micrografías SEM de cristales del **calixareno 1**. En estas imágenes se observa que los cristales poseen forma de láminas superpuestas lisas y corrugadas.

En la parte inferior de la figura 23 se aprecia un cristal con forma definida tipo paralelogramo. Este monocristal formado, posee caras bien definidas y bordes regulares, cuyas características demostrarían un alto grado de orden interno. Esta estructura corresponde a un monocristal del **calixareno 1**, el cual se observa en detalle en la figura 25.

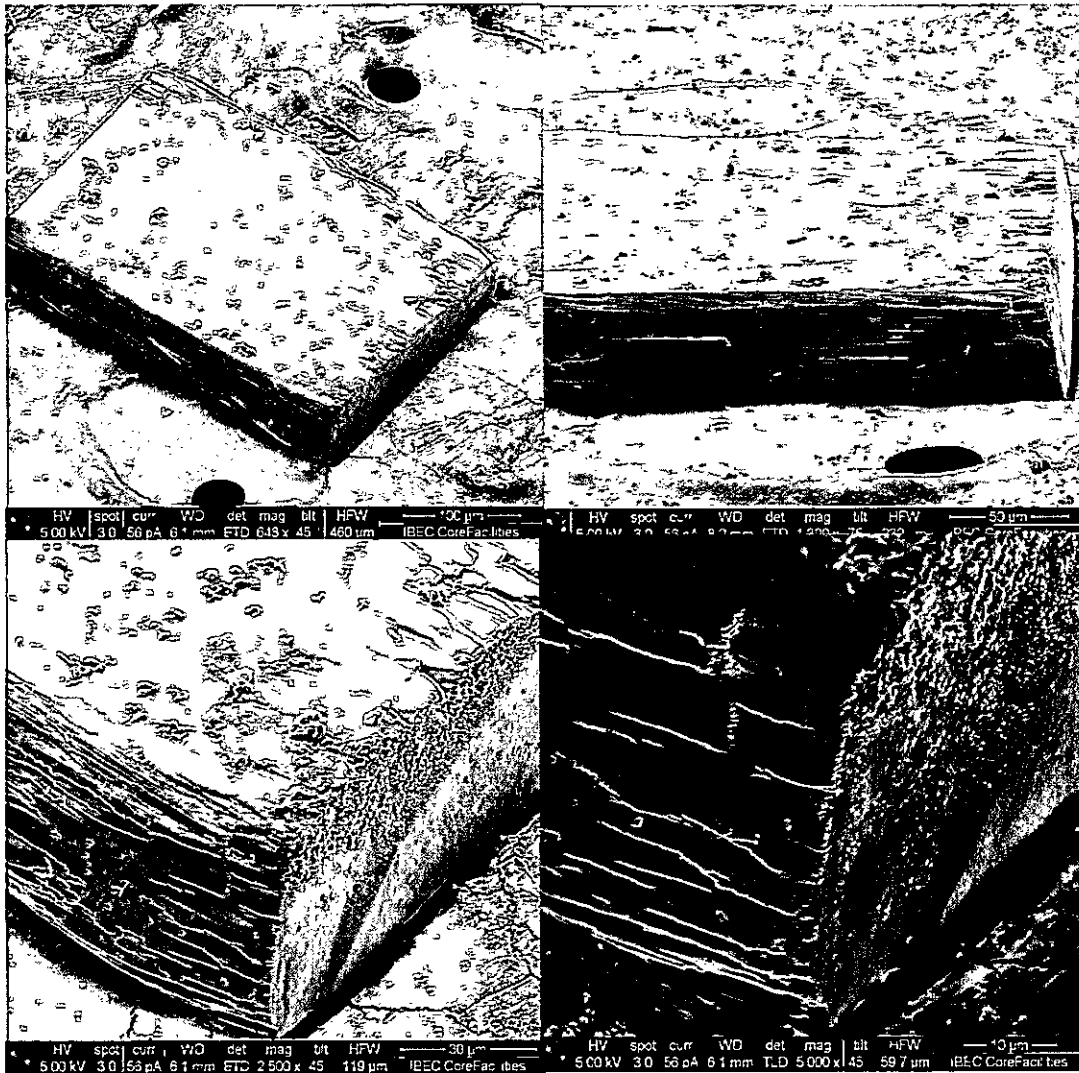


Figura 25. Micrografía SEM de un monocristal del calixareno 1.

En la figura 25 se muestra una micrografía de un monocristal del **calixareno 1**. En estas imágenes se observa una morfología de planos definidos en los cuales se diferencian zonas lisas de zonas agrietadas. Estas últimas se encuentran preferentemente en las partes exteriores del cristal.

4.2.3 Caracterización del calixareno 1 nanodecorado por el método físico de Sputtering.

4.2.3.1 Espectrofotometría UV-Vis

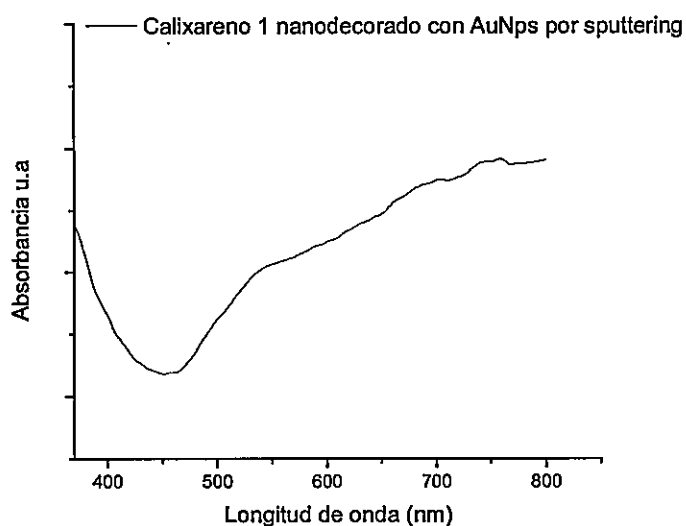


Figura 26. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 1 nanodecorado con AuNps obtenidas por el método de pulverización catódica, *sputtering*.

Los cristales del **calixareno 1** nanodecorado por *sputtering* adquieren una coloración violeta-grisácea, lo cual difiere notablemente con lo encontrado en la nanodecoración por método químico de AuNps (coloración rosácea); este cambio queda a la vez demostrado en el desplazamiento del máximo de absorción hacia mayores longitudes de onda, en comparación con lo observado para el coloide de AuNps.

La forma de la banda espectro es indicativa de una amplia dispersión de forma y tamaño de AuNps, lo cual queda demostrado mediante TEM.

4.2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión. (TEM)

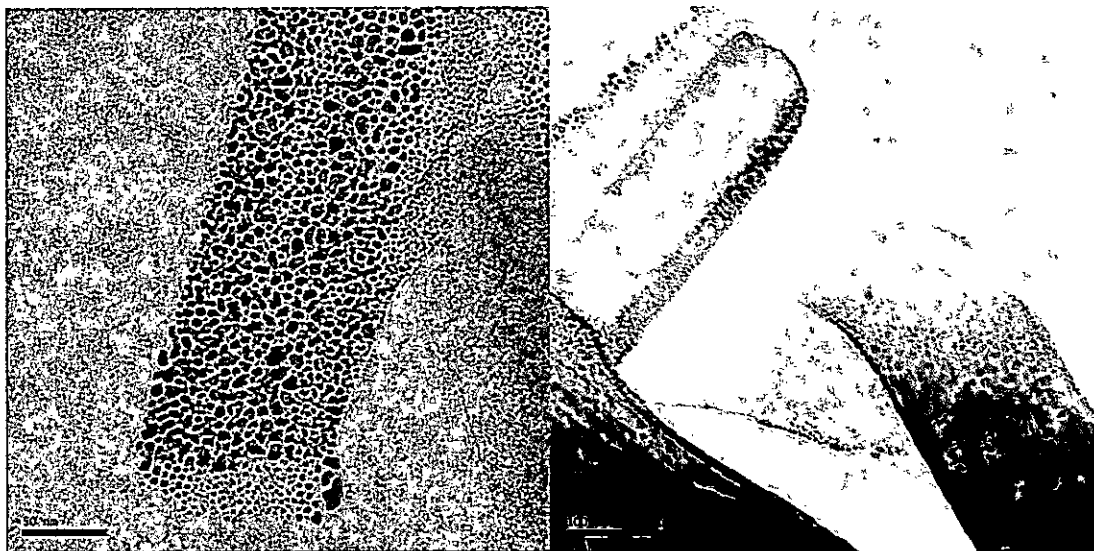


Figura 27. Micrografía TEM del calixareno 1 nanodecorado mediante *sputtering*.

En la figura 27 se muestra una micrografía de nanopartículas polimorfas con tamaño cercano a 10nm y nanopartículas esféricas esporádicas con diámetro inferior a 5 nm.

El nanodecorado se produce de manera homogénea sobre toda la superficie del **calixareno 1**, permitiendo evidenciar la forma de los cristales de este compuesto al adherirse selectivamente a la superficie de estos.

4.2.4 Caracterización de AuNPs obtenidas por método químico unidas al Calixareno 1.

4.2.4.1 Espectrofotometría UV-Vis

En la figura 28 se muestra el espectro UV-Vis comparativo de las AuNPs unidas al **calixareno 1** y las AuNps coloidales, donde se observa un desplazamiento batocrómico de la banda plasmónica desde 520 a 537nm, el cual es generado por un cambio en el entorno de la nanopartícula, al ser reemplazado el citrato por la superficie del cristal del **calixareno1**.

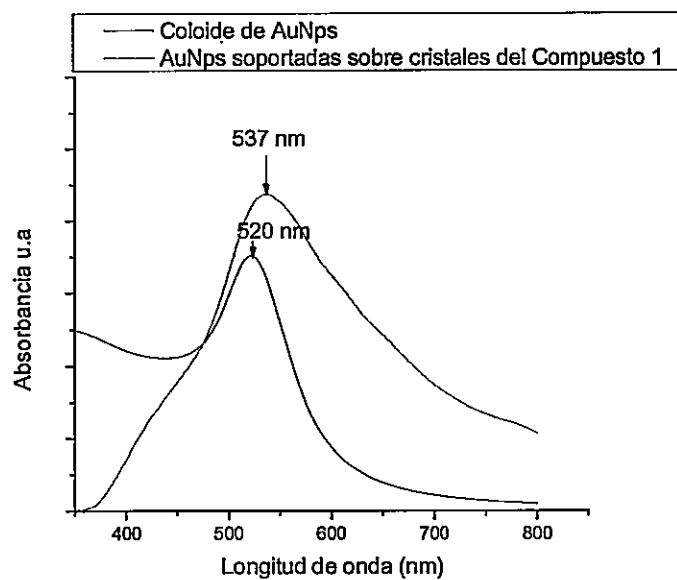


Figura 28. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 1 nanodecorado con AuNps y el coloide de AuNps.

4.2.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

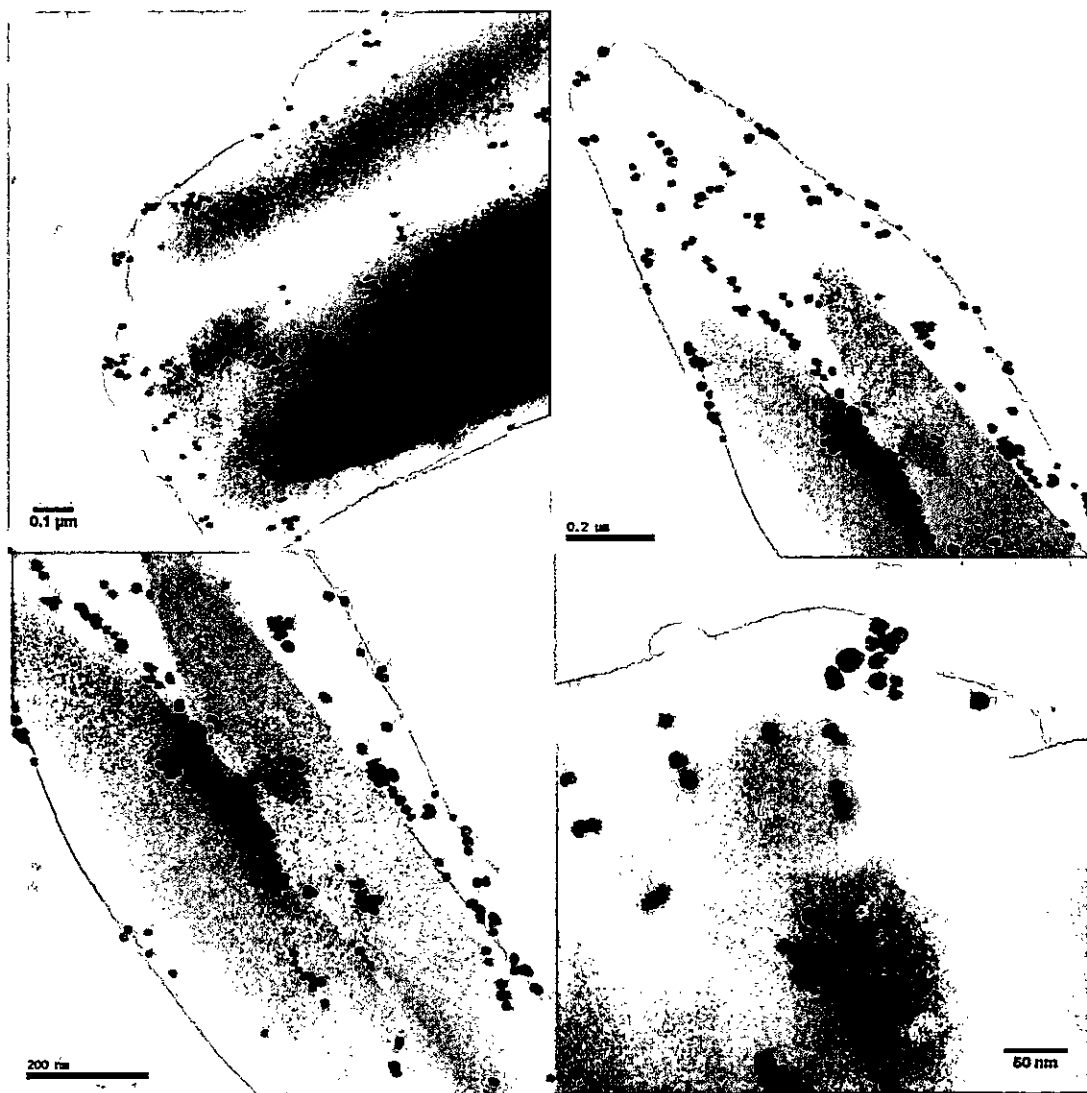


Figura 29. Micrografía TEM de cristales del calixareno 1 nanodecorado.

La figura 29 muestra una micrografía TEM de nanopartículas de oro soportadas sobre el sustrato orgánico correspondiente al calixareno 1. En ella se observa un aumento del diámetro de las AuNps, respecto del coloide conservando la dispersión de tamaño en la muestra.

Mediante esta microscopía es posible observar AuNps que están distribuidas en gran parte del cristal, observándose zonas del cristal con mayor población de AuNps⁴³.

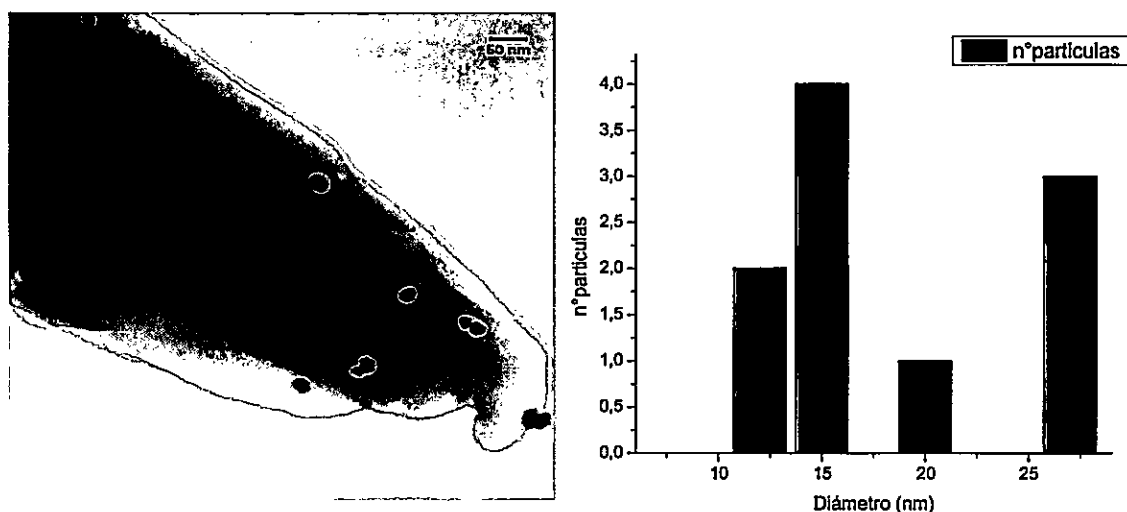


Figura 30. Micrografía TEM de cristales del calixareno 1 nanodecorado y su correspondiente histograma.

4.2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los monocristales nanodecorados del calixareno **1** fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido para analizar la adhesión superficial de las partículas de oro.

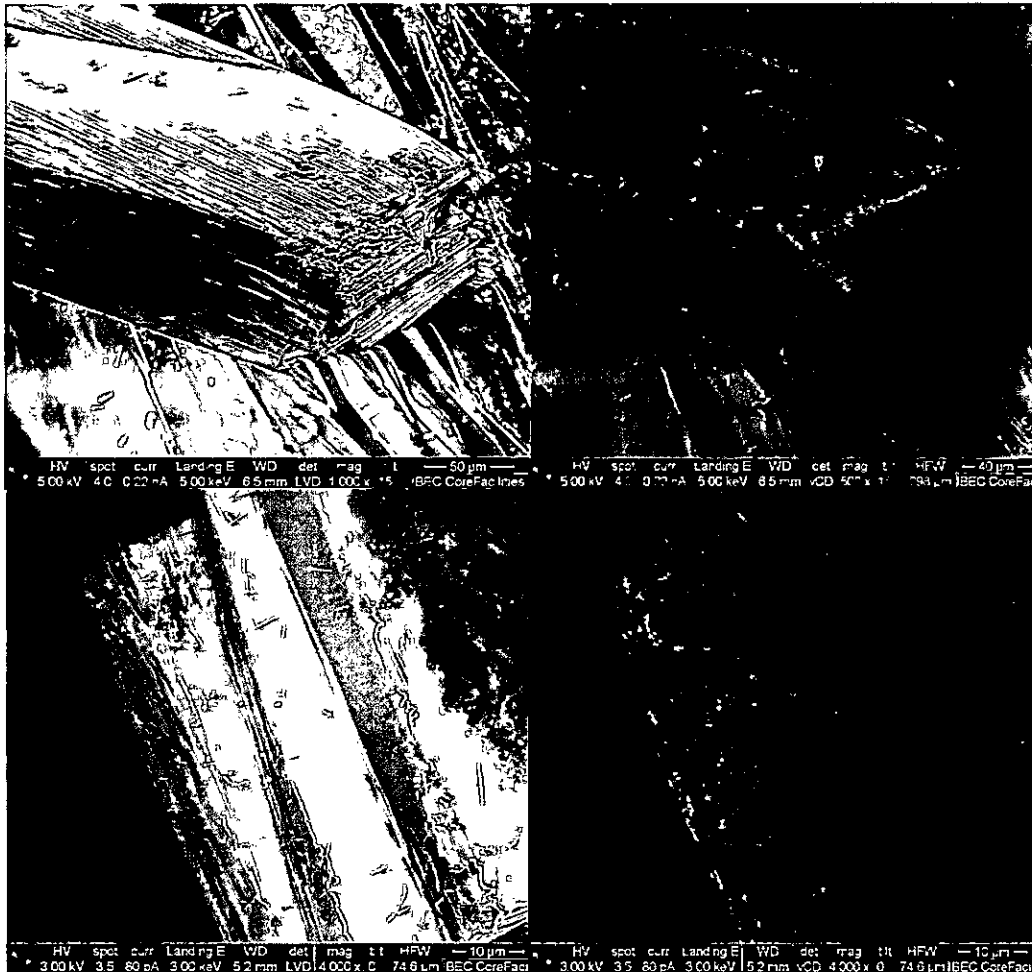


Figura 31. Micrografías SEM de monocristales nanodecorados del calixareno **1**.

La figura 31 muestra zonas preferenciales dentro de la superficie de los cristales del **calixareno 1** donde se depositan las AuNps. La técnica de *backscattering* utilizada en las micrografías (micrografía derecha) permite identificar las zonas cubiertas con AuNps y diferenciarlas de las áreas del compuesto que no interactúan con las AuNps.

Mediante esta técnica es posible identificar zonas donde la población de AuNps es más densa y zonas con ausencia de AuNps sobre la superficie del cristal.

4.2.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. (XPS)

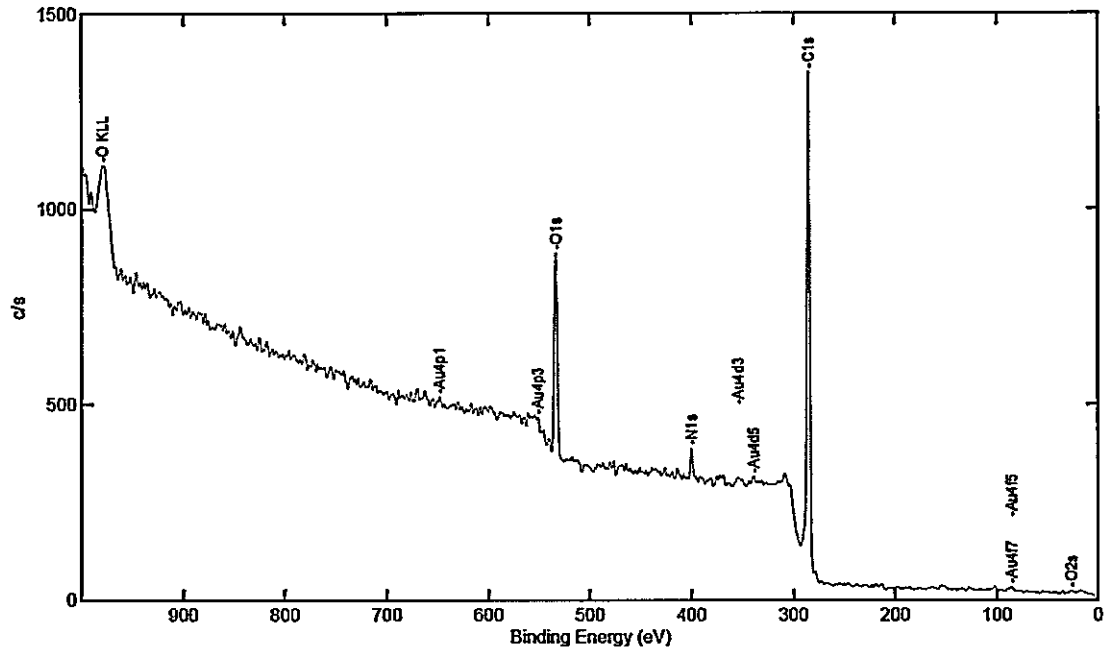


Figura 32. Espectro XPS de energías de enlace para los diferentes elementos que conforman el calixareno 1 nanodecorado.

La figura 32 muestra los elementos presentes en el **calixareno 1** nanodecorado. En esta figura se observan señales intensas correspondientes a carbono y oxígeno lo cual es concordante con la composición de la estructura de la molécula estudiada.

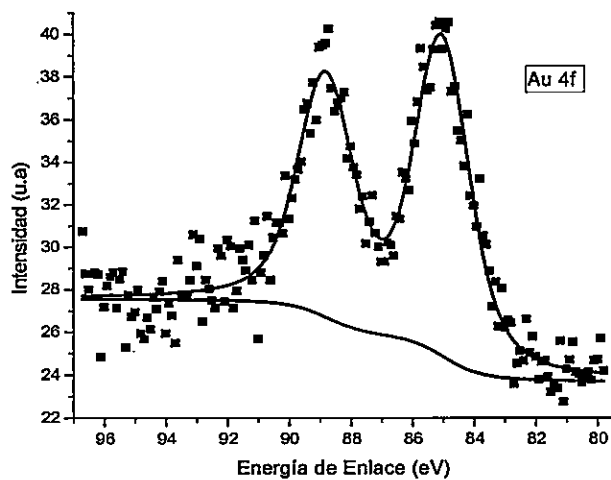


Figura 33. Espectro Xps de la región 4f del oro del calixareno 1.

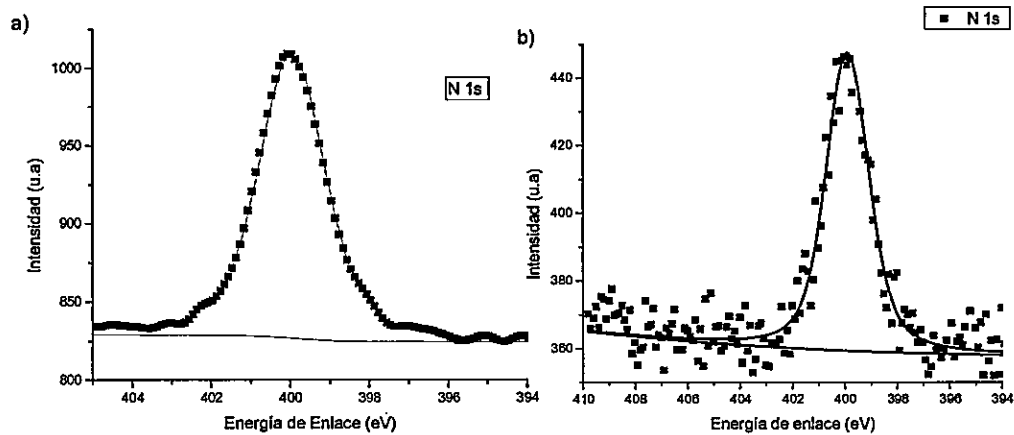


Figura 34. Espectro Xps de energía de enlace para el nitrógeno 1s a) para el calixareno 1 puro, y b) del calixareno 1 nanodecorado con AuNps.

La figura 33 muestra un espectro Xps de la región 4f del oro para el calixareno 1. Los niveles Au 4f 7/2 y Au 4f 5/2 presentan picos ubicados en 85,02 y 88,81 respectivamente, valores mayores comparados con el valor correspondiente al oro puro⁴⁴. El aumento de la magnitud de estas señales se debe a que algunos átomos de oro han sido oxidados luego de la unión con el calixareno 1⁴⁵.

La figura 34 a) muestra el espectro de la región 1s del N del calixareno 1. El espectro Xps de deconvolución para el compuesto puro muestra una señal en 399,97 la cual es consistente con la correspondiente a nitrógeno unido a carbono⁴⁶.

El nitrógeno 1s del calixareno 1 nanodecorado se muestra en la figura 34 b). En el espectro se observa una disminución del máximo de energía a 399,89. Esto podría deberse a la entrega de electrones del oro al nitrógeno disminuyendo el estado de oxidación del nitrógeno. Este desplazamiento de energía de enlace del N1s a un menor nivel se ha observado también en ADN quimisorbido sobre superficies de oro⁴⁷.

4.2.5 Caracterización de AuNbs unidas al calixareno 1

4.2.5.1 Espectrofotometría de Absorción.

La figura 35 muestra el espectro de absorción de las AuNbs y de las AuNbs unidas al calixareno 1. Se observa un desplazamiento batocrómico de ambas bandas, desde 516 a 538nm (banda transversal) y desde 729 a 762nm (banda longitudinal), debido al cambio en el entorno de la nanobarra producto de la unión al calixareno 1¹⁷.

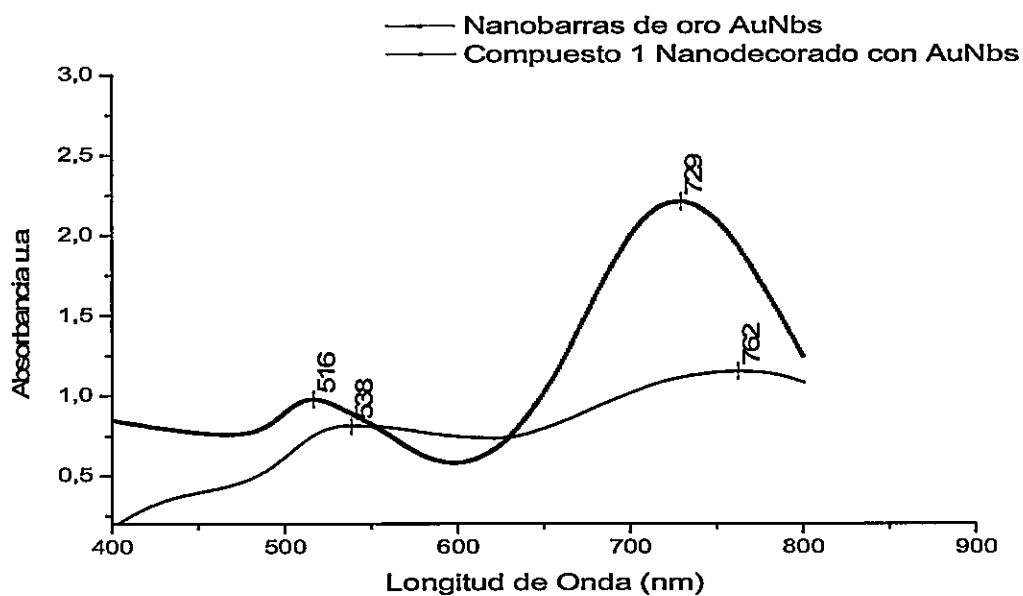


Figura 35. Espectro de absorbancia del coloide de AuNbs y de AuNbs unidas al calixareno 1.

4.2.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La figura 36 muestra la micrografía TEM de las AuNbs unidas al calixareno 1. Se observa una distribución homogénea tanto en tamaño como forma, con bajo grado de agregación⁴⁸.

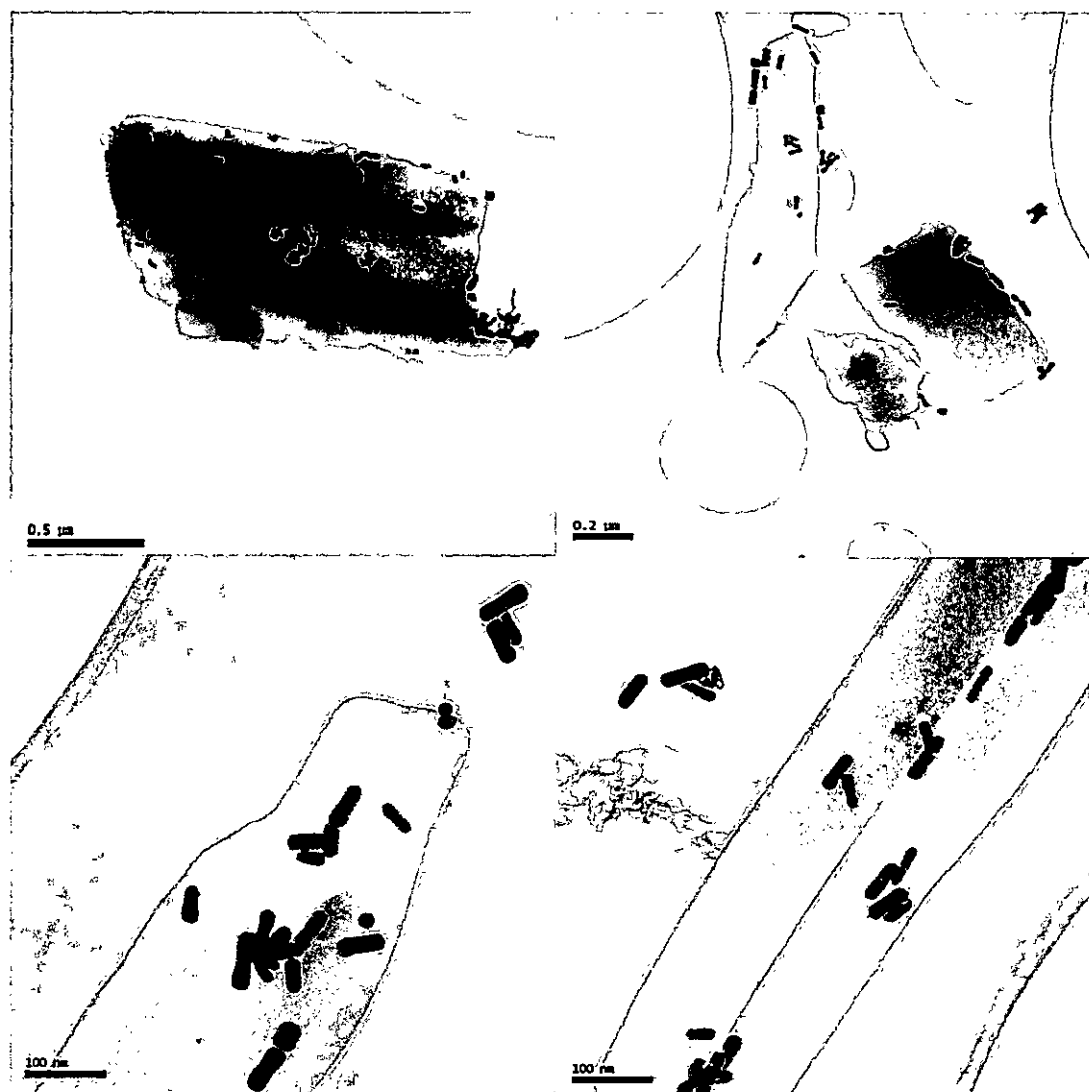


Figura 36. Micrográficas TEM de las AuNbs unidas al calixareno 1.

