



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**COMPLEJOS DE 15-CORONA-5 Y 18-CORONA-6 CON SALES
ALCALINAS DEL 2-MERCAPTOBENZOXAZOL**

**TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

ISAAC ELÍAS RÍOS FIGUEROA



Ciudad Universitaria, Cd. Mx. AÑO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: LENA RUIZ AZAURA

VOCAL: Profesor: RAYMUNDO CEA OLIVARES

SECRETARIO: Profesor: ARACELI TOVAR TOVAR

1er. SUPLENTE: Profesor: DIEGO SOLIS IBARRA

2° SUPLENTE: Profesor: SERGIO SANTIAGO ROZENEL DOMENELLA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA 1, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: RAYMUNDO CEA OLIVARES

SUSTENTANTE: ISAAC ELÍAS RÍOS FIGUEROA

Agradecimientos

Al Instituto de Química de la UNAM por permitir la realización de este trabajo dentro de sus instalaciones así como por sus servicios analíticos.

A mi asesor el doctor Raymundo Cea Olivares por su paciencia, comprensión, motivación y por la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo.

A mis compañeros del laboratorio por tener buenos momentos y hacer mas amena la estancia.

A mi familia que estuvo ahí en los buenos y malos momentos, a mi tío Antonio por apoyarme a lo largo de la carrera y por sus consejos.

A mis sinodales por el tiempo para revisar el presente trabajo.

Contenido

Lista de Figuras.....	VI
Abreviaturas	VII
Lista de tablas.....	VIII
Lista de esquemas	VIII
1. Introducción	1
2. Antecedentes.....	2
2.1 Química supramolecular.....	2
2.2 Interacciones no Covalentes.....	2
2.2.1 Interacciones electrostáticas.....	3
2.2.1.1 Ion-ion.....	4
2.2.1.2 Ion-dipolo.....	4
2.2.1.3 Dipolo-dipolo.....	5
2.2.2 Puente de hidrógeno	6
2.2.3 Interacciones del tipo $\pi - \pi$	7
2.2.4 Van der Waals.....	8
2.2.4.1 Fuerzas de dispersión de London	8
2.3. Reconocimiento Molecular.....	8
2.4 Éteres corona.....	9
2.4.1 Nomenclatura.....	14
2.5 Benzoxazoles.....	16
2.6 Metales alcalinos	19
3. Hipótesis	22
3.1 Objetivos	22
4. Sección experimental	22
4.1 Generalidades.....	22
4.2 Síntesis de las sales alcalinas del 2-Mercaptobenzoxazol	23
4.3 Síntesis de los complejos	23
5. Resultados y discusión.....	24
5.1 Resultados.....	24
5.1.1 Espectroscopia infrarroja.....	24
5.1.2 Espectrometría de masas.....	24
5.1.3 RMN.....	25
5.1.4 Análisis Elemental.....	27
5.1.5 Datos cristalográficos	27
5.1.6 Estructura de sales alcalinas del 2-mercaptobenzoxazol ...	29
5.1.6.1 MK.....	29
5.1.6.2 MRb.....	30
5.1.6.3 MCs.....	31
5.2 Discusión de resultados.....	32
5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo.....	32

5.2.2	Espectrometría de masas.....	32
5.2.3	RMN	33
5.3	Análisis estructural de los complejos obtenidos	34
5.3.1	Complejos con 18- corona-6.....	34
5.3.1.1	MNa18C6.....	34
5.3.1.2	MK18C6.....	36
5.3.1.3	MRb18C6.....	37
5.3.1.4	MCs18C6.....	39
5.3.2	Complejos con 15-corona-5.....	40
5.3.2.1	MNa15C5.....	40
5.3.2.2	MK15C5.....	42
5.3.2.3	MRb15C5.....	43
5.3.2.4	MCs15C5.....	45
5.3.2.5	Comparación de las estructuras de los compuestos obtenidos.....	47
6.	Conclusiones.....	47
7.	Bibliografía	49
8.	Anexo.....	52
8.1	Espectros de compuestos con 15C5.....	52
8.1.1	IR	52
8.1.2	FAB ⁺	54
8.1.3	MALDI-TOF.....	56
8.1.4	RMN.....	58
8.2	Espectros de compuestos con 18C6.....	62
8.2.1	IR	62
8.2.2	FAB ⁺	64
8.2.3	MALDI-TOF.....	66
8.2.4	RMN.....	68

Lista de Figuras

N°	Figura	Pag.
1	a) Representación clásica del puente de hidrógeno, b) puente de hidrógeno establecido entre un grupo carbonilo (aceptor) y un grupo amino (donador).	6
2	Geometrías del puente de hidrógeno a) lineal, b) doblada, c) donador bifurcado, d) aceptor bifurcado, e) trifurcado, f) triple centro bifurcado.	6
3	Las conformaciones π - π favorables para la interacción aromática son: a) cara-cara desplazado y b) cara-borde.	7
4	Estructura de los anfitriones macro cíclicos y acíclicos tipo poliamina. La poliamina macrocíclica muestra una unión más fuerte con su huésped, lo cual es debido al efecto macrociclo.	9
5	Log K vs radio iónico.	11
6	Posición de los iones de metales alcalinos con respecto al plano medio de los átomos de oxígeno del 18-corona-6. Los valores en Å indican la distancia entre el metal y el plano del éter corona.	12
7	Representación esquemática de los diferentes modos de enlace de los éteres corona.	14
8	Esquema de síntesis de un complejo donde sucede apertura de anillo.	17
9	Estructura del complejo mostrado en Figura 4.	17
10	Tautomerismo tiol tiona del 2-mercaptobenzoxazol.	18
11	Equilibrio tautomérico A especie protonada (tiol) y B anión tiolato correspondiente.	18
12	Formas de coordinación de ligantes neutros.	18
13	Modos de coordinación de ligantes aniónicos.	18
14	Modos de coordinación de forma puente entre centros metálicos.	19
15	Eter corona, criptante, un ion metálico incluido en un criptante y una metalocorona.	20
16	Estructura de la sal de potasio del 2-mercaptobenzoxazol.	29
17	Celda unitaria de la sal de potasio del 2-mercaptobenzoxazol.	29
18	Estructura de la sal de rubidio del 2-mercaptobenzoxazol.	30
19	Celda unitaria de la sal de rubidio del 2-mercaptobenzoxazol.	30
20	Estructura de la sal de cesio del 2-mercaptobenzoxazol.	31
21	Celda unitaria de la sal de cesio del 2-mercaptobenzoxazol.	31
22	Estructura del complejo MNa18C6.	35
23	Celda unitaria del complejo MNa18C6.	35
24	Estructura del compuesto MK18C6.	36
25	Celda unitaria del compuesto MK18C6.	37
26	Estructura del compuesto MRb18C6.	38

27	Celda unitaria del compuesto MRb18C6.	38
28	Estructura del complejo MCs18C6.	39
29	Celda unitaria del complejo MCs18C6.	40
30	Estructura del complejo MNa15C5.	41
31	Celda unitaria del complejo Na15C5.	41
32	Estructura del complejo MK15C5.	42
33	Celda unitaria del complejo MK15C5.	43
34	Estructura del complejo MRb15C5.	44
35	Celda unitaria del complejo MRb15C5.	44
36	Espectro infrarrojo del compuesto MCs15C5.	45
37	Espectros de masas de FAB ⁺ .	46
38	Espectro de masas obtenido por MALDI.	46

Lista de abreviaturas y símbolos

Å	Angstrom
ADN	Ácido desoxirribonucleico
FAB⁺	Espectrometría de masas por bombardeo con átomos rápidos
IR	infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
KJ	Kilo Joules
MALDI-TOF	Desorción/Ionización láser asistida por matriz tiempo de vuelo (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight)
MeOH	Metanol
MHz	Mega Hertz
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ¹H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono
R	Cadena lateral
X	Halógeno

Lista de Tablas

N°	TABLA	Pag
1	Interacciones no covalentes y sus fuerzas de enlace.	3
2	Tamaño de anillo de poliéteres y diámetro iónicos.	12
3	Comparación de la nomenclatura empleada para éteres corona.	15
4	Propiedades de los metales alcalinos.	20
5	Puntos de fusión y peso molecular de los complejos.	24
6	Vibraciones más importantes de los compuestos en IR.	24
7	Fragmentos encontrados en la espectrometría de masas (FAB ⁺).	24
8	RMN de ¹ H y ¹³ C en ppm para los complejos con el 15C5.	25
9	RMN de ¹ H y ¹³ C en ppm para los complejos con el 18C6.	26
10	Análisis elemental para las series de complejos con 15C5 y 18C6.	27
11	Información cristalográfica de las sales del 2-mercaptobenzoxazol con metales alcalinos.	27
12	Información cristalográfica de los complejos con 18C6.	28
13	Información cristalográfica de los complejos con 15C5.	28

Lista de Esquemas.

N°	Esquema	Pag.
1	Reacción entre un halogenuro orgánico y un metal.	21
2	Reacción ácido-base entre el precursor del ligante y un reactivo de partida metálico.	21

1. Introducción.

El reconocimiento molecular, entendido como la unión específica entre especies moleculares, es responsable de una extraordinaria variedad de procesos fisicoquímicos y bioquímicos. La elucidación de los mecanismos que rigen la relación estructura-función sigue constituyendo un reto. Las estrategias de investigación más exitosas en este campo invariablemente combinan técnicas experimentales que proporcionan información estructural (espectroscopias varias, entre ellas difracción de Rayos-X) o de afinidad molecular (cromatografía), con métodos computacionales de distinto grado de complejidad.

Las sales de los metales alcalinos suelen ser empleadas en la química tanto en la síntesis de compuestos orgánicos como inorgánicos, los iones Li^+ , Na^+ y K^+ tienen relevancia biológica, a pesar de esto la química de coordinación de estos elementos ha sido de poco interés, debido a su “obvia” menor habilidad coordinativa comparada con la de aquellos elementos que poseen orbitales d vacíos o con cationes con carga superior a +1, a su dificultad general o en muchas ocasiones imposibilidad de aislar los complejos así como una concepción equivocada de que la química entre los metales alcalinos es esencialmente igual.

Los principales objetivos de esta investigación se centran en contribuir a la química de coordinación supramolecular de los cationes alcalinos, a través de la síntesis y caracterización exitosa de un conjunto de complejos de las sales alcalinas del 2-mercaptobenzoxazol con los éteres corona, 15-corona-5 y 18-corona-6, para así investigar los cambios que se producen en el patrón de coordinación al cambiar el entorno macrocíclico. Adicionalmente, se realizó el estudio de algunas de las sales alcalinas del 2-mercaptobenzoxazol en estado sólido, por difracción de rayos-x de monocristal con objeto de conocer sus estados de agregación y los enlaces presentes.

2. Antecedentes.

2.1 Química supramolecular

Jean Marie Lehn, premio Nobel de química en 1987, definió a la química supramolecular como la química más allá de la molécula, la química del enlace no covalente, la química no molecular así como la química de los ensamblajes moleculares y del enlace intermolecular. La química supramolecular estudia los sistemas químicos en los cuales la característica principal es que los componentes se encuentran unidos por fuerzas intermoleculares y no por enlaces covalentes típicos. El nacimiento de la química supramolecular se asocia convencionalmente con la publicación de un artículo en 1967 por Charles J. Pedersen, investigador principal de DuPont en Wilmington, Delaware quien fue premio Nobel de química junto con Jean Marie Lehn.^{1, 2, 3}

De acuerdo con la definición dada por Gilbert Lewis la formación de enlaces covalentes implica que los átomos compartan electrones,⁴ mientras que los sistemas supramoleculares están unidos por interacciones estructurales específicas de gran selectividad de corto y mediano alcance, como son las fuerzas electrostáticas, los enlaces por puente de hidrógeno, las interacciones $\pi - \pi$, las interacciones catión- π y anión- π , las fuerzas de Van der Waals, los efectos hidrofóbicos y las coordinaciones metal-ligante.⁵

Los primeros trabajos sobre química supramolecular tuvieron como intención la creación de macromoléculas, formadas por componentes cuyas interacciones principales fueran del tipo anfitrión-huésped. Cabe destacar que hoy en día se entiende a la química supramolecular como un campo multidisciplinario que engloba, además de las interacciones anfitrión huésped, temas de actualidad como el auto ensamblaje, el diseño y direccionamiento de ensamblajes moleculares, las nano estructuras y entre otros a los nano materiales.^{6, 7, 8}

2.2 Interacciones no covalentes

Las especies supramoleculares se mantienen unidas mediante una gran variedad de interacciones no covalentes. En términos generales estas son de menor fuerza

comparada con los enlaces covalentes, alcanzando valores de enlace entre 2- 300 kJ mol⁻¹, mientras que los enlaces covalentes se encuentran entre los 150 y los 450 kJ mol⁻¹. Este conjunto de interacciones no covalentes o también mencionadas en algunas ocasiones como interacciones supramoleculares fueron reconocidas por primera vez por Van der Waals en el siglo XIX. En Tabla 1., se muestran las principales interacciones y las fuerzas de enlace que presentan, es evidente que la formación de entidades supramoleculares mediante interacciones del tipo par iónico son de las más estables.^{9, 10, 11}

Interacción	Fuerza (kJ mol ⁻¹)
Ion-ion	200-300
Ion-dipolo	50-200
Dipolo-dipolo	5-50
Puente de hidrógeno	4-120
Catión-π	5-80
π-π	0-50
van der Waals	<5
Efecto hidrofóbico	Relacionada con la energía de interacción del solvente.

Tabla 1. Interacciones no covalentes y sus fuerzas de enlace.¹¹

2.2.1 Interacciones electrostáticas

Las interacciones electrostáticas están fundamentadas en la ley de Coulomb y abarcan las interacciones ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo. La energía de interacción entre dos distribuciones de carga es una serie infinita que incluye las interacciones mencionadas anteriormente, así como las carga-cuadrupolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo, etc, todas ellas dependen en diferente medida del inverso de la distancia. En general la energía de interacción entre dos multipolos de orden n y m disminuye con la distancia como $r^{-(n+m+1)}$. Se considera que la interacción entre dos especies es calculada como la suma de las interacciones entre los pares de cargas puntuales, lo cual viene planteado en la Ecuación 1.¹²

$$V = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Ecuación 1.