4.3 Caracterización del calixareno 2 nanodecorado por el método físico de Sputtering.

4.3.1 Espectrofotometría UV-Vis

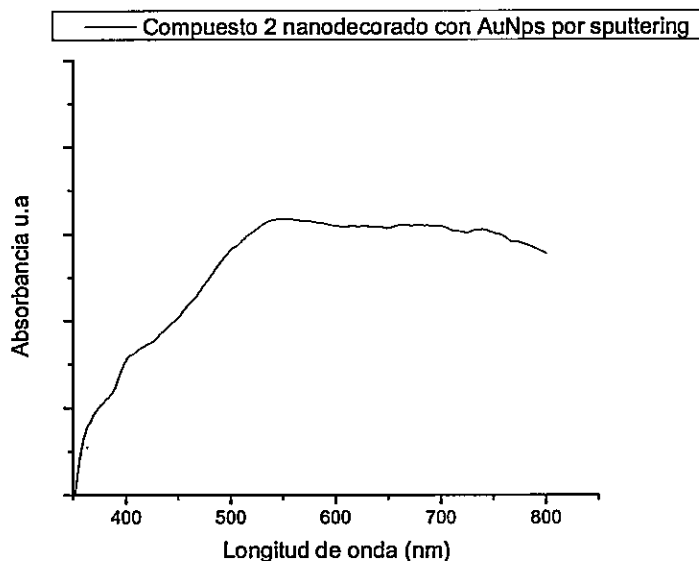


Figura 37. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 2 nanodecorado con AuNps obtenidas por el método de pulverización catódica *sputtering*.

La figura 37 muestra el espectro de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 2 nanodecorado con AuNps obtenidas por el método de *sputtering*.

Un ensanchamiento de la señal es observado, consecuencia de la polidispersión del tamaño y forma de las partículas, encontrándose un máximo de absorción poco definido a longitud de onda mayor al reportador para AuNps puras⁴⁹. Este método de síntesis genera partículas con una amplia dispersión de tamaño lo que fue corroborado mediante TEM.

4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

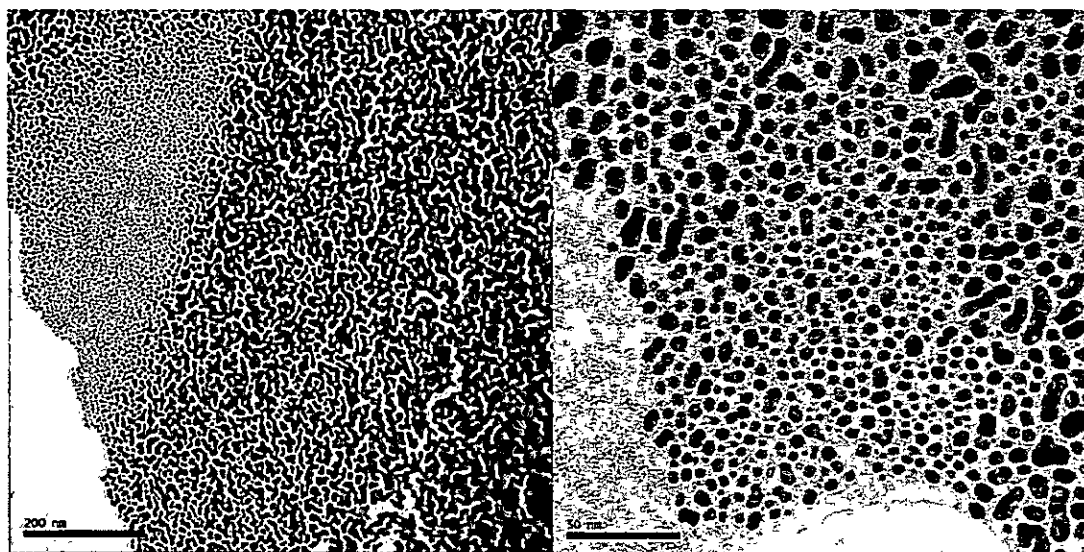


Figura 38. Micrografía TEM del calixareno 2 nanodecorado por *sputtering*.

La figura 38 muestra micrografías TEM del calixareno 2 nanodecorado por el método de pulverización catódica *sputtering*; estas micrografías permiten observar una disposición homogénea del depósito de oro tendiendo a la formación de nanopartículas con diámetros entre 2 y 10 nm. La mayoría de estas nanopartículas son esféricas observándose también partículas con relación de aspecto diferente de uno.

4.3.3 Caracterización de las AuNPs obtenidas por método químico unidas al calixareno 2

4.3.3.1 Espectrofotometría UV-Vis

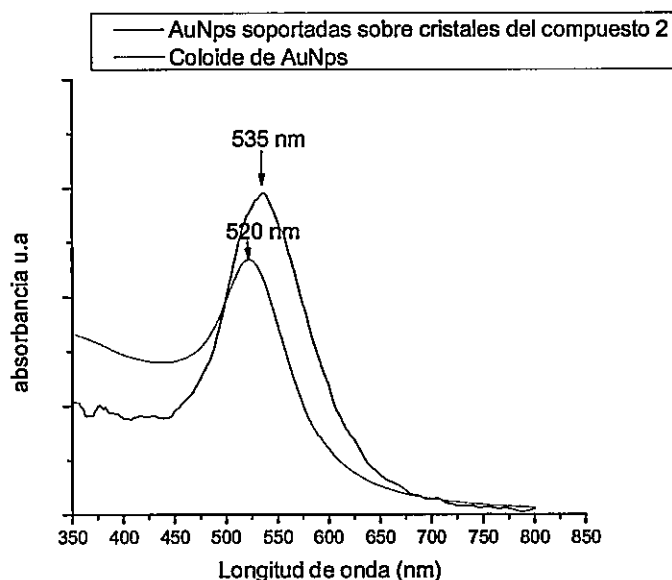


Figura 39. Espectro comparativo de reflectancia difusa UV-Vis. Del calixareno 2 nanodecorado con AuNps y el coloide de AuNps.

El espectro UV-Vis., muestra un leve desplazamiento del máximo de absorción a 535nm producto del cambio en el entorno de las AuNps al unirse a cristales del calixareno 2. Este aumento además podría ser indicativo de un aumento leve en el diámetro de las AuNps.

4.3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

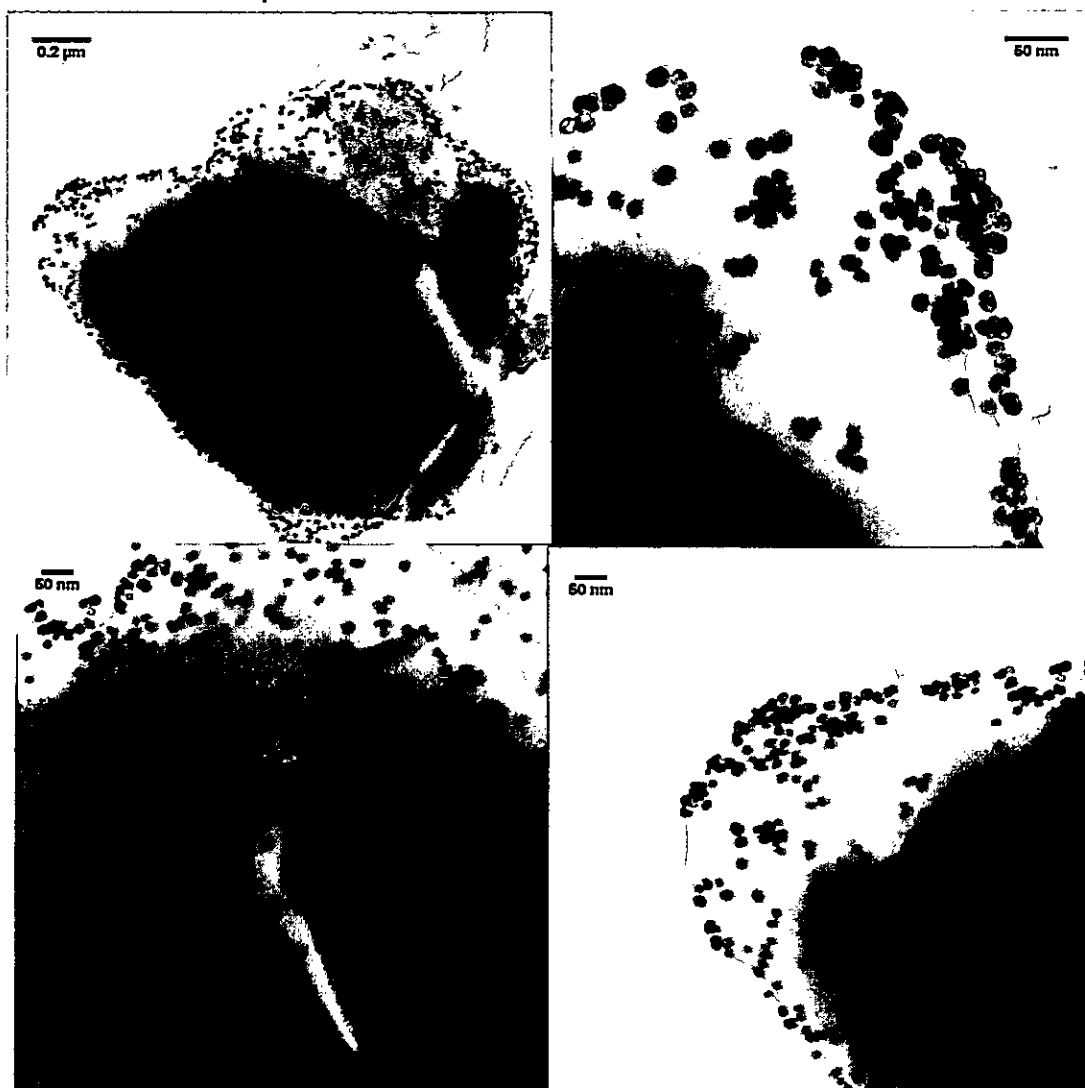


Figura 40. Micrografía TEM del calixareno 2 nanodecorado.

Las micrografías TEM de la figura 40 muestran cristales del calixareno 2 decorados, observándose en estas, nanopartículas esféricas con diámetro inferior a 20 nm.

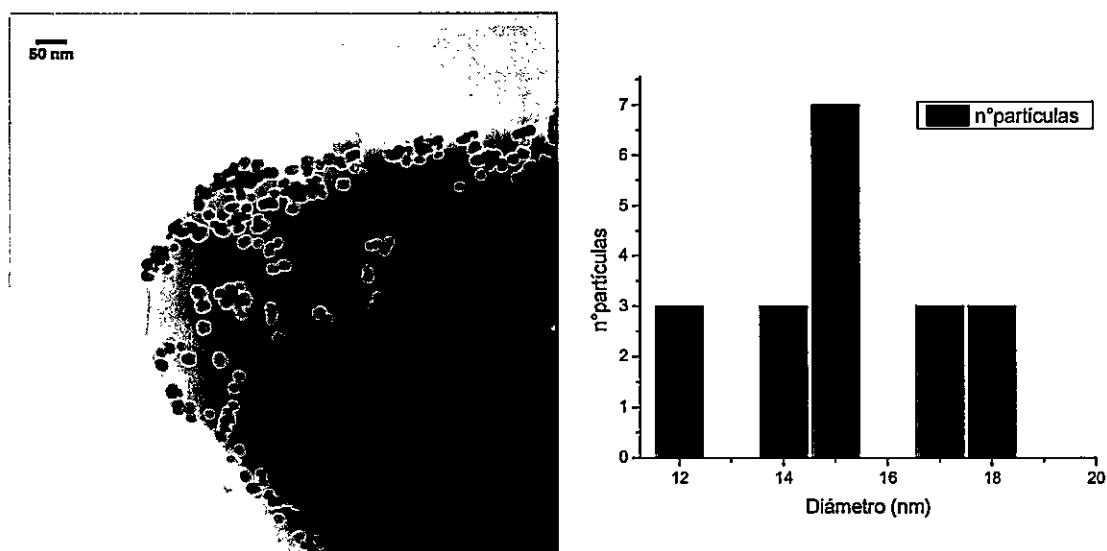


Figura 41. Micrografía TEM del calixareno 2 nanodecorado y su correspondiente histograma.

El calixareno 2 nanodecorado presenta una baja dispersión de tamaño, por lo cual la nanodecoración del calixareno 2 genera muestras homogéneas con AuNps mayoritariamente con diámetro de 15 nm. A diferencia del calixareno 1 existen zonas muy densamente pobladas de AuNps y todas estas poseen diámetros similares.

4.3.4 Caracterización de las AuNbs unidas al calixareno 2.

4.3.4.1 Espectrofotometría de absorción

En la figura 42 se presenta un espectro de absorción comparativo entre el coloide de AuNbs y las AuNbs adheridas a cristales del **calixareno 2**.

Se observa un desplazamiento en el máximo de absorción transversal desde 516 a 526nm y además un aumento en la longitud de onda de la banda longitudinal desde 729 a 777 nm.

Este aumento batocrómico (desplazamiento hacia IR) se debe a cambios en la relación de aspecto de las nanobarras estabilizadas con el **calixareno 2**.

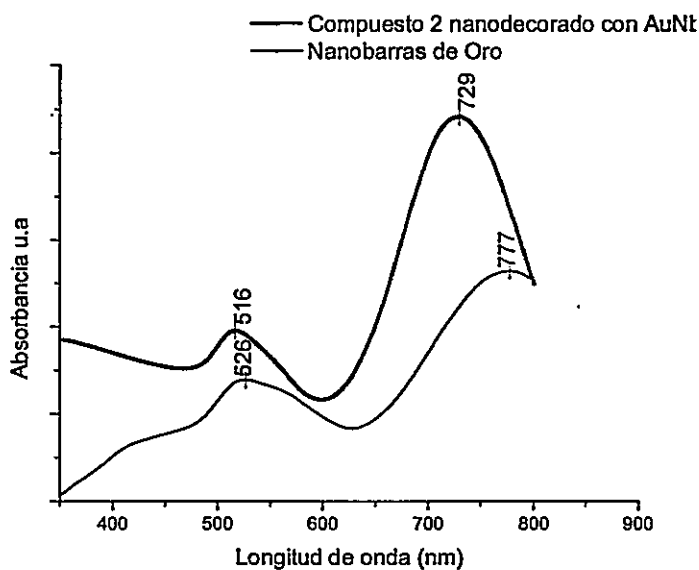


Figura 42. Espectros de absorción del coloide de AuNbs y AuNbs adheridas al **calixareno 2**.

4.3.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La figura 43 presenta imágenes TEM de cristales del calixareno 2 nanodecorado con las nanobarras de oro.

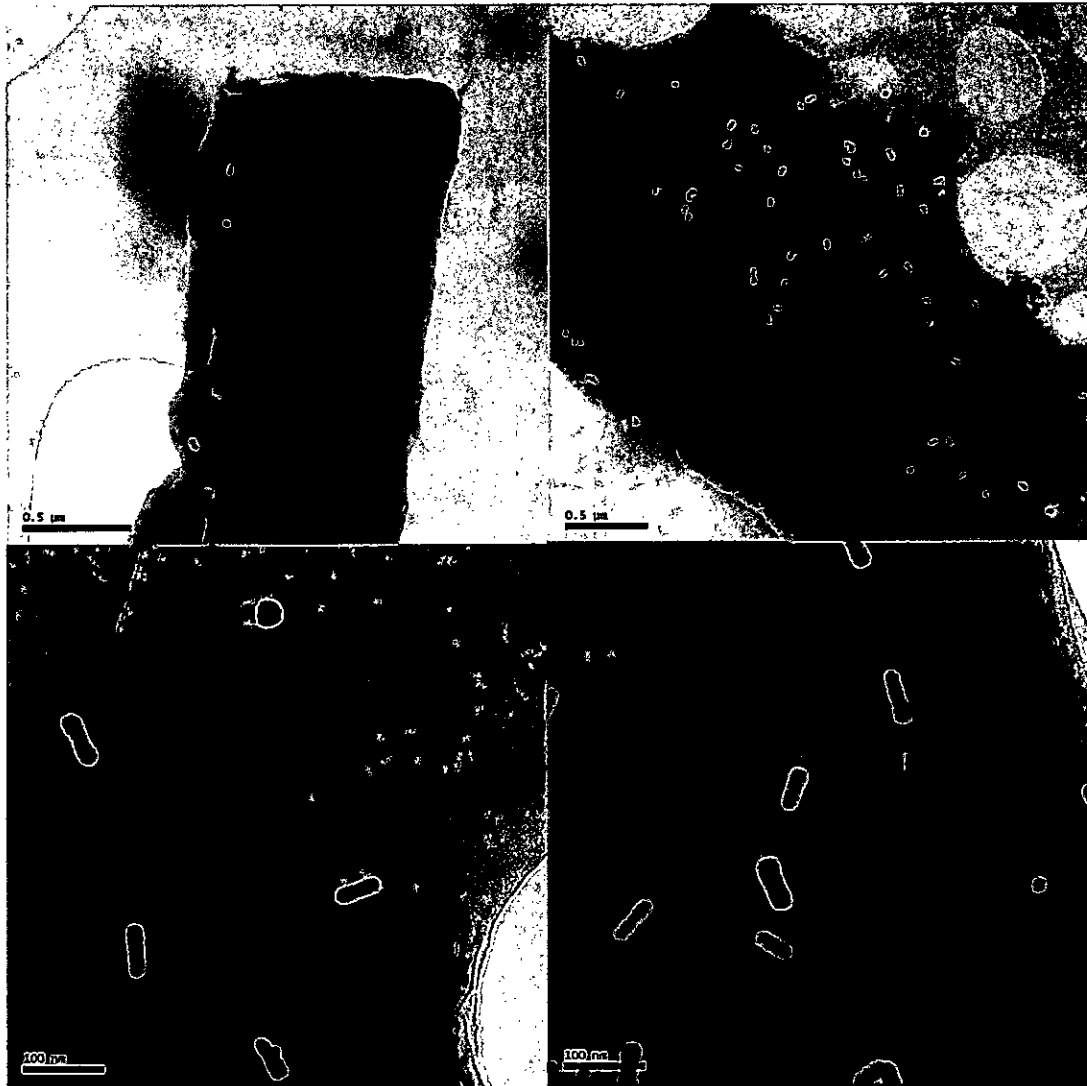


Figura 43. Micrografías TEM de las AuNbs soportadas sobre el calixareno 2.

4.3.5 Caracterización de las AgNps obtenidas por método químico unidas al calixareno 2.

Se seleccionó el **calixareno 2** para realizar la decoración, debido a que en un ensayo previo este compuesto presentó mayor afinidad con las AgNps que los otros compuestos. Una vez obtenido el **calixareno 2** nanodecorado con AgNps fue caracterizado mediante espectrofotometría de reflectancia difusa UV-Vis y TEM^{48,49}.

4.3.5.1 Espectrofotometría de absorción

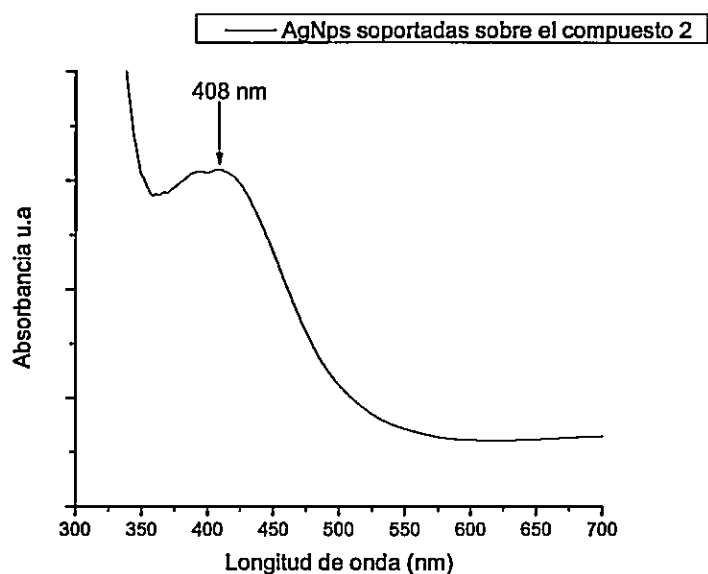


Figura 44. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis., de cristales del calixareno 2 nanodecorado con AgNps.

La figura 44 muestra el espectro de reflectancia difusa para el **calixareno 2** nanodecorado con nanopartículas de plata. El máximo de absorción se desplaza de 400nm, para las AgNps coloidales a 408nm para para las AgNps en el **calixareno 2** nanodecorado. El corrimiento experimentado es leve al compararse con lo observado del **calixareno 2** con AuNps. Estos resultados son concordantes con lo reportado en literatura donde compuestos con grupos funcionales amino tienen gran afinidad con nanoestructuras de plata^{50,51}.

La forma y el tamaño que adquieren las AgNps en contacto con el **calixareno 2** queda en evidencia con las micrografías TEM.

4.3.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

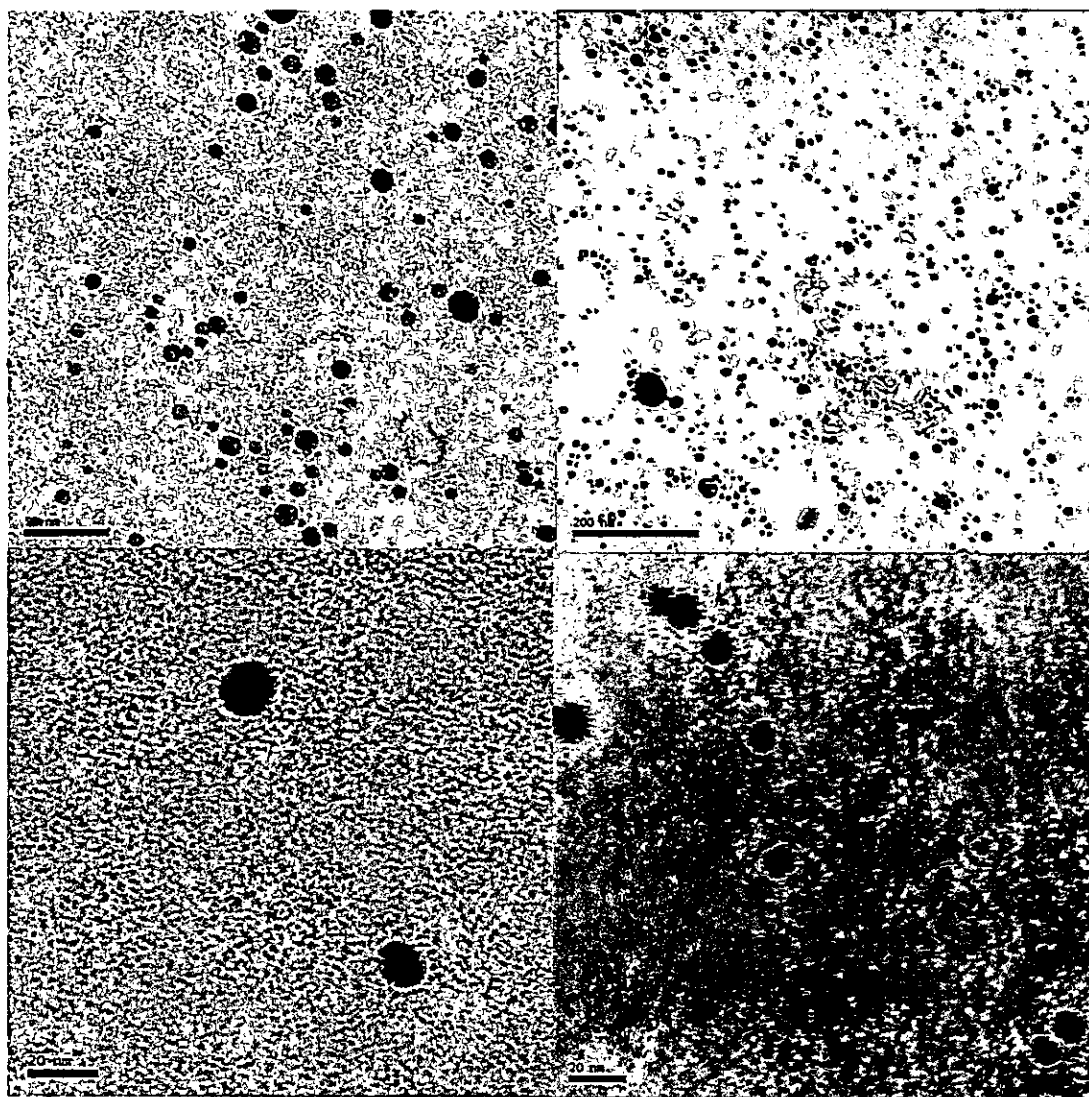


Figura 45. Micrografías TEM de las AgNps unidas al calixareno 2.

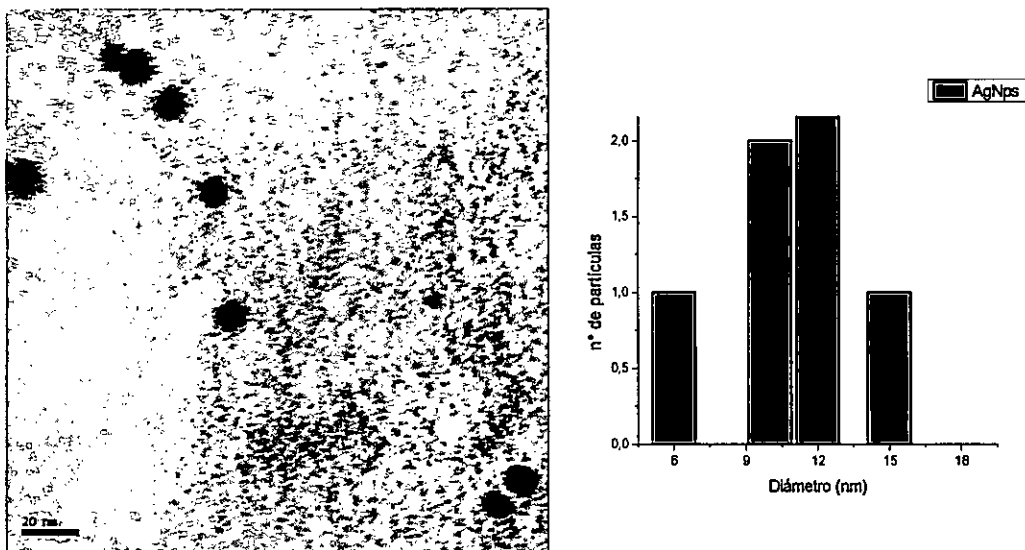


Figura 46. Micrografía TEM de cristales del calixareno 2 nanodecorado con AgNps (izquierda). Histograma del tamaño de las AgNps estabilizadas en la superficie del calixareno 2 (derecha).

En las figuras 45 y 46 se observan micrografías TEM del **calixareno 2** nanodecorado con AgNps. El histograma de la figura 46 entrega un tamaño promedio de 12 nm para las AgNps estabilizadas con el **calixareno 2**.

4.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

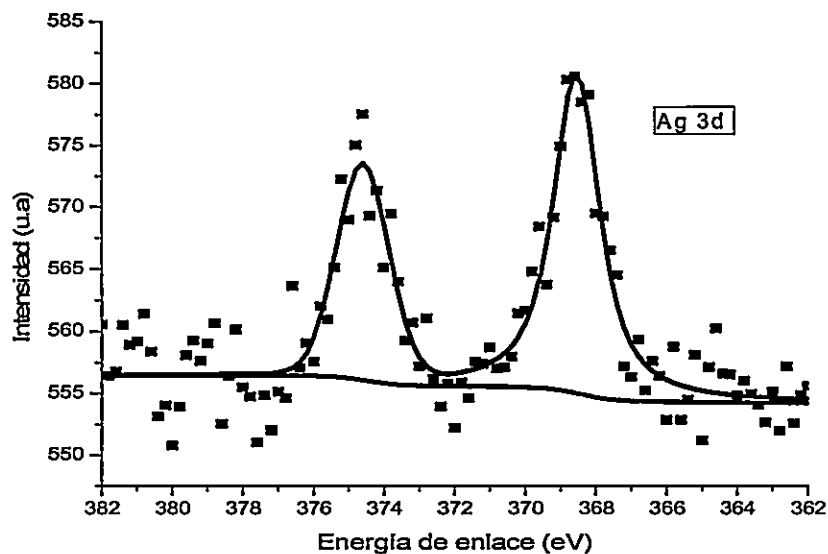


Figura 47. Espectro Xps de la región 3d de la plata.

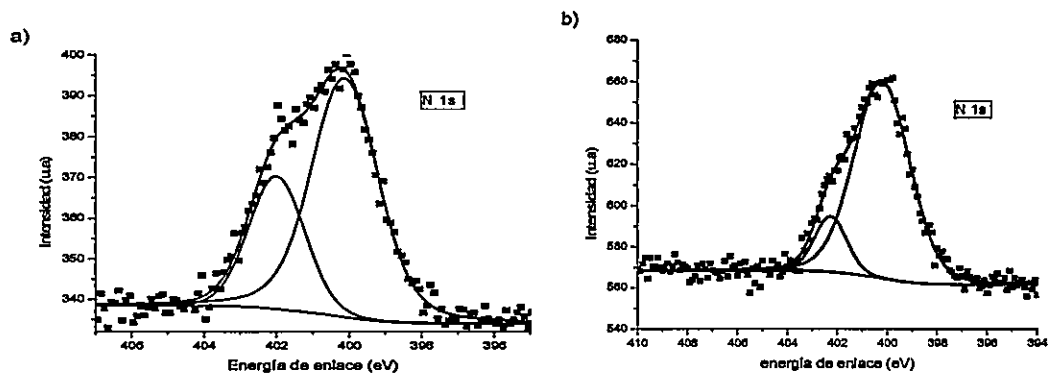


Figura 48. Espectro Xps para el nitrógeno 1s a) para el calixareno 2 puro y b) del calixareno 2 nanodecorado.

La figura 47 muestra el espectro Xps de la región 3d 5/2 de la plata que presenta dos componentes con energías enlace 368,54 y 374,59 eV. El valor de energía de enlace menor corresponde a plata metálica y el valor mayor corresponde a plata de las AgNps unidas al grupo amino del **calixareno 2**⁵².

En la figura 48 se muestran los espectros Xps de energía de enlace para el nitrógeno 1s del **calixareno 2**. La imagen a) presenta el espectro Xps de deconvolución de la región 1s del nitrógeno del **calixareno 2** puro, con una señal en 401,99 eV; señal correspondiente a nitrógeno protonado de un grupo amino⁴⁶. La imagen b) muestra el espectro Xps de deconvolución de la región 1s del nitrógeno del **calixareno 2** nanodecorado con AgNps que presenta una energía de enlace menor de 400,21 eV. La disminución de la energía de enlace es explicada por la coordinación del nitrógeno a los átomos de plata, siendo este valor correspondiente al nitrógeno desprotonado.

4.4 Caracterización del calixareno 3 nanodecorado por el método físico de Sputtering.

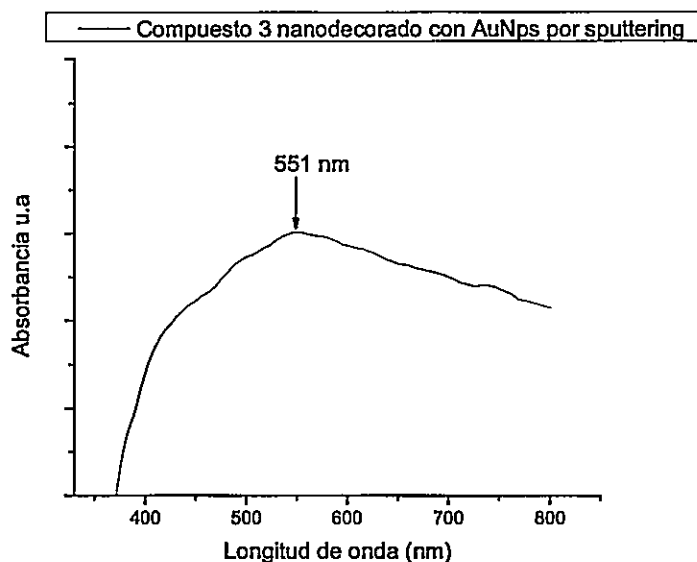


Figura 49. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 3 nanodecorado con AuNps obtenidas por el método de pulverización catódica, *sputtering*.

La figura 49 muestra un espectro de reflectancia difusa para el calixareno 3. Se observa una banda ancha, la que es indicativa de una gran dispersión de tamaño, lo que fue verificado posteriormente por TEM. El máximo de absorción se encuentra desplazado a mayor longitud de onda debido al cambio de entorno de las AuNps obtenidas por *sputtering* depositadas sobre cristales del calixareno 3.

4.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

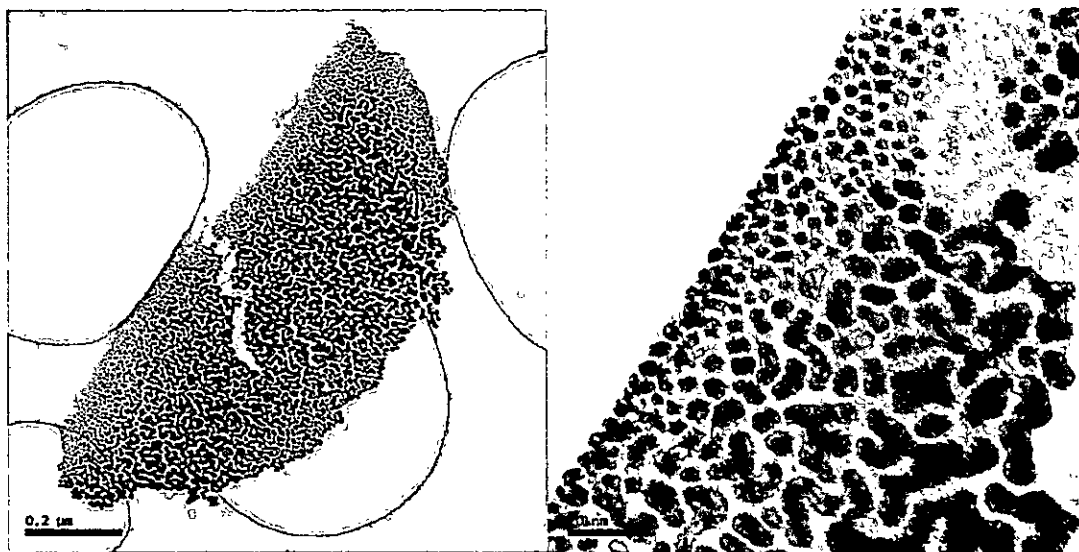


Figura 50. Micrografía TEM del calixareno 3 nanodecorado por *sputtering*.

Cristales del calixareno 3 nanodecorados son mostrados en la figura 50, observándose nanopartículas de múltiples formas adheridas al calixareno 3, que poseen un diámetro inferior a 10 nm. Se observan además partículas amorfas dispersadas de manera homogénea.

4.4.3 Caracterización de las AuNPs obtenidas por método químico unidas al calixareno 3.

4.4.3.1 Espectrofotometría UV-Vis

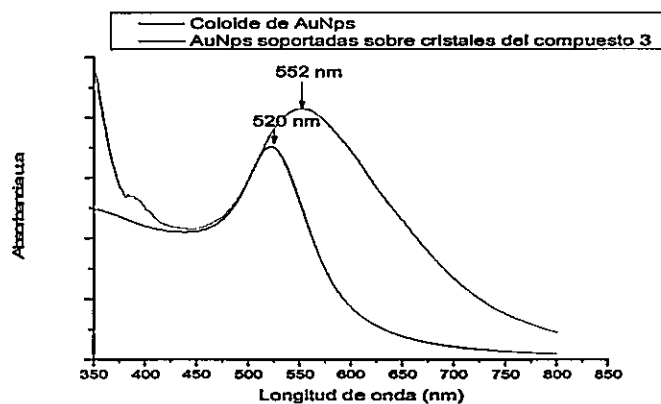


Figura 51. Espectro comparativo de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 3 nanodecorado con AuNps y el coloide de AuNps.

La figura 51 muestra el espectro del **calixareno 3** nanodecorado el cual presenta un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (552nm). Este desplazamiento es de mayor magnitud que los calixarenos 1 y 2, debido a un aumento en el tamaño de las AuNps lo que fue confirmado mediante microscopía electrónica de transmisión.

4.4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

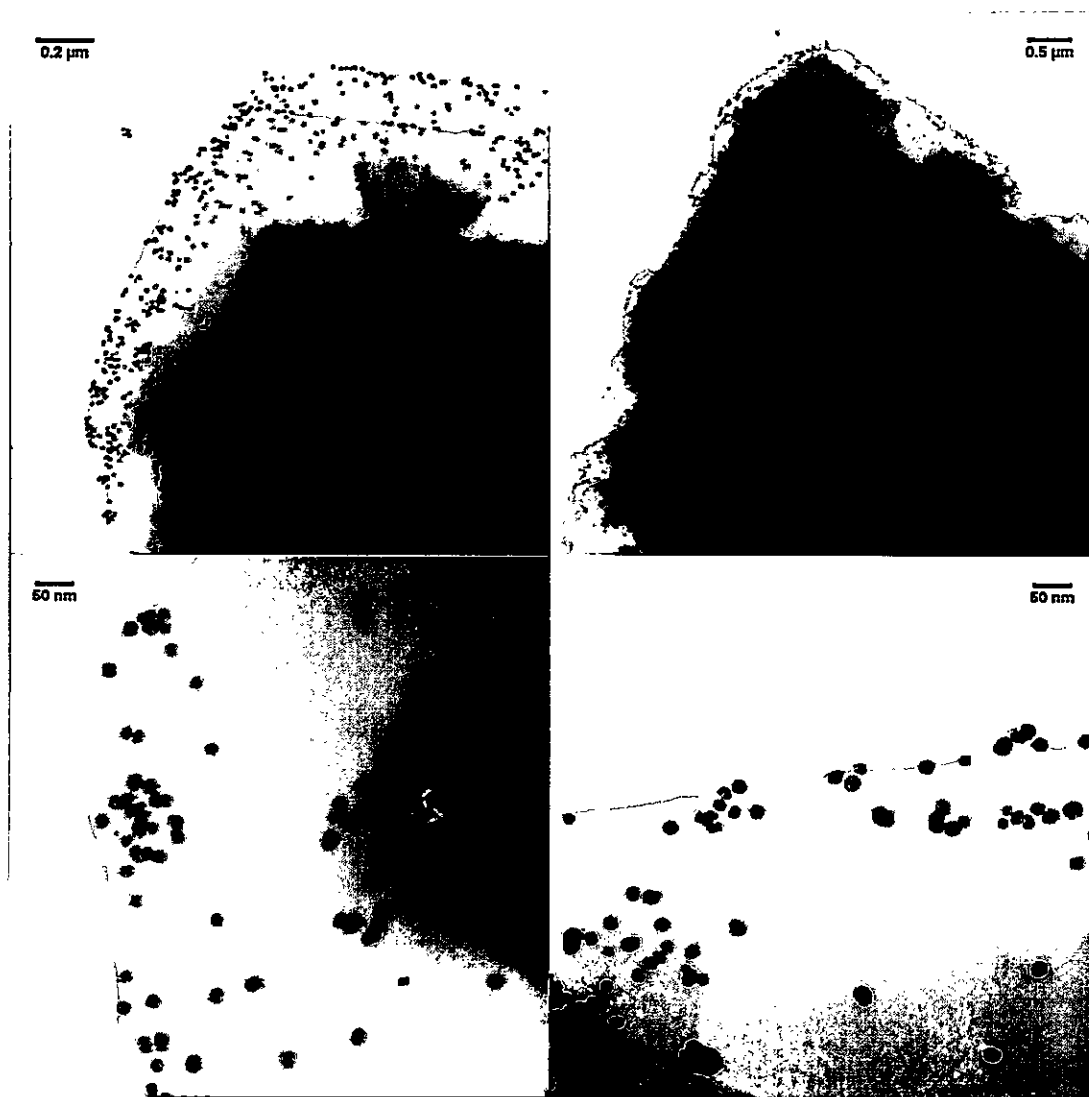


Figura 52. Micrografía TEM del calixareno 3 nanodecorado.

Las imágenes TEM de cristales del calixareno **3** de la figura 52, presentan AuNps esféricas adheridas con diámetros inferior a 20 nm una con baja dispersión de tamaño. Estos resultados dan cuenta que el desplazamiento del máximo de absorción en el espectro UV-Vis se debe principalmente, a una mayor densidad de AuNps con una mayor cercanía entre ellas.

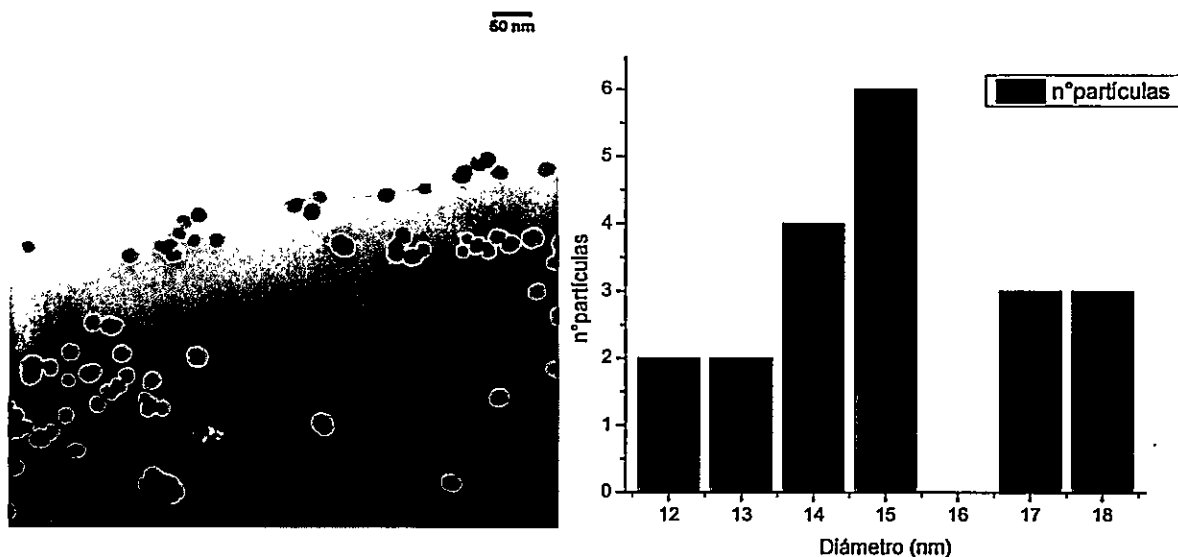


Figura 53. Micrografía TEM del calixareno **3** nanodecorado y su correspondiente histograma.

4.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

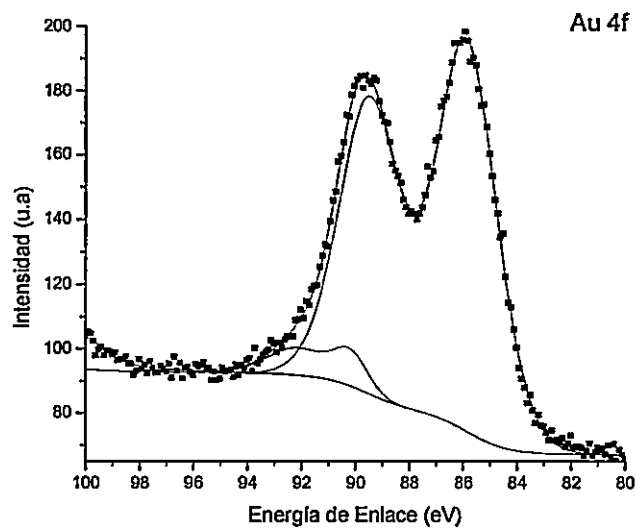


Figura 54. Espectro Xps de la región 4f del Oro.

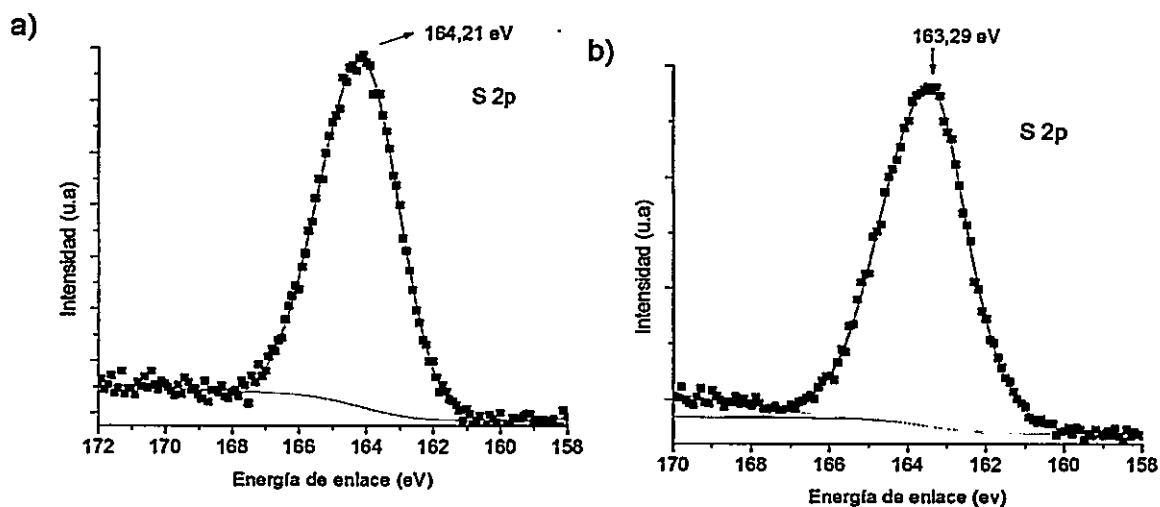


Figura 55. Espectro Xps para el azufre 2p a) para el calixareno3 puro y b) del calixareno 3 nanodecorado.

El espectro XPS para la región 4f del oro para el calixareno 3 decorado, figura 54, presenta un aumento en el valor de su energía de enlace, lo cual es consecuente con un aumento en el estado de oxidación del oro metálico nanoparticulado al encontrarse en un entorno con átomos de azufre que permiten su estabilización.

En la figura 55 se puede apreciar la disminución de energía de enlace de la región del azufre 2p del calixareno interaccionando con la AuNPs. El valor máximo representado por la curva de ajuste del azufre para el calixareno 3 puro (figura 55 a), corresponde al valor característico del enlace doble C=S⁵³.

El valor máximo de la curva de ajuste de la región 2p del calixareno 3 nanodecorado de 163.29 eV (figura 55 b) coincide con el valor demostrado por cálculos teóricos y análisis bibliográficos de la interacción azufre – AuNps^{54,55}.



4.5 Caracterización del calixareno4 nanodecorado con AuNps por el método físico de *Sputtering*

4.5.1 Espectrofotometría UV-Vis

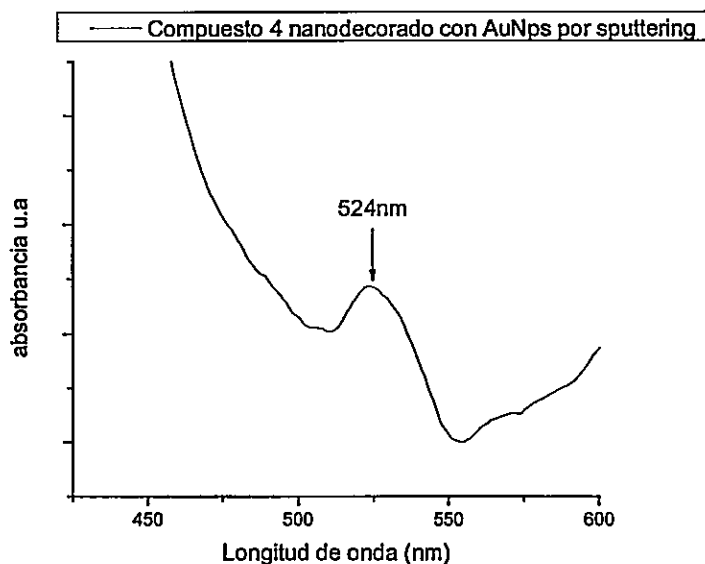


Figura 56. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 4 nanodecorado con AuNps obtenidas por el método de pulverización catódica, *sputtering*.

Al comparar los espectros de reflectancia difusa UV-Vis AuNps de los calixarenos 1-4 decorados es posible inferir que el compuesto que presenta una mayor homogeneidad de tamaño y forma es el calixareno 4, cuyos espectros UV-Vis presentan un máximo de absorbancia en 524 nm, valor muy cercano al máximo que presentan las AuNps obtenidas por método químico.

4.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

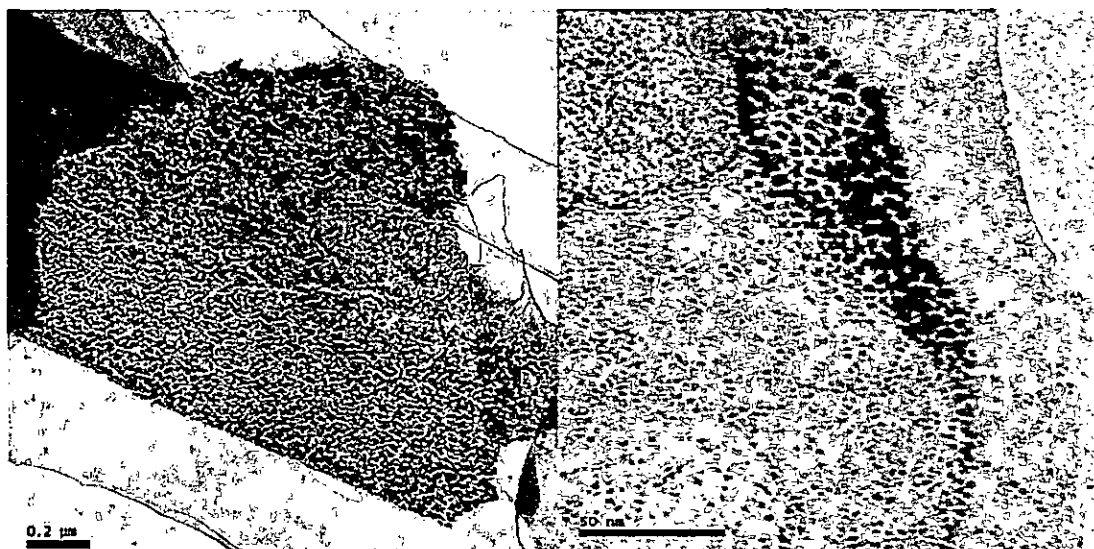


Figura 57. Micrografía TEM del calixareno 4 nanodecorado por *sputtering*.

Las micrografías TEM de cristales del calixareno 4 muestran AuNps con diámetro cercano a 5nm localizadas en zonas específicas de las caras de los cristales.

Este compuesto presenta Nps adheridas con una mayor homogeneidad en el tamaño y forma, resultados que son concordantes con lo encontrado en el espectro de reflectancia difusa UV-Vis.

4.5.3 Caracterización de las AuNPs obtenidas por método químico unidas al calixareno 4.

4.5.3.1 Espectrofotometría UV-Vis

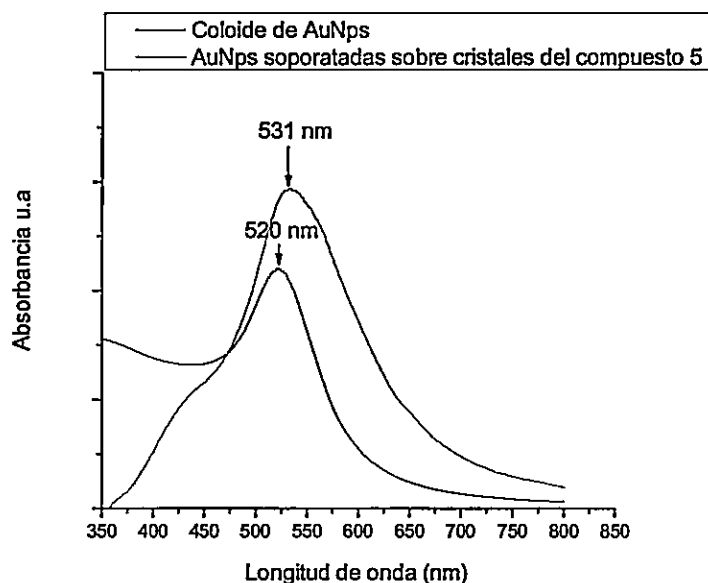


Figura 58. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 4 nanodecorado con AuNps y coloide de AuNps.

El espectro del calixareno 4 nanodecorado presenta el menor corrimiento del máximo de absorción, respecto a los espectros de los calixarenos 1-3, presentando un máximo en 531nm.

El ancho de la banda da indicios de una baja dispersión de tamaño, resultado que fue corroborado por estudios TEM.

4.5.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

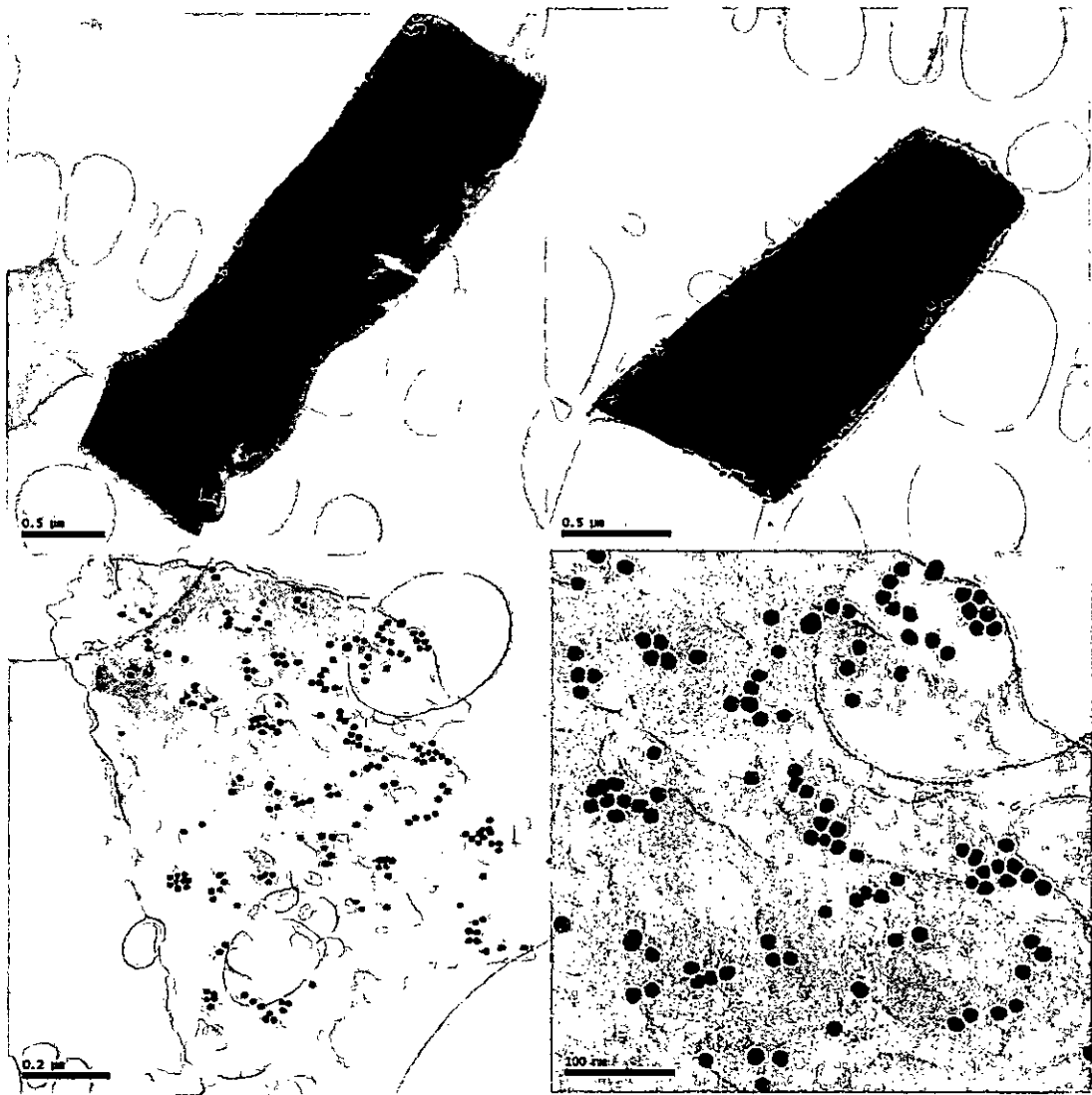


Figura 59. Micrografía TEM del calixareno 4 nanodecorado.

La figura 59 muestra micrografías TEM de cristales del calixareno 4 decorado con AuNps preparadas por el método de Turkevich. En estas imágenes se observan Nps esféricas con una distribución homogénea de tamaño localizada en zonas específicas de las caras de los cristales.

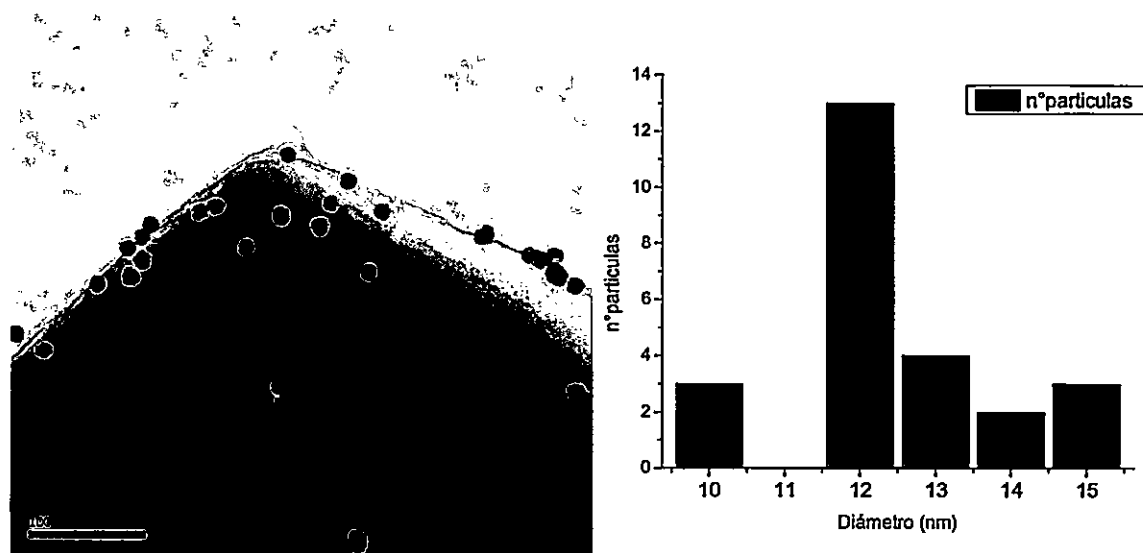


Figura 60. Micrografía TEM del calixareno 4 nanodecorado y su correspondiente histograma.

4.5.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los monocristales nanodecorados del calixareno 4 fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido para analizar la adhesión superficial de las nanopartículas de oro.

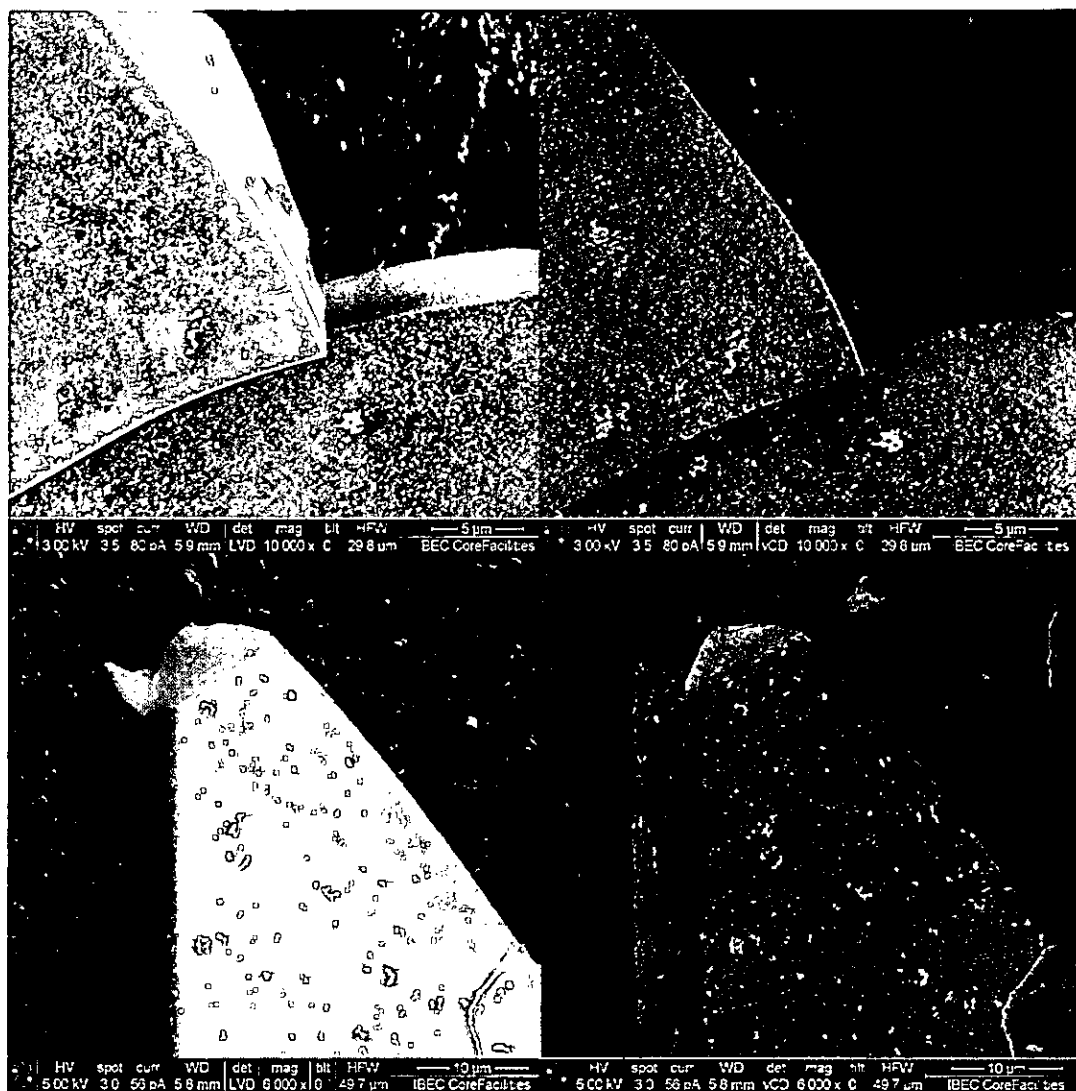


Figura 61. Micrografía SEM de monocristales del calixareno 4 nanodecorado.

Las micrografías SEM de la figura 61 muestran la superficie de caras de monocristales del **calixareno 4** decoradas mediante el método descrito anteriormente³⁸. En estas micrografías se observan planos específicos donde existe mayor abundancia de AuNps. Las zonas luminosas dentro de la imagen de los cristales se debe a la sobre exposición del cristal. Esto se debió a que la muestra no fue sometida al baño de oro que se utiliza frecuentemente en muestras no conductoras, lo que se ve reflejado en una baja de la resolución. En las micrografías del lado derecho se utilizaron detectores LVD y VCD para la obtención de imágenes de electrones retrodispersados (*backscattering*). Estos detectores permiten identificar zonas con AuNps adheridas, diferenciándose de las zonas libres de AuNps e identificar planos preferentes de adhesión.

4.6 Caracterización del Calixareno 6

4.6.1 Cristalización del Calixareno 6

El **calixareno 6** fue cristalizado en cloroformo caliente con una solución saturada. Posteriormente, se agregó metanol caliente y se dejó reposar a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales tipo agujas.

Estos cristales fueron seleccionados para ser utilizados como semillas para la obtención de monocristales de mayor tamaño. Después de quince días fue posible obtener cristales de mayor tamaño, los cuales fueron separados y seleccionados para la resolución estructural.

Los datos cristalográficos de estos monocristales se presentan de manera resumida en la tabla 5.

Tabla 5. Datos cristalográficos y refinamiento del 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]-26,28-dihidroxicalix [4] areno (Calixareno 6).