Donde N_A y N_B son las cargas puntuales de las moléculas (A y B), q_i y q_j son las cargas de los átomos de cada molécula, ϵ_0 es la constante de permitividad eléctrica en el vacío y r_{ij} es la distancia entre las moléculas (A y B).

Estas interacciones son consideradas de gran importancia a nivel biológico, las de tipo par iónico son de las más estudiadas y se observan en el reconocimiento de una enzima por su sustrato.

2.2.1.1 Ion-ion

Esta interacción se presenta cuando dos especies con cargas opuestas están en contacto. Las interacciones de tipo electrostático son fuertemente dependientes de la distancia, la interacción ion-ion depende del inverso de esta ($1/r$) y no muestra dependencia de la direccionalidad, es decir, pueden ocurrir independientemente de la orientación de las especies participantes. En la química supramolecular existen muchos sistemas que forman complejos estables mediante este tipo de interacciones. El reconocimiento de péptidos o nucleótidos generalmente se lleva a cabo mediante la formación de puentes salinos que involucran los grupos carboxilato y fosfato con anfitriones como macrociclos poliazas o ciclodextrinas con grupos amina.

2.2.1.2 Ion-dipolo

Esta interacción se establece entre una especie neutra y una cargada y su dependencia de la distancia es del inverso del cuadrado de ella ($1/r^2$), también muestran cierta dependencia de la orientación del dipolo, de tal forma que cuando una molécula neutra se alinea o dirige su dipolo hacia la otra especie cargada da lugar a interacciones atractivas con fuerzas de enlace de alrededor de 5-200 kJ mol⁻¹. La presencia de estas interacciones se ha observado tanto en estado sólido como en disolución. Dentro de la química supramolecular existen sistemas clásicos para

describirlas, algunos de ellos son los complejos que forman los éteres corona con diferentes derivados de amonio, donde la interacción se establece entre los oxígenos del éter y el hidrógeno del huésped cargado positivamente y en el acomplejamiento de estos mismos anfitriones con cationes alcalinos y alcalino-térreos; también han sido observadas en la formación de rotaxanos donde se usan como macrociclos algunas ciclodextrinas y como ejes cationes bipyridinio.^{13, 14}

2.2.1.3 Dipolo-dipolo

Cuando los dipolos de dos especies se orientan adecuadamente es posible observar este tipo de interacción, la cual muestra una dependencia de la distancia del inverso del cubo de esta ($1/r^3$). Se consideran dos principales tipos de interacción dipolo-dipolo, uno de ellos es cuando las dos moléculas adyacentes alinean uno de sus dipolos y el otro tipo es cuando simultáneamente ambas alinean sus dos momentos dipolares. Por otro lado, debido a que los iones poseen mayor densidad de carga que los dipolos, las interacciones ion-dipolo son más fuertes que las dipolo-dipolo que operan con fuerzas de enlace de alrededor de 5-50 kJ mol⁻¹, en el caso de la primera solo se requiere que una de las moléculas se oriente adecuadamente para llevar a cabo la interacción, a diferencia de las dipolo-dipolo en las cuales se requiere la correcta orientación de ambas moléculas o especies. Aunque estas interacciones tienen importancia en la formación de complejos, la mayoría de las veces son opacadas por interacciones más fuertes o por efectos competitivos del disolvente y como se mencionó anteriormente muestran dependencia de la direccionalidad. Los sistemas que más frecuentemente se detectan como formadores de estas interacciones son los polares neutros y por lo regular presentan grupos carbonilo, nitro y amino, como por ejemplo C=O/C=O, C=O/CN, C=O/NO₂, C=N^{11, 14, 15}

Tanto las interacciones de tipo ion-dipolo, como las dipolo-dipolo, resultan de la interacción de una molécula neutra con una cargada. Algunos de los ejemplos comunes en la química supramolecular son los enlaces de coordinación entre cationes derivados de los elementos metálicos y las bases duras.

Una de las características más importantes que ofrecen este tipo de interacciones es que dan lugar a geometrías y arreglos espaciales entre las moléculas interactuantes^{7, 8}

2.2.2 Puente de hidrógeno

Los puentes de hidrogeno pueden describirse como interacciones coulómbicas entre un donador polar y aceptores atómicos cuyo arreglo óptimo es lineal, involucrando a los 3 átomos que lo componen, aceptándose ligeras variaciones y adicionalmente presentan una fuerza de enlace variable, la cual se ve afectada por las interacciones con el medio además por la naturaleza del donador y del receptor.¹⁶



Figura 1. a) Representación clásica del puente de hidrógeno, b) puente de hidrógeno establecido entre un grupo carbonilo (aceptor) y un grupo amino (donador).¹¹

Los puentes de hidrógeno son interacciones no covalentes ideales para la construcción de entidades supramoleculares debido a su alta direccionalidad selectiva, así mismo proveen de estabilidad al ensamblado y sirven de guía para la formación de nanoestructuras.^{17, 18}

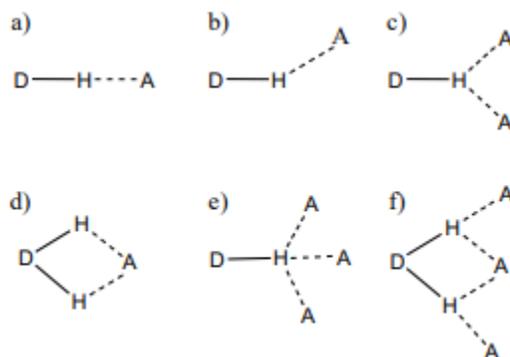


Figura 2. Geometrías del puente de hidrógeno a) lineal, b) doblada, c) donador bifurcado, d) aceptor bifurcado, e) trifurcado, f) triple centro bifurcado.¹¹

Inicialmente, se consideraba que esta interacción se presentaba solamente en sistemas N-H...O, O-H...O y F-H...F, actualmente su definición se ha extendido a los sistemas C-H...O y C-H... π . A partir de la década de los 90 del siglo pasado se consideró a este nuevo tipo de puente de hidrógeno como no convencional, donde las especies donadoras poseen las mismas características que en el puente de hidrógeno clásico, sin embargo, la especie aceptora difiere, la cual puede ser un par de electrones de un metal de transición o el par de electrones de un enlace σ . El requisito de direccionalidad lo hace selectivo al momento de formar complejos, por lo tanto dentro de la química supramolecular es considerada la interacción de mayor importancia ya que es responsable de la formación de ensamblajes altamente organizados y estables, sin embargo, es difícil estudiarlo en sistemas acuosos debido a que el agua es un excelente donador y aceptor de puentes de hidrógeno.^{11, 14}

2.2.3 Interacciones del tipo $\pi - \pi$

En los sistemas formados por anillos aromáticos es posible encontrar interacciones del tipo aromático-aromático o $\pi - \pi$ con geometrías específicas, siendo estas del tipo apilamiento borde-cara y las geometrías desplazadas (apilamiento corrido), que son mucho más favorables al poner en contacto regiones de potencial electrostático negativo (cara del anillo) con regiones de potencial opuesto (borde) en comparación a la superposición de anillos.¹⁶

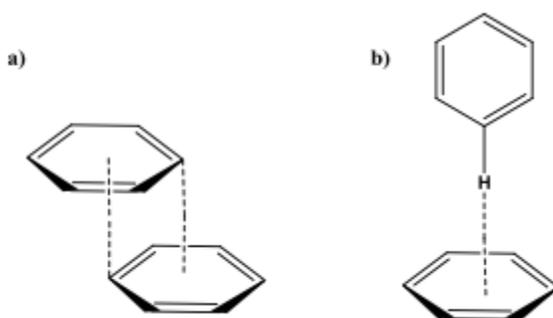


Figura 3. Las conformaciones π - π favorables para la interacción aromática son: a) cara-cara desplazado y b) cara-borde.¹¹

2.2.4 Interacción de Van der Waals

La primera evidencia sobre la existencia de este tipo de interacción fue reportada por Johannes Diderik van der Waals en 1873, estas interacciones incluyen tres diferentes tipos de asociación entre dipolos y surgen a partir de las fluctuaciones de la distribución de electrones entre dos especies que se encuentran cercanas. La fuerza de estas interacciones es dependiente de la polarizabilidad de las moléculas que participan, siendo las más polarizables las que forman las interacciones más fuertes y su dependencia de la distancia es expresada como $1/r^6$. Cuando las moléculas que están interactuando a cierta distancia poseen dipolos permanentes y alinean esos dipolos de forma atractiva se conocen como interacciones de Keesom, cuando una molécula con un dipolo permanente induce un dipolo en otra cercana se conoce como interacción de Debye y por último la interacción entre dos moléculas no polares pero polarizables es conocida como interacción de London.¹⁹ En la química supramolecular, más específicamente en los sistemas anfitrión-huésped, estas interacciones juegan papeles importantes.

2.2.4.1 Fuerzas de dispersión de London

Las fuerzas de dispersión de London se generan entre dipolos temporales, es decir entre moléculas no polares por interacción entre ellas mediante un dipolo inducido. La fuerza de esta interacción es proporcional al aumento de la masa de las moléculas o átomos involucrados. Las fuerzas de dispersión de London están involucradas en la estabilidad de cadenas largas con enlaces C-C y son un factor importante en el diseño de materiales nano estructurados con propiedades específicas.^{4, 20}

2.3. Reconocimiento molecular

El reconocimiento molecular es una de las grandes áreas que conciernen a la química supramolecular. La forma en que un anfitrión y un huésped se asocian, generalmente está mediada por las interacciones no covalentes que participan simultáneamente en el proceso.²¹

El principio llave-cerradura propuesto originalmente por Fisher describe los factores esenciales en el proceso de reconocimiento molecular, uno de ellos es el ajuste geométrico perfecto que debe existir entre ambas especies¹⁴. La existencia de los sitios necesarios de unión entre ambas especies, es decir, que estos sitios de unión en el anfitrión sean complementarios en el huésped. Cuando un anfitrión muestra preferencia hacia un determinado huésped se conoce como selectividad y surge de los factores mencionados anteriormente. Los ejemplos más utilizados para describir este principio se encuentran en los sistemas enzimáticos.

Un ejemplo más preciso es el caso de las poliaminas acíclicas y macrocíclicas como los que se muestran en la Figura 4. Ambos compuestos son capaces de unir cationes metálicos como Zn^{2+} y Cu^{2+} sin embargo el macrociclo genera complejos 10,000 veces más fuertes que su análogo de cadena abierta.¹¹

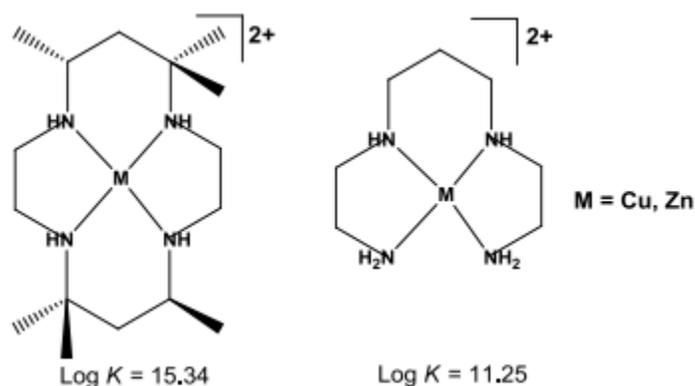


Figura 4. Estructura de los anfitriones macro-cíclicos y acíclicos tipo poliamina. La poliamina macrocíclica muestra una unión más fuerte con su huésped, lo cual es debido al efecto macrociclo.¹¹

2.4 Éteres corona.

Los éteres de corona son compuestos químicos cíclicos que consisten en un anillo que contiene varios grupos éter. Los éteres corona más comunes son oligómeros cíclicos del óxido de etileno, siendo la unidad de repetición etilenoxi, es decir, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$. El término "corona" se refiere al parecido entre la estructura de una corona (de éter) unida a un catión y una corona que se sienta en la cabeza de una persona. El primer número en el nombre de un éter de corona se refiere al número

de átomos en el ciclo y el segundo número se refiere al número de átomos de oxígeno.²²

Los éteres corona fueron sintetizados por primera vez por Pedersen, quien en ese momento tenía 63 años, era investigador en DuPont, durante muchos años en el área de la autooxidación de productos derivados del petróleo y caucho, un proceso complicado catalizado por trazas de metales, Pedersen estaba interesado en desarrollar ligantes multidentados destinados a suprimir la actividad catalítica de los iones de metales de transición a través de la acomplejación.²³

En la época de las primeras síntesis de éteres corona, la química de coordinación de los iones metálicos del bloque d y del bloque p estaba bien establecida, se habían producido cientos de ligantes multidentados de diversa complejidad y se habían sustentado los principios y conceptos básicos. Pedersen desbloqueó el reino desconocido de la química de coordinación de metales alcalinos, y los éteres corona mostraron de inmediato interesantes características aplicativas en el campo de la química sintética, tales como la capacidad para disolver sales inorgánicas insolubles en disolventes apolares o poco polares. Los éteres de corona se unen fuertemente a ciertos cationes, formando complejos, los átomos de oxígeno están bien situados para coordinarse con un catión ubicado en el interior del anillo, mientras que el exterior del anillo es hidrófobo. Los cationes resultantes a menudo forman sales que son solubles en solventes no polares y por esta razón los éteres de corona son útiles en la catálisis de transferencia de fase.