Formula Empírica	$C_{68} H_{88} N_6 O_7 S_4$
Tamaño del cristal (mm ³)	0.545 x 0.109 x 0.078
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial, Z	C, 2/c
Dimensiones de la celda unitaria	a=28.774(4), b=15.510(2), c=18.335(2) Å α= 90 β=119.982(3) γ= 90
Volumen (Å³)	7087.6(16)
Coefficiente de Absorción	0.263
F(000)	2768
θ rango para colección de datos	2.25 , 26.41
Rangos de h, k, l	-35/35, -19/19, -20/22
R_{int}, R_σ	0.036, 0.0965
Reflexiones recolectadas	52779
Reflexiones Independientes	7196
Parámetros	371
R and wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0666, 0.1805
Goodness-of-fit on F² (Goof=S)	0.981
Densidad electrónica residual (e Å⁻³)	-0.798, 0.861
Temperatura	100 K

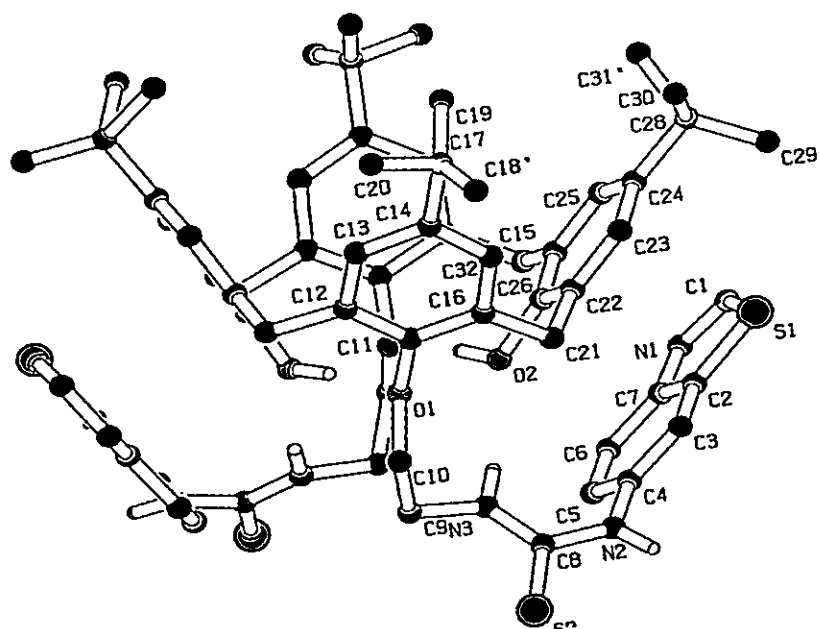


Figura 62. Estructura resuelta para un monocristal del calixareno 6.

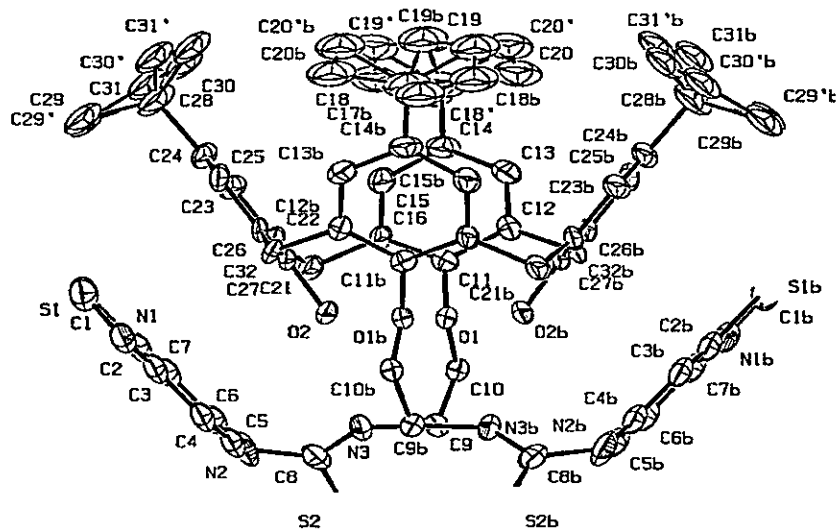


Figura 63. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del calixareno 6. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 6. Longitudes de enlace para algunos átomos del calixareno 6.

Átomos	Longitud (Å)	Átomos	Longitud (Å)
S (1) -C (2)	1.727(5)	C(15)-H(15)	0.9500
S(1)-C(1)	1.728(6)	C(16)-C(21)	1.507(5)
S(2)-C(8)	1.675(5)	C(17)-C(18)	1.529(12)
O (2) -C (27)	1.383(4)	C(17)-C(19)	1.542(13)
O (2) -H (2)	0.9381	C(17)-C(20)	1.604(14)
O (1) -C (10)	1.459(5)	C(18)-H(18A)	0.9800
N(1)-C(1)	1.299(6)	C(18)-H(18B)	0.9800
N(3)-C(8)	1.329(6)	C(20)-H(20A)	0.9800
N(3)-C(9)	1.454(5)	C(20)-H(20B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.385(6)	C(21)-H(21A)	0.9900
C(2)-C(7)	1.395(7)	C(21)-H(21B)	0.9900
C(3)-C(4)	1.368(6)	C(22)-C(27)	1.399(6)
C(3)-H(3)	0.9500	C(22)-C(23)	1.406(5)
C(4)-C(5)	1.424(7)	C(23)-C(24)	1.393(6)
C(5)-C(6)	1.387(6)	C(23)-H(23)	0.9500
C(6)-C(7)	1.399(6)	C(24)-C(28)	1.534(6)
C(9)-C(10)	1.519(6)	C(25)-H(25)	0.9500
C(11)-C(16)	1.387(5)	C(15)-C(16)	1.401(6)
C(11)-C(12)	1.412(5)	C(12)-C(32)	1.511(5)

Tabla 7. Ángulos de enlace seleccionados del calixareno 6

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
O (1) -C (10) -C (9)	105.8(4)	C(22)-C(23)-H(23)	118.9
O (1) -C (10) -H (10A)	110.6	C(25)-C(24)-C(23)	117.1(4)
C(9)-C(10)-H(10A)	110.6	C(25)-C(24)-C(28)	120.8(4)
O (1) -C (10) -H (10B)	110.6	C(23)-C(24)-C(28)	122.0(4)
C (16) -C (11) -O (1)	119.7(3)	C(24)-C(25)-H(25)	118.2
C(16)-C(11)-C(12)	121.7(4)	C(26)-C(25)-H(25)	118.2
O (1) -C (11) -C (12)	118.4(3)	C(27)-C(26)-C(25)	117.3(4)
C(13)-C(12)-C(11)	118.0(4)	C(27)-C(26)-C(32)	122.9(4)
C (11) -O (1) -C (10)	114.4(3)	C(25)-C(26)-C(32)	119.8(4)
C(1)-N(1)-C(7)	109.0(5)	O (2) -C (27) -C (26)	121.4(4)
C(12)-C(13)-C(14)	122.4(4)	O (2) -C (27) -C (22)	116.8(4)
C(15)-C(14)-C(13)	117.3(4)	C(26)-C(27)-C(22)	121.8(4)
C(15)-C(14)-C(17)	121.3(4)	C(31)-C(28)-C(29)	115.9(6)
C(13)-C(14)-C(17)	121.4(4)	C(31)-C(28)-C(24)	116.5(5)
C(15)-C(16)-C(21)	119.5(3)	C(29)-C(28)-C(30)	100.9(7)
C(18)-C(17)-C(14)	109.3(5)	C(24)-C(28)-C(30)	107.7(5)
C(18)-C(17)-C(19)	101.5(8)	N(1)-C(1)-S(1)	117.3(4)
C(14)-C(17)-C(19)	105.2(6)	C(3)-C(2)-S(1)	128.1(4)
C(28)-C(29)-H(29A)	109.5	C(7)-C(2)-S(1)	109.3(4)

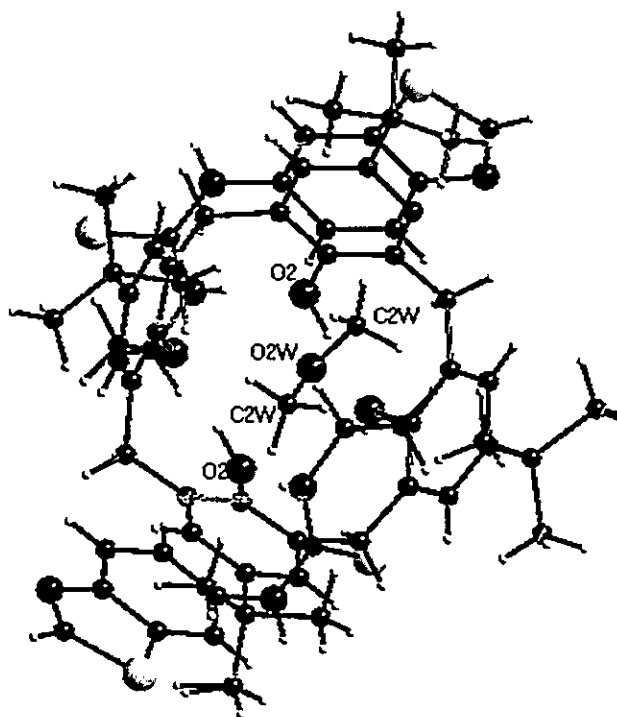


Figura 64. Estructura de monocristal del calixareno 6 donde se muestra el solvente encapsulado en la cavidad de este compuesto.

Tabla 8. Contactos intermoleculares presentes en el calixareno 6.

D-X...A	d(D-X)	d(X...A)	d(D...A)	<(DXA)
C6 -- H6 ... Cg17 ⁱ	0.9500	2.83	3.742(5)	162
C2w--H4wc... Cg18 ⁱⁱ	0.9800	2.79	3.64(2)	145
C15--H15...Cg9 ⁱⁱⁱ	0.9500	2.57	2.708(7)	88
C23—H23...Cg11 ⁱⁱⁱ	0.9500	2.53	2.690(7)	89

Códigos de simetría: i) x,-y, 1/2+z. ii) 1-x, y, 3/2-z, iii) x, y, z.

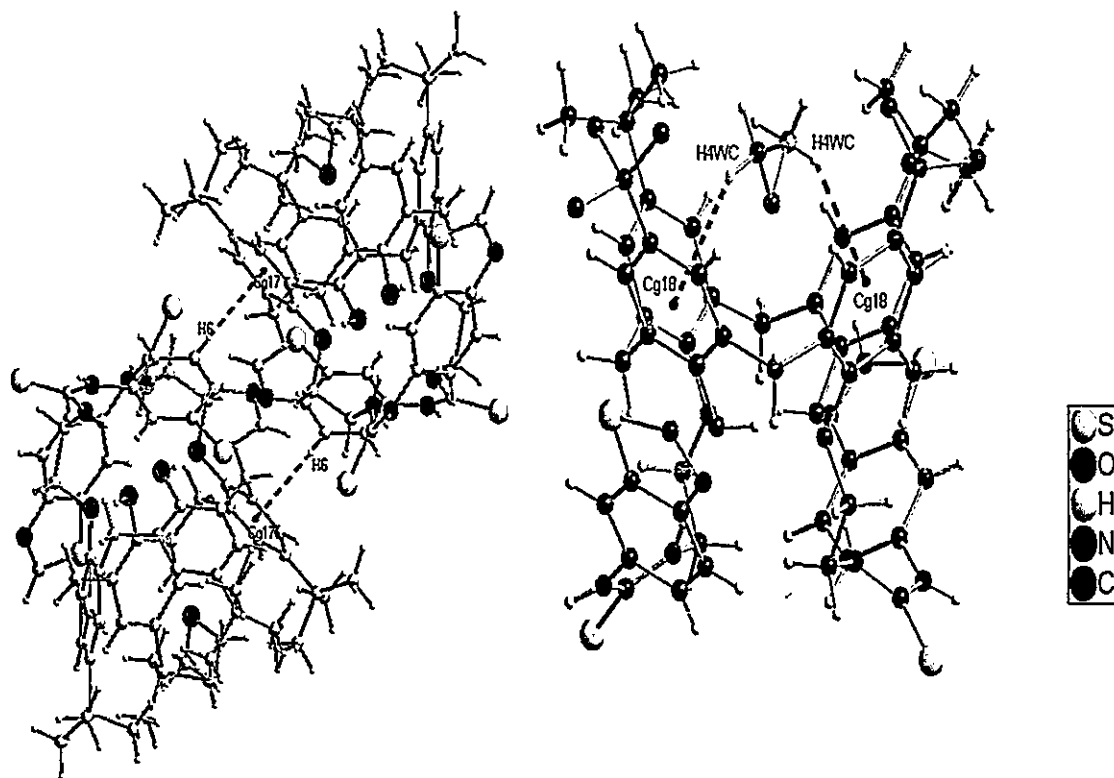


Figura 65. Estructura de monocristal del calixareno 6 donde se muestran los puentes de hidrógeno intramoleculares. Se han omitido algunos hidrógenos para mostrar la interacción con mayor claridad.

4.6.2 Caracterización de las AuNPs obtenidas por método químico unidas al Calixareno 6.

4.6.2.1 Espectrofotometría UV-Vis

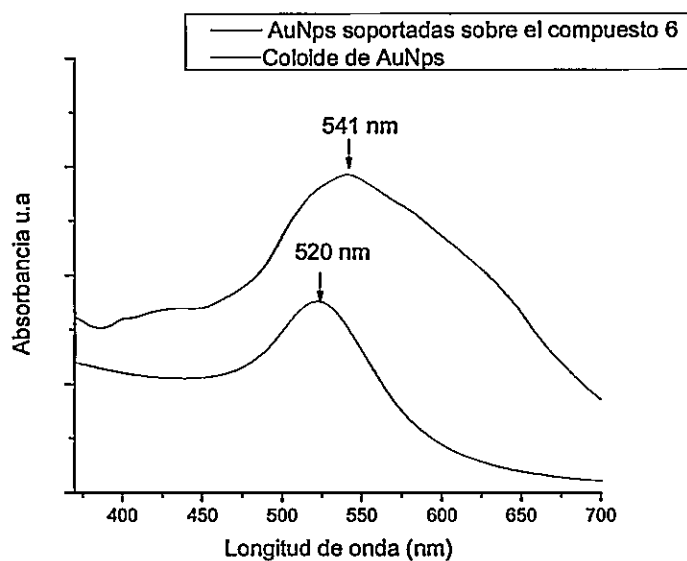


Figura 66. Espectro comparativo de reflectancia difusa UV-Vis del calixareno 6 nanodecorado con AuNps y el coloide de AuNps.

El espectro UV del calixareno 6 presenta una banda de absorción ancha respecto de la banda correspondiente al coloide, lo que se debe probablemente a la agregación de las partículas y al cambio en su entorno químico³³.

4.6.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

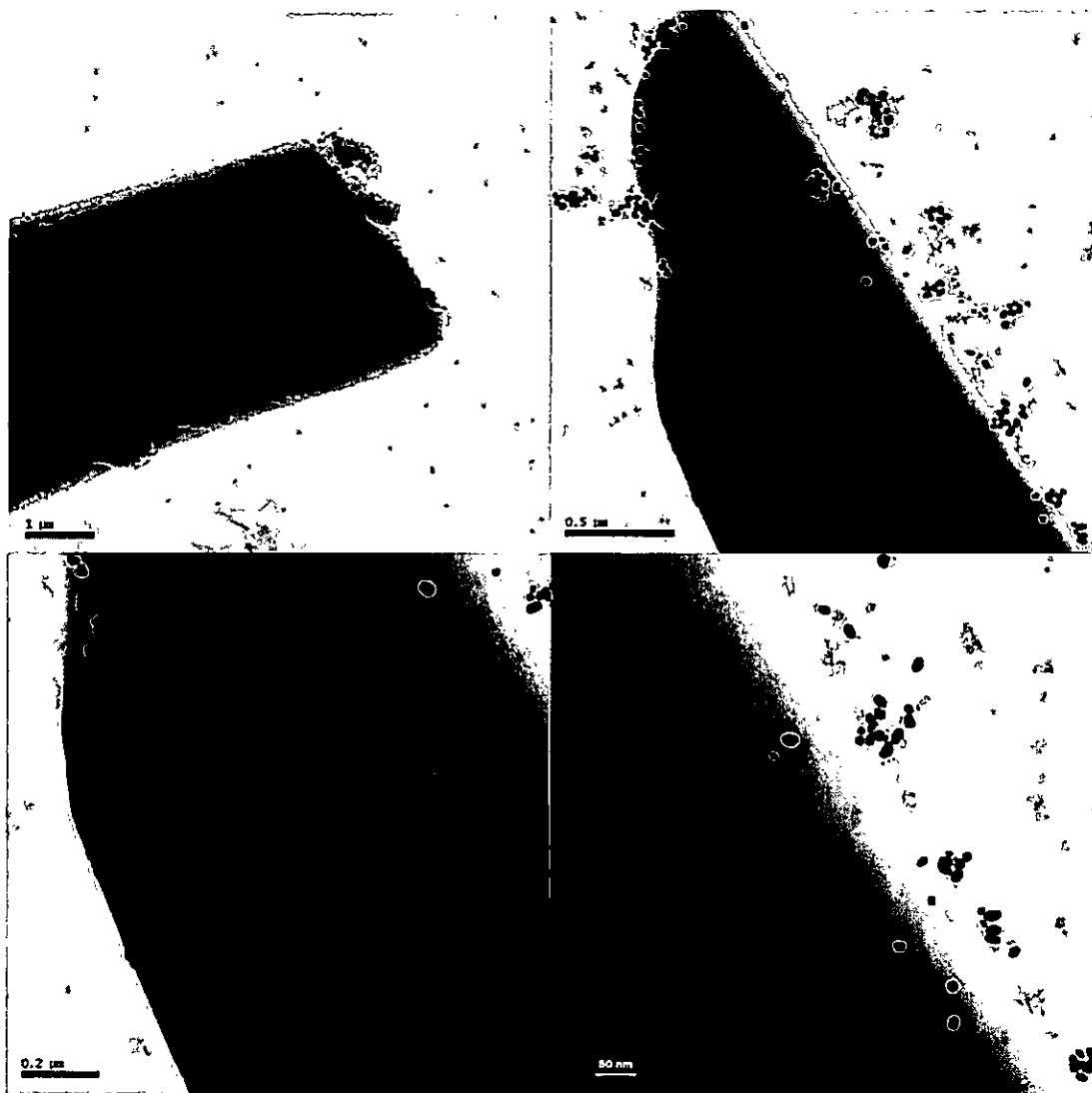


Figura 67. Micrografías TEM del calixareno 6 nanodecorado.

Las micrografías TEM de la figura 67 muestran una baja adhesión de AuNps a cristales del calixareno 6, en comparación con los calixarenos 1-4. Las AuNps adheridas a este compuesto se encuentran agregadas con dispersión en diámetro y forma. Se observa, sin embargo, que gran parte de las Nps se encuentran inmovilizadas en la superficie de estos cristales.

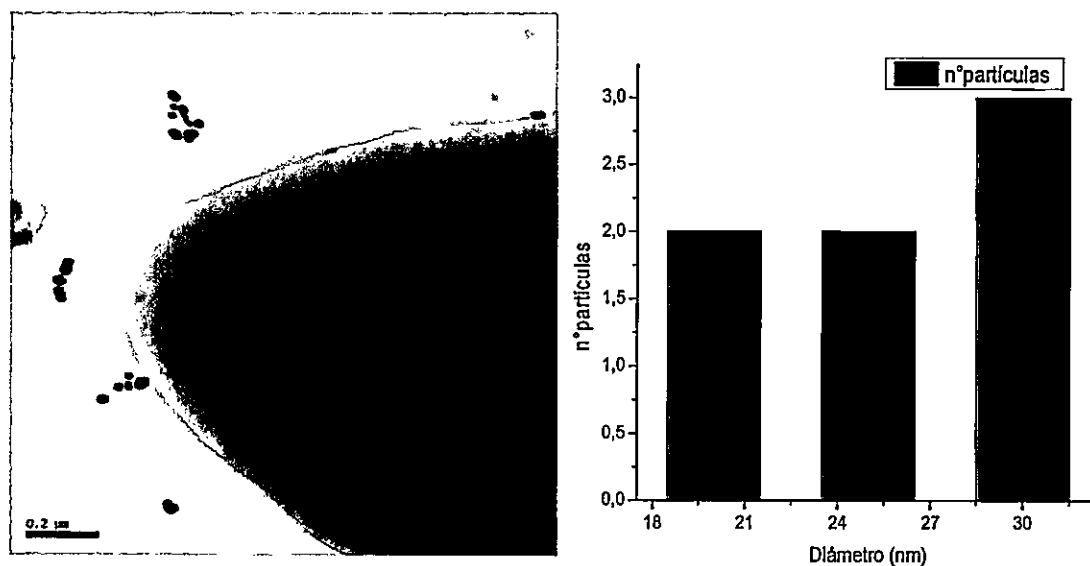


Figura 68. Micrografía TEM del calixareno 6 nanodecorado y su correspondiente histograma.

4.6.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

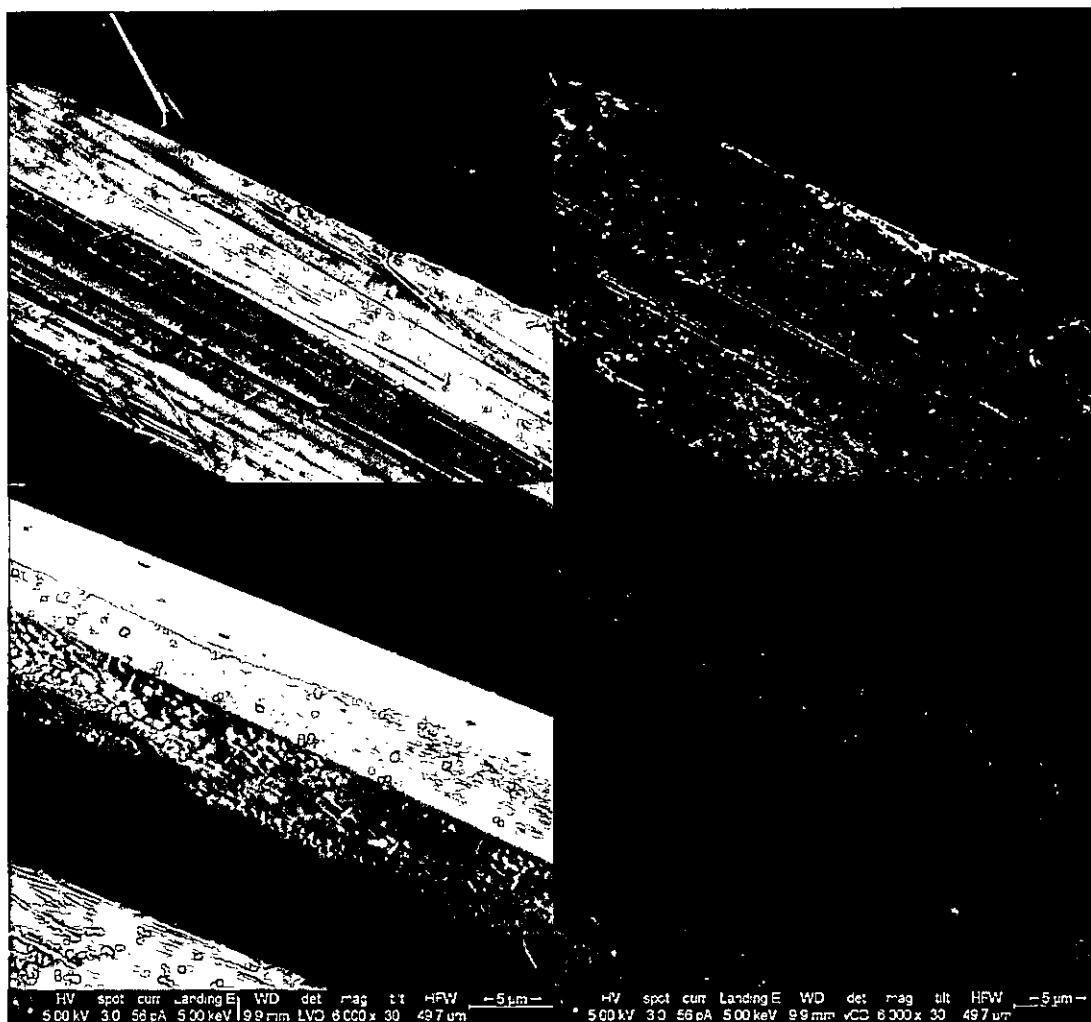


Figura 69. Micrografía SEM del calixareno 6 nanodecorado. Lado derecho con detectores LVD y VCD (*Backscattering*).

En las micrografías SEM de la figura 69 se muestran cristales con forma de agujas hexagonales del calixareno 6 decorados con AuNps con una baja densidad del nanomaterial depositado en la superficie de sus caras.

Sin embargo, aunque se observó una baja adhesión de nanopartículas en los cristales, esto ocurrió sobre un plano preferencial (plano 001). El depósito preferente es de gran interés para la corroboración de la hipótesis de esta tesis.

4.7 Nuevo calixareno, síntesis de 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [ácido carbamotioico-n-etoxi-metil-éster]-26,28-dihidroxicalex [4] areno.

El calixareno 3 fue recristalizado disolviendo 3 mg en cloroformo a ebullición al que posteriormente se adicionó metanol caliente hasta la saturación. En caracterización del monocristal se observó la formación de un nuevo derivado el carbamato-calix [4] areno⁵⁶, calixareno 5.

Los datos cristalográficos de estos monocristales se resumen en la tabla 9.

Tabla 9. Datos cristalográficos y refinamiento de 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [ácido carbamotioico-n-etoxi-metil-éster]-26,28-dihidroxicalix [4] areno (Calixareno 5)

Formula Empírica	C ₅₂ H ₇₀ N ₂ O ₆ S ₂
Tamaño del cristal (mm ³)	0.4 x 0.3 x 0.09
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial, Z	P-1, 2
Dimensiones de la celda unitaria	a=12.571(3), b=14.759(3), c=16.835(3) α= 67.08(3) β=68.96(3) γ= 78.37(3)
Volumen (Å ³)	2678.1(12)
Coefficiente de Absorción	0.148
F(000)	988
θ rango para colección de datos	3.5, 25.0
Rangos de h, k, l	-13/14, -17/17, -20/20
R _{int} , R _σ	0.1113, 0.0965
Reflexiones recolectadas	35842
Reflexiones Independientes	4157
Parámetros	603
R and wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1124, 0.2077
Goodness-of-fit on F ² (Goof=S)	1.338
Densidad electrónica residual (e Å ⁻³)	-0.77, 0.76
Temperatura	293 K

Las figuras 70 y 71 muestran la estructura obtenida por difracción de rayos X de monocristal calixareno 5. Convenientemente, se numeraron los átomos de manera equivalente a la del calixareno 1. La estructura obtenida corresponde al 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [ácido carbamotioico-n-etoxi-metil-éster]-26,28-dihidroxicálix [4] areno.

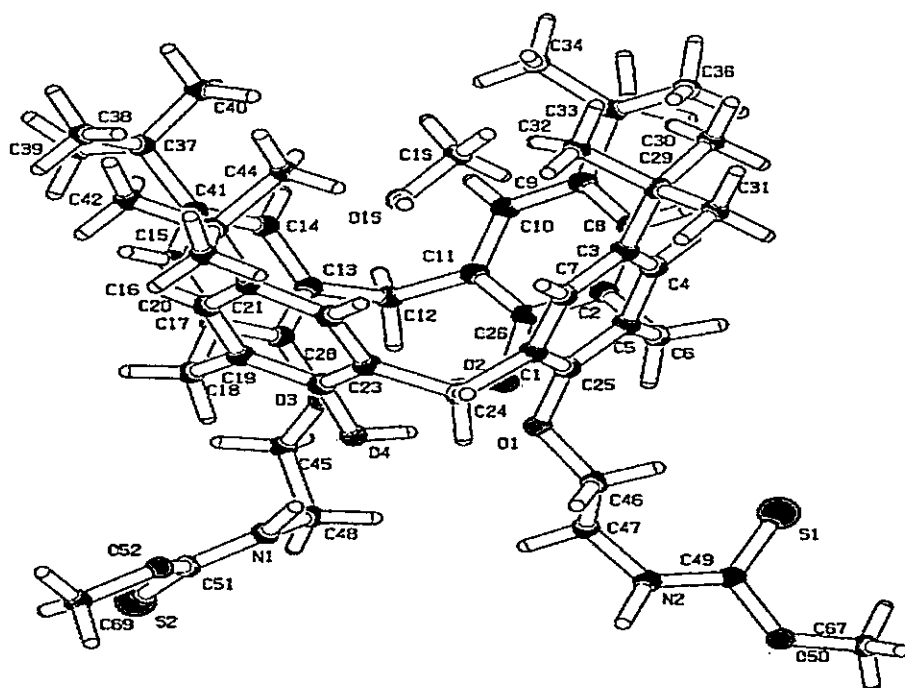


Figura 70. Estructura resuelta para un monocristal de 5, 11, 17,23-tetra-ter-butil-25,27-di [ácido carbamotioico-n-etoxi-metil-éster]-26,28-dihidroxicálix [4] areno (Calixareno 5).

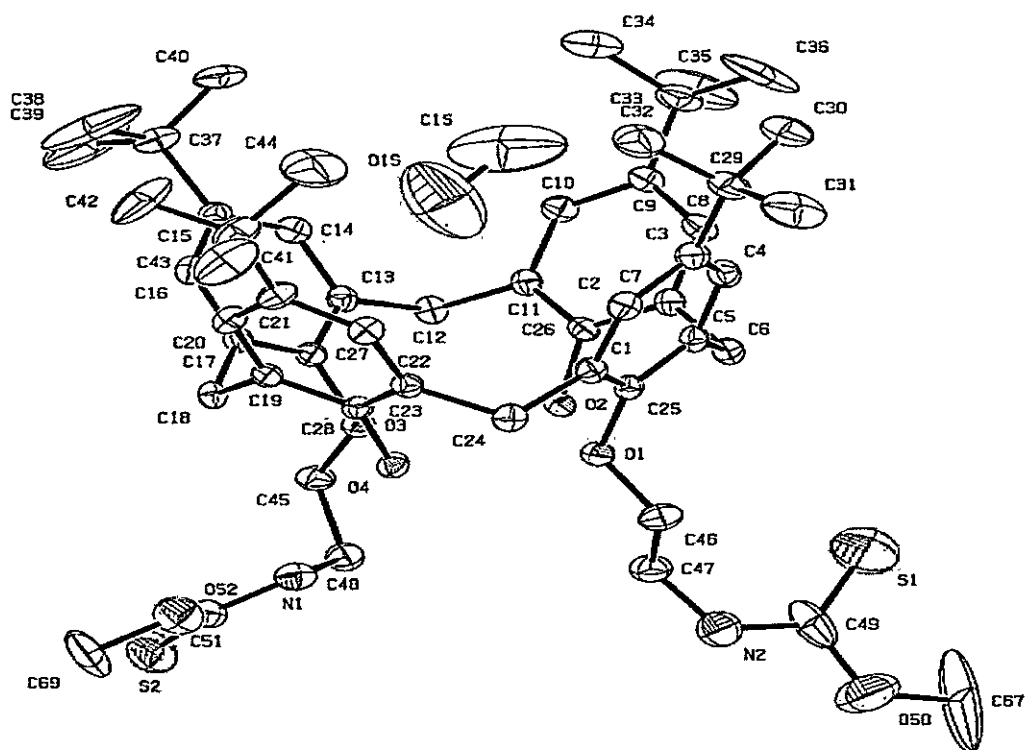


Figura 71. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del calixareno 5. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Las longitudes de enlace características para este compuesto se resumen en la tabla 10. (Anexo 3 y 4).

Tabla 10. Longitudes de enlace para algunos átomos del calixareno 5.

Átomos	Longitud de Enlace	de Átomos	Longitud de Enlace
S1 -C49	1.600(11)	C4 -C5	1.399(8)
S2 -C51	1.624(7)	C5 -C6	1.514(9)
O1-C25	1.401(7)	C5 -C25	1.393(9)
O1 -C46	1.429(8)	C6 -C7	1.523(8)
O2 -C26	1.380(7)	C7 -C8	1.400(8)
O3 -C27	1.408(7)	C7 -C26	1.392(9)
O3 -C45	1.443(7)	C8 -C9	1.385(10)
O50 -C67	1.32(2)	C10-C11	1.386(9)
O2 -H2	0.8200	C12 -C13	1.513(8)
O4 -H4	0.8200	C13-C14	1.387(9)
O1S -C1S	1.32(3)	C13-C27	1.402(8)
O1S -H1S	0.8200	C14-C15	1.388(10)
N1 -C48	1.441(10)	C15-C16	1.398(9)
N1 -C51	1.341(9)	C15-C37	1.538(10)
N2 -C49	1.335(16)	C17 -C18	1.520(8)
N1 -H1N	1.17(11)	C17 -C27	1.389(9)
C44 -H44C	0.9600	C1S -H1S1	0.9600
C45 -H45A	0.9700	C1S -H1S2	0.9600
C45 -H45B	0.9700	C1S -H1S3	0.9600

La estructura muestra la presencia de una molécula de metanol huésped, ocluida en la cavidad de la molécula del calix [4] areno, proveniente del solvente de la recristalización. Convenientemente se han etiquetado sus átomos con la letra "s" de solvente, para diferenciarlos de los átomos de la molécula calix [4] areno matriz.

El calixareno 5 presenta un sustituyente en O-CH₃ en los carbonos C49 y C51 que además presentan un enlace C=S. La longitud de enlace C=S (1.624 Å) corresponde a la distancia reportada teóricamente en otros calixarenos con grupos sustituyentes similares⁴⁰.

Todas las otras longitudes de enlace concuerdan con distancias teóricas establecidas. Las distancias C-H son todas cercanas al valor 1.0 Å, lo que es consecuente con lo reportado en literatura⁵⁷.