La denticidad del poliéter influye en la afinidad del éter corona por diversos cationes, por ejemplo, 18-corona-6 tiene una alta afinidad por el catión potasio, 15-corona-5 por el catión sodio y 12-corona-4 por el catión litio. La alta afinidad de la 18-corona-6 por los iones de potasio contribuye a su toxicidad. Los éteres corona no son los únicos ligantes macrocíclicos que tienen afinidad por el catión de potasio, ionóforos como la valinomicina también muestran una marcada preferencia por el catión potasio sobre otros cationes.^{24, 25}

El estudio de las interacciones en una solución de los poliéteres cíclicos, con diferentes tamaños de cavidad, con una clase homogénea de cationes esféricos de diferentes radios, como los cationes de metales alcalinos ofrecieron la oportunidad de evaluar los efectos geométricos sobre la estabilidad termodinámica de los complejos de coronas e introducir el novedoso concepto de selectividad geométrica. Esto se ilustra, por ejemplo, en el diagrama de la Figura 5, donde los valores $\log K$ de los equilibrios de complejación de 18-corona-6 en MeOH, a 25°C, se han graficado respecto al radio iónico del ion de metal alcalino.

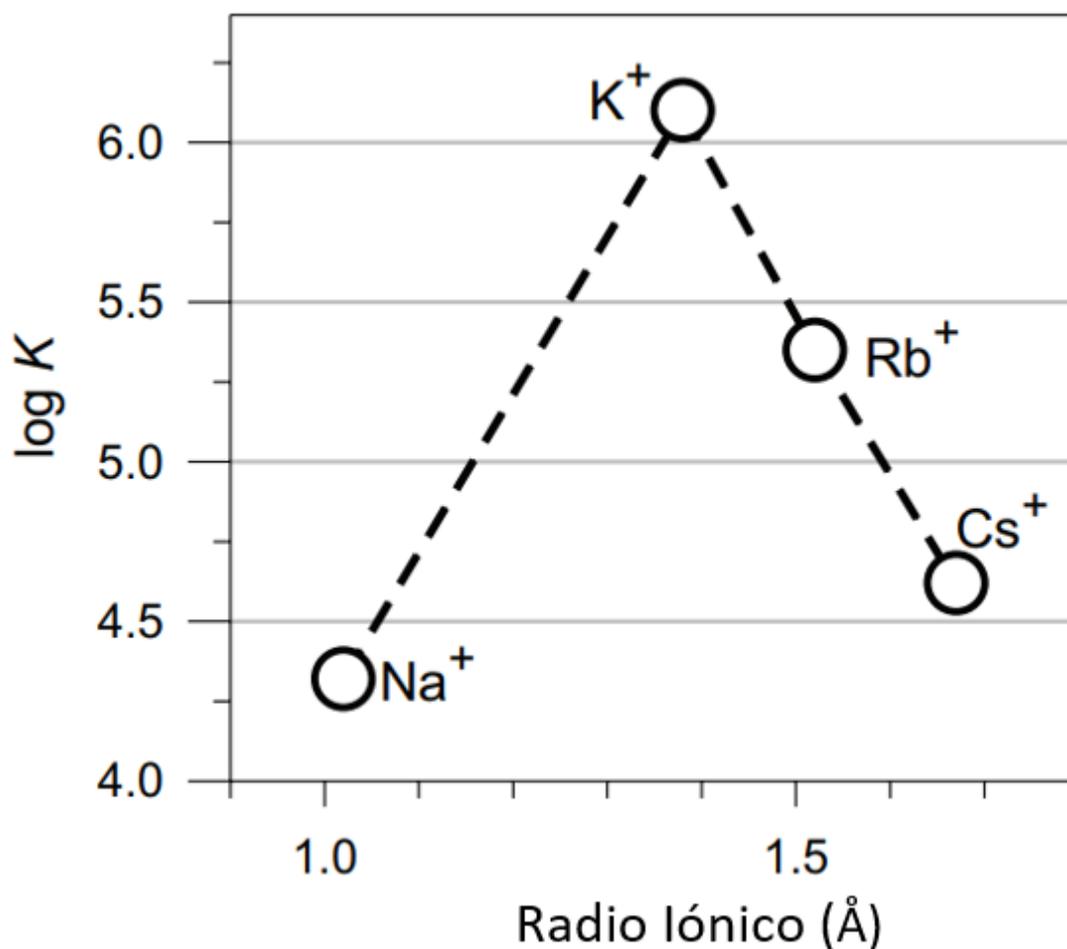


Figura 5. Log K vs radio iónico. ²³

Se observa una marcada selectividad de picos a favor de K⁺, que aparentemente posee el radio correcto para adaptarse a la cavidad del éter corona hasta su conformación más estable, permitiendo así la formación de las interacciones

coordinativas más fuertes (esencialmente de naturaleza electrostática). Como una explicación simplista para el comportamiento de la selectividad de picos, se podría sugerir que cada ion metálico se encuentra en el plano de los seis átomos de oxígeno etéreos y que el marco de la corona debe reorganizarse para garantizar la formación de un complejo con el metal correcto, ya sea contrayendo (con Na⁺) o expandiendo (con Rb⁺ o Cs⁺) su cavidad. Sobre estas bases, el patrón de los valores de log K debe reflejar el costo de energía conformacional asociado con dicha reorganización. Las cosas no son exactamente así, como lo demuestran los estudios de difracción de rayos X, de hecho, el marco de la corona mantiene su conformación, mientras que el ion metálico se mueve hacia arriba desde el plano de los oxígenos para alcanzar las distancias M – O adecuadas. En particular, la Figura 6, muestra la posición de cada catión alcalino con respecto al plano medio de los seis átomos de oxígeno de 18-corona-6, que se han unido por segmentos rojos.²³

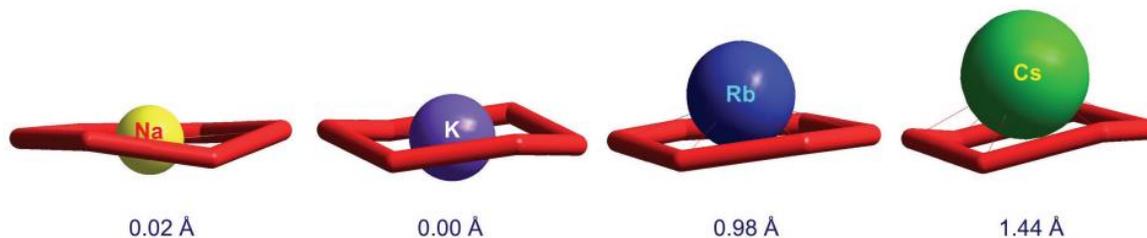


Figura 6. Posición de los iones de metales alcalinos con respecto al plano medio de los átomos de oxígeno de la 18-corona-6. Los valores en Å indican la distancia entre el catión y el plano del éter corona.²³

Ion	Diámetro del ion [Å]	Éter corona	Diámetro de cavidad
Li ⁺	1.36	[14] corona-4	1.2-1.5
Na ⁺	1.94	[15] corona-5	1.7-2.2
K ⁺	2.66	[18] corona-6	2.6-3.2
Rb ⁺	2.94	[21] corona -7	3.4-4.3
Cs ⁺	3.34		
NH ₄ ⁺	2.86		
Ag ⁺	2.52		
Ba ²⁺	2.68		

Tabla 2. Tamaño de anillo de poliéteres y diámetro iónicos.²⁶

Los éteres corona pertenecen a una categoría de ligantes macrocíclicos conocida como coronenos, los cuales están formados por arreglos cíclicos de heteroátomos unidos a través de unidades de CH₂-CH₂ los cuales, en los complejos rodean al ion

metálico formando un arreglo tipo corona. Los éteres corona tienen la propiedad de formar complejos estables con los iones de diversos metales, incluyendo los de los metales alcalinos, empleando esencialmente interacciones electroestáticas entre la carga negativa de los O en el dipolo C-O y el catión metálico, debido a que estos macro-ciclos contienen O hidrofílicos y grupos CH₂-CH₂ lipofílicos, muchos de los complejos obtenidos son solubles en medios hidrófilos, así como en disolventes orgánicos comunes.²⁷

La representación esquemática de complejos 1:1 metal macrociclo se presenta en la Figura 7. El ambiente ideal para el catión es el centro del anillo de átomos donadores (Figura 7a), cuando el catión es grande para la cavidad, este se puede desplazar de la posición central (Figura 7b), lo cual podría llevar a la formación de un dímero (Figura 7c), otra consecuencia de que el catión sea demasiado grande es la formación de complejos tipo “sándwich”, es decir relación metal-macrociclo 1:2 (Figura 7d) o compuestos tipo club sándwich-metal, esto es relación 2:3 (Figura 7e), si por el contrario, el catión es muy pequeño para la cavidad entonces se puede dar una encapsulación parcial (Figura 7f) o total (Figura 7g), lo cual puede conducir a la permanencia de interacción con el anión o también sea posible capturar a 2 cationes (Figura 7h). Tomando en cuenta al contraíón los complejos se pueden dividir en dos grupos, los encapsulados con separación de carga y los compuestos con par iónico encapsulado, el primer grupo abarca los compuestos sándwich, club sándwich; compuestos 1:1 donde la corona es mayor que el metal y lo envuelve. El segundo grupo incluye compuestos 1:1 donde el catión y la corona tienen dimensiones adecuadas, compuestos 1:1 donde la encapsulación es incompleta, compuestos 1:1 donde el catión es muy grande para la corona, un complejo bimetálico 2:1 cationes pequeños en cavidad grande y compuestos diméricos ^{28, 29}

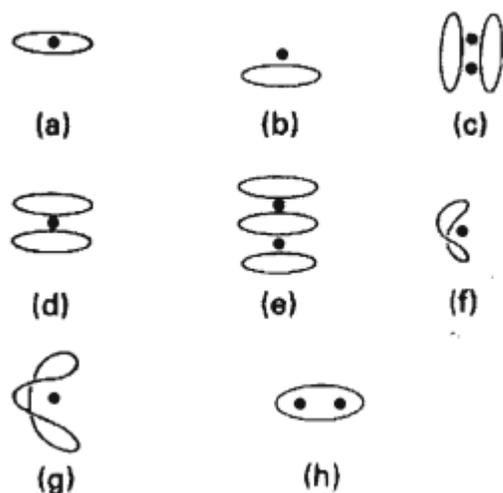


Figura 7. Representación esquemática de los diferentes modos de enlace de los éteres corona²⁷

2.4.1 Nomenclatura

Existen diferentes maneras en la que se pueden nombrar los compuesto de relación anfitrión-huésped, en los complejos de éteres corona, la sistemática y la no sistemática, la más sencilla es la no sistemática propuesta originalmente por Pedersen, en dicha propuesta el prefijo denota los sustituyentes mayores en el anfitrión, el primer número denota el tamaño del macrociclo, la palabra corona identifica al compuesto como éter corona y el último número especifica el número total de heteroátomos en el anillo. Sin embargo esta nomenclatura tiene el riesgo de no ser muy específica cuando se trata de definir la localización exacta de los átomos donadores, núcleos de fenilo, unidades de ciclohexilo u otras entidades que pudieran acompañar al anillo principal del éter corona, en consecuencia surge una nomenclatura más sistemática, a parte de la recomendada por la IUPAC.³⁰

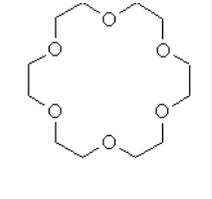
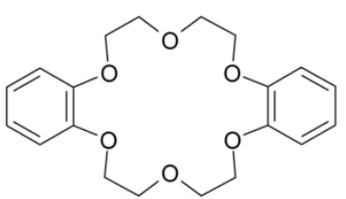
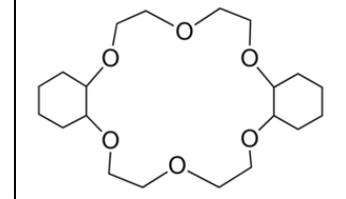
Estructura			
Designación IUPAC	1,4,7,10,13,16-Hexaoxaciclooctadecano	2,5,8,15,18,21-hexaoxatriciclo[20.4.0.0,(1)]hexacosano-1(26),9,11,13,22,24-hexaeno	2,5,8,15,18,21-Hexaoxatriciclo[20.4.0.0]hexacosano
Nombre corto	[18] corona-6	Dibenzo [18]corona-6	Diciclohexil[18]corona-6
Notación corta	[18]C6	DB[18]C-6	DCH[18]C-6

Tabla 3. Comparación de la nomenclatura empleada para éteres corona. ³⁰

Desde su síntesis por Pedersen en 1967, los éteres de la corona han mostrado ser ligantes extremadamente útiles para la obtención de complejos con una sorprendente gama de iones metálicos, uniéndose hasta el momento a la mayoría de los cationes de los elementos de la tabla periódica y a especies orgánicas neutras o iónicas. La química de los éteres de la corona fue revisada por primera vez en 1974 por Izatt³¹. Una de las facetas que ha hecho tan popular a la química de los éteres corona es la noción de que estos ligantes pueden seleccionar a los cationes metálicos que "eligen" para unirse en función del tamaño y que encajan adecuadamente dentro del interior del macrociclo.

La flexibilidad de los éteres imparte algunas propiedades muy interesantes como la solubilidad en disolventes acuosos y lipofílicos y características de unión a iones rápida y reversible. En la escala de lipofilidad de Hansch (basada en la medición de la partición de agua octanol). La 18-corona-6 tiene un valor de exactamente de cero, lo que indica un equilibrio perfecto entre la hidrofiliidad y la lipofiliidad.