Algunos ángulos de enlace relevantes en ese compuesto se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Ángulos de enlace entre átomos seleccionados del calixareno 5.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo(°)	Átomos	Ángulo (°)
C25-O1 -C46	113.9(4)	C7 -C8 -C9	122.9(6)	O2 -C26 -C7	116.9(5)
C27-O3 -C45	113.7(4)	C8 -C9 -C33	122.1(6)	O2 -C26 -C11	122.1(5)
C49-O50-C67	123.1(12)	C10 -C9 -C33	121.6(7)	O3 -C27 -C17	119.6(5)
C51-O52 -C69	119.1(7)	C8 -C9 -C10	116.3(6)	O3 -C27 -C13	118.5(5)
C26 -O2 -H2	109.00	C9 -C10 -C11	123.9(6)	C13-C27 -C17	121.9(5)
C28 -O4 -H4	109.00	C10 -C11 -C26	117.6(6)	O4 -C28 -C19	117.7(5)
C1S-O1S-H1S	109.00	C12 -C11 -C26	122.1(5)	O4 -C28 -C23	121.8(5)
C48 -N1 -C51	124.8(6)	C10 -C11 -C12	120.3(6)	C19-C28 -C23	120.4(6)
C47 -N2 -C49	124.9(8)	C11 -C12 -C13	112.5(5)	C3 -C29 -C32	109.2(6)
C48 -N1 -H1N	114(5)	C12 -C13 -C14	119.6(5)	C30-C29 -C31	109.3(7)
C51 -N1 -H1N	121(5)	C12 -C13 -C27	122.5(5)	N2-C47 -H47B	109.00
C49 -N2 -H2N	123(4)	C14 -C13 -C27	117.7(6)	H47A-C47H47B	108.00
C47 -N2 -H2N	110(4)	C13 -C14 -C15	122.6(6)	N2-C47 -H47A	109.00
O1 -C25 -C5	119.1(6)	C1 -C37 -C39	108.7(7)	O50-C67 -H67C	109.00
O1 -C25 -C1	119.0(5)	N1 -C48 -C45	110.4(6)	H67B-C67H67C	110.00
O1S-C1 -H1S1	109.00	S2 -C51 -N1	124.8(6)	H1S2-C1SH1S3	109.00
O1S-C1 -H1S2	109.00	H1S1-C1 -H1S2	110.00	O1S-C1S-H1S3	109.00

Los ángulos de torsión más importantes se resumen en la tabla 12. Estos ángulos permiten la formación de diferentes interacciones dentro de la molécula del calixareno 5.

Tabla 12. Ángulos de torsión seleccionados del calixareno 5.

Átomos	ángulo	Átomos	Ángulo
C46 -O1 -C25 -C1	-93.6(7)	C24 -C1 -C2 -C3	-174.2(6)
C46 -O1 -C25 -C5	88.9(7)	C4 -C5 -C25 -O1	-179.1(5)
C25 -O1 -C46 -C47	-152.8(5)	C4 -C5 -C25 -C1	3.5(9)
C45 -O3 -C27 -C13	-87.1(6)	C6 -C7 -C26 -O2	-6.4(9)
C45 -O3 -C27 -C17	95.4(6)	C8 -C7 -C26 -O2	175.8(6)
C27 -O3 -C45 -C48	-159.0(5)	C20 -C21 -C41 -C43	124.6(8)
C67 -O50 -C49 -S1	0.4(18)	C16 -C17 -C27 -O3	-177.2(5)
C67 -O50 -C49 -N2	179.9(13)	O3 -C45 -C48 -N1	69.7(6)
C69 -O52 -C51 -S2	-0.2(11)	O1 -C46 -C47 -N2	171.6(6)
C69 -O52 -C51 -N1	-179.0(7)	C24 -C1 -C2 -C3	-174.2(6)
C51 -N1 -C48 -C45	92.6(8)	C4 -C5 -C25 -O1	-179.1(5)
C48 -N1 -C51 -S2	7.9(11)	C4 -C5 -C25 -C1	3.5(9)
C48 -N1 -C51 -O52	-173.3(6)	C6 -C7 -C26 -O2	-6.4(9)
C49 -N2 -C47 -C46	-81.9(11)	C8 -C7 -C26 -O2	175.8(6)
C47 -N2 -C49 -S1	-3.3(15)	C20 -C21 -C41 -C43	124.6(8)
C47 -N2 -C49 -O50	177.0(8)	C16 -C17 -C27 -O3	-177.2(5)

Este compuesto presenta diferentes interacciones intramoleculares, como por ejemplo, puentes de hidrógeno entre los hidrógenos del oxígeno 2 y 4 con el oxígeno 1 y 3, así como también el hidrógeno del carbono 67 (H67A) con el azufre 1 y el H69A con el azufre 2.

La interacción intermolecular que se presenta con C67-H67C...O50 genera un dímero formado por un puente de hidrógeno entre dos unidades del **calixareno 5** cercanas. Además de este tipo de interacción se presentan uniones del tipo CH- π , entre el hidrógeno 1 del solvente y el hidrógeno A del C48 (H48A) con un centroide Cg2, así como también el nitrógeno 2 (H2N) con un centroide Cg4 de la molécula del **calixareno 5** siguiente.

Tabla 13. Contactos intermoleculares presentes en el calixareno 5.

D-X...A	d(D-X)	d(X...A)	d(D...A)	<(DXA)
C67--H67C ... O50 ⁱ	0,9600	2.39	3.32(2)	164
C1s1--H1s1...Cg2 ⁱⁱ	0.9600	2.72	3.61(2)	153
C48—H48A...Cg2 ⁱⁱⁱ	0.9700	2.84	3.472(8)	124
N2—H2N ...Cg4 ^{iv}	1,1300	2.17(7)	3.290(8)	167(6)

Códigos de simetría: i) 1-x,-1-y,2-z, ii) x,y,z, iii)-x,-y,2-z, iv)1-x,-y,2-z.

En el empaquetamiento cristalino del calixareno 5, las moléculas se unen por puentes de hidrógeno, generando contactos intermoleculares débiles C-H...O(N) e interacciones C-H... π (tabla 9). Los puentes de hidrógeno involucrados en C67—H67A...O50 y C69—H69A...S2, generan dos set descriptores de gráficos S (5) (figura 61, tabla 13) [11]. Los puentes de hidrógeno intramoleculares formados por N1-H1...O4, O2-H2...O3 y O4-H4...O1, generan un descriptor de gráficos $S_3^3(15)$.

Estos contactos intramoleculares se presentan en la figura 72.

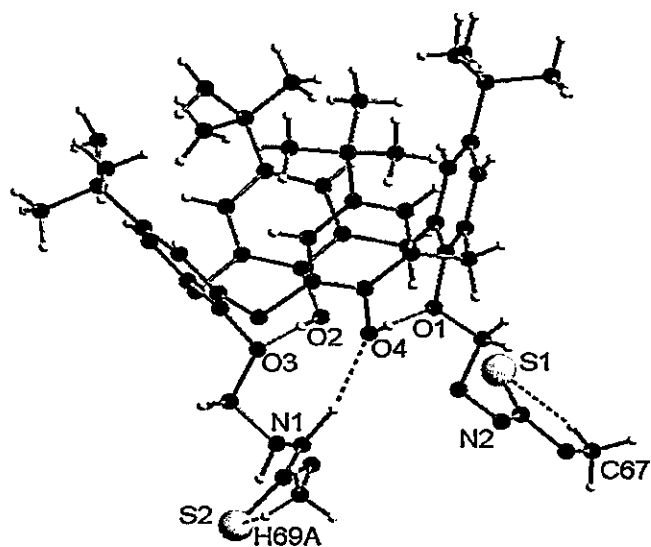


Figura 72. Estructura de monocristal del calixareno 5 donde se muestran los puentes de hidrógeno intramoleculares. Se ha omitido la molécula de solvente encapsulada y algunos hidrógenos para mostrar la interacción con mayor claridad.

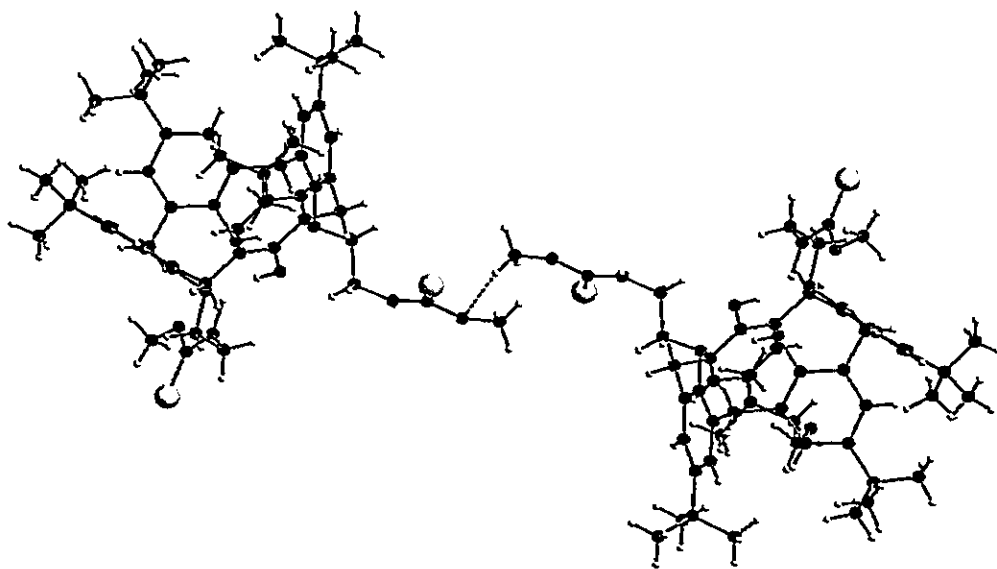


Figura 73. Dímero formado por puente de hidrógeno entre el H67C y el O50 de una unidad consecutiva del calixareno 5.

El puente de hidrógeno generado por el H67C y el O50 genera un descriptor de gráficos del tipo D, nomenclatura utilizada comúnmente para nombrar estas uniones⁴¹.

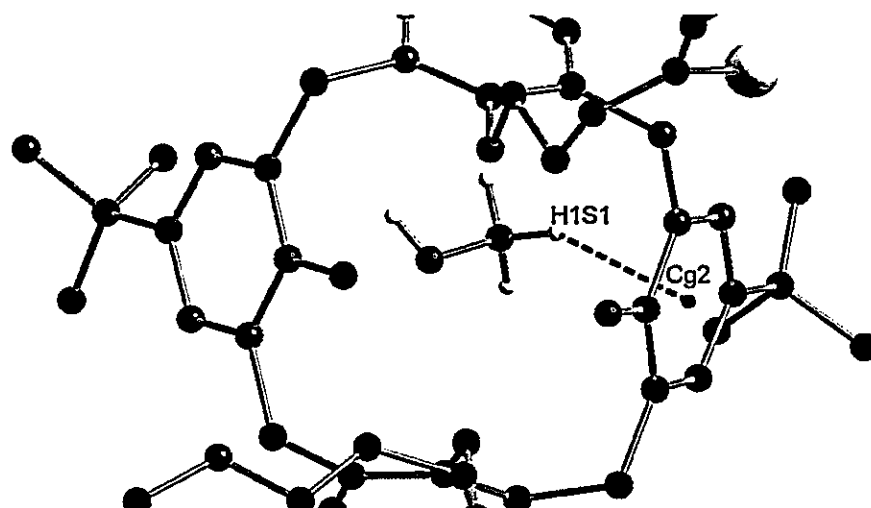


Figura 74. En la imagen se muestra un fragmento de la molécula del calixareno 5, destacándose la interacción CH- π entre el H1 del solvente con el centro Cg2.

En la figura 74 se muestra la estructura del calixareno con la molécula de metanol huésped incluida. Un átomo de hidrógeno del grupo metilo de la molécula de metanol presenta una interacción CH- π con el centro aromático Cg2 restringiendo su movilidad, lo que permite distinguir las densidades electrónicas y asignar las identidades correspondientes de cada átomo del solvente huésped.

En esta representación se evidencia además, la naturaleza supramolecular que posee la cavidad de los calixareno, produciéndose un reconocimiento molecular.

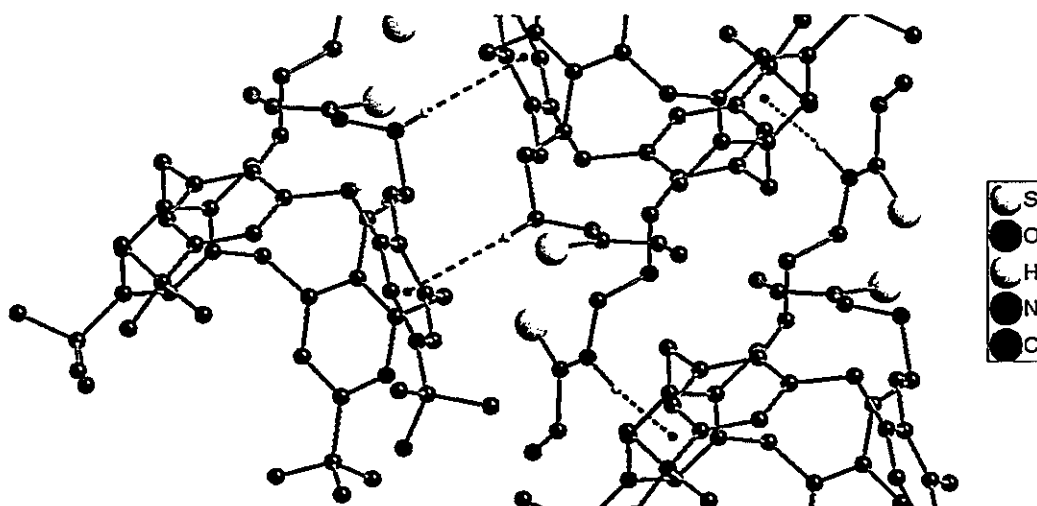


Figura 75. Representación de las interacciones intermoleculares entre moléculas vecinas del calixareno 5. Los hidrógenos que no están involucrados en los contactos intermoleculares fueron omitidos para mayor claridad.

En la figura 75 se presenta una vista de parte del empaquetamiento de tres moléculas de calix[4]areno en el cristal. En esta se aprecia un nuevo tipo de interacción entre el centro Cg4 de una unidad del calixareno 5 y el hidrógeno 2 del N2 de otra unidad. Este tipo de interacción es clasificada como del tipo NH- π , produciéndose un efecto de inversión en la molécula continua, generando un arreglo supramolecular con interacción de la parte inferior de una unidad del calixareno 5 con la parte superior (centro aromático) de la siguiente unidad.

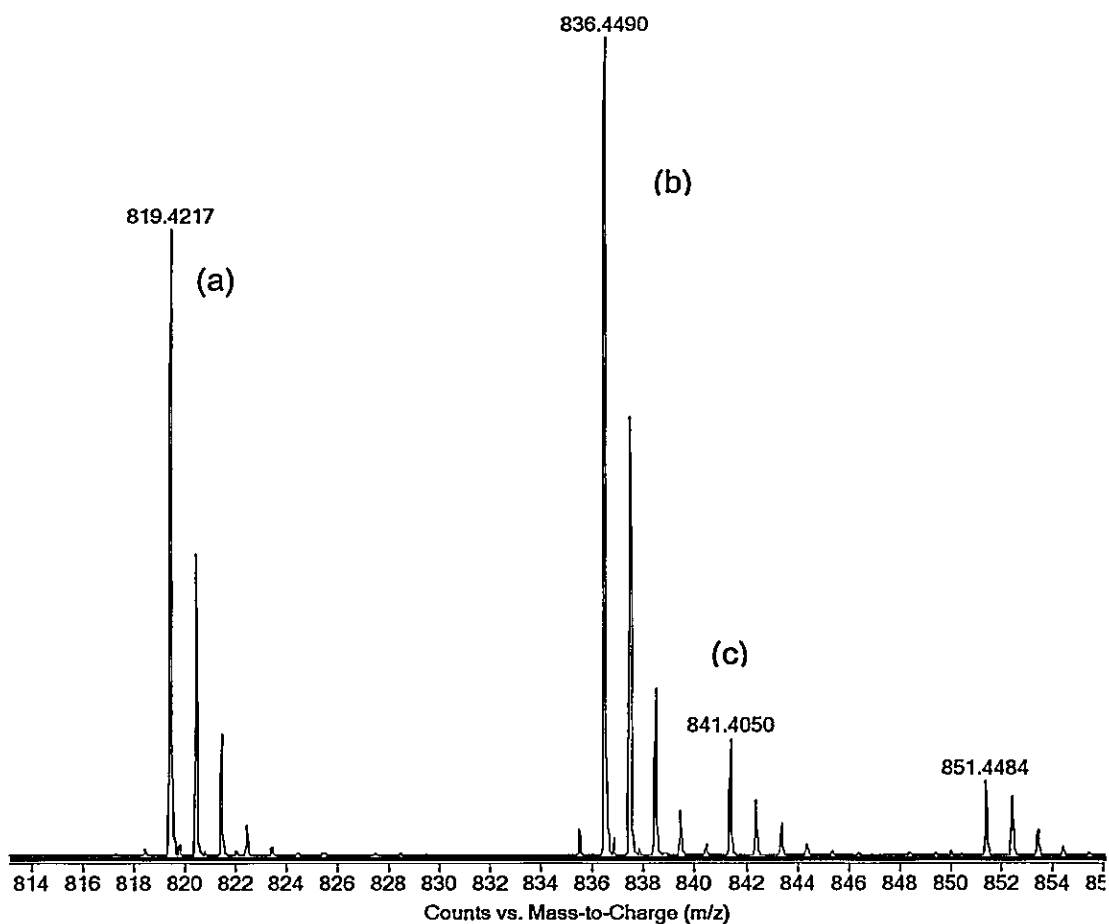


Figura 76. Espectro de masas (MS-ESI) de ion positivo del calixareno 3 (X). (a) (PM 819), (b) (PM 836) $X+ NH_4^+$ y (c) (PM 841) $X+ Na^+$.

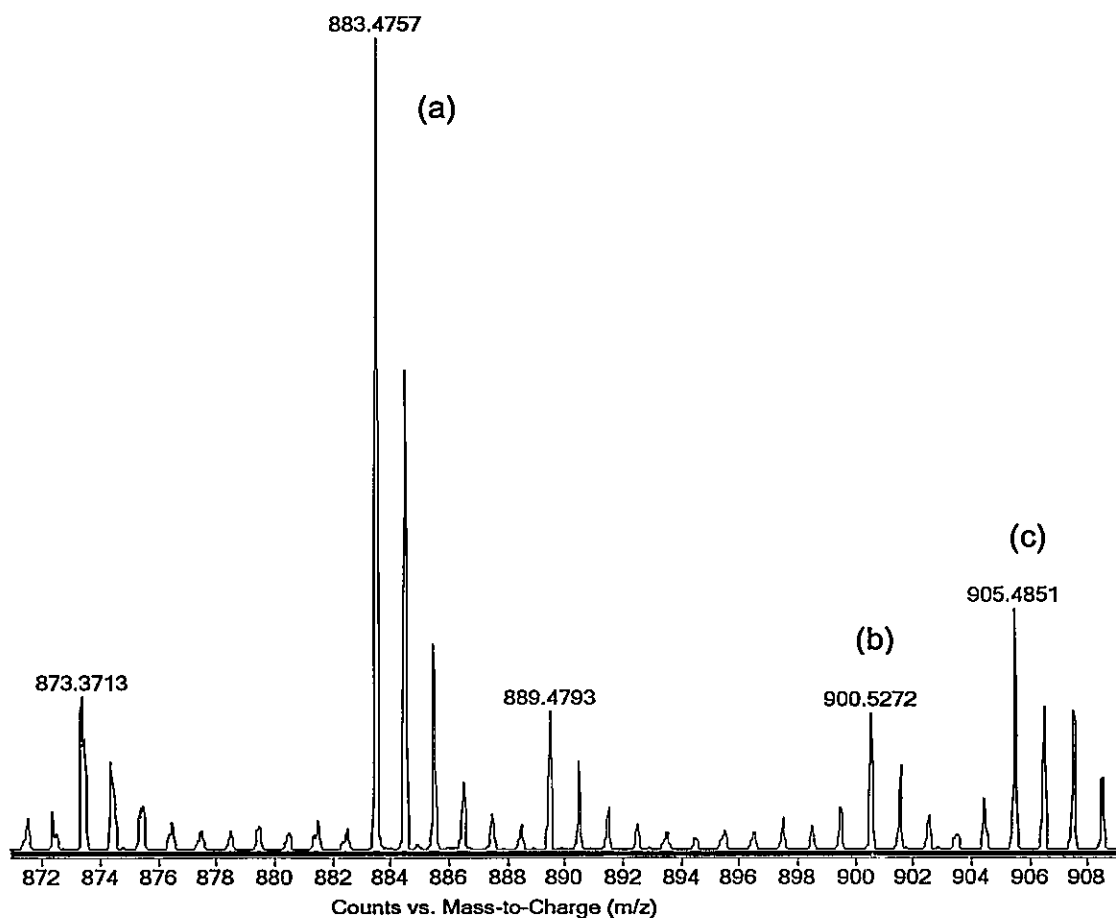


Figura 77. Espectro de masas (MS-ESI) de ion positivo del calixareno 5 (M). (a) (PM883) $M+H^+$, (b) (PM900) $M+NH_4^+$ y (c) (PM 905) $M+Na^+$.

En las figuras 76 y 77 se observan los espectros de masas del calixareno 3 y calixareno 5 respectivamente. El calixareno 3 es representado con la fracción "X" y el calixareno 5 "M". Ambos espectros fueron obtenidos en atmósfera de cloroformo + 1% de ácido fórmico bajo N_2 a una presión de 15 psi.

CAPÍTULO 5 DISCUSIONES

Para producir el nanodecorado de los calix [4] arenos modificados es necesario conocer la estructura y la posición espacial que ocupan los átomos dentro de la molécula de calixareno, así como las interacciones que ocurren entre las diferentes unidades vecinas de estos compuestos.

Debido a que la espectroscopía de RMN no permite dilucidar completamente la estructura, es importante un análisis mediante cristalografía de rayos X.

La cristalografía de rayos X se hace necesaria, transformándose en una herramienta indispensable para la obtención de la estructura de la molécula, la disposición de sus átomos e información estructural.

Se obtuvieron monocristales del calixareno **1**, con una mezcla de solventes diferente a lo reportado³⁸. Los estudios realizados con estos monocristales, muestran una disposición de los grupos funcionales, que favorece la nanodecoración, ya que estos quedan expuestos al exterior de la red cristalina.

RMN del compuesto precursor.

La señal que se presenta en 1,21 ppm., (s, 36H) corresponde a un singulete de los t-butilos correspondientes al *upper rim* de la molécula de calix [4] areno. Los protones de los puentes metilénicos, aparecen como dos dobletes alrededor de 3,52 y 4,27 ppm., respectivamente, que se debe al diferente entorno en que se encuentran ambos protones. Cuatro de los protones del puente se encuentran en una posición axial, que los ubica en dirección hacia el *lower rim*, doblete que aparece en 4,27 ppm. Los cuatro protones metilénicos restantes, adoptan una posición ecuatorial, paralelos a la nube electrónica de los anillos bencénicos, los cuales generan un apantallamiento de los átomos de hidrógeno provocando así

un desplazamiento a campo alto con respecto a los protones metilénicos axiales, con esto la señal aparece en 3,52 ppm¹⁸. Estos protones metilénicos presentan una constante de acoplamiento geminal igual a 14,2 Hz.

Los protones de los anillos aromáticos aparecen como un singulete alrededor de 7,05 ppm mientras que los protones de los grupos hidroxilo se desplazan a campo bajo alrededor de 10,34 ppm.

Estas señales son características del *p*-ter-butilcalix [4] areno en conformación cono, ya que los dobletes de los puentes metilénicos y su constante de acoplamiento, $J=14,2$ Hz, son característicos de dicha conformación.

RMN del calixareno 1.

Este compuesto presenta dos sustituyentes alternados entre las unidades de *p*-ter-butilfenol, reemplazando el hidrógeno del -OH presente en el *lower rim* por un grupo -CH₂-CN. Esta modificación del *lower rim*, queda en evidencia en el espectro ¹H-RMN.

El singulete que se presenta en 0,88 ppm., a campo alto con respecto al calix [4] areno precursor, corresponde a los hidrógenos de los *p*-ter-butilos de las unidades fenólicas sin funcionalizar con el grupo -CH₂-CN. La señal en 1,33 ppm., corresponde a los *p*-ter-butilos presentes en el *upper rim* del anillo aromático modificado con el grupo -CH₂-CN en el *lower rim*.

Los dobletes de 3,47 ppm. y 4,25 ppm., corresponden a los hidrógenos del puente metilénico. Cuatro de los protones del puente se encuentran en una posición axial, que los ubica en dirección hacia el *lower rim*, generando un doblete en 4,25 ppm. Los cuatro protones metilénicos restantes, adoptan una posición ecuatorial,

paralelos a la nube electrónica de los anillos bencénicos, los cuales generan un apantallamiento de los átomos de hidrógeno debido a la anisotropía magnética de los anillos aromáticos, provocando así un desplazamiento a campo alto con respecto a los protones metilénicos axiales; con esto la señal aparece en 3,47 ppm. Estas señales son características de una conformación cono, como se mencionó antes, su constante de acoplamiento $J=13.4$ Hz, son característicos de dicha conformación.

El singulete en 4,81 ppm., corresponde a los hidrógenos del grupo $-CH_2-CN$ presentes en dos unidades alternadas del *lower rim*; el desplazamiento de estos protones a campo bajo, es debido al efecto atractor del grupo $-CN$.

Los hidrógenos fenólicos presentes en dos unidades del calix [4] areno aparecen como un singulete en 5,55 ppm.

La señal en 6,73 ppm., corresponde a hidrógenos aromáticos ubicados en la unidad de *p-ter-butilfenol* sin modificar en el *lower rim*.

El singulete en 7,12 ppm., corresponde a los hidrógenos aromáticos de la unidad del calix [4] areno en que el hidrógeno fenólico ha sido sustituido por el grupo $-CH_2-CN$.

Estudio de Monocristales del calixareno 1.

Se obtuvieron monocristales del calixareno1 con un método diferente al reportado³⁸.

Con la información proporcionada por la resolución estructural de este monocristal, fue posible realizar un análisis detallado de las interacciones supramoleculares presentes entre las diferentes unidades de este compuesto y dentro de una misma unidad.

El análisis de monocristal, confirma lo encontrado por ¹H-RMN. La conformación que presenta este derivado de calix[4]areno es de tipo cono, debido a las interacciones intramoleculares, principalmente por los puentes de hidrógeno que se forman entre los hidrógenos fenólicos y los oxígenos fenólicos vecinos que mantienen estable dicha conformación. Esta información es relevante para la predicción de la naturaleza de la complejacion de diferentes iones con el *p*-ter-butilcalix [4] areno.

Caracterización del calixareno 1 mediante SEM.

Los monocristales del calixareno 1 fueron caracterizados mediante SEM, necesitando un recubrimiento de oro previo mediante la técnica de *sputtering*. Esto permite dejar una capa delgada de oro, que transforma la superficie del monocristal en una superficie conductora. Con este proceso se puede realizar un barrido con electrones acelerados, que llegan a un detector, el cual mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra. Esta técnica permitió conocer la morfología de los monocristales, encontrándose que poseen forma de láminas o de un paralelepípedo regular de superficie. Algunos cristales

de este compuesto, caracterizados mediante SEM, muestran superficie irregular no siendo posible evidenciar caras del cristal. Sólo se aprecian formas laminares superpuestas, carentes de características de monocristal.

Caracterización del **compuesto 1** nanodecorado.

La espectrofotometría de reflectancia difusa UV-Vis, entrega información preliminar acerca del tamaño de las AuNps. Para este caso, el máximo de absorción del **calixareno 1** nanodecorado se desplazó hacia un valor de longitud de onda mayor, tanto para el nanodecorado obtenido por *sputtering* como para el nanodecorado obtenido por el método químico.

Los cristales nanodecorados por *sputtering* presentan baja homogeneidad de tamaño, no presentando un máximo de absorción definido. Esto sumado al ensanchamiento de la banda entrega una información preliminar de polimorfos y con dispersión de tamaño. Para el caso del nanodecorado obtenido por método químico, el desplazamiento a mayor longitud de onda del máximo de absorción y la agudización de la señal, son evidencias de una baja dispersión de tamaño y polimorfismo.

Comparando el espectro de las AuNps, obtenidas por método químico y las AuNps que forman el decorado, se observa que se produce un corrimiento de 17 nm (520nm → 537 nm). Esto se debe al cambio del entorno de las AuNps, unidas a la superficie del cristal. La microscopía electrónica de transmisión corrobora lo encontrado por espectrofotometría de reflectancia difusa, observándose que el nanodecorado, obtenido mediante *sputtering*, presenta partículas pequeñas con

forma poco definida y una amplia dispersión de tamaño. Las micrografías TEM del nanodecorado, por método químico, muestran AuNps con forma esférica con diámetro inferior a 50nm esporádicas en la superficie del cristal.

La técnica SEM no permite una caracterización mayor de las AuNps, dada la relativa baja resolución de esta técnica y de la poca disponibilidad de las nanopartículas obtenidas por método químico sobre la superficie. Un aumento de voltaje del equipo de microscopía electrónica de barrido destruye la fase orgánica de la muestra. Con la técnica de *backscattering* es posible apreciar que los cristales poseen metal nanoparticulado cuya densidad electrónica coincide con AuNps⁵⁸.

Las nanobarras de oro, unidas al **calixareno 1**, presentan un aumento en su largo y ancho, respecto del coloide de AuNbs, siendo evidenciado en el espectro de reflectancia difusa UV-Vis. El ancho de ambas señales entrega información acerca de una baja homogeneidad entre la razón ancho/largo de estas AuNbs. Estos antecedentes son confirmados con las micrografías TEM, las que muestran nanobarras con una amplia dispersión de tamaño, encontrándose todas con un largo inferior a 100nm y ancho cercano a 20 nm. Estas nanobarras según lo observado en las micrografías TEM, no presentan una gran afinidad por el calixareno 1, con una presencia esporádica en la superficie del cristal y AuNbs no adheridas en el entorno del calixareno 1.

La leve disminución del máximo de energía en los elementos, principalmente en el nitrógeno permite identificar una interacción con este elemento y las AuNps.

Los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) permiten la identificación de elementos y su estado de oxidación mediante la comparación con valores de energía reportados. Las señales de los elementos presentes en esta muestra, principalmente el nitrógeno, experimentan una disminución en el máximo de energía de enlace. Esto es concordante con el máximo de la señal de adsorción del oro, valor que evidencia una donación de electrones al nitrógeno disminuyendo su estado de oxidación.

RMN del calixareno 2.

Este compuesto presenta un sustituyente alternado entre las unidades de *p*-ter-butilfenol, reemplazando el hidrógeno fenólico del *lower rim*, por un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

Esta modificación del *lower rim* queda en evidencia en el espectro ^1H -RMN.

El singulete en 1,11 ppm., corresponde a los hidrógenos de los *p*-ter-butilos de las unidades fenólicas sin funcionalizar con el grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Este corrimiento a campo alto con respecto al espectro del calix [4] areno precursor, se debe al mayor apantallamiento que produce el grupo $-\text{OH}$ presente en esta unidad. La señal en 1,24 ppm., corresponde a los *p*-ter-butilos presentes en el *upper rim* del anillo aromático modificado con el grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ en el *lower rim*.

El singulete ubicado en 3,30 ppm, corresponde a los hidrógenos del sustituyente más cercanos al grupo funcional amino, ubicado en el *lower rim*, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Los hidrógenos presentes en esta cadena que se encuentran más cercanos al oxígeno fenólico ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) se observan en el espectro como un singulete

ubicado en 4,07 ppm. Estas diferencias están claramente relacionadas con la electronegatividad del átomo vecino (O >N>C).

Los dobletes de 3,39 ppm. y 4,35 ppm, corresponden a los hidrógenos del puente metilénico. Cuatro de los protones del puente se encuentran en una posición axial, que los ubica en dirección hacia el *lower rim*, generando un doblete en 4,35 ppm. Los cuatro protones metilénicos restantes, adoptan una posición ecuatorial, paralela a la nube electrónica de los anillos bencénicos, los cuales generan un apantallamiento de los átomos de hidrógeno debido a la anisotropía magnética de los anillos aromáticos, provocando así, un desplazamiento a campo alto con respecto a los protones metilénicos axiales. Con esto, la señal aparece en 3,39 ppm. Estas señales (un par de dobletes $J=12,9$ Hz) son características de una conformación tipo cono. Los hidrógenos presentes en las dos unidades aromáticas no modificadas en el *lower rim* del calix [4] areno se observan en un singulete en 6,98 ppm. La señal en 7,04 ppm, corresponde a hidrógenos aromáticos ubicados en la unidad de p-ter-butilfenol modificado en el *lower rim* presente en el calix [4] areno.