El Rb^+ y Cs^+ son demasiado grandes como para adaptarse cómodamente dentro de la cavidad de 18-corona-6, por lo tanto es mucho más probable que adopten estructuras sándwich (se sostiene un solo catión entre un par de coronas).³²

Se ha continuado la síntesis de derivados de coronas en donde se modifica el número y tipo de heteroátomos o sitios donadores diferentes tales como nitrógeno,

fósforo, arsénico, azufre o telurio, de modo que se obtienen anillos más rígidos.³³ Se conocen diferentes arreglos geométricos de los átomos donadores del anillo³⁴, moléculas en las que el azufre o nitrógeno son el átomo donador^{35,36}, coronandos mixtos(O, N, S, P)³⁷, coronandos hetero aromáticos (implican la incorporación de un núcleo aromático dentro del anillo del éter corona).³⁸

2.5. Benzoxazoles.

Un compuesto heterocíclico es un compuesto que tiene un mínimo de dos elementos diferentes, al C y al H, en su anillo, el benzoxazol es un ejemplo interesante, posee un fenilo unido a un oxazol (1,3 azol teniendo un átomo de oxígeno y un nitrógeno en la posición 3 en un anillo de 5 miembros) ³⁹

Los benzoxazoles son compuestos heterocíclicos muy comunes hoy en día, tanto así que han sido estudiados sus perfiles farmacológicos asociados a diversos derivados, los cuales pueden ser útiles para desarrollar derivados novedosos de interés farmacológico. Se han reportado que derivados de benzoxazoles sustituidos han mostrado actividades biológicas, como antimicrobianos, antiinflamatorios, antidepresivos, analgésicos, antifúngicos, herbicidas, antiplaquetarios, anticonvulsivos, antitumorales, anticancerígenos, anti Alzheimer, antihiperglucemiantes, antituberculosos, anti-VIH, inhibidores de la topoisomerasa de ADN, inhibidores de la proteína de transferencia de colesterol, etc.^{40, 41}

Los benzoxazoles pueden presentar equilibrios de apertura y cierre del anillo oxazólico en presencia de agua, por lo cual la mayoría de ellos son fácilmente hidrolizables. Su comportamiento químico se explica a partir de los efectos electrónicos causados por los átomos de nitrógeno y oxígeno del anillo oxazólico, donde los heteroátomos provocan efectos inductivos que disminuyen la densidad electrónica sobre el C2 y esta posición puede sufrir ataques nucleofílicos.

A pesar de las bondades de los benzoxazoles, su utilización como agentes coordinantes hacia iones metálicos es limitada. La síntesis de complejos de coordinación a partir de los benzoxazoles no ha sido un proceso sencillo ni muy conocido, lo cual es debido a que una coordinación fuerte del ion metálico puede

conducir a la apertura del anillo oxazólico, como sucede en algunos complejos de Zr (Figura 8 y 9). La naturaleza duro-blando del ion metálico, desempeña un papel importante en la capacidad coordinante de los benzoxazoles, así se coordinan de manera efectiva a iones metálicos duros como Al^{3+} y Ga^{3+} , pero difícilmente lo hacen al Cu^{2+} o sólo reaccionan con iones metálicos blandos cuando tienen sustituyentes que sirven como centros coordinantes blandos.⁴²

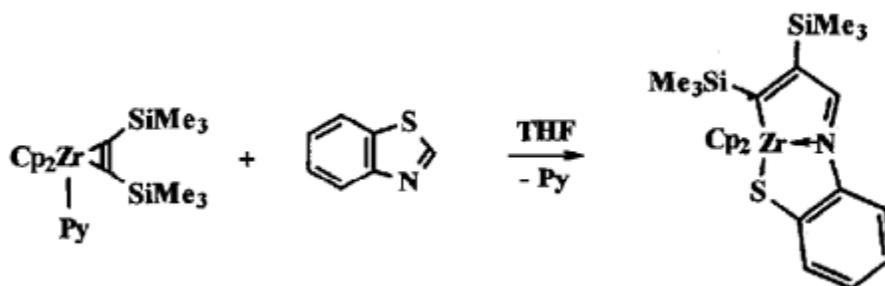


Figura 8. Esquema de síntesis de un complejo donde sucede apertura de anillo.⁴³

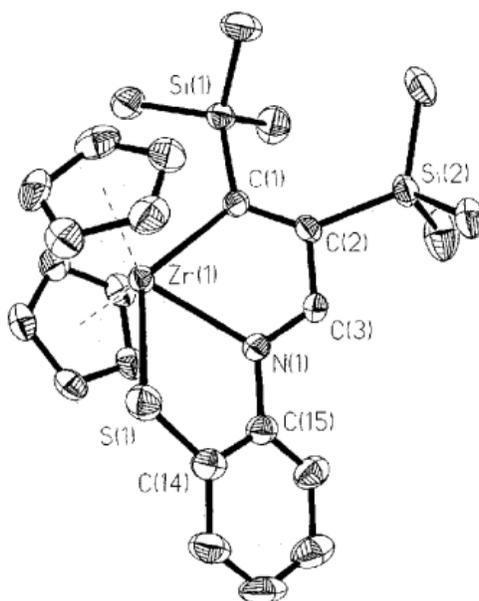


Figura 9. Estructura del complejo mostrado en Figura 4.⁴³

Por la naturaleza estructural del 2-mercaptobenzoxazol presenta un equilibrio tautomérico, Figura 10, dicho equilibrio puede modificarse mediante cambios en el pH, por ejemplo en medios fuertemente ácidos se forman las especies protonadas (A), mientras que a valores de pKa del tiol comprendidos entre 5 y 11, la

desprotonación es posible en un amplio rango de pH y permite obtener el anión tiolato (B) (Figura11)⁴⁴

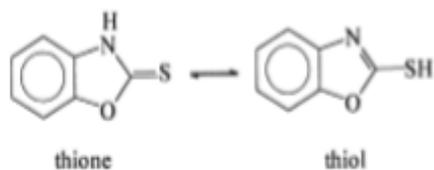


Figura 10. Tautomerismo tiol tiona del 2-mercaptobenzoxazol.⁴⁵

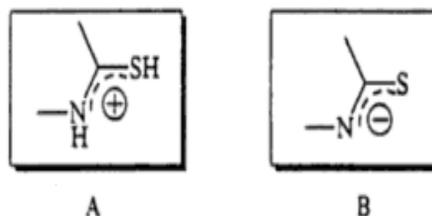


Figura 11. Equilibrio tautomerico A especie protonada (tiol) y B anion tiolato correspondiente.⁴⁴

Dependiendo de las condiciones de reacción que sean empleadas estos ligantes pueden coordinarse a cationes derivados de diversos metales.

En teoría, los ligantes neutros pueden coordinarse de cuatro formas distintas, mono dentada, dos como tiona (I y II) y dos como tiol (III y IV) (Figura12)

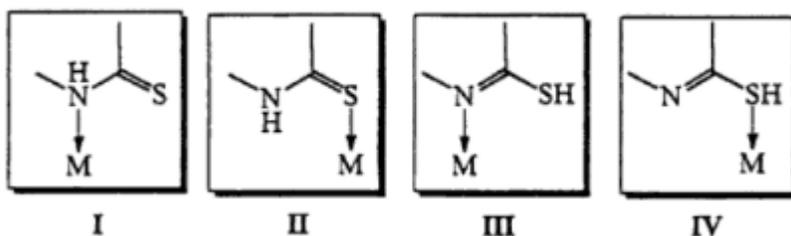


Figura 12. Formas de coordinación de ligantes neutros.⁴⁴

Los ligantes aniónicos benzoxazólicos pueden coordinarse a un solo centro metálico tanto de forma mono dentada mediante el átomo de nitrógeno o mediante el átomo de azufre (V y VI), así como de forma bidentada mediante la unión con ambos (VII) (Figura 13)

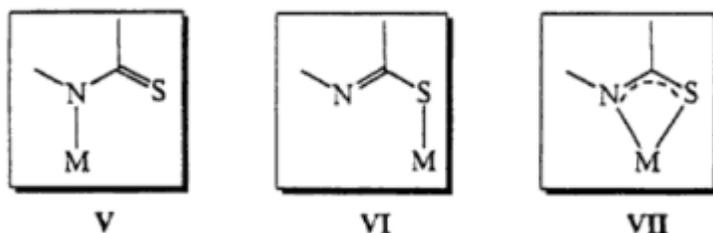


Figura 13. Modos de coordinación de ligantes anionicos.⁴⁴

Por ejemplo, se ha confirmado que el ligante aniónico piridíntiolato puede actuar como ligante entre centros metálicos adyacentes enlazándose por los heteroátomos simultáneamente (VIII y X) o solo a través del átomo de azufre (IX). Incluso se ha descrito ejemplos en el que el ligante actúa de puente entre centros metálicos (XI) (Figura 14)⁴⁴

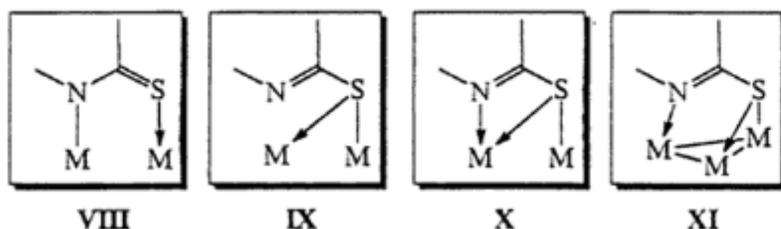


Figura 14. Modos de coordinación de forma puente entre centros metálicos.⁴⁴

2.6 Metales alcalinos

En la tabla periódica de los elementos químicos, los metales alcalinos se encuentran situados en el grupo I, estos se caracterizan por tener un color plateado, a excepción del Cs que presenta un color dorado, además son bastante blandos, tanto que es posible cortarlos con un cuchillo. Al igual que el resto de los demás metales, los metales alcalinos son maleables, dúctiles y buenos conductores del calor y electricidad. Los átomos de estos metales poseen un electrón en su nivel energético más alto, valencia 1, el cual tienden a perderlo con bastante facilidad, lo cual se debe a su baja afinidad electrónica y su baja energía de ionización.

La facilidad con la que los átomos de los metales alcalinos ceden el electrón de valencia es determinante en las propiedades físicas y químicas de estos metales, este hecho puede observarse en los puntos de fusión y ebullición, los cuales son relativamente bajos en comparación con los de otros metales, por ejemplo el Cs puede fundirse casi a temperatura ambiente. Una de las principales características de los metales alcalinos es su alta reactividad, por ejemplo, al entrar en contacto con el aire se recubren rápidamente de una capa de óxido, cuando entran en contacto con el agua reaccionan de forma violenta, se libera hidrógeno y al ser la reacción exotérmica se puede generar suficiente calor para encender el hidrógeno y producir una explosión.^{46, 47}

Elemento	Li	Na	K	Rb	Cs
Numero atómico	3	11	19	37	55
Configuración electrónica	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
Radio atómico (Å)	1.52	1.86	2.27	2.48	2.65
Radio iónico (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
Punto de fusión (°C)	180	98	64	39	29
Punto de Ebullición (°C)	1326	883	756	688	690
1.ª Energía de Ionización (kJ/mol)	520	496	419	403	375
2.ª Energía de Ionización (kJ/mol)	7297	4561	3069	2650	2420

Tabla 4. Propiedades de los metales alcalinos.⁴⁶

Las sales de metales alcalinos han sido ampliamente utilizadas y los iones sodio y potasio son esenciales para la vida ya que estos regulan una gran variedad de condiciones fisiológicas.

Los cationes de los metales alcalinos pueden formar complejos de los cuales hay particular interés en los ligantes cíclicos polidentados ya que estos cuentan con varios átomos donadores que pueden acomplejar o atrapar los cationes, como se puede observar en la Figura 15. En el caso de las coronas, la densidad electrónica es participada mediante sus átomos de oxígeno²⁹ al igual que en los criptantes, donde la interacción con el catión sucede, a través de los oxígenos y los nitrógenos.

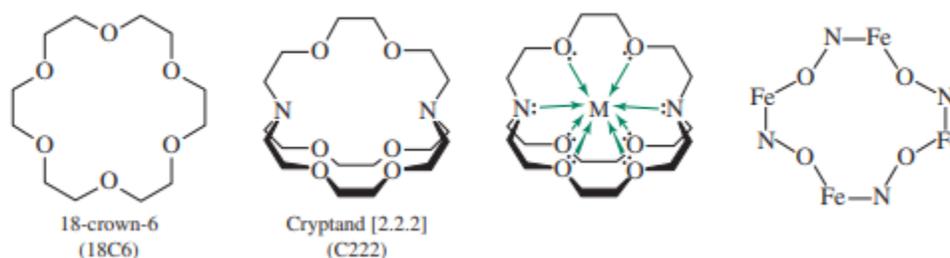


Figura 15. Eter corona, criptante, un ion metálico incluido en un criptante y una metalcorona.²⁹

La síntesis de los compuestos de coordinación y organometálicos de los metales alcalinos es un reto desde el punto de vista práctico, debido a la común inestabilidad frente a la atmósfera ordinaria y a la alta reactividad que poseen muchos de ellos, su preparación y manejo pueden verse limitado, imposibilitando en muchas ocasiones su aislamiento. Para sintetizar este tipo de compuestos se han

desarrollado diversas técnicas, la idoneidad de cada una de ellas puede variar, dependiendo del elemento o del tipo de compuesto que se quiera preparar.

A. Reacción entre un halogenuro orgánico y un metal.

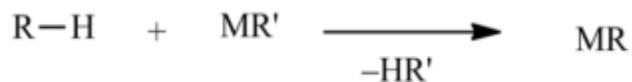
Este método es el más común para preparar reactivos de Grignard y derivados organometálicos del resto de metales. La reacción entre un halogenuro orgánico (generalmente bromuro o yoduro) y el elemento alcalino conduce a la formación del compuesto organometálico deseado.



Esquema 1. Reacción entre un halogenuro orgánico y un metal.⁴⁸

B. Reacciones ácido-base.

Este método se usa cuando el precursor posee átomos de hidrógeno ácidos, se suele emplear para preparar complejos con ligantes amido, alcoxi, ciclopentadienuro etc. Como reactivos metálicos de partida pueden emplearse derivados amido o alquilo, puesto que poseen la ventaja de encontrarse disponibles comercialmente o ser sencillos de preparar. Los subproductos formados son aminas o alcanos que se pueden eliminar fácilmente del medio de reacción, ya que en la mayoría de los casos son volátiles.



Esquema 2. Reacción ácido-base entre el precursor del ligante y un reactivo de partida metálico.⁴⁸

3. Hipótesis

Los complejos alcalinos del 2-mercaptobenzoxazol con éteres corona de diverso tamaño se pueden sintetizar y la presencia de una corona de tamaño ideal logrará que no interaccione de forma directa el catión y el anión, así mismo en el caso donde el catión sea demasiado grande podremos apreciar estructuras tipo sándwich o interacciones catión-anión.

3.1 Objetivo

Con base en los antecedentes, se busca la síntesis y caracterización de complejos de los cationes alcalinos inmersos en éteres corona de 18 y 15 miembros con el anión del 2-mercaptobenzoxazol, para conocer la posibilidad sintética así como conocer las preferencias de enlace que tienen dichos complejos, así como elucidar la estructura, a través de difracción de rayos-X de monocristal, de algunas de las sales alcalinas del 2-mercaptobenzoxazol.

4. Sección experimental

Los complejos obtenidos serán plenamente caracterizados por las técnicas espectroscópicas comunes, RMN, IR, espectroscopia de masas, análisis elemental y en algunos casos por difracción de rayos-x de monocristal y en el caso de sales alcalinas, fue posible obtener la determinación estructural por difracción de rayos-X de algunas de ellas.

4.1 Generalidades

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin purificar, salvo los disolventes que fueron destilados, previamente a su utilización.

Los análisis para la caracterización de los complejos sinterizados se llevaron a cabo en el Instituto de Química de la UNAM.

Las determinaciones de análisis elemental por combustión de los compuestos se llevaron a cabo mediante un analizador elemental, marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000. Temperatura del horno: 950 °C, microbalanza, marca Mettler Toledo,

modelo XP6. Se utilizó el material de referencia metionina como estándar de verificación, marca Thermo Scientific con número de certificado 237031. El promedio de los valores obtenidos es: N = 9.50 %, C = 40.25 %, H = 7.38 % y S = 21.45 %. Los valores certificados son: N = 9.35 %, C = 40.25 %, H = 7.43 % y S = 21.49 %.

Los espectros de RMN se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker, Avance 300 MHz.

Los puntos de fusión fueron determinados mediante un equipo MEL-TEMP II laboratory devices, 200 watts, con un termómetro Fluke 51.

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos con un Espectrofotómetro IR Brucker Tensor 27.

Los espectros de masas FAB+ de baja resolución fueron obtenidos con un espectrómetro de masas, The MStation JMS-700.

4.2 Síntesis de las sales alcalinas del 2-Mercaptobenzoxazol.

Para la preparación de las sales de 2-mercaptobenzoxazol con los respectivos cationes de los metales alcalinos, la ruta sintética utilizada fue a partir de los hidróxidos de los metales alcalinos. A temperatura ambiente se disolvieron en metanol una cantidad equimolar de los hidróxidos de los metales alcalinos y del 2-mercaptobenzoxazol, con el fin de tener una relación 1:1 y se procedió a poner en agitación la mezcla de reacción por aproximadamente 20 min a temperatura ambiente, posteriormente se procedió a evaporar el disolvente, a presión reducida, obteniéndose un sólido blanco que corresponde a la sal.

4.3 Síntesis de los complejos

A una disolución de la sal alcalina del 2-mercaptobenzoxazol, en metanol, se agregó una relación estequiométrica 1:1 del éter corona correspondiente, también disuelto en metanol, se dejó en agitación por 24 horas aproximadamente y se destiló a vacío el disolvente. El sólido obtenido fue disuelto en cloroformo, se filtró y la solución fue evaporada a presión reducida, obteniéndose un sólido blanco.

5. Resultados y discusión

5.1 Resultados

Para la caracterización de los compuestos se emplearon técnicas de espectrometría de masas FAB⁺ de baja resolución, resonancia magnética nuclear (¹H y ¹³C), análisis elemental, infrarrojo, masas de MALDI-TOF y en algunos casos, se obtuvieron los cristales apropiados para determinar la estructura mediante difracción de Rayos X.

Complejo	Punto de fusión (°C)	PM (g/mol)
MNa15C5	240.8-241.3	394.3
MK15C5	213.2-214.8	410.3
MRb15C5	170-172	456.8
MCs15C5	140-142.5	504.2
MNa18C6	158-160	438.5
MK18C6	187-189.9	455
MRb18C6	210.1-211	500.4
MCs18C6	198-200	548.4

Tabla 5. Puntos de fusión y peso molecular de los complejos.

5.1.1 Espectroscopia infrarroja

Complejo	Vibraciones más importantes
MNa15C5	3048.84 v _(arom) 1117.33v(C-O _{éter corona})
MK15C5	2864.79, 2898.88 y 2950.11 v _(arom) 1122.07 y 1094.23v(C-O _{éter corona})
MRb15C5	2865.20, 2900.28 y 2949.43 v _(arom) 1121.06 y 10.94.63v(C-O _{éter corona})
MCs15C5	2865.18 y 29.01.99 v _(arom) 1121.91 y 1102.78(C-O _{éter corona})
MNa18C6	2869.99 y 2900.66 v _(arom) 1107.54v(C-O _{éter corona})
MK18C6	2826.20 y 2897.16 v _(arom) 1106.10v(C-O _{éter corona})
MRb18C6	2829.68 y 2901.65 v _(arom) 1110.46v(C-O _{éter corona})
MCs18C6	2886.26 v _(arom) 1100.72v(C-O _{éter corona})

Tabla 6. Vibraciones más importantes de los compuestos en IR.

5.1.2 Espectrometría de masas

Compuesto	Fragmento
MNa15C5	23[Na] ⁺ , 243[Na15C5] ⁺ (100%)
MK15C5	39[K] ⁺ , 259[K15C5] ⁺ (100%), 479[K(15C5) ₂] ⁺
MRb15C5	85[Rb] ⁺ , 305[Rb15C5] ⁺ (100%), 525[Rb(15C5) ₂] ⁺
MCs15C5	133[Cs] ⁺ , 353[Cs15C5] ⁺ (100%), 573[CS(15C5) ₂] ⁺
MNa18C6	23[Na] ⁺ , 287[Na15C5] ⁺ (100%)
MK18C6	39[K] ⁺ , 303[K15C5] ⁺ (100%)
MRb18C6	85[Rb] ⁺ , 349[Rb15C5] ⁺ (100%)
MCs18C6	133[Cs] ⁺ , 397[Cs15C5] ⁺ (100%)

Tabla 7. Fragmentos encontrados en la espectrometría de masas (FAB⁺).

5.1.3 RMN

Compuesto	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)
[MNa15C5]	3.58 H de los metilenos del éter corona que integran para 20. 6.79-7.1 señales correspondientes a H del anillo aromático.	68.07 señal de los carbonos del éter corona 181.56 señal correspondiente al carbono 2 del 1,3 oxazol. Las señales a 151.25 y 144.82 de carbonos unidos al oxígeno y al nitrógeno respectivamente. Las señales de 100 a 122 son las de los carbonos restantes del anillo aromático.
[MK15C5]	3.54 H de los metilenos del éter corona que integran para 20. 6.79-7.1 señales correspondientes a los H del anillo aromático.	67.88 señal correspondiente al éter corona 180.78 señal correspondiente al carbono 2 del 1,3 oxazol. Las señales a 149.48 y 137.81 de los carbonos unidos al oxígeno y al nitrógeno respectivamente. Las señales a 100 a 122 son las de los carbonos restantes del anillo aromático.
[MRb15C5]	3.51 H de los metilenos del éter corona que integran para 20. 6.88-7.2 señales correspondientes a los H del anillo aromático.	67.85 señal de los carbonos del éter corona 181.02 señal correspondiente al carbono 2 del 1,3 oxazol. Las señales de 150.29 y 141.00 de los carbonos unidos al oxígeno y al nitrógeno respectivamente. Las señales a 100 a 122 son las de los carbonos restantes del anillo aromático.
[MCs15C5]	3.58 H de los metilenos del éter corona que integran para 20. 6.79-7.1 señales correspondientes a los H del anillo aromático.	69.12 señal de los carbonos del éter corona 182.01 señal del carbono 2 del 1,3 oxazol. Las señales a 151.9 y 145.5 correspondientes a los carbonos unidos al oxígeno y al nitrógeno respectivamente. Las señales en 107 a 122 son las correspondientes a los carbonos restantes del anillo aromático.

Tabla 8: RMN de ¹H y ¹³C en ppm para los complejos con el 15C5.

Compuesto	¹ H(ppm)	¹³ C(ppm)
[MNa18C6]	3.66 H de los metilenos del éter corona que integran para 24. 6.89-7.2 señales correspondientes al anillo aromático.	69.4 correspondiente a la señal de los C del éter corona. 182.34 para la señal del carbono del 1,3 oxazol. 152.1 y 144.96 señales de los carbonos unidos al oxígeno y al nitrógeno respectivamente. Las señales de 108 a 122 son las de los carbonos restantes del anillo aromático.
[MK18C6]	3.59 H de los metilenos del éter corona que integran para 24. 6.25-7.48 señales correspondientes al anillo aromático.	69.94 a la señal de los C del éter corona. 182.14 para la señal del carbono del 1,3 oxazol. 151.1 y 142 señales de los carbonos unidos al oxígeno y al nitrógeno respectivamente. Las señales de 108 a 122.5 son las de los carbonos restantes del anillo aromático.
[MRb18C6]	3.61 H de los metilenos del éter corona que integran para 24. 6.9-7.2 señales correspondientes al anillo aromático.	70.08 correspondiente a la señal de los C del éter corona. 152.11 y 145.32 señales correspondientes a los carbonos unidos al oxígeno y al nitrógeno respectivamente. Las señales a 108 a 122 son de los carbonos restantes del anillo aromático.
[MCs18C6]	3.53 H de los metilenos del éter corona que integran para 24. 6.89-7.24 señales correspondientes a los H del anillo aromático.	69.77 de los C del éter corona. 181.56 para la señal del carbono del 1,3 oxazol. 152.83 y 144.83 señales de los carbonos unidos al oxígeno y al nitrógeno respectivamente. Las señales a 107 a 122 son de los carbonos restantes del anillo aromático.

Tabla 9: RMN de ¹H y ¹³C en ppm para los complejos con el 18C6.

5.1.4 Analisis Elemental

Clave de la muestra	Valor	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
MNa15C5	Teórico	3.56	51.90	6.15	8.15
	Exp	3.44	51.74	6.09	7.63
MK15C5	Teórico	3.42	49.86	5.91	7.83
	Exp	3.21	47.56	5.85	7.33
MRb15C5	Teórico	3.07	44.79	5.31	7.03
	Exp	2.99	46.07	5.84	6.61
MCs15C5	Teórico	2.78	40.56	4.81	6.37
	Exp	1.39	37.12	5.90	2.88
MNa18C6	Teórico	3.20	52.16	6.45	7.33
	Exp	3.29	51.94	6.20	7.11
MK18C6	Teórico	3.09	50.31	6.22	7.07
	Exp	3.36	49.70	6.01	7.31
MRb18C6	Teórico	2.80	45.64	5.64	6.41
	Exp	2.86	45.57	5.49	6.22
MCs18C6	Teórico	2.56	41.69	5.16	5.86
	Exp	2.65	41.59	5.09	5.77

Tabla 10: Análisis elemental para las series de complejos con 15C5 y 18C6.

5.1.5 Datos cristalográficos

	MK	MRb	MCs
Formula empírica	C ₁₇ H ₂₄ NKO ₆ S	C ₁₇ H ₂₄ NRbO ₆ S	C ₁₇ H ₂₄ NCsO ₆ S
PM	378.54	4781.28	283.08
Temperatura (K)	298	298	298
λ	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Triclínico
Grupo espacial	P n a 21	P n a 21	P-1
a	8.0794(15)	8.444(4)	5.0215(3)
b	6.1913(13)	6.227(3)	5.0242(3)
c	30.395(6)	30.948(16)	18.0643(11)
α	90	90	89.987(2)
β	90	90	89.948(2)
γ	90	90	89.695(2)
Volumen	1520.4(5)	1627.3(14)	455.74(5)
Z	4	4	2
Densidad	1.654	1.924	2.063
μ	0.903	6.276	4.234
F(000)	768	912.0	264
h, k, l	7, 7, 37	10, 7, 38	7, 7, 25

Tabla 11. Información cristalográfica de las sales del 2-mercaptobenzoxazol con los cationes de metales alcalinos.

	MNa18C6	MK18C6	MRb18C6	MCs18C6
Formula empírica	C ₁₉ H ₂₈ NNaO ₇ S	C ₁₉ H ₂₈ NKO ₇ S	C ₁₉ H ₂₈ NRbO ₇ S	C ₁₉ H ₂₈ NCsO ₇ S
PM	437.47	453.58	499.95	547.39
Temperatura (K)	298	298	298	298
λ	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclínico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P 21 21 21	P -1	P 21 21 21	P 21 21 21
a	7.9532(6)	9.8531(6)	8.3528(3)	8.418(3)
b	16.0635(12)	10.0867(6)	15.6318(7)	15.734(5)
c	17.2025(12)	13.8647(8)	17.4177(7)	17.555(5)
α	90	88.665(2)	90	90
β	90	71.343(2)	90	90
γ	90	62.294(2)	90	90
Volumen	2197.7(3)	1142.85(12)	2274.22(16)	2325.1(12)
Z	4	2	4	4
Densidad	1.322	1.318	1.460	1.564
μ	0.206	0.361	2.307	1.719
F(000)	928.0	480.0	1032.0	1104.0
h, k, l	11,22,24	13,13,19	11,21,23	11,22,24

Tabla 12. Información cristalográfica de los complejos con 18C6.