Caracterización del calixareno 2 nanodecorado.

La espectrofotometría de reflectancia difusa, UV-Vis, entrega información preliminar acerca del tamaño de las AuNps. En este caso, el máximo de absorción del calixareno 2 nanodecorado se desplazó hacia un valor mayor de longitud de onda, tanto para el nanodecorado obtenido por *sputtering*, como para el nanodecorado obtenido por el método químico.

Los cristales nanodecorados por *sputtering* presentan poca homogeneidad de tamaño, evidenciado por un máximo de absorción poco definido. Esto sumado al ensanchamiento de la banda, entrega una información preliminar acerca de las AuNps con diferentes diámetros y formas. Para el caso del nanodecorado obtenido por método químico, el desplazamiento a mayor longitud de onda del máximo de absorción y la agudización de la señal, son evidencias de una baja dispersión de tamaño y polimorfismo.

Comparando el espectro de las AuNps, obtenidas por método químico y las AuNps que forman el decorado, se observa un corrimiento de 15 nm (520nm →535 nm). Esto se debe al cambio del entorno de las AuNps de menor magnitud que lo ocurrido con el calixareno 1, donde el desplazamiento en la longitud de onda es superior a esta magnitud. Este pequeño cambio es indicativo de una mayor homogeneidad en la distribución de las AuNps adheridas en la superficie de los cristales del calixareno 2. La proximidad entre las AuNps, así como el leve aumento del tamaño, generan este desplazamiento hacia un valor de longitud de onda mayor.

La microscopía electrónica de transmisión corrobora lo encontrado por espectrofotometría de reflectancia difusa, observándose que el nanodecorado, obtenido mediante *sputtering*, presenta partículas pequeñas polimórficas y con una amplia dispersión de tamaño. En este caso, las partículas se encuentran en toda la superficie del cristal, destacándose zonas con diferente densidad poblacional.

Las micrografías TEM del nanodecorado, por método químico, muestran cristales del **calixareno 2** densamente poblados de AuNps con forma esférica y de diámetro inferior a 50nm.

Las AuNbs adheridas al **calixareno 2** muestran un significativo aumento de tamaño, esto se observó en el espectro comparativo de reflectancia difusa UV-Vis, donde el máximo de absorción transversal se desplazó en 10 nm (516 nm →526 nm). Este aumento es de una magnitud mucho menor al registrado en la sección longitudinal de las AuNbs, el que presenta un desplazamiento en 48 nm (729→777), con un ensanchamiento de la señal. Lo observado por espectroscopía de reflectancia difusa es concordante con las micrografías TEM, donde se observa una baja adhesión de las AuNbs con la superficie de los cristales del **calixareno 2** y una variación significativa en la longitud de las AuNbs. La nanodecoración del **calixareno 2** con AgNps puede ser monitoreada mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis registrando un leve aumento en la longitud de onda del máximo de absorción (400 nm →408 nm). La diferencia en el máximo de absorción y el ensanchamiento de la señal es atribuible al aumento del diámetro de las AgNps adheridas a cristales del **calixareno 2**.

Las micrografías TEM son concordantes con lo observado en espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis. Las AgNps mantienen la forma esférica con un diámetro promedio de 16 nm. Las AgNps se encuentran dispersas homogéneamente en la muestra, observándose mayor densidad en la micrografía correspondiente al **calixareno 2** nanodecorado.

Los análisis de XPS muestran la presencia de AgNps. Las señales de los otros elementos presentes en esta muestra, principalmente el nitrógeno, experimentan una disminución en el máximo de energía de enlace, respecto del compuesto puro, indicando la presencia de un nitrógeno unido a un hidrógeno en el **calixareno2** nanodecorado. Esta variación de energía de enlace del nitrógeno 1s en el espectro y la señal en la región 3d de la plata son indicativas de una fuerte interacción presente entre el grupo funcional del **calixareno 2** y la superficie de las AgNps⁵².

RMN del calixareno 3.

Este compuesto, presenta un sustituyente alternado entre las unidades de *p*-ter-butilfenol, reemplazando el hidrógeno fenólico del *lower rim* por un grupo -CH₂-CH₂-NCS.

El singulete en 0,97 ppm., corresponde a los hidrógenos *p*-ter-butílicos del calixareno 3, que no poseen el grupo -CH₂-CH₂-NCS en el *lower rim*.

Los hidrógenos *p*-ter-butílicos de la unidad modificada del calixareno 3 aparecen a campo más bajo en un singulete en 1,29 ppm.

Los dobletes de 3,39 ppm. Y 4,27 ppm., corresponden a los hidrógenos del puente metilénico. Cuatro de los protones del puente se encuentran en una posición axial, que los ubica en dirección hacia el *lower rim*, generando un doblete en 4,27 ppm. Los cuatro protones metilénicos restantes, adoptan una posición ecuatorial, paralelos a la nube electrónica de los anillos bencénicos, los cuales generan un apantallamiento de los átomos de hidrógeno debido a la anisotropía

de los anillos aromáticos, provocando así un desplazamiento a campo alto con respecto a los protones metilénicos axiales, con esto la señal aparece en 3,39 ppm. Estas señales son características de una conformación cono, ya que los dobletes de los puentes metilénicos y su constante de acoplamiento $J=13,1$ Hz son característicos de dicha conformación.

Los hidrógenos del grupo funcional modificado en el *lower rim* ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCS}$) aparecen en un multiplete ubicado entre 4,26-4,15 ppm.; esto se debe al efecto inductor que presentan los átomos de nitrógeno unidos a carbono, el cual está unido a un átomo de azufre.

Los hidrógenos aromáticos presentes en las unidades fenólicas sin modificar se presentan como un singulete en 6,82 ppm. Los hidrógenos pertenecientes al grupo aromático modificado en el hidrógeno fenólico aparecen como un singulete en 7,06 ppm.

En el espectro de este compuesto aparece un singulete en 6,93 ppm. que corresponde a los 2 hidrógenos pertenecientes a dos unidades fenólicas del calix [4] areno.

Estudio de Monocristales del calixareno 3.

En la cristalización del calixareno 3 se obtuvieron monocristales. En una primera instancia usando cloroformo y metanol como solventes los monocristales obtenidos fueron resueltos entregando como resultado la aparición de un nuevo derivado de calix [4] areno, el carbamato-calix [4] areno (calixareno 5).

El análisis estructural del calixareno 5 muestra una estructura supramolecular con una molécula de metanol en la cavidad del calixareno 5, la cual se encuentra anclada mediante interacciones del tipo CH- π con el centro aromático del calix[4]areno.

Puentes de hidrógenos formados en *lower rim* entre moléculas vecinas del calixareno 5 forman dímeros que generaran una red supramolecular alternada de *lower rim- upper rim* provocada por interacciones del tipo CH- π .

En un segundo proceso de cristalización, utilizando la técnica de difusión de líquidos con una mezcla cloroformo - éter de petróleo, se observó la formación de monocristales del calixareno 3, los cuales se encuentran en proceso de análisis y resolución estructural.

Caracterización del calixareno 3 nanodecorado.

La espectrofotometría de reflectancia difusa, UV-Vis., entrega información preliminar acerca del tamaño de las AuNps. En este caso, el máximo de absorción del calixareno 3 nanodecorado se desplazó hacia un valor mayor de longitud de onda, tanto para el nanodecorado obtenido por *sputtering*, así como para el nanodecorado obtenido por el método químico.

Los cristales nanodecorados por *sputtering* no presentan un máximo de absorción definido indicando poca homogeneidad de tamaño. Esto sumado al ensanchamiento de la banda, entrega una información preliminar acerca de las AuNps, con diferentes diámetros y formas. Para el caso del nanodecorado obtenido por método químico, el desplazamiento a mayor longitud de onda del máximo de absorción y la agudización de la señal, son evidencias de una baja dispersión de tamaño y polimorfismo.

Comparando el espectro de las AuNps, obtenidas por método químico y las AuNps que forman el decorado, se produce un corrimiento de 32 nm (520nm → 552 nm). Esto se debe al cambio del entorno de las AuNps, unidas a la superficie del cristal, ya que se presentan zonas de mayor abundancia de AuNps y zonas donde no se observan AuNps adheridas. La proximidad entre las AuNps, así como el leve aumento del tamaño, generan este desplazamiento hacia un valor mayor de longitud de onda.

La microscopía electrónica de transmisión corrobora lo encontrado por espectrofotometría de reflectancia difusa, observándose que el nanodecorado, obtenido mediante *sputtering*, presenta partículas pequeñas con forma poco definida y una amplia dispersión de tamaño. En este caso, las partículas se encuentran en toda la superficie del cristal, destacándose zonas con diferente densidad poblacional.

Las micrografías TEM del nanodecorado, por método químico, muestran AuNps con forma esférica con diámetro inferior a 50nm repartidas de forma esporádica en la superficie del cristal.

Los análisis de XPS del **calixareno 3** muestran la presencia de AuNps. La disminución en el valor del máximo de energía de la banda de azufre 2p perteneciente al grupo isotiocianato, así como la disminución en el valor del máximo de energía de la región 4f del oro, al igual que en los calixarenos 1 y 2, son indicativos de la interacción azufre-oro. Esta interacción permite demostrar que la interacción del calixareno con la superficie de las AuNps ocurre específicamente en el grupo funcional, en este caso específicamente con el azufre del grupo isotiocianato.

RMN del calixareno 4.

Al igual que los compuestos anteriores este calixareno presenta un sustituyente alternado entre las unidades de *p*-ter-butilfenol, reemplazando el hidrógeno fenólico del *lower rim* del anillo aromático por un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-\phi$.

Los hidrógenos del *ter*butil unido al anillo aromático no sustituido, se presentan en el espectro de ^1H -RMN en 1,09 ppm. Los hidrógenos *ter*-butílicos unidos a las unidades aromáticas modificadas aparecen en 1,23 ppm.

Los dobletes de 3,29 ppm. Y 3,83 ppm., corresponden a los hidrógenos del puente metilénico. Cuatro de los protones del puente se encuentran en una posición axial, que los ubica en dirección hacia el *lower rim*, generando un doblete en 3,83 ppm. Los cuatro protones metilénicos restantes, adoptan una posición ecuatorial, paralelos a la nube electrónica de los anillos bencénicos, los cuales generan un apantallamiento de los átomos de hidrógeno debido a la anisotropía de los anillos aromáticos. Lo anterior genera un desplazamiento a campo alto con respecto a los protones metilénicos axiales, con esto la señal aparece en 3,29 ppm. Estas señales son características de una conformación tipo cono, ya que los dobletes de los puentes metilénicos y su constante de acoplamiento $J=13$ Hz son característicos de dicha conformación.

Los hidrógenos pertenecientes al grupo sustituyente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-\phi$, se presentan en el espectro como un multiplete entre 4,10-4,13 ppm.

En 6,91 ppm. Y 6,94 ppm., se aprecian los hidrógenos aromáticos del anillo sin modificar y modificado en el *lower rim*, respectivamente.

A campo más bajo, es posible distinguir los protones aromáticos del anillo perteneciente al difeniltioureido; estos protones aparecen entre 7,09 ppm. y 7,19 ppm., que pueden aparecer como dos tripletes y un doblete o en el caso de esta síntesis como un multiplete.

El hidrógeno unido al nitrógeno unido directamente al anillo difeniltioureido aparece como un singulete en 7,26 ppm; los hidrógenos del nitrógeno unido al doble enlace carbono-azufre (-CH₂-CH₂-NH-CS-NH-φ) aparecen como un triplete en 7,72 ppm.

Los hidrógenos fenólicos de los -OH sin modificar se presentan como un singulete en 7,96 ppm.

Caracterización del calixareno 4 nanodecorado.

Los cristales nanodecorados por *sputtering* presentan poca homogeneidad, aunque en comparación con los calixarenos 1-3 el **calixareno 4** es el único que presenta un máximo de absorción definido en 524 nm. La amplia dispersión de tamaño, baja homogeneidad y alta densidad de material nanoparticulado que se observa en las micrografías TEM, generan este tipo de espectro de reflectancia difusa UV-Vis.

La comparación del espectro de las AuNps obtenidas por método químico y las AuNps que forman el decorado, indica un desplazamiento de 11 nm (520nm →531 nm). Esto se debe principalmente al cambio del entorno de las AuNps unidas a la superficie del cristal presentando zonas de mayor abundancia de

AuNps y zonas donde no se observan AuNps adheridas. La proximidad entre las AuNps, así como el leve aumento del tamaño, generan este desplazamiento hacia un valor mayor de longitud de onda.

La microscopía electrónica de transmisión corrobora lo encontrado por espectrofotometría de reflectancia difusa, observándose que el nanodecorado obtenido presenta nanopartículas esféricas definidas con diámetros cercanos a 20 nm y una alta densidad poblacional, dando cuenta del desplazamiento pequeño experimentado por las AuNPs del nanodecorado respecto de las AuNPs coloidales.

Los monocristales del **calixareno 4** han sido reportados previamente. Sin embargo, se obtuvo monocristales nanodecorados con AuNps que fueron caracterizados mediante SEM que permitieron conocer la distribución topográfica de las AuNps en la superficie del cristal. Los resultados entregaron micrografías con zonas densamente pobladas de nanomaterial y zonas libres de AuNps, lo que permite concluir que los cristales poseen planos específicos para la adhesión de nanomaterial.

RMN del calixareno 6.

Al igual que los compuestos anteriores este calixareno presenta un sustituyente alternado entre las unidades de *p*-ter-butilfenol, reemplazando el hidrógeno fenólico del *lower rim* del anillo aromático por un grupo benzotiazoliltioureido.

Los hidrógenos correspondientes al grupo ter-butíl se presentan en el espectro como singuletes a campo alto, 1,08 ppm para los protones pertenecientes al anillo

fenólico no modificado en el *lower rim*, y en 1,20 ppm, para los protones del *ter-butyl* perteneciente al anillo que posee el grupo benzotiazoliltioureido en el *lower rim*.

Los dobletes de 3,09 ppm. y 3,47 ppm., corresponden a los hidrógenos del puente metilénico. Cuatro de los protones del puente se encuentran en una posición axial, que los ubica en dirección hacia el *lower rim*, generando un doblete en 3,47 ppm. Los cuatro protones metilénicos restantes, adoptan una posición ecuatorial paralela a la nube electrónica de los anillos bencénicos, los cuales generan un apantallamiento de los átomos de hidrógeno debido a la anisotropía magnética de los anillos aromáticos, provocando así, un desplazamiento a campo alto respecto a los protones metilénicos axiales. Con esto la señal aparece en 3,09 ppm. Estas señales son características de una conformación tipo cono, con dobletes de los puentes metilénicos y su constante de acoplamiento $J=12,9$ Hz son característicos de dicha conformación.

El triplete ubicado en 4,03 ppm, corresponde a los hidrógenos del $-CH_2-$ vecinos al átomo de nitrógeno y el triplete en 4,21 ppm pertenece a los $-CH_2-$ vecinos al átomo de oxígeno. Debido a la densidad electrónica de este último elemento se produce un desplazamiento de estos protones a campo bajo.

Los protones aromáticos aparecen en 6,79 ppm para el anillo aromático sustituido en el *lower rim* con el grupo benzotiazoliltioureido y en 6,86 ppm para los hidrógenos aromáticos de los anillos *p-ter-butylfenólicos* sin sustituir.

Los hidrógenos del anillo aromático del grupo benzotiazoliltioureido aparecen como un doblete en 7,33 ppm, un singulete en 7,83 ppm y un doblete en 7,85 ppm.

En 7,95 ppm se aprecia un singulete que corresponde al protón unido al nitrógeno vecino al anillo aromático del grupo benzotiazoliltioureido, el cual debido a la alta densidad electrónica de los elementos colindantes aparece a bajo campo en comparación a un hidrógeno de nitrógeno no sustituido.

En este espectro es posible identificar un singulete en 8,16 ppm que corresponde a los hidrógenos fenólicos del *lower-rim* sin sustituir.

La señal ubicada en 8,19 ppm, como un triplete, corresponde al protón unido al nitrógeno ubicado entre el doble enlace carbono-azufre y el $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ unido a las unidades alternadas sustituidas en el *lower rim* de *p-ter-butilfenol*.

Por último, la señal que aparece en campo más bajo, como un singulete en 8,87 ppm corresponde al hidrógeno unido al carbono puente entre azufre y nitrógeno en el grupo benzotiazoliltioureido.

Estudio de Monocristales del calixareno 6.

Los monocristales del **calixareno 6** obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X de monocristal, obteniéndose una estructura supramolecular con una molécula de dimetil éter en la cavidad del **calixareno 6**, la cual se encuentra anclada mediante interacciones del tipo CH- π con el centro aromático del calix[4]areno.

Las interacciones intermoleculares entregan información de la formación de una red supramolecular formada entre el centro aromático de una unidad del **calixareno 6** con hidrógenos pertenecientes a un C-H del *lower rim* de una molécula de calixareno vecina.

Caracterización del calixareno 6 nanodecorado.

La espectrofotometría de reflectancia difusa, UV-Vis, entrega información preliminar acerca del tamaño de las AuNps. El máximo de absorción del **calixareno6** nanodecorado por método químico comparado con las AuNps coloidales, presenta un corrimiento de 21 nm (520nm \rightarrow 541 nm). Esto se debe al cambio del entorno de las AuNps, unidas a la superficie del cristal. El ancho de la señal indica una baja homogeneidad en la decoración.

La microscopía electrónica de transmisión, corrobora lo encontrado por espectrofotometría de reflectancia difusa, observándose una baja adhesión a los cristales del **calixareno 6**, observándose además, AuNps en el entorno del cristal no adheridas. En la superficie de los cristales se observan zonas con AuNps

agregadas, lo que es concordante con lo predicho de acuerdo a los espectros de reflectancia difusa UV-Vis.

Aunque los estudios mostraron una baja adhesión de AuNps las micrografías de los estudios mediante SEM mostraron una adhesión selectiva a planos específicos de los monocristales. Este resultado es relevante ya que verifica una de las hipótesis de esta tesis.

Para este compuesto no se realizó la nanodecoración mediante el método de *sputtering* debido a la baja adhesión de las AuNps obtenidas por el método coloidal.

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis:

- Se sintetizaron los compuestos propuestos en los objetivos específicos:
 - **Calixareno 1:** *5,11,17,23-tetra-ter-butyl-25,27-di(cianometoxi)-26,28-dihidroxicalex[4]areno.*
 - **Calixareno 2:** *5,11,17,23-tetra-ter-butyl-25,27-di(aminoetoxi)-26,28-dihidroxicalex[4]areno.*
 - **Calixareno 3:** *5,11,17,23-tetra-ter-butyl-25,27-di[isotiocianoetoxi]-26,28-dihidroxicalex[4]areno.*
 - **Calixareno 4:** *5,11,17,23-tetra-ter-butyl-25,27-di[feniltioureidoetoxi]-26,28-dihidroxicalex[4]areno.*
 - **Calixareno 5:** *5,11,17,23-tetra-ter-butyl-25,27-di [ácido carbamotioico-n-etoxi-metil-éster]-26,28-dihidroxicalex[4]areno.*
 - **Calixareno 6:** *5,11,17,23-tetra-ter-butyl-25,27-di[(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]-26,28-dihidroxicalex[4]areno.*
- Los cristales de los calixarenos sustituidos sintetizados presentan una superficie capaz de estabilizar nanopartículas de oro.
- Mediante las técnicas TEM y SEM se comprobó una adhesión selectiva de AuNps a un par de planos preferenciales de cristales de algunos calixarenos sintetizados (Calixareno 1 y 6).

- De acuerdo a los estudios estructurales de monocristal de los calixarenos 1 y 6, los planos preferenciales fueron asignados como planos cristalinos 001.
- Estas caras poseen los grupos funcionales ciano, amino, isotiocianato, difeniltioureido y benzotiazol correspondientes al *lower rim* de las moléculas de calixareno que provocan la adhesión selectiva de las AuNPs.
- La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X permitió identificar y/o corroborar el elemento del grupo funcional que interactúa con las MNps, confirmando esta estabilización y la disposición planteada por DR-X de monocristal.
- Los calixarenos 5 y 6 presentan propiedades supramoleculares al incluir en su cavidad una molécula de solvente.
- Se obtuvieron nanodecorados de cristales de los calixarenos 1-4 mediante la técnica de *sputtering*. Sin embargo estos presentaron una baja homogeneidad debida, probablemente, a que la formación de las NPs depende de la probabilidad de que el plano preferencial quede expuesto al plasma donde se encuentran los átomos metálicos.
- Se logró la decoración del calixareno 2 de manera exclusiva con AgNps. Esto es consecuente con interacción favorecida entre el grupo funcional –NH₂, presente en la superficie de sus cristales, con la plata.

- Los calixarenos 1 y 2 fueron nanodecorados exitosamente con AuNbs ya que presentaron afinidad debido a la mayor exposición del grupo funcional en el plano preferencial establecido por DR-X de monocristal.
- Se puede concluir con este trabajo que la adhesión de las AuNps es preferente a sustituyentes que presentan una disposición del grupo funcional más expuesta en el plano preferencial de los calixarenos, ya que los calixarenos modificados con sustituyentes de mayor tamaño, tienden a cristalizar de forma que el grupo funcional no queda lo suficientemente expuesto para producir una óptima nanodecoración.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Poole Charles, Jr., Owens Frank, J. *Introduction to Nanotechnology*; Sons, J. W. &, Ed.; Ilustrada.; 2003; p. 400.
- (2) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chemical reviews* **2004**, *104*, 293-346.
- (3) Sosa, I., Noguez, C., B. R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6269-6275.
- (4) Celebioglu, A.; Uyar, T. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, *27*, 6218-26.
- (5) Rodríguez, H. B.; Lozano, D. O.; Martínez, Y. R.; Física, D. D.; Tolima, U.; Ibagué, A. A. *Rev. Col. de Física* **2002**, *34*, 134-137.
- (6) Barrientos, L.; Yutronic, N.; del Monte, F.; Gutierrez, M. C.; Jara, P. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1400-1402.
- (7) Silva, N.; Moris, S.; Herrera, R.; Diaz, M.; Kogan, M.; Barrientos, L.; Yutronic, S.; Jara, P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, *521*, 246-252.
- (8) Hernández, A. M.; Cerón, N. M.; Enrique, J. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* **2008**, *44*, 43-51.
- (9) Vinodgopal, K.; Neppolian, B.; Lightcap, I. V.; Grieser, F.; Ashokkumar, M.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. L* **2010**, *1*, 1987-1993.
- (10) Martin, M. N.; Basham, J. I.; Chando, P.; Eah, S.-K. *Langmuir : J. Colloids Surf.* **2010**, *26*, 7410-7.
- (11) Stevenson, P. C.; Turkevich, J.; Hillier, J. *Discus. Faraday* **1951**, *11*, 55-75.
- (12) Lévy, R.; Thanh, N. T. K.; Doty, R. C.; Hussain, I.; Nichols, R. J.; Schiffrin, D. J.; Brust, M.; Fernig, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10076-84.
- (13) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802.
- (14) Schulz, F.; Homolka, T.; Bastu, N. G.; Puentes, V.; Weller, H.; Vossmeier, T. *Langmuir : J. Colloids Surf.* **2014**, *30*, 10779-10784.

- (15) Bian, Y.; Li, C.; Li, H. *Talanta* **2010**, *81*, 1028-33.
- (16) Wei, A. *Chem. Commun.* **2006**, 1581-91.
- (17) Herrera, B.; Adura, C.; Yutronic, N.; Kogan, M. J.; Jara, P. J. *Coll. and Inter. Sci.* **2013**, *389*, 42-45.
- (18) Gutsche, C. D.; Stoddart, J. F.; Aida, T. *Calixarenes Revisited*; J.F. Stoddart, Ed.; Royal Soci.; Cambridge, England, 1993; pp. 75-77.
- (19) Iqbal, M. Gutsche, C. D. *Org. Synth.* **1993**, *8*, 100-102.
- (20) Ullmann F. and Karl B. *J. Inorg. Chem.* **1909**, *42*, 2539-2548.
- (21) Sliwa, W., Kozłowski, C. *Calixarenes and Resorcinarenes. Synthesis, Properties and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009; p. 324.
- (22) Angelo de Fatima, S. A. F. and A. A. S. *Calixarenes as New Platforms for Drug Design*; 2009; Vol. 6, pp. 151-170.
- (23) Mutihac, L.; Lee, J. H.; Kim, J. S.; Vicens, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2777-96.
- (24) Arduini, A.; Demuru, D.; Pochini, A.; Secchi, A. *Chem. Comm.* **2005**, 645-7.
- (25) Joseph, R.; Gupta, A.; Ali, A.; Rao, C. P. **2007**, *46*, 1095-1100.
- (26) Ha, J.-M.; Solovyov, A.; Katz, A. *Langmuir: J. Coll. Surf.* **2009**, *25*, 153-8.
- (27) Kim, H. J.; Lee, M. H.; Mutihac, L.; Vicens, J.; Kim, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1173-90.
- (28) Chawla, H. M.; Santra, a.; Pant, N.; Kumar, S.; Kumar, N.; Black, D. S. *Journal of Inclusion Phenom. Macrocyc. Chem.* **2011**, *73*, 55-65.
- (29) Harrowfield, J.; Vicens, J. *Calixarenes in the nanoworld*; Springer, 2007; pp. 238-243.
- (30) Zhang, Wen-Chun, Huang, Z.-T. *Synth.* **1997**, *9*, 1073-1076.
- (31) Torres-pinedo, A.; Saitz, C.; Santoyo-gonza, F. *Eur. J. Org. Chem* **2000**, *21*, 3587-3593.

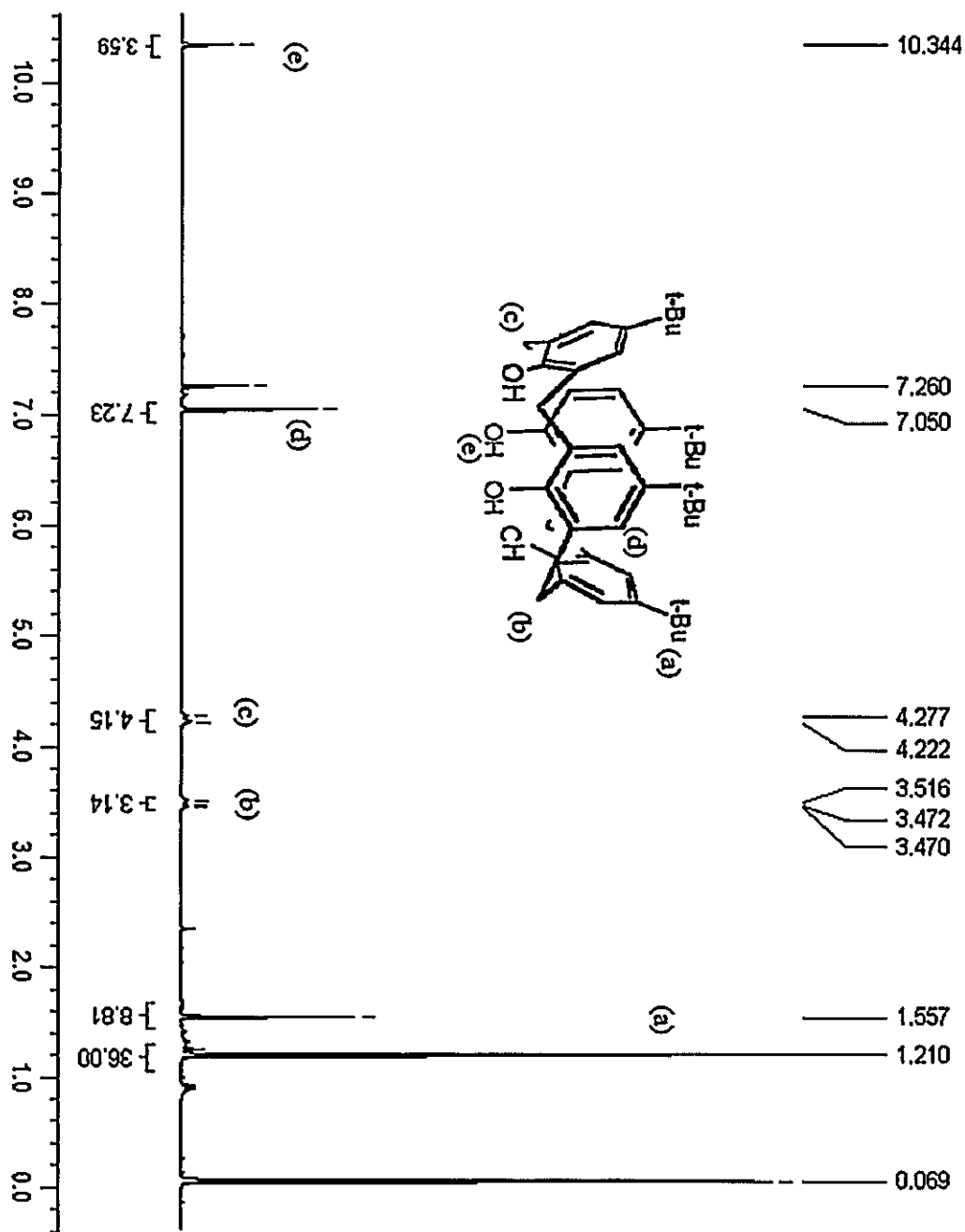
- (32) Zhao, B.-T.; Liu, Y.; Zhang, H.-Y. *J. Mol. Struct.* **2004**, *691*, 25-31.
- (33) Tanyakorn M., Noriaki Sano, Shin-Ichi Yusa, N. V.-empikul; Tawatchai C. *Cur. App. Phys.* **2010**, *10*, 708-714.
- (34) Creighton, J., Blatchford, C., Grant Albrecht, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, *1979*, *75*, 790-798 **1979**, 790-798.
- (35) Seah, M. P. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12622-12632.
- (36) Nikoobakht, B.; El-sayed, M. A. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957-1962.
- (37) Rodríguez-Llamazares, S.; Jara, P.; Yutronic, N.; Noyong, M.; Bretschneider, J.; Simon, U. *J. coll. inter. sci.* **2007**, *316*, 202-205.
- (38) Collins, E., Harrisc, S. J.; Owens, M.; Ferguson, G.; Estate, I.; M. Anthony McKervey, E. M. S. *J. Chem. Soc.* **1991**, *3*, 2-3.
- (39) Perrin, M.; Ehlinger, N.; Lecocq, S.; Dumazet, I.; Lamartine, R. *Journal of Inclusion Phenom. Macrocyc. Chem.* **2001**, *82282*, 273-276.
- (40) Bo, Z.; Li, Y.-Z.; Lu, X.-F.; Lu, G.-Y. *J. Chem. Cryst.* **2005**, *35*, 281-284.
- (41) Berstein, J., Davis, R., Shimoni, L. and Chang, N.-L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555-1573.
- (42) Brandenburg, K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System **1999**.
- (43) Ha, J.-M.; Solovyov, A.; Katz, A. *Langmuir: J. Coll. Surf.* **2009**, *25*, 10548-53.
- (44) Dieluweit, S.; Pum, D.; Sleytr, U. B.; Kautek, W. **2005**, *25*, 727-732.
- (45) Zhou, J. C.; Wang, X.; Xue, M.; Xu, Z.; Hamasaki, T.; Yang, Y.; Wang, K.; Dunn, B. *Mat. Sci. & Eng. C* **2010**, *30*, 20-26.
- (46) Tseng, R. J.; Tsai, C.; Ma, L.; Ouyang, J.; Ozkan, C. S.; Yang, Y. *nature Nanotech.* **2006**, *1*, 4-9.
- (47) Kimura-suda, H.; Petrovykh, D. Y.; Tarlov, M. J.; Whitman, L. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9014-9015.
- (48) Li, H.; Yang, Y.-W. *Chinese Chem. Lett.* **2013**, *24*, 545-552.

- (49) Huang, X.; El-Sayed, M. a. *J. Adv. Res.* **2010**, *1*, 13-28.
- (50) Guerrini, L.; Garcia-Ramos, J. V.; Domingo, C.; Sanchez-Cortes, S. *Langmuir: J.Coll.Surf.* **2006**, *22*, 10924-6.
- (51) Gao, S.; Yuan, D.; Lü, J.; Cao, R. *J. Colloid interface Sci.* **2010**, *341*, 320-5.
- (52) Gole, A.; Sainkar, S. R.; Sastry, M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1234-1239.
- (53) Castner, D. G.; Hinds, K.; Grainger, D. W. *Langmuir* **1996**, *12*, 5083-5086.
- (54) Bourg, M.; Badia, A.; Lennox, R. B. *J.Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6562-6567.
- (55) Transport, C.; Properties, V.-sensing; Joseph, Y.; Besnard, I.; Rosenberger, M.; Guse, B.; Nothofer, H.-georg; Wessels, J. M.; Wild, U.; Knop-gericke, A.; Su, D.; Schlo, R. *Journal of phys. Chem.B* **2003**, *107*, 7406-7413.
- (56) Katritzky, A. R.; Bernard, M. K.; Long, Q.-H.; Xie, L.; Malhotra, N.; Beltzer, M. *Org. Prep. Proc. Inter.* **1993**, *25*, 83-90.
- (57) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Org. Chem.*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006.
- (58) Min Hu, Novo C., Funston, A., Wang, H., Staleva, H., S.; Zou, Mulvaney, P., Xiae, Y., and G. V. H. *J.Mater.Chem* **2008**, *18*, 1949-1960.