	MNa15C5	MK15C5	MRb15C5
Formula empírica	C ₁₇ H ₂₄ NNaO ₆ S	C ₁₇ H ₂₄ NKO ₆ S	C ₁₇ H ₂₄ NRbO ₆ S
PM	393.42	775.93	413.17
Temperatura (K)	100	150	99
λ	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 21	C 2	C 2/c
a	13.9324(10)	23.201(2)	24.6526(14)
b	8.7173(6)	9.9186(9)	9.5810(5)
c	15.4124(11)	20.0741(17)	19.9738(11)
α	90	90	90
β	90.0197(14)	123.477(2)	114.572(2)
γ	90	90	90
Volumen	1871.9(2)	3853.1(6)	4290.5(4)
Z	4	4	8
Densidad	1.396	1.338	1.279
μ	0.229	0.307	1.307
F(000)	832	1636.0	1724.0
h, k, l	18,11,19	32,13,28	33,13,27

Tabla 13. Información cristalográfica de los complejos con 15C5.

5.1.6 Estructura de las sales alcalinas del 2-mercaptobenzoxazol

5.1.6.1 MK

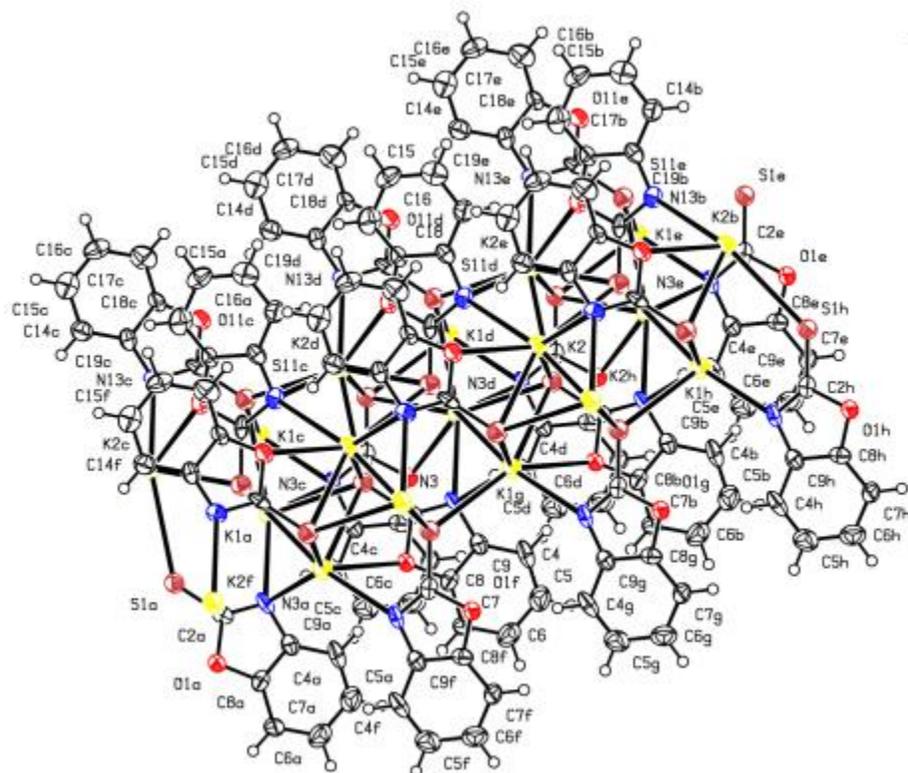


Figura 16. Estructura de la sal de potasio del 2-mercaptobenzoxazol.

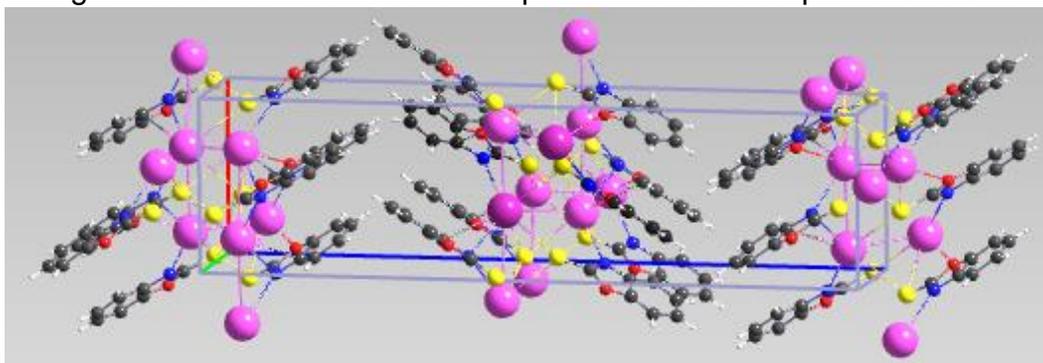
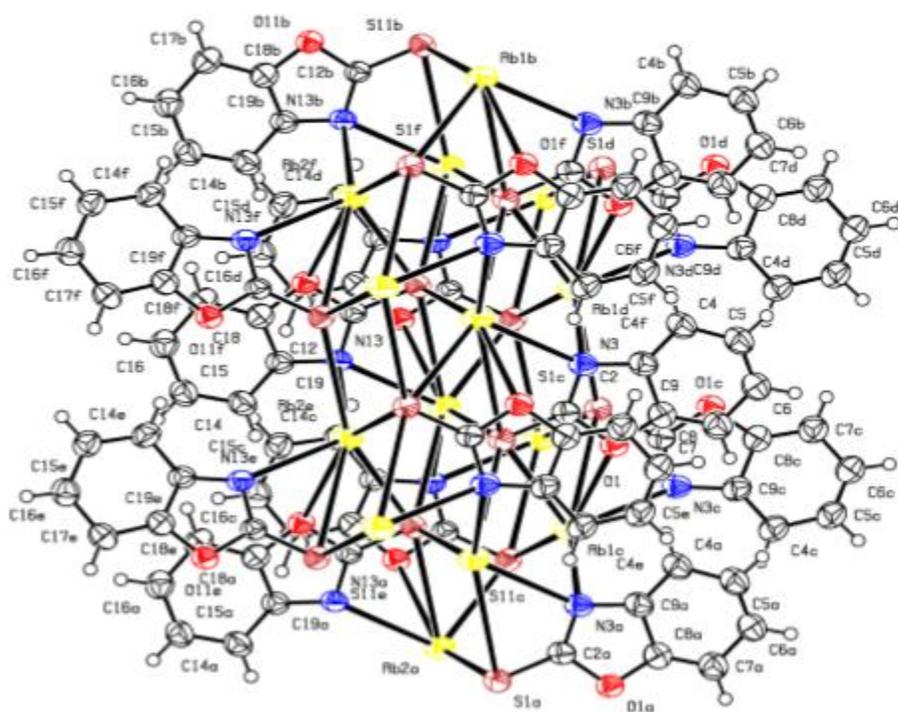


Figura 17. Celda unitaria de la sal de potasio del 2-mercaptobenzoxazol.

5.1.6.2 MRb



5.1.6.3 MCs

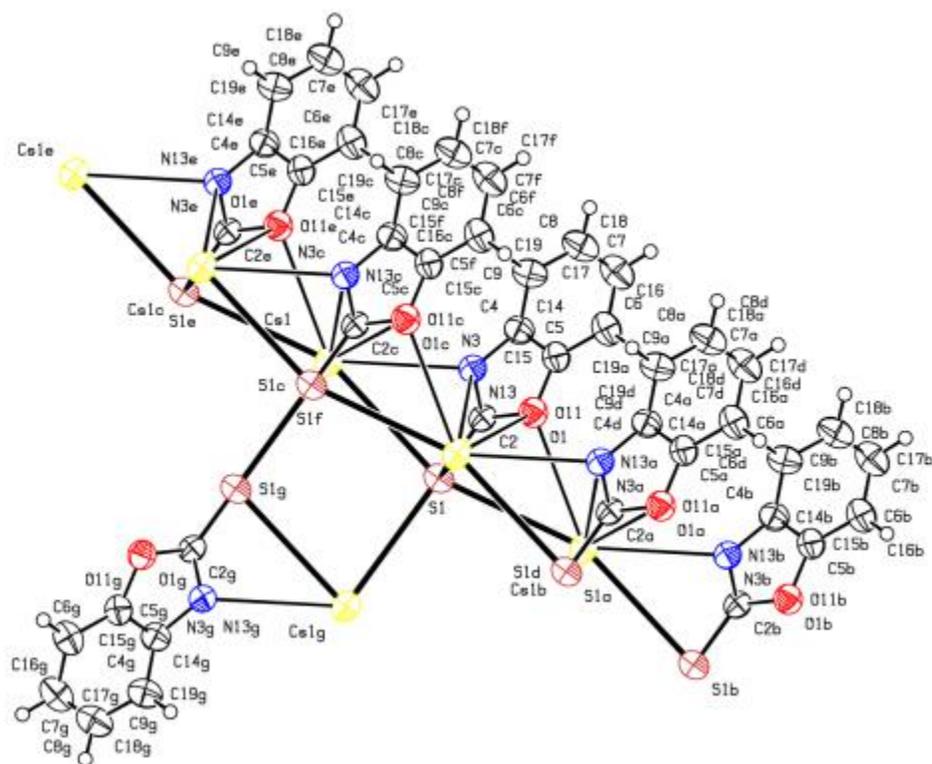


Figura 20. Estructura de la sal de cesio del 2-mercaptobenzoxazol.

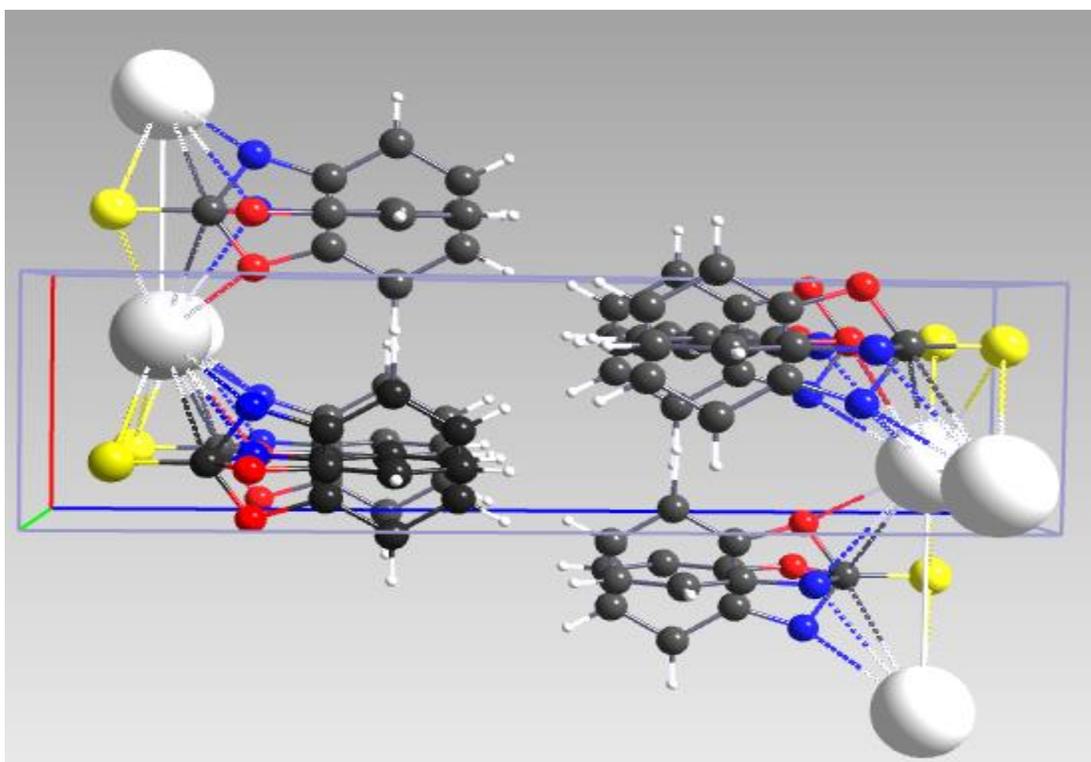


Figura 21. Celda unitaria de la sal de cesio del 2-mercaptobenzoxazol.

5.2 Discusión de resultados.

Se obtuvieron las sales alcalinas de Na, K, Rb y Cs, del 2-mercaptobenzoxazol a través de la reacción entre el 2-mercaptobenzoxazol y los hidróxidos alcalinos. Las sales alcalinas se hicieron reaccionar con los éteres corona 15-corona-5 y 18-corona-6, obteniéndose los complejos, la mayoría en relación 1:1. Los análisis elementales coinciden, en la mayoría de los casos, adecuadamente con la formulación indicada.

5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo.

En cuanto a espectroscopia infrarroja se refiere podemos notar la ausencia de una banda de vibración (N-H) en la región de 3490 cm^{-1} , sin embargo el tipo de ligante que utilizamos tiene un equilibrio tiol-tiona, así mismo la espectroscopia infrarroja tiene la desventaja de no poder distinguir si se trata de tiol o tiona debido a que la asignación de bandas de los heterociclos que contienen grupos tio-carbonilo unidos a nitrógeno tienen bandas que se sobreponen (C-S, C-N, C-C, N-H) por lo cual no tendríamos una banda C=S pura, sino una serie de bandas. Sin embargo, las bandas que nos indican una reacción exitosa podrían ser las bandas que muestran la presencia de una especie aromática con señal alrededor de los 3000 así como la presencia de los sobre tonos, también las bandas debidas a los C-O pertenecientes al éter corona.

5.2.2 Espectrometría de masas.

Se realizaron experimentos por espectrometría de masas con la finalidad de obtener información sobre los compuestos obtenidos, a través de los diferentes fragmentos vinculados a la formación de los complejos entre los macrociclos y las sales correspondientes.