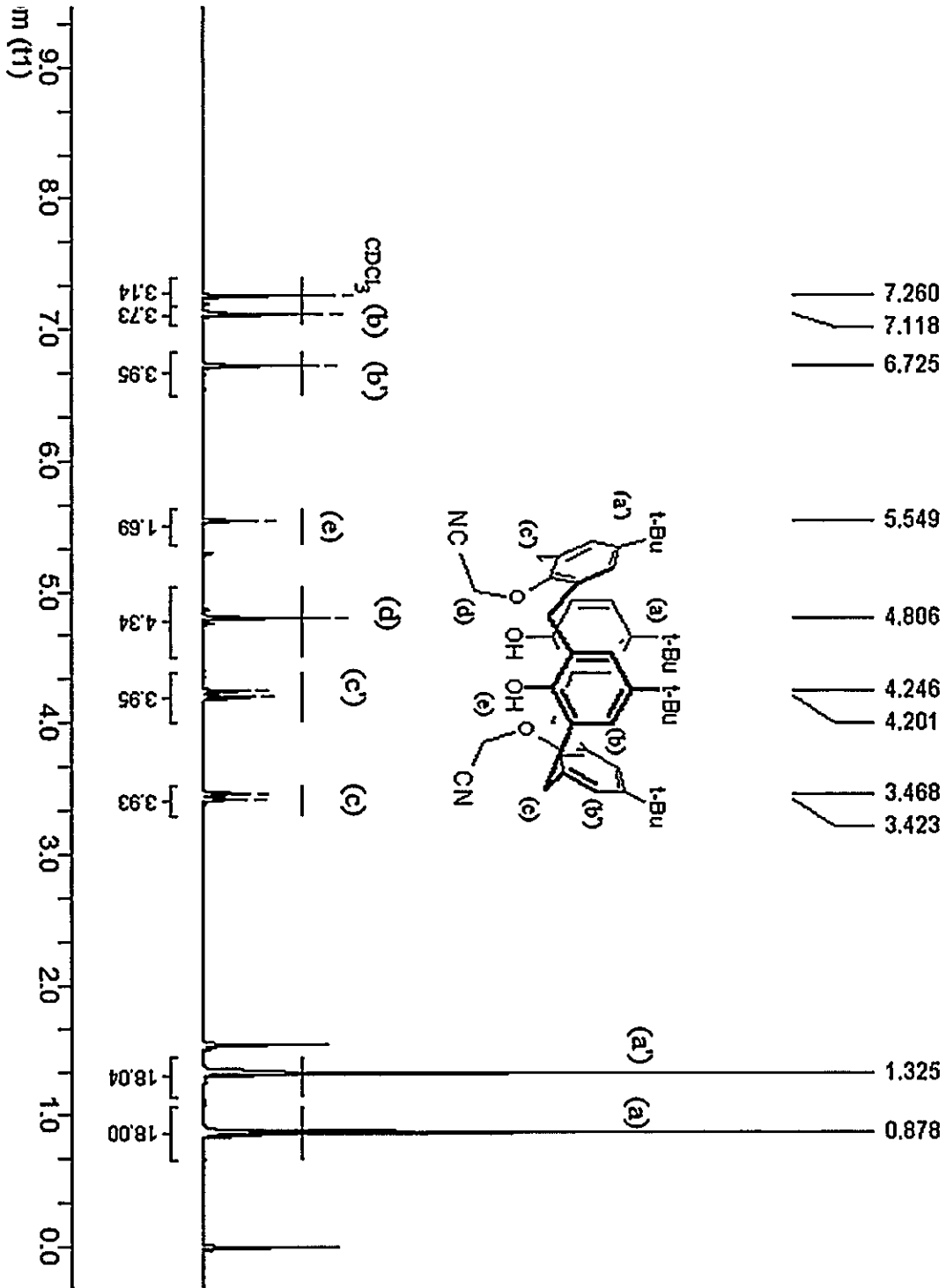
ANEXOS

Compuesto Precursor.

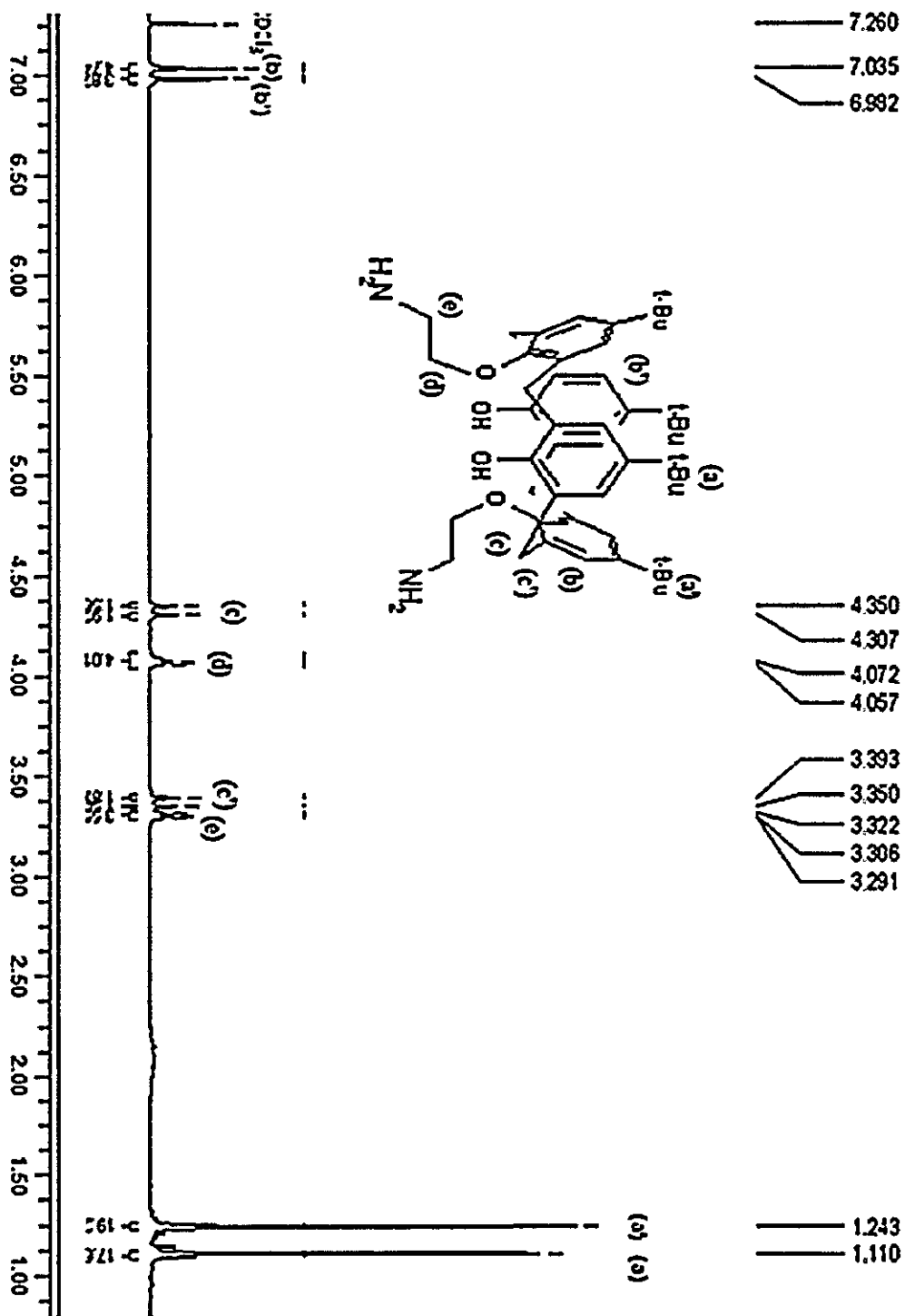
Anexo 1. Espectros $^1\text{H-RMN}$ de los derivados de calix [4] areno.



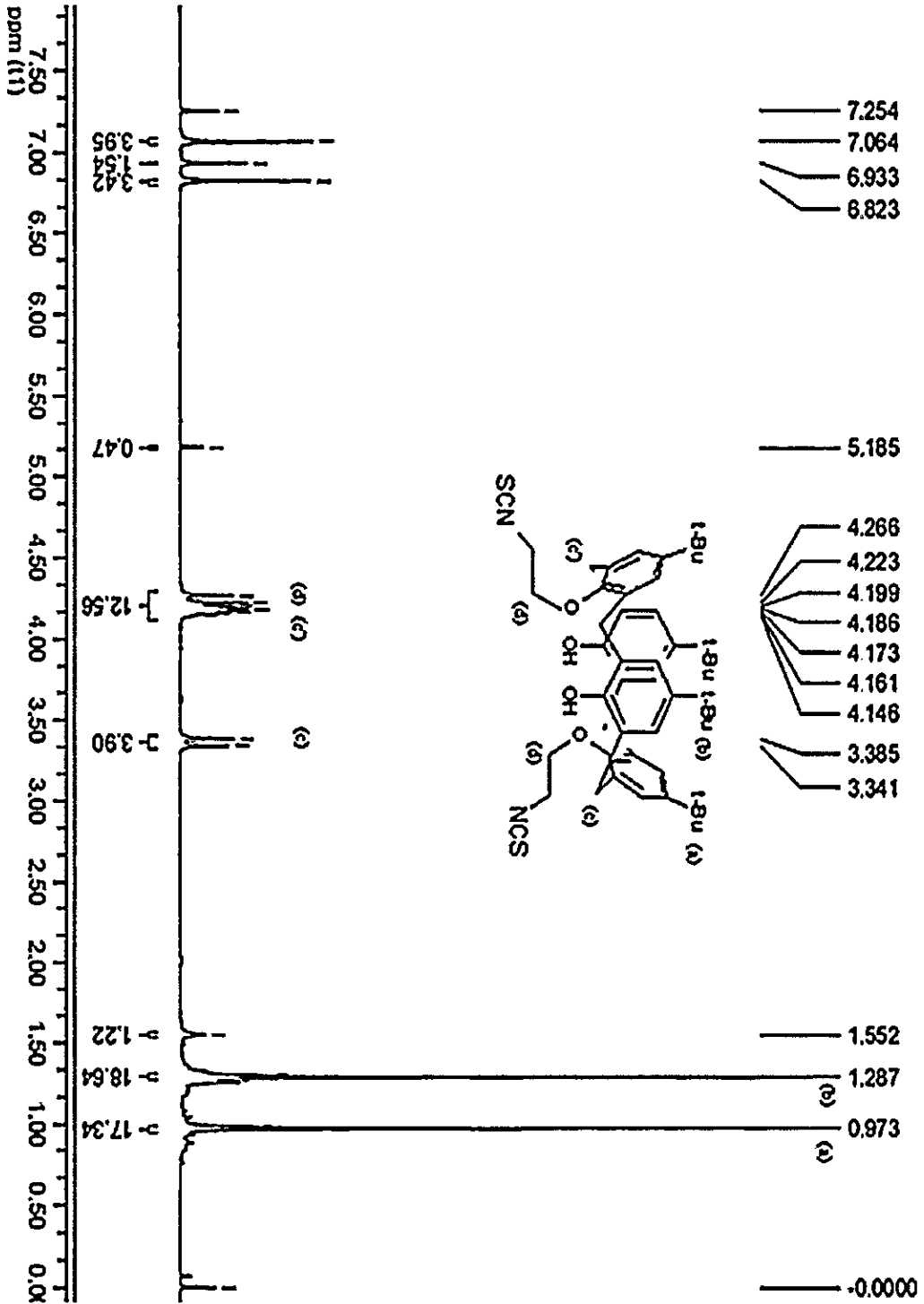
Calixareno 1.



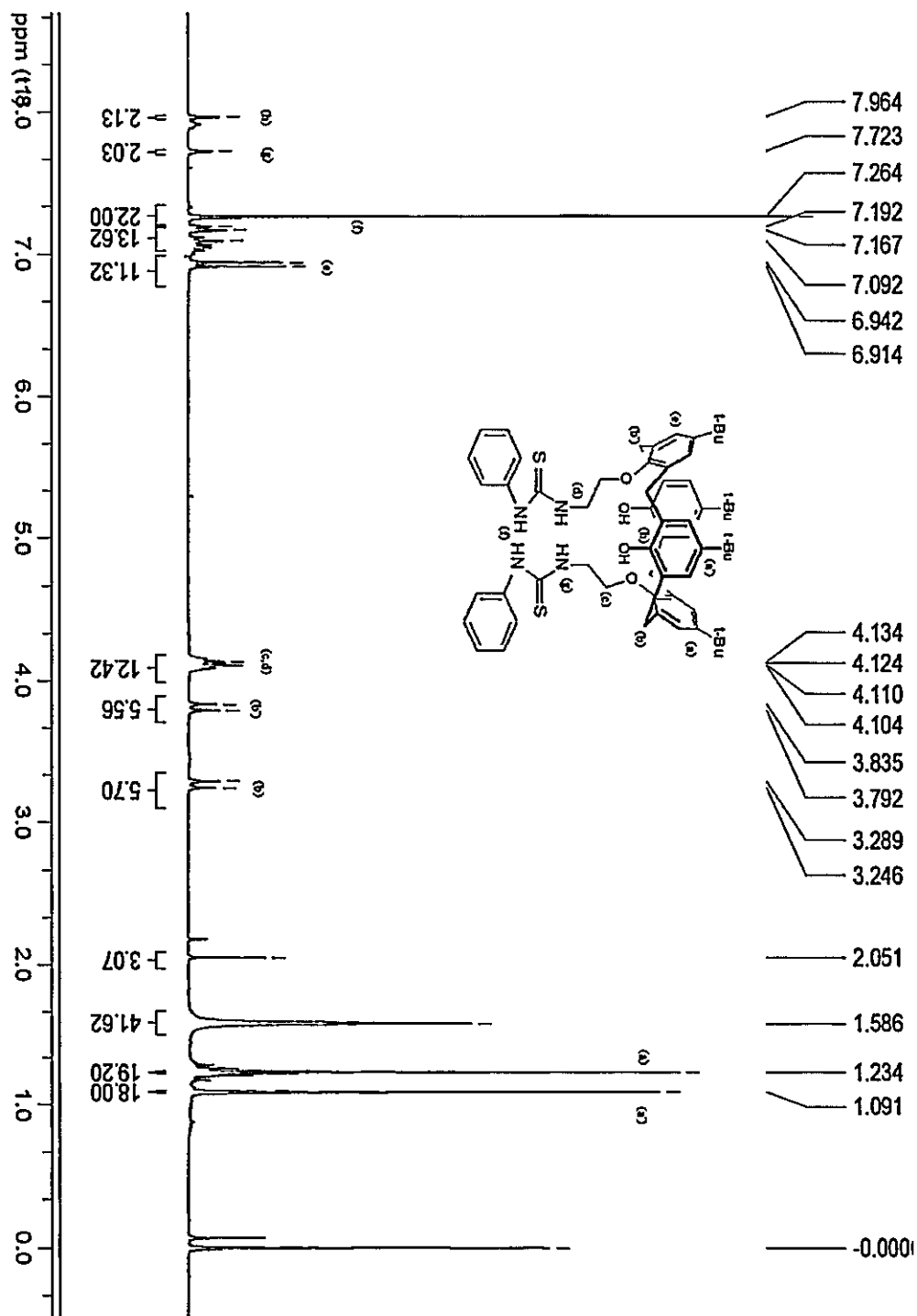
Calixareno 2.



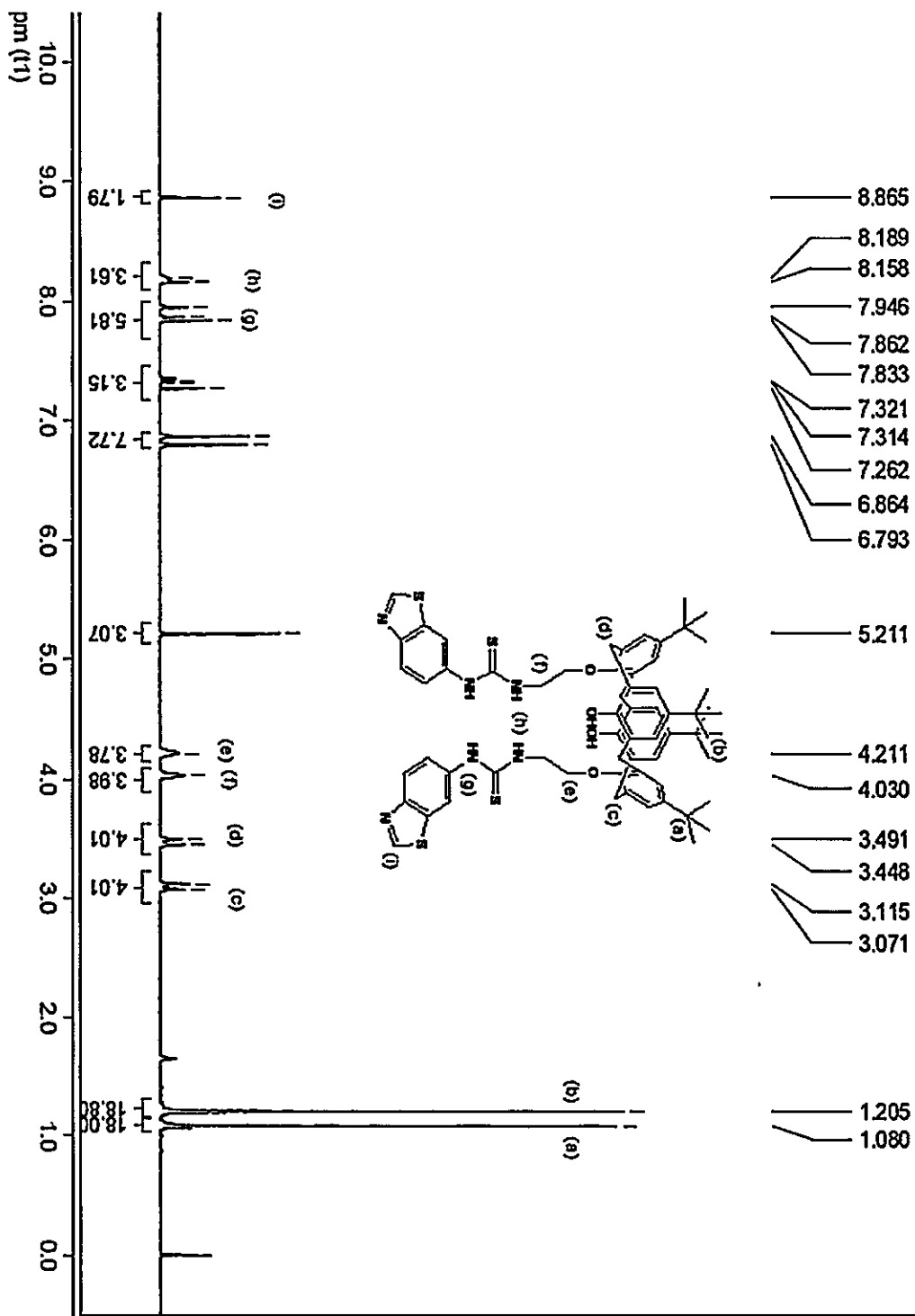
Calixareno 3.



Calixareno 4.



Calixareno 6



Anexo 2 Datos cristalográficos.

Programas utilizados para resolver las estructuras cristalinas fueron:

SHELXS97 (Sheldrick, 1990)

Recopilación: Bruker INTELIGENTE (BRUKER 1996)

Refinamiento celular: Bruker SAINTPLUS V6.02 (BRUKER 1997)

Reducción de datos:

Bruker SHELXTL v6.10 (BRUKER 2000)

Refinar la estructura:

SHELXL97 (Sheldrick, 1997) [7].

Para gráficos moleculares se utilizó el software:

DIAMOND (Brandenburg, 1999)

Preparación de figuras:

PLATON (Spek, 2003).

Tabla 1

Parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente y coordenadas atómicas para 5,11,17,23-TETRA-4-TER-BUTIL-25,27-DI-(CIANOMETOXI)-26,28 DIHIDROXICALIX [4] ARENO

Atom	x	Y	Z	Ueq
O1	0.2772(2)	0.84384(19)	0.97419(15)	0.0503(9)
O2	0.5760(3)	0.8578(2)	0.92962(19)	0.0550(11)
O3	0.7117(2)	0.65826(18)	0.94699(14)	0.0466(9)
O4	0.4229(3)	0.6546(2)	0.93657(17)	0.0507(10)
N1	0.9085(4)	0.4426(3)	0.9309(2)	0.0844(17)
N2	-0.0530(4)	0.8560(3)	1.0373(2)	0.0845(17)
C1	0.2219(3)	0.8003(3)	0.8494(2)	0.0400(12)
C2	0.2266(3)	0.8227(3)	0.7668(2)	0.0472(12)
C3	0.2820(3)	0.9098(3)	0.7246(2)	0.0477(12)
C4	0.3375(3)	0.9740(3)	0.7695(2)	0.0487(14)
C5	0.3375(3)	0.9551(3)	0.8521(2)	0.0424(12)
C6	0.4135(3)	1.0221(3)	0.8950(2)	0.0515(14)
C7	0.5562(3)	1.0174(3)	0.8570(2)	0.0449(12)
C8	0.6124(4)	1.0939(3)	0.8024(2)	0.0505(14)
C9	0.7415(4)	1.0882(3)	0.7622(2)	0.0498(12)
C10	0.8134(4)	0.9998(3)	0.7800(2)	0.0460(12)
C11	0.7630(3)	0.9212(3)	0.8353(2)	0.0411(12)
C12	0.8472(4)	0.8265(3)	0.8514(2)	0.0492(12)
C13	0.8060(3)	0.7347(3)	0.8147(2)	0.0421(12)
C14	0.8282(4)	0.7303(3)	0.7311(2)	0.0520(14)
C15	0.7843(4)	0.6525(3)	0.6934(2)	0.0518(14)
C16	0.7106(4)	0.5792(3)	0.7438(2)	0.0489(12)
C17	0.6856(3)	0.5793(3)	0.8273(2)	0.0410(12)
C18	0.5983(3)	0.5009(3)	0.8782(2)	0.0462(12)
C19	0.4615(3)	0.5127(3)	0.8583(2)	0.0427(12)
C20	0.4190(4)	0.4477(3)	0.8085(2)	0.0486(12)
C21	0.2979(4)	0.4610(3)	0.7842(2)	0.0482(12)
C22	0.2197(4)	0.5432(3)	0.8123(2)	0.0488(12)
C23	0.2570(3)	0.6100(3)	0.8630(2)	0.0425(12)
C24	0.1680(3)	0.6999(3)	0.8900(2)	0.0472(12)
C25	0.2753(3)	0.8692(3)	0.8912(2)	0.0407(12)
C26	0.6336(4)	0.9310(3)	0.8734(2)	0.0432(12)
C27	0.7373(3)	0.6564(3)	0.8621(2)	0.0401(12)

C28	0.3778(3)	0.5934(3)	0.8864(2)	0.0411(12)
C29	0.2919(4)	0.9281(4)	0.6326(2)	0.0666(17)
C30	0.3986(7)	0.8616(6)	0.5923(3)	0.181(4)
C31	0.3164(8)	1.0390(5)	0.6015(3)	0.151(4)
C32	0.1655(6)	0.9040(5)	0.6065(3)	0.132(3)
C33	0.7970(4)	1.1749(3)	0.7016(3)	0.0682(17)
C34	0.9351(6)	1.1578(5)	0.6658(5)	0.178(4)
C35	0.7155(8)	1.1954(6)	0.6361(4)	0.195(5)
C36	0.7858(7)	1.2740(4)	0.7447(4)	0.164(4)
C37	0.8104(5)	0.6500(4)	0.6006(3)	0.074(2)
C38	0.7638(11)	0.7412(7)	0.5610(4)	0.279(7)
C39	0.9552(8)	0.6469(9)	0.5699(4)	0.232(7)
C40	0.7710(13)	0.5569(8)	0.5732(4)	0.309(8)
C41	0.2561(5)	0.3864(4)	0.7300(3)	0.0723(17)
C42	0.3608(7)	0.3745(7)	0.6567(4)	0.192(5)
C43	0.2374(8)	0.2834(4)	0.7766(4)	0.177(5)
C44	0.1322(6)	0.4213(4)	0.6994(4)	0.127(3)
C45	0.8125(4)	0.6132(3)	0.9882(2)	0.0522(16)
C46	0.1896(4)	0.9024(4)	1.0286(3)	0.0539(16)
C47	0.0532(4)	0.8756(3)	1.0332(2)	0.0580(17)
C48	0.8655(4)	0.5164(4)	0.9565(3)	0.0581(17)

Tabla 2

Longitudes de enlace seleccionadas para el 5,11,17,23-TETRA-4-TER-BUTIL-25,27-DI-(CIANOMETOXI)-26,28-DIHIDROXICALIX [4] ARENO

Átomos	Longitud de enlace (Å)	Átomos	Longitud de enlace (Å)
O1 -C25	1.405(4)	C12 -C13	1.521(5)
O1 -C46	1.418(5)	C13 -C27	1.395(5)
O2 -C26	1.372(5)	C13 -C14	1.384(5)
O3 -C27	1.402(4)	C14 -C15	1.390(6)
O3 -C45	1.435(5)	C15 -C37	1.533(6)
O4 -C28	1.373(5)	C15 -C16	1.395(5)
O2 -H2A	0.64(6)	C16 -C17	1.377(5)
O4 -H4A	0.78(7)	C17 -C18	1.516(5)
N1 -C48	1.135(6)	C17 -C27	1.394(5)
N2 -C47	1.142(6)	C18 -C19	1.521(5)
C1 -C2	1.383(5)	C19 -C28	1.399(5)
C1 -C24	1.523(5)	C19 -C20	1.389(5)
C1 -C25	1.391(5)	C20 -C21	1.395(6)
C2 -C3	1.392(5)	C21 -C22	1.385(6)
C3 -C29	1.525(5)	C21 -C41	1.527(6)
C3 -C4	1.394(5)	C22 -C23	1.392(5)
C4 -C5	1.385(5)	C23 -C24	1.515(5)
C5 -C25	1.390(5)	C23 -C28	1.388(5)
C5 -C6	1.524(5)	C29 -C32	1.521(8)
C6 -C7	1.512(5)	C29 -C31	1.528(8)
C7 -C26	1.397(5)	C29 -C30	1.481(8)
C7 -C8	1.382(5)	C33 -C34	1.473(8)
C8 -C9	1.396(6)	C33 -C35	1.504(9)
C9 -C33	1.527(6)	C33 -C36	1.537(7)
C9 -C10	1.391(6)	C37 -C38	1.427(11)
C10 -C11	1.388(5)	C37 -C40	1.453(12)
C11 -C12	1.520(5)	C37 -C39	1.507(10)
C11 -C26	1.392(5)	C41 -C43	1.510(8)
C41 -C42	1.504(9)	C32 -H32C	0.9600
C41 -C44	1.510(8)	C34 -H34A	0.9600

C45	-C48	1.468(6)	C34	-H34B	0.9600
C46	-C47	1.474(6)	C34	-H34C	0.9600
C2	-H2	0.9300	C35	-H35A	0.9600
C4	-H4	0.9300	C35	-H35B	0.9600
C6	-H6A	0.9700	C35	-H35C	0.9600
C6	-H6B	0.9700	C36	-H36A	0.9600
C8	-H8	0.9300	C36	-H36B	0.9600
C10	-H10	0.9300	C36	-H36C	0.9600
C12	-H12A	0.9700	C38	-H38A	0.9600
C12	-H12B	0.9700	C38	-H38B	0.9600
C14	-H14	0.9300	C38	-H38C	0.9600
C16	-H16	0.9300	C39	-H39A	0.9600
C18	-H18A	0.9700	C39	-H39B	0.9600
C18	-H18B	0.9700	C39	-H39C	0.9600
C20	-H20	0.9300	C40	-H40A	0.9600
C22	-H22	0.9300	C40	-H40B	0.9600
C24	-H24A	0.9700	C40	-H40C	0.9600
C24	-H24B	0.9700	C42	-H42A	0.9600
C30	-H30A	0.9600	C42	-H42B	0.9600
C30	-H30B	0.9600	C42	-H42C	0.9600
C30	-H30C	0.9600	C43	-H43A	0.9600
C31	-H31A	0.9600	C43	-H43B	0.9600
C31	-H31B	0.9600	C43	-H43C	0.9600
C31	-H31C	0.9600	C44	-H44A	0.9600
C32	-H32A	0.9600	C44	-H44B	0.9600
C32	-H32B	0.9600	C44	-H44C	0.9600
C45	-H45A	1.04(4)	C46	-H46A	1.04(5)
C45	-H45B	1.08(3)	C46	-H46B	1.05(4)

Tabla 3

Ángulos de enlace (grados) para 5,11,17,23-TETRA-4-TER-BUTIL-25,27-DI-(CIANOMETOXI)-26,28-DIHIDROXICALIX [4] ARENO

Átomos	Ángulo de enlace (grados)	Átomos	Angulo de enlace (grados)
C25 -O1 -C46	115.3(3)	C12 -C13 -C14	120.0(3)
C27 -O3 -C45	115.3(2)	C14 -C13 -C27	117.6(3)
C26 -O2 -H2A	122(5)	C12 -C13 -C27	122.3(3)
C28 -O4 -H4A	120(5)	C13 -C14 -C15	122.9(3)
C24 -C1 -C25	122.5(3)	C16 -C15 -C37	121.6(4)
C2 -C1 -C24	119.9(3)	C14 -C15 -C37	121.6(4)
C2 -C1 -C25	117.5(3)	C14 -C15 -C16	116.8(3)
C1 -C2 -C3	123.1(3)	C15 -C16 -C17	122.9(4)
C2 -C3 -C29	121.1(3)	C18 -C17 -C27	121.9(3)
C4 -C3 -C29	122.1(3)	C16 -C17 -C18	120.2(3)
C2 -C3 -C4	116.6(3)	C16 -C17 -C27	117.8(3)
C3 -C4 -C5	123.1(3)	C17 -C18 -C19	110.5(3)
C4 -C5 -C25	117.4(3)	C18 -C19 -C28	120.3(3)
C4 -C5 -C6	119.9(3)	C20 -C19 -C28	118.3(3)
C6 -C5 -C25	122.5(3)	C18 -C19 -C20	121.3(3)
C5 -C6 -C7	110.0(3)	C19 -C20 -C21	122.7(4)
C6 -C7 -C26	119.7(3)	C20 -C21 -C41	120.3(4)
C8 -C7 -C26	118.0(3)	C20 -C21 -C22	116.7(4)
C6 -C7 -C8	122.2(3)	C22 -C21 -C41	123.0(4)
C7 -C8 -C9	123.3(4)	C21 -C22 -C23	122.9(4)
C8 -C9 -C33	120.6(4)	C22 -C23 -C28	118.5(4)
C8 -C9 -C10	116.2(3)	C24 -C23 -C28	121.3(3)
C10 -C9 -C33	123.2(4)	C22 -C23 -C24	120.2(3)
C9 -C10 -C11	123.1(4)	C1 -C24 -C23	111.6(3)
C10 -C11 -C26	118.1(4)	O1 -C25 -C5	119.8(3)
C10 -C11 -C12	120.2(3)	O1 -C25 -C1	117.6(3)
C12 -C11 -C26	121.7(3)	C1 -C25 -C5	122.3(3)
C11 -C12 -C13	111.8(3)	O2 -C26 -C11	122.2(4)
C7 -C26 -C11	121.3(3)	C21 -C41 -C43	109.4(4)
O2 -C26 -C7	116.6(3)	C43 -C41 -C44	109.2(5)

C13	-C27	-C17	121.8(3)	C42	-C41	-C43	108.2(5)
O3	-C27	-C13	119.5(3)	C42	-C41	-C44	107.3(5)
O3	-C27	-C17	118.6(3)	O3	-C45	-C48	112.3(3)
C19	-C28	-C23	120.8(3)	O1	-C46	-C47	112.2(4)
O4	-C28	-C23	122.9(3)	N2	-C47	-C46	179.1(4)
O4	-C28	-C19	116.3(3)	N1	-C48	-C45	178.6(5)
C3	-C29	-C31	112.9(4)	C1	-C2	-H2	118.00
C3	-C29	-C32	111.1(3)	C3	-C2	-H2	118.00
C30	-C29	-C32	108.9(5)	C3	-C4	-H4	118.00
C31	-C29	-C32	105.6(5)	C5	-C4	-H4	118.00
C30	-C29	-C31	109.3(5)	C5	-C6	-H6A	110.00
C3	-C29	-C30	109.1(4)	C5	-C6	-H6B	110.00
C9	-C33	-C36	109.4(4)	C7	-C6	-H6A	110.00
C34	-C33	-C35	110.7(5)	C7	-C6	-H6B	110.00
C34	-C33	-C36	107.3(5)	H6A	-C6	-H6B	108.00
C35	-C33	-C36	105.0(5)	C7	-C8	-H8	118.00
C9	-C33	-C34	113.8(4)	C9	-C8	-H8	118.00
C9	-C33	-C35	110.2(4)	C9	-C10	-H10	119.00
C15	-C37	-C38	112.0(5)	C11	-C10	-H10	118.00
C38	-C37	-C39	104.3(7)	C11	-C12	-H12A	109.00
C38	-C37	-C40	114.3(7)	C11	-C12	-H12B	109.00
C39	-C37	-C40	102.3(7)	C13	-C12	-H12A	109.00
C15	-C37	-C39	109.5(4)	C13	-C12	-H12B	109.00
C15	-C37	-C40	113.5(5)	H12A	-C12	-H12B	108.00
C21	-C41	-C44	112.9(4)	C13	-C14	-H14	119.00
C21	-C41	-C42	109.7(5)	C15	-C14	-H14	119.00
C15	-C16	-H16	119.00	C29	-C32	-H32A	110.00
C17	-C16	-H16	119.00	C29	-C32	-H32B	110.00
C17	-C18	-H18A	109.00	C29	-C32	-H32C	109.00
C17	-C18	-H18B	110.00	H32A	-C32	-H32B	109.00
C19	-C18	-H18A	110.00	H32A	-C32	-H32C	110.00
C19	-C18	-H18B	110.00	H32B	-C32	-H32C	109.00
H18A	-C18	-H18B	108.00	C33	-C34	-H34A	110.00
C19	-C20	-H20	119.00	C33	-C34	-H34B	110.00
C21	-C20	-H20	119.00	C33	-C34	-H34C	109.00
C21	-C22	-H22	119.00	H34A	-C34	-H34B	109.00
C23	-C22	-H22	118.00	H34A	-C34	-H34C	109.00
C1	-C24	-H24A	109.00	H34B	-C34	-H34C	109.00
C1	-C24	-H24B	109.00	C33	-C35	-H35A	109.00
C23	-C24	-H24A	109.00	C33	-C35	-H35B	109.00
C23	-C24	-H24B	109.00	C33	-C35	-H35C	109.00

H24A -C24 -H24B	108.00	H35A -C35 -H35B	109.00
C29 -C30 -H30A	109.00	H35A -C35 -H35C	109.00
C29 -C30 -H30B	110.00	H35B -C35 -H35C	109.00
C29 -C30 -H30C	109.00	C33 -C36 -H36A	110.00
H30A -C30 -H30B	110.00	C33 -C36 -H36B	109.00
H30A -C30 -H30C	109.00	C33 -C36 -H36C	110.00
H30B -C30 -H30C	110.00	H36A -C36 -H36B	109.00
C29 -C31 -H31A	109.00	H36A -C36 -H36C	109.00
C29 -C31 -H31B	109.00	H36B -C36 -H36C	109.00
C29 -C31 -H31C	109.00	C37 -C38 -H38A	109.00
H31A -C31 -H31B	110.00	C37 -C38 -H38B	109.00
H31A -C31 -H31C	109.00	C37 -C38 -H38C	109.00
H31B -C31 -H31C	109.00	H38A -C38 -H38B	110.00
H38A -C38 -H38C	110.00	C41 -C43 -H43B	109.00
H38B -C38 -H38C	110.00	C41 -C43 -H43C	110.00
C37 -C39 -H39A	109.00	H43A -C43 -H43B	109.00
C37 -C39 -H39B	110.00	H43A -C43 -H43C	109.00
C37 -C39 -H39C	110.00	H43B -C43 -H43C	110.00

Anexo 3

Tabla 4

Longitudes de enlace seleccionadas para el 5,11,17,23-TETRA-TER-BUTIL-
25,27-DI[ÁCIDOCARBAMOTIOICO-N-ETOXI-METIL-ESTER]-26,28
DIHIDROXICÁLIX[4]ARENO.

Átomos	Longitud de enlace (Å)	Átomos	Longitud de enlace (Å)
S1 -C49	1.600(11)	C4 -C5	1.399(8)
S2 -C51	1.624(7)	C5 -C6	1.514(9)
O1 -C25	1.401(7)	C5 -C25	1.393(9)
O1 -C46	1.429(8)	C6 -C7	1.523(8)
O2 -C26	1.380(7)	C7 -C8	1.400(8)
O3 -C27	1.408(7)	C7 -C26	1.392(9)
O3 -C45	1.443(7)	C8 -C9	1.385(10)
O4 -C28	1.386(7)	C9 -C33	1.528(10)
O50 -C49	1.434(17)	C9 -C10	1.390(9)
O50 -C67	1.32(2)	C10 -C11	1.386(9)
O52 -C51	1.335(10)	C11 -C12	1.516(9)
O52 -C69	1.430(12)	C11 -C26	1.404(9)
O2 -H2	0.8200	C12 -C13	1.513(8)
O4 -H4	0.8200	C13 -C14	1.387(9)
O1S -C1S	1.32(3)	C13 -C27	1.402(8)
O1S -H1S	0.8200	C14 -C15	1.388(10)
N1 -C48	1.441(10)	C15 -C16	1.398(9)
N1 -C51	1.341(9)	C15 -C37	1.538(10)
N2 -C47	1.411(11)	C16 -C17	1.389(8)
N2 -C49	1.335(16)	C17 -C18	1.520(8)
N1 -H1N	1.17(11)	C17 -C27	1.389(9)
N2 -H2N	1.13(7)	C18 -C19	1.531(8)
C1 -C24	1.516(9)	C19 -C20	1.386(9)
C1 -C2	1.374(8)	C19 -C28	1.394(9)
C1 -C25	1.387(9)	C20 -C21	1.397(9)
C2 -C3	1.392(9)	C21 -C41	1.527(11)
C3 -C29	1.532(8)	C21 -C22	1.389(10)
C3 -C4	1.380(10)	C22 -C23	1.371(9)
C23 -C24	1.542(9)	C20 -H20	0.9300

C23	-C28	1.400(9)	C22	-H22	0.9300
C29	-C32	1.532(13)	C24	-H24B	0.9700
C29	-C30	1.531(12)	C24	-H24A	0.9700
C29	-C31	1.516(13)	C30	-H30A	0.9600
C33	-C35	1.497(14)	C30	-H30B	0.9600
C33	-C34	1.535(15)	C30	-H30C	0.9600
C33	-C36	1.432(14)	C31	-H31A	0.9600
C37	-C40	1.408(18)	C31	-H31C	0.9600
C37	-C39	1.466(16)	C31	-H31B	0.9600
C37	-C38	1.464(16)	C32	-H32B	0.9600
C41	-C44	1.546(14)	C32	-H32C	0.9600
C41	-C42	1.489(13)	C32	-H32A	0.9600
C41	-C43	1.511(14)	C34	-H34C	0.9600
C45	-C48	1.508(10)	C34	-H34A	0.9600
C46	-C47	1.479(9)	C34	-H34B	0.9600
C2	-H2C	0.9300	C35	-H35C	0.9600
C4	-H4D	0.9300	C35	-H35A	0.9600
C6	-H6A	0.9700	C35	-H35B	0.9600
C6	-H6B	0.9700	C36	-H36A	0.9600
C8	-H8	0.9300	C36	-H36B	0.9600
C10	-H10	0.9300	C36	-H36C	0.9600
C12	-H12A	0.9700	C38	-H38A	0.9600
C12	-H12B	0.9700	C38	-H38C	0.9600
C14	-H14	0.9300	C38	-H38B	0.9600
C16	-H16	0.9300	C39	-H39C	0.9600
C18	-H18A	0.9700	C39	-H39B	0.9600
C18	-H18B	0.9700	C39	-H39A	0.9600
C40	-H40A	0.9600	C46	-H46A	0.9700
C40	-H40B	0.9600	C47	-H47A	0.9700
C40	-H40C	0.9600	C47	-H47B	0.9700
C42	-H42A	0.9600	C48	-H48A	0.9700
C42	-H42C	0.9600	C48	-H48B	0.9700
C42	-H42B	0.9600	C67	-H67B	0.9600
C43	-H43B	0.9600	C67	-H67C	0.9600
C43	-H43A	0.9600	C67	-H67A	0.9600
C43	-H43C	0.9600	C69	-H69C	0.9600
C44	-H44B	0.9600	C69	-H69A	0.9600
C44	-H44A	0.9600	C69	-H69B	0.9600
C44	-H44C	0.9600	C1S	-H1S1	0.9600
C45	-H45A	0.9700	C1S	-H1S2	0.9600
C45	-H45B	0.9700	C1S	-H1S3	0.9600

Tabla 5

Ángulos de enlace (grados) para 5,11,17,23-TETRA-TER-BUTIL-25,27-DI[ÁCIDOCARBAMOTIOICO-N-ETOXI-METIL-ESTER]-26,28 DIHIDROXICÁLIX[4]ARENO.

Átomos	Ángulo de enlace (grados)	Átomos	Ángulo de enlace (grados)
C25 -O1 -C46	113.9(4)	C7 -C8 -C9	122.9(6)
C27 -O3 -C45	113.7(4)	C8 -C9 -C33	122.1(6)
C49 -O50 -C67	123.1(12)	C10 -C9 -C33	121.6(7)
C51 -O52 -C69	119.1(7)	C8 -C9 -C10	116.3(6)
C26 -O2 -H2	109.00	C9 -C10 -C11	123.9(6)
C28 -O4 -H4	109.00	C10 -C11 -C26	117.6(6)
C1S -O1S -H1S	109.00	C12 -C11 -C26	122.1(5)
C48 -N1 -C51	124.8(6)	C10 -C11 -C12	120.3(6)
C47 -N2 -C49	124.9(8)	C11 -C12 -C13	112.5(5)
C48 -N1 -H1N	114(5)	C12 -C13 -C14	119.6(5)
C51 -N1 -H1N	121(5)	C12 -C13 -C27	122.5(5)
C49 -N2 -H2N	123(4)	C14 -C13 -C27	117.7(6)
C47 -N2 -H2N	110(4)	C13 -C14 -C15	122.6(6)
C2 -C1 -C25	118.4(6)	C14 -C15 -C16	117.3(6)
C24 -C1 -C25	121.5(5)	C16 -C15 -C37	120.4(6)
C2 -C1 -C24	120.1(6)	C14 -C15 -C37	122.4(6)
C1 -C2 -C3	122.9(6)	C15 -C16 -C17	122.5(6)
C2 -C3 -C29	120.8(6)	C16 -C17 -C18	119.7(5)
C2 -C3 -C4	116.3(6)	C18 -C17 -C27	122.5(5)
C4 -C3 -C29	122.9(6)	C16 -C17 -C27	117.7(5)
C3 -C4 -C5	123.8(6)	C17 -C18 -C19	111.2(5)
C4 -C5 -C25	116.5(6)	C20 -C19 -C28	117.6(6)
C4 -C5 -C6	120.1(6)	C18 -C19 -C20	120.1(5)
C6 -C5 -C25	123.3(5)	C18 -C19 -C28	122.2(5)
C5 -C6 -C7	111.3(5)	C19 -C20 -C21	124.1(6)
C8 -C7 -C26	118.3(6)	C20 -C21 -C22	115.6(6)
C6 -C7 -C8	120.6(5)	C22 -C21 -C41	120.9(6)
C6 -C7 -C26	121.1(5)	C20 -C21 -C41	123.5(7)
C21 -C22 -C23	123.1(6)	C9 -C33 -C34	108.8(7)

C24	-C23	-C28	121.1(5)	C15	-C37	-C40	111.7(8)
C22	-C23	-C28	119.3(6)	C15	-C37	-C38	114.0(8)
C22	-C23	-C24	119.5(5)	C39	-C37	-C40	110.5(12)
C1	-C24	-C23	110.4(5)	C38	-C37	-C39	102.3(9)
O1	-C25	-C5	119.1(6)	C15	-C37	-C39	108.7(7)
O1	-C25	-C1	119.0(5)	C38	-C37	-C40	109.4(11)
C1	-C25	-C5	121.9(6)	C42	-C41	-C44	108.3(8)
C7	-C26	-C11	121.0(6)	C42	-C41	-C43	110.9(8)
O2	-C26	-C7	116.9(5)	C21	-C41	-C42	113.1(8)
O2	-C26	-C11	122.1(5)	C21	-C41	-C44	108.4(7)
O3	-C27	-C17	119.6(5)	C21	-C41	-C43	110.2(7)
O3	-C27	-C13	118.5(5)	C43	-C41	-C44	105.7(9)
C13	-C27	-C17	121.9(5)	O3	-C45	-C48	107.4(5)
O4	-C28	-C19	117.7(5)	O1	-C46	-C47	107.4(6)
O4	-C28	-C23	121.8(5)	N2	-C47	-C46	113.4(7)
C19	-C28	-C23	120.4(6)	N1	-C48	-C45	110.4(6)
C3	-C29	-C30	112.0(6)	S1	-C49	-O50	120.7(10)
C3	-C29	-C32	109.2(6)	S1	-C49	-N2	126.3(10)
C30	-C29	-C31	109.3(7)	O50	-C49	-N2	113.0(9)
C30	-C29	-C32	106.8(7)	S2	-C51	-O52	125.9(5)
C31	-C29	-C32	110.5(7)	O52	-C51	-N1	109.3(6)
C3	-C29	-C31	109.0(6)	S2	-C51	-N1	124.8(6)
C34	-C33	-C36	107.7(8)	C3	-C2	-H2C	119.00
C35	-C33	-C36	114.5(9)	C1	-C2	-H2C	118.00
C34	-C33	-C35	102.8(9)	C3	-C4	-H4D	118.00
C9	-C33	-C35	108.8(6)	C5	-C4	-H4D	118.00
C9	-C33	-C36	113.6(8)	C5	-C6	-H6A	109.00
C47	-C46	-H46A	110.00	O50	-C67	-H67C	109.00
N2	-C47	-H47B	109.00	H67B	-C67	-H67C	110.00
C46	-C47	-H47A	109.00	O52	-C69	-H69B	110.00
C46	-C47	-H47B	109.00	O52	-C69	-H69C	110.00
H47A	-C47	-H47B	108.00	O52	-C69	-H69A	109.00
N2	-C47	-H47A	109.00	H69A	-C69	-H69C	109.00
N1	-C48	-H48A	110.00	H69B	-C69	-H69C	109.00
N1	-C48	-H48B	110.00	H69A	-C69	-H69B	109.00
C45	-C48	-H48B	110.00	O1S	-C1S	-H1S1	109.00
H48A	-C48	-H48B	108.00	O1S	-C1S	-H1S2	109.00
C45	-C48	-H48A	110.00	O1S	-C1S	-H1S3	109.00
O50	-C67	-H67A	109.00	H1S1	-C1S	-H1S2	110.00
O50	-C67	-H67B	110.00	H1S1	-C1S	-H1S3	109.00
H67A	-C67	-H67B	109.00	H1S2	-C1S	-H1S3	109.00

Anexo 4

Tabla 6

Parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente y coordenadas atómicas para 5,11,17,23-Tetra-ter-butil-25,27-di[(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]- 26,28-dihidroxicalix[4]areno

Átomos	x	y	z	U(eq)
S(1)	2709(1)	739(1)	7395(1)	55(1)
S(2)	3660(1)	-2303(1)	5017(1)	51(1)
O(2)	4316(1)	379(2)	7364(2)	33(1)
O(1)	4739(1)	306(2)	6228(2)	30(1)
N(1)	3432(2)	29(2)	8785(3)	46(1)
N(2)	3340(2)	-1556(2)	5981(3)	53(1)
N(3)	4206(2)	-1253(3)	6328(3)	37(1)
C(1)	3078(2)	644(3)	8478(4)	51(2)
C(2)	3074(2)	-107(3)	7322(3)	43(1)
C(3)	3033(2)	-469(3)	6602(3)	43(1)
C(4)	3368(2)	-1139(3)	6698(3)	43(1)
C(5)	3745(2)	-1463(3)	7509(3)	43(1)
C(6)	3775(2)	-1093(3)	8221(3)	43(1)
C(7)	3437(2)	-404(3)	8129(3)	43(1)
C(8)	3754(2)	-1672(3)	5821(3)	41(1)
C(9)	4660(2)	-1220(2)	6187(3)	37(1)
C(10)	4636(2)	-433(2)	5676(3)	32(1)
C(11)	4597(2)	1107(2)	5811(3)	29(1)
C(12)	4992(2)	1573(3)	5735(3)	30(1)
C(13)	4856(2)	2368(3)	5360(3)	36(1)
C(14)	4339(2)	2724(2)	5041(3)	36(1)
C(15)	3972(2)	2252(3)	5147(3)	37(1)
C(16)	4088(2)	1440(2)	5534(3)	30(1)
C(17)	4197(2)	3613(3)	4623(4)	71(1)
C(18)	3588(4)	3694(7)	4084(9)	71(1)
C(19)	4321(5)	4252(6)	5341(8)	71(1)

C(20)	4555(5)	3776(7)	4189(9)	71(1)
C(18')	3794(5)	3480(6)	3630(8)	71(1)
C(19')	3837(5)	4142(6)	4894(9)	71(1)
C(20')	4677(5)	4158(6)	4753(9)	71(1)
C(21)	3685(2)	1009(3)	5710(3)	35(1)
C(22)	3692(2)	1425(2)	6466(3)	31(1)
C(23)	3377(2)	2159(3)	6362(3)	38(1)
C(24)	3412(2)	2609(3)	7045(3)	37(1)
C(25)	3765(2)	2295(3)	7839(3)	34(1)
C(26)	4077(2)	1549(2)	7984(3)	31(1)
C(27)	4033(2)	1128(2)	7284(3)	29(1)
C(28)	3060(2)	3398(3)	6930(3)	60(1)
C(29)	2495(3)	3100(6)	6614(8)	60(1)
C(30)	2992(4)	3921(6)	6138(6)	60(1)
C(31)	3267(4)	4008(7)	7613(7)	60(1)
C(29')	2726(3)	3137(6)	7394(6)	60(1)
C(30')	2703(4)	3629(6)	6006(4)	60(1)
C(31')	3468(3)	4145(6)	7478(7)	60(1)
C(32)	4439(2)	1244(3)	8868(3)	32(1)
C(5W)	5000	4331(10)	2500	190(7)
CI(1W)	4553(1)	3699(2)	1617(3)	81(1)
CI(2W)	4478(2)	4840(3)	2580(3)	117(1)
O(1W)	2794(1)	3474(2)	196(3)	72(1)
C(1W)	3038(3)	3659(6)	1069(6)	159(4)
O(2W)	5000	2922(5)	7500	145(3)
C(2W)	5303(6)	3583(12)	7338(12)	159(4)

Tabla 7

Longitudes de enlace seleccionadas para 5,11,17,23-Tetra-ter-butil-25,27-di[[6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]-26,28dihidroxicalex[4]areno

Átomos	Longitud (Å)	Átomos	Longitud (Å)	Átomos	Longitud (Å)
S(1)-C(2)	1.727(5)	C(15)-H(15)	0.9500	C(28)-C(30')	1.522(7)
S(1)-C(1)	1.728(6)	C(16)-C(21)	1.507(5)	C(28)-C(30)	1.589(8)
S(2)-C(8)	1.675(5)	C(17)-C(18)	1.529(12)	C(28)-C(31')	1.598(7)
O(2)-C(27)	1.383(4)	C(17)-C(20')	1.533(12)	C(28)-C(29')	1.621(7)
O(2)-H(2)	0.9381	C(17)-C(19)	1.542(13)	C(29)-H(29A)	0.9800
O(1)-C(11)	1.407(5)	C(17)-C(19')	1.585(13)	C(29)-H(29B)	0.9800
O(1)-C(10)	1.459(5)	C(17)-C(20)	1.604(14)	C(29)-H(29C)	0.9800
N(1)-C(1)	1.299(6)	C(17)-C(18')	1.610(13)	C(30)-H(30A)	0.9800
N(1)-C(7)	1.384(6)	C(18)-H(18A)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9800
N(2)-C(8)	1.374(5)	C(18)-H(18B)	0.9800	C(30)-H(30C)	0.9800
N(2)-C(4)	1.431(6)	C(18)-H(18C)	0.9800	C(31)-H(31A)	0.9800
N(2)-H(2N)	0.8800	C(19)-H(19A)	0.9800	C(31)-H(31B)	0.9800
N(3)-C(8)	1.329(6)	C(19)-H(19B)	0.9800	C(31)-H(31C)	0.9800
N(3)-C(9)	1.454(5)	C(19)-H(19C)	0.9800	C(29')-H(29D)	0.9800
N(3)-H(3N)	0.80(5)	C(20)-H(20A)	0.9800	C(29')-H(29E)	0.9800
C(1)-H(1)	0.9500	C(20)-H(20B)	0.9800	C(29')-H(29F)	0.9800
C(2)-C(3)	1.385(6)	C(20)-H(20C)	0.9800	C(30')-H(30D)	0.9800
C(2)-C(7)	1.395(7)	C(19')-H(19E)	0.9800	C(30')-H(30E)	0.9800
C(3)-C(4)	1.368(6)	C(19')-H(19F)	0.9800	C(30')-H(30F)	0.9800
C(3)-H(3)	0.9500	C(20')-H(20D)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9900
C(4)-C(5)	1.424(7)	C(20')-H(20E)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9900
C(5)-C(6)	1.387(6)	C(20')-H(20F)	0.9800	C(5W)-Cl(2W)	1.767(8)
C(5)-H(5)	0.9500	C(21)-C(22)	1.522(6)	C(5W)-Cl(2W)	1.767(8)
C(6)-C(7)	1.399(6)	C(21)-H(21A)	0.9900	C(5W)-Cl(1W)	1.776(9)
C(6)-H(6)	0.9500	C(21)-H(21B)	0.9900	C(5W)-Cl(1W)	1.776(9)
C(9)-C(10)	1.519(6)	C(22)-C(27)	1.399(6)	C(5W)-H(5W1)	0.9900
C(9)-H(9A)	0.9900	C(22)-C(23)	1.406(5)	C(5W)-H(5W2)	0.9900
C(9)-H(9B)	0.9900	C(23)-C(24)	1.393(6)	O(1W)-C(1W)	1.419(9)
C(10)-H(10A)	0.9900	C(23)-H(23)	0.9500	C(1W)-H(1WA)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9900	C(24)-C(25)	1.382(6)	C(1W)-H(1WB)	0.9800

C(11)-C(16)	1.387(5)	C(24)-C(28)	1.534(6)	C(1W)-H(1WC)	0.9800
C(11)-C(12)	1.412(5)	C(25)-C(26)	1.406(5)	O(2W)-C(2W)	1.47(2)
C(12)-C(13)	1.370(6)	C(25)-H(25)	0.9500	O(2W)-C(2W)	1.47(2)
C(12)-C(32)	1.511(5)	C(26)-C(27)	1.389(6)	C(2W)-H(4WA)	0.9800
C(13)-C(14)	1.412(6)	C(26)-C(32)	1.498(6)	C(2W)-H(4WB)	0.9800
C(13)-H(13)	0.9500	C(28)-C(31)	1.440(8)	C(2W)-H(4WC)	0.9800
C(14)-C(15)	1.375(6)	C(28)-C(29)	1.501(7)		
C(14)-C(17)	1.531(6)	C(15)-C(16)	1.401(6)		

Tabla 8

Ángulos de enlace (grados) para 5,11,17,23-Tetra-ter-butil-25,27-di[(6-benzotiazoliltioureido)-etoxi]- 26,28-dihidroxicalix[4]areno

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
O(1)-C(10)-C(9)	105.8(4)	C(22)-C(23)-H(23)	118.9
O(1)-C(10)-H(10A)	110.6	C(25)-C(24)-C(23)	117.1(4)
C(9)-C(10)-H(10A)	110.6	C(25)-C(24)-C(28)	120.8(4)
O(1)-C(10)-H(10B)	110.6	C(23)-C(24)-C(28)	122.0(4)
C(9)-C(10)-H(10B)	110.6	C(24)-C(25)-C(26)	123.5(4)
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.7	C(24)-C(25)-H(25)	118.2
C(16)-C(11)-O(1)	119.7(3)	C(26)-C(25)-H(25)	118.2
C(16)-C(11)-C(12)	121.7(4)	C(27)-C(26)-C(25)	117.3(4)
O(1)-C(11)-C(12)	118.4(3)	C(27)-C(26)-C(32)	122.9(4)
C(13)-C(12)-C(11)	118.0(4)	C(25)-C(26)-C(32)	119.8(4)
C(13)-C(12)-C(32)#1	120.9(4)	O(2)-C(27)-C(26)	121.4(4)
C(11)-C(12)-C(32)#1	120.8(4)	O(2)-C(27)-C(22)	116.8(4)
C(12)-C(13)-C(14)	122.4(4)	C(26)-C(27)-C(22)	121.8(4)
C(12)-C(13)-H(13)	118.8	C(31)-C(28)-C(29)	115.9(6)
C(14)-C(13)-H(13)	118.8	C(31)-C(28)-C(30')	124.7(7)
C(15)-C(14)-C(13)	117.3(4)	C(29)-C(28)-C(30')	69.2(6)
C(15)-C(14)-C(17)	121.3(4)	C(31)-C(28)-C(24)	116.5(5)
C(13)-C(14)-C(17)	121.4(4)	C(29)-C(28)-C(24)	108.8(5)
C(14)-C(15)-C(16)	122.9(4)	C(30')-C(28)-C(24)	111.8(5)
C(14)-C(15)-H(15)	118.5	C(31)-C(28)-C(30)	105.5(7)
C(16)-C(15)-H(15)	118.5	C(29)-C(28)-C(30)	100.9(7)
C(11)-C(16)-C(15)	117.5(4)	C(24)-C(28)-C(30)	107.7(5)
C(11)-C(16)-C(21)	122.6(4)	C(29)-C(28)-C(31')	141.3(6)
C(15)-C(16)-C(21)	119.5(3)	C(24)-C(28)-C(31')	105.4(4)
C(18)-C(17)-C(14)	109.3(5)	C(30)-C(28)-C(31')	85.4(6)
C(18)-C(17)-C(20')	135.1(7)	C(31)-C(28)-C(29')	78.7(6)
C(14)-C(17)-C(20')	115.2(6)	C(29)-C(28)-C(29')	46.7(5)
C(18)-C(17)-C(19)	101.5(8)	C(30')-C(28)-C(29')	113.3(5)
C(14)-C(17)-C(19)	105.2(6)	C(24)-C(28)-C(29')	104.7(5)
C(18)-C(17)-C(19')	56.0(7)	C(30)-C(28)-C(29')	140.6(6)
C(14)-C(17)-C(19')	111.2(6)	C(31')-C(28)-C(29')	107.1(5)
C(20')-C(17)-C(19')	110.2(7)	C(28)-C(29)-H(29A)	109.5
C(19)-C(17)-C(19')	46.0(6)	C(28)-C(29)-H(29B)	109.5
C(18)-C(17)-C(20)	118.6(8)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5

C(14)-C(17)-C(20)	108.4(6)	C(28)-C(29)-H(29C)	109.5
C(19)-C(17)-C(20)	113.0(7)	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
C(19')-C(17)-C(20)	139.1(6)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
C(18)-C(17)-C(18')	48.2(6)	C(28)-C(30)-H(30A)	109.5
C(14)-C(17)-C(18')	108.2(5)	C(28)-C(30)-H(30B)	109.5
C(19)-C(17)-C(18')	140.9(7)	C(28)-C(30)-H(30C)	109.5
C(20)-C(17)-C(18')	74.8(7)	C(28)-C(31)-H(31A)	109.5
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5	C(28)-C(31)-H(31B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5	C(28)-C(31)-H(31C)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5	C(17)-C(20)-H(20A)	109.5
C(17)-C(19)-H(19A)	109.5	C(17)-C(20)-H(20B)	109.5
C(17)-C(19)-H(19B)	109.5	C(17)-C(20)-H(20C)	109.5
C(17)-C(19)-H(19C)	109.5	C(17)-C(18')-H(18D)	109.5
C(24)-C(23)-C(22)	122.1(4)	C(17)-C(18')-H(18E)	109.5
C(26)-C(32)-C(12)#1	114.6(4)	C(8)-N(2)-C(4)	126.8(4)
C(26)-C(32)-H(32A)	108.6	C(8)-N(2)-H(2N)	116.6
C(12)#1-C(32)-H(32A)	108.6	C(4)-N(2)-H(2N)	116.6
C(26)-C(32)-H(32B)	108.6	C(8)-N(3)-C(9)	123.0(4)
C(12)#1-C(32)-H(32B)	108.6	C(8)-N(3)-H(3N)	122(3)
H(32A)-C(32)-H(32B)	107.6	C(9)-N(3)-H(3N)	111(3)
Cl(2W)-C(5W)-Cl(2W)#2	127.0(10)	N(1)-C(1)-S(1)	117.3(4)
Cl(2W)-C(5W)-Cl(1W)#2	115.3(2)	N(1)-C(1)-H(1)	121.3
Cl(2W)#2-C(5W)-Cl(1W)#2	93.69(18)	S(1)-C(1)-H(1)	121.3
Cl(2W)-C(5W)-Cl(1W)	93.68(18)	C(3)-C(2)-C(7)	122.7(5)
Cl(2W)#2-C(5W)-Cl(1W)	115.4(2)	C(3)-C(2)-S(1)	128.1(4)
Cl(1W)#2-C(5W)-Cl(1W)	113.0(9)	C(7)-C(2)-S(1)	109.3(4)
Cl(2W)-C(5W)-H(5W1)	113.0	C(4)-C(3)-C(2)	117.8(5)
Cl(2W)#2-C(5W)-H(5W1)	95.8	C(4)-C(3)-H(3)	121.1
Cl(2W)-C(5W)-H(5W2)	113.0	C(2)-C(3)-H(3)	121.1
Cl(1W)#2-C(5W)-H(5W2)	108.4	C(3)-C(4)-C(5)	121.5(5)
Cl(1W)-C(5W)-H(5W2)	113.0	C(3)-C(4)-N(2)	120.8(5)
H(5W1)-C(5W)-H(5W2)	110.4	C(5)-C(4)-N(2)	117.7(4)
O(1W)-C(1W)-H(1WA)	109.5	C(6)-C(5)-C(4)	119.6(5)
O(1W)-C(1W)-H(1WB)	109.5	C(6)-C(5)-H(5)	120.2
H(1WA)-C(1W)-H(1WB)	109.5	C(4)-C(5)-H(5)	120.2
O(1W)-C(1W)-H(1WC)	109.5	C(5)-C(6)-C(7)	119.4(5)
H(1WA)-C(1W)-H(1WC)	109.5	C(5)-C(6)-H(6)	120.3
H(1WB)-C(1W)-H(1WC)	109.5	C(7)-C(6)-H(6)	120.3
C(2W)-O(2W)-C(2W)#1	91.6(12)	N(1)-C(7)-C(2)	115.8(4)
O(2W)-C(2W)-H(4WA)	109.5	N(1)-C(7)-C(6)	125.1(5)
O(2W)-C(2W)-H(4WB)	109.5	C(2)-C(7)-C(6)	119.1(5)
H(4WA)-C(2W)-H(4WB)	109.5	N(3)-C(8)-N(2)	115.9(4)
O(2W)-C(2W)-H(4WC)	109.5	N(3)-C(8)-S(2)	124.9(3)
H(4WA)-C(2W)-H(4WC)	109.5	N(2)-C(8)-S(2)	119.3(4)

H(4WB)-C(2W)-H(4WC)	109.5	N(3)-C(9)-C(10)	111.6(3)
C(17)-C(18')-H(18F)	109.5	N(3)-C(9)-H(9A)	109.3
H(18D)-C(18')-H(18F)	109.5	C(10)-C(9)-H(9A)	109.3
H(18E)-C(18')-H(18F)	109.5	N(3)-C(9)-H(9B)	109.3
C(17)-C(19')-H(19D)	109.5	C(10)-C(9)-H(9B)	109.3
C(17)-C(19')-H(19E)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.0
C(17)-C(19')-H(19F)	109.5	H(20E)-C(20')-H(20F)	109.5
H(19D)-C(19')-H(19F)	109.5	C(16)-C(21)-C(22)	110.3(3)
H(19E)-C(19')-H(19F)	109.5	C(16)-C(21)-H(21A)	109.6
C(17)-C(20')-H(20D)	109.5	C(22)-C(21)-H(21A)	109.6
C(17)-C(20')-H(20E)	109.5	C(16)-C(21)-H(21B)	109.6
H(20D)-C(20')-H(20E)	109.5	C(22)-C(21)-H(21B)	109.6
C(17)-C(20')-H(20F)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	108.1
H(20D)-C(20')-H(20F)	109.5	C(27)-C(22)-C(23)	118.2(4)
C(27)-O(2)-H(2)	109.5	C(27)-C(22)-C(21)	121.3(4)
C(11)-O(1)-C(10)	114.4(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(4)
C(1)-N(1)-C(7)	109.0(5)	H(18D)-C(18')-H(18E)	109.5