De acuerdo con los espectros de masas de los complejos obtenidos, el fragmento más estable (100% de abundancia) es el formado por el éter corona y el catión de la sal correspondiente, esto al menos en el caso de la corona de 18 miembros, lo cual también nos confirma que el ion se encuentra atrapado dentro de la corona tal y como es de esperar. En el caso de la corona de 15 miembros, el comportamiento

observado es un tanto distinto, en el caso del complejo con sodio la única señal relevante corresponde a $[\text{Na}(\text{15C5})]^+$, mientras que en el complejo de potasio, se presenta una señal debida a $[\text{K}(\text{15C5})_2]^+$ con una abundancia aproximada del 20% además de la señal del $[\text{K}(\text{15C5})]^+$, con una abundancia del 100%. En cuanto a complejos de rubidio, aparece un fragmento con una abundancia del 15% debida a $[\text{Rb}(\text{15C5})_2]^+$ pero nuevamente con una abundancia del 100% tenemos el fragmento $[\text{Rb}(\text{15C5})]^+$, finalmente para el complejo de cesio tenemos un comportamiento similar con respecto a los de los últimos dos mencionados, es decir también contamos con la presencia $[\text{Cs}(\text{15C5})_2]^+$ en un 5% y $[\text{Cs}(\text{15C5})]^+$ con el 100%, para los compuestos de K, Rb y Cs con 15C5 respectivamente, los fragmentos adicionales (que no tienen la forma MC^+) eran esperados puesto que el 15C5 tiene una cavidad un tanto pequeña para estos cationes, por lo cual se ve favorecida la formación de iones de relación 1:2, es decir un catión entre dos coronas. Sin embargo estos datos no necesariamente corresponden a la presencia de compuestos sándwich, sino posiblemente a simples productos de rearreglo de los iones, dentro del equipo de espectrometría de masas.

5.2.3 RMN

Esta es una de las técnicas más eficaces y por lo tanto de gran ayuda en la elucidación de la estructura de los compuestos y está basada en la absorción de ondas de radio por parte de los núcleos presentes en una muestra dada, la cual ocurre cuando los núcleos que están alineados al campo magnético aplicado cambian su orientación.

En el análisis de RMN de ^1H y ^{13}C las señales obtenidas en los espectros de los complejos con 18C6 fueron las esperadas, la integración del espectro de protón muestra una relación 4:24 (benzoxazol/corona) lo cual concuerda con los resultados de espectrometría de masas obtenidos mientras que en el caso de los complejos con 15C5 hubo variantes en algunos casos lo cual puede deberse al modo de complejación, sin embargo al igual que en los complejos con 18C6 estos resultados en su mayoría concuerdan con los resultados de espectrometría de masas.

5.3 Análisis estructural de los complejos obtenidos

5.3.1 Complejos con 18-corona-6

5.3.1.1 MNa18C6

La estructura del compuesto MNa18C6, se muestra en la Figura 22 y la celda unitaria en la Figura 23. Los datos cristalográficos se presentan en la Tabla 12. El Na⁺ tiene un número de coordinación de 6, estando unido a 5 de los 6 átomos de la corona Na-O (2.396-2.764 Å) y al átomo de nitrógeno del 2-mercaptobenzoxazol Na-N (2.423 Å), la estructura de dicho compuesto presenta el hecho de que el sodio no está coordinado a todos los oxígenos de la corona y tiene una interacción entre el sodio y el nitrógeno del 2-mercaptobenzoxazol. El complejo manifiesta una interesante particularidad, ya que el sodio prefiere enlazarse al nitrógeno del heterociclo a pesar de tener la posibilidad de unirse a los seis átomos de la corona, donde puede influir tanto el tamaño no totalmente adecuado de la corona, como la distribución electrónica del anión, que logra que se prefiera la coordinación hacia el nitrógeno, despreciando tanto al sexto oxígeno, como al azufre. Cabe destacar que hay muchos ejemplos de coordinación parcial del sodio hacia los oxígenos de la corona 18C6.

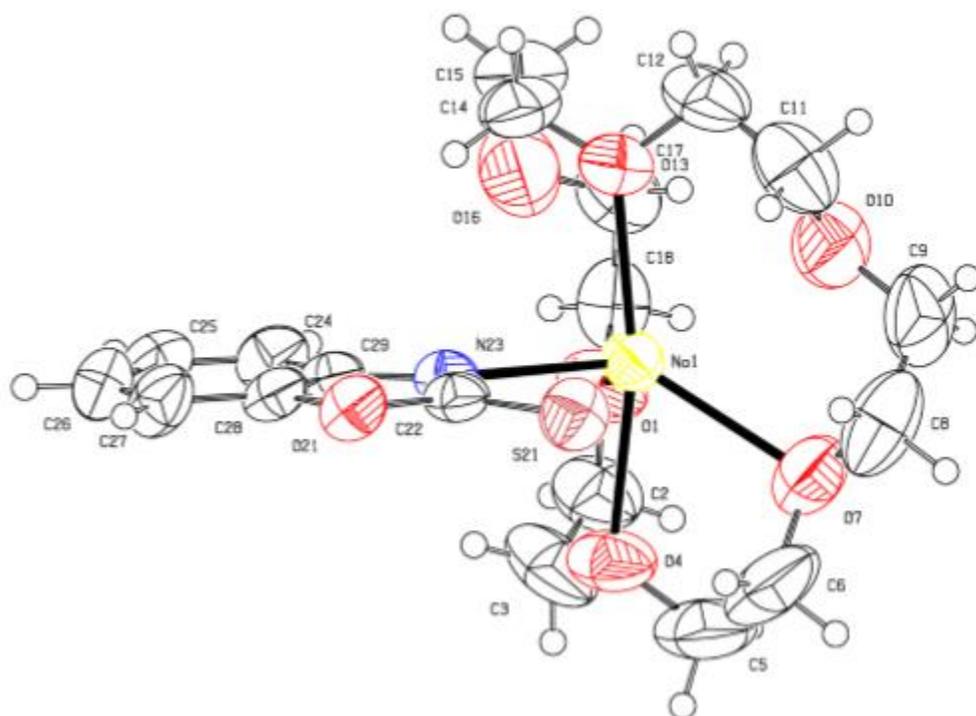


Figura 22. Estructura del complejo MNa18C6.

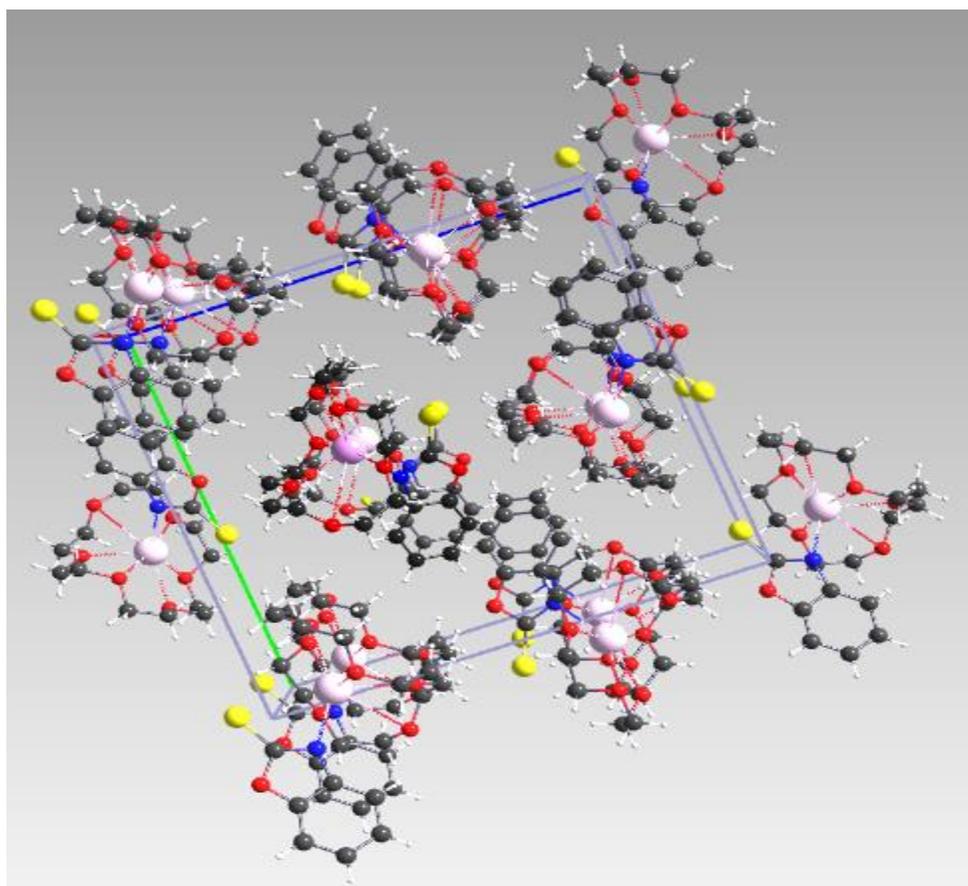


Figura 23. Celda unitaria del complejo MNa18C6.

5.3.1.2 MK18C6

La estructura del compuesto se muestra en la Figura 24 y su celda unitaria en la Figura 25. Los datos cristalográficos se muestran en la Tabla 12. El K^+ presenta un número de coordinación de 8 ya que está coordinado a los seis átomos de oxígeno de la corona (2.8033- 3.0106 Å) y al anión a través de los átomos de N y S, formando un anillo de 4 miembros, las distancias K-N y K-S (2.8410(18) y 3.4004(8) Å respectivamente) son similares a las encontradas en la sal (K-N 2.816- 2.995 y K-S 3.301-3.683) a pesar de que la cavidad del 18C6 es de (2.6-3.2 Å) para el K^+ (2.66 Å) este no se encuentra centrado lo cual podemos atribuir a la interacción que tiene el ion con el anión del 2-mercaptobenzoxazol. Si comparamos la estructura de la sal notamos que el ion potasio tiene diversas interacciones con el anión, sin embargo al agregar la corona la interacción de los oxígenos de la corona desplazan a las interacciones más débiles de la red cristalina de la sal MK, quedando así solo las interacciones más fuertes, presentes en el anillo de 4 miembros que es visible en la Figura 24. Es interesante hacer notar, que a pesar de que el tamaño de la corona de 18 miembros es ideal para el ion K^+ se presentan interacciones con el heterociclo benzoxazólico, no lográndose la separación catión-anión.

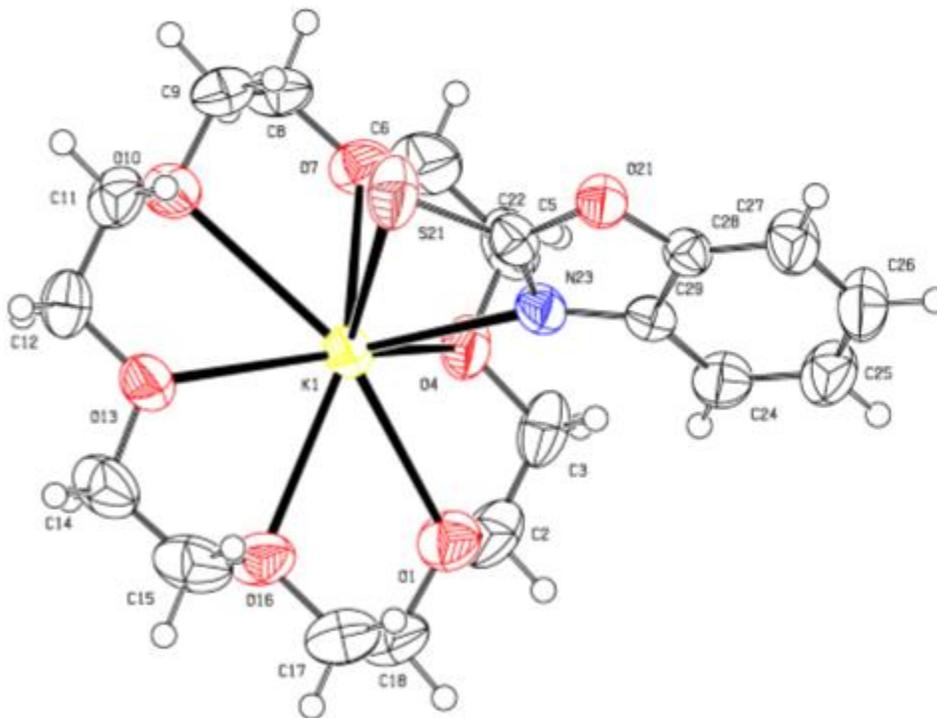


Figura 24. Estructura del compuesto MK18C6.

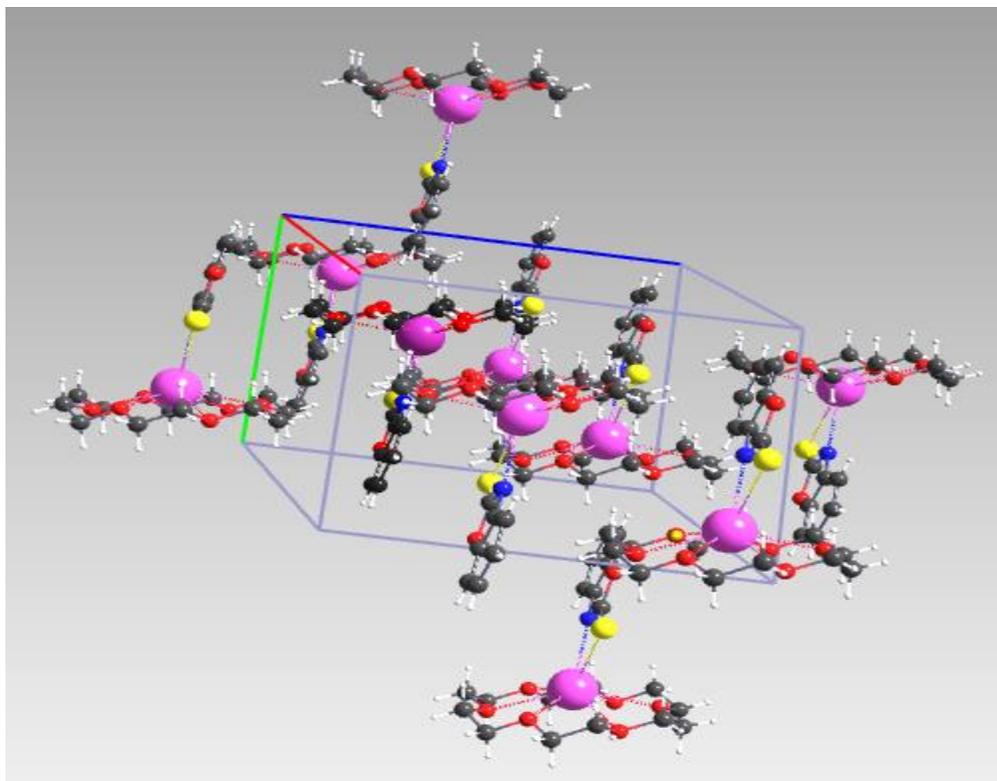


Figura 25. Celda unitaria del compuesto MK18C6.

5.3.1.3 MRb18C6

La estructura del compuesto se muestra en la Figura 26 y su celda unitaria en la Figura 27. Los datos cristalográficos se presentan en la Tabla 12, el Rb^+ está coordinado a los 6 átomos de oxígeno de la corona, así como al azufre y al nitrógeno, también formando un anillo de cuatro miembros, a pesar de que la sal de rubidio es isoestructural a la de potasio, el compuesto 3 no es isoestructural a la del compuesto 2. Los complejos MNa18C6 y MCs18C6 son ortorrómbicos con $Z=4$ y en el caso del complejo MCs18C6 comparten el grupo espacial $P\ 21\ 21\ 21$. El Rb^+ presenta un número de coordinación de 8, estando coordinado a los 6 átomos de O de la corona (2.933-3.094 Å), al N y al S (Rb-N 3.108 y Rb-S 3.4485 Å) formando un anillo de 4 miembros, comparando con la estructura de la sal estas últimas interacciones son las únicas que se mantienen al unirse con la corona.

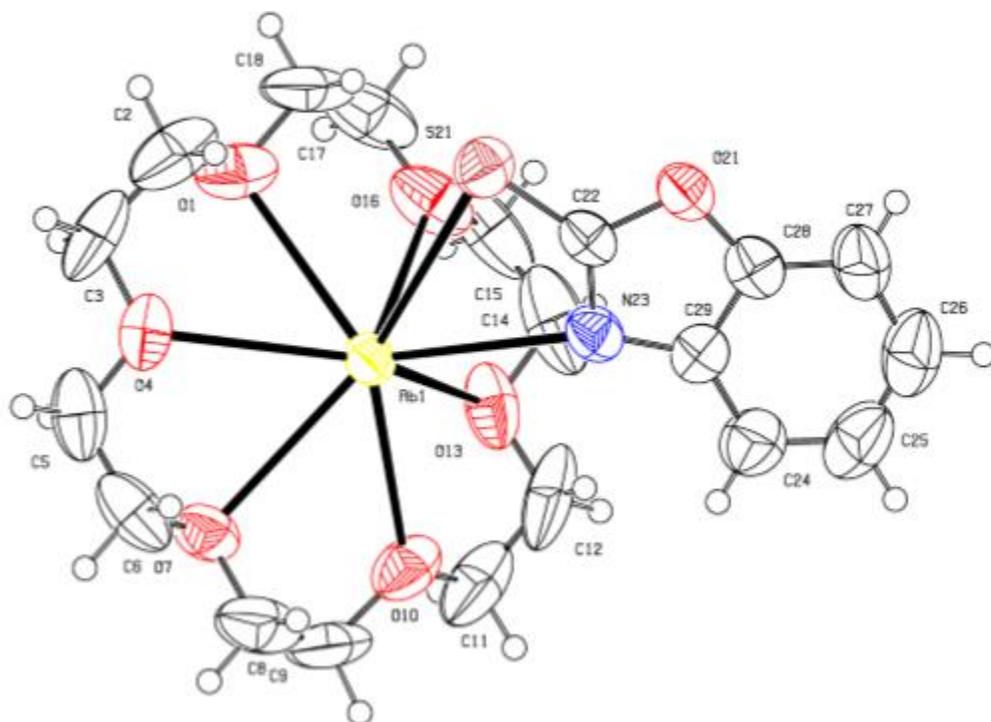


Figura 26. Estructura del compuesto MRb18C6.

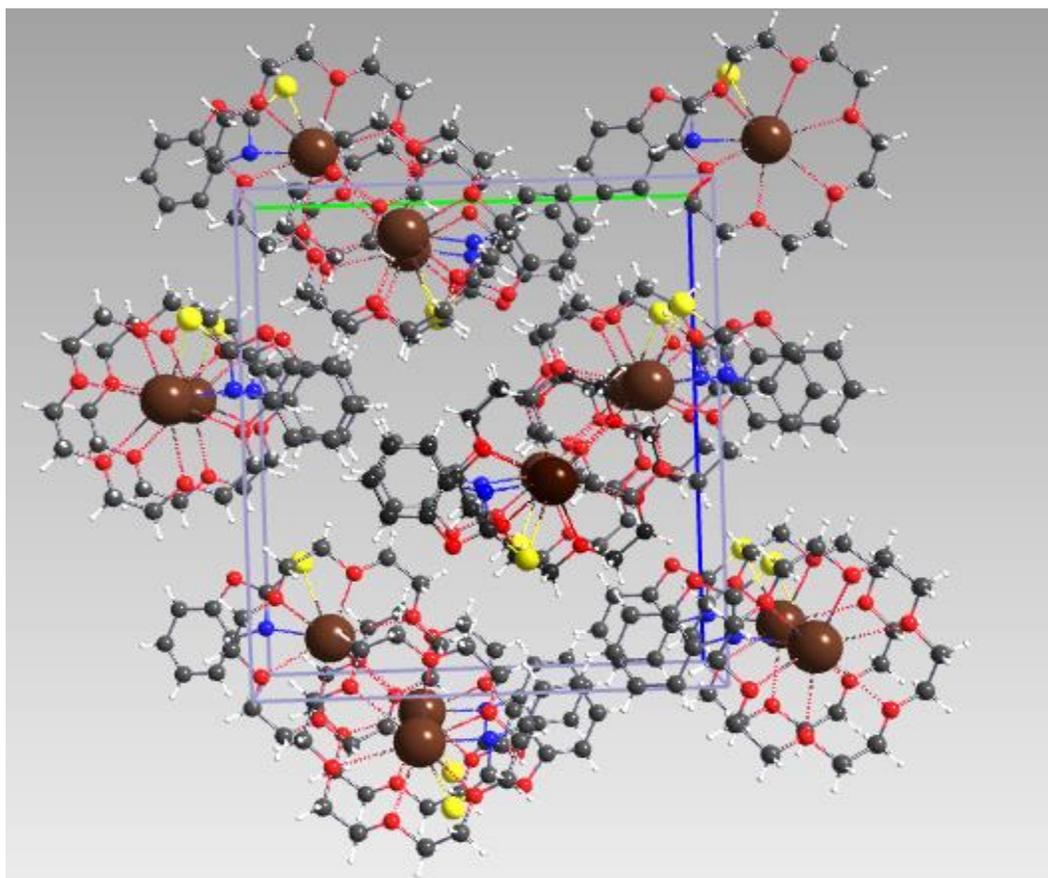


Figura 27 Celda unitaria del compuesto MRb18C6.

5.3.1.4 MCs18C6

La estructura del compuesto MCs18C6 se muestra en la Figura 28 y su celda unitaria en la Figura 29. La RMN ^1H y el análisis elemental dan evidencia de una relación 1:1. El número de coordinación del Cs^+ es igual que en los 2 compuestos anteriores, interactúa con los seis oxígeno de la corona (3.046-3.241 Å) y con el anión del 2-mercaptobenzoxazol, se coordina con el azufre y con el nitrógeno formando un anillo de cuatro miembros, así mismo al igual que los compuestos MNa18C6 y MRb18C6 tienen una estructura ortorrómbica y comparte con el compuesto MRb18C6 el mismo grupo espacial.

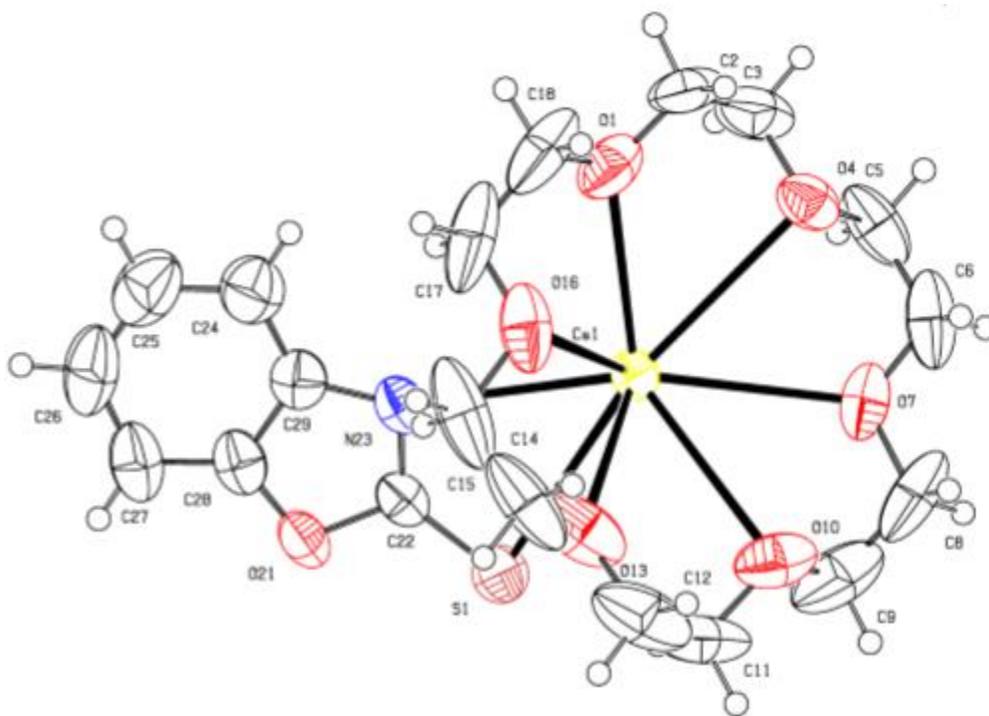


Figura 28. Estructura del complejo MCs18C6.

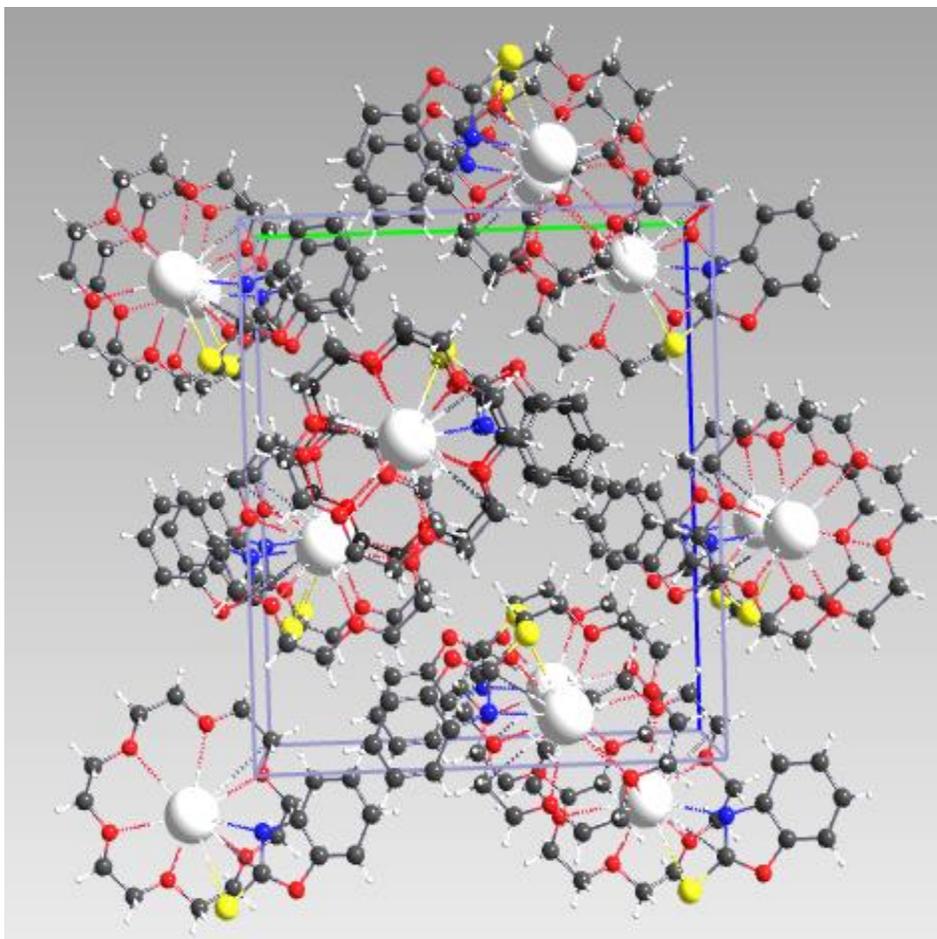


Figura 29. Celda unitaria del complejo MCs18C6.

5.3.2 Complejos con 15-corona-5

5.3.2 MNa15C5

La estructura del compuesto MNa15C5 se muestra en la Figura 30 y su celda unitaria en la Figura 31. Los datos cristalográficos se muestran en la Tabla 13. El Na^+ presenta un número de coordinación de 7 ya que está coordinado a los 5 átomos de oxígeno de la corona (2.4442- 5.5346 Å), y al anión a través de los átomos de N y S formando un anillo de 4 miembros, las distancias Na-N y Na-S son 2.5108 y 3.01185 Å respectivamente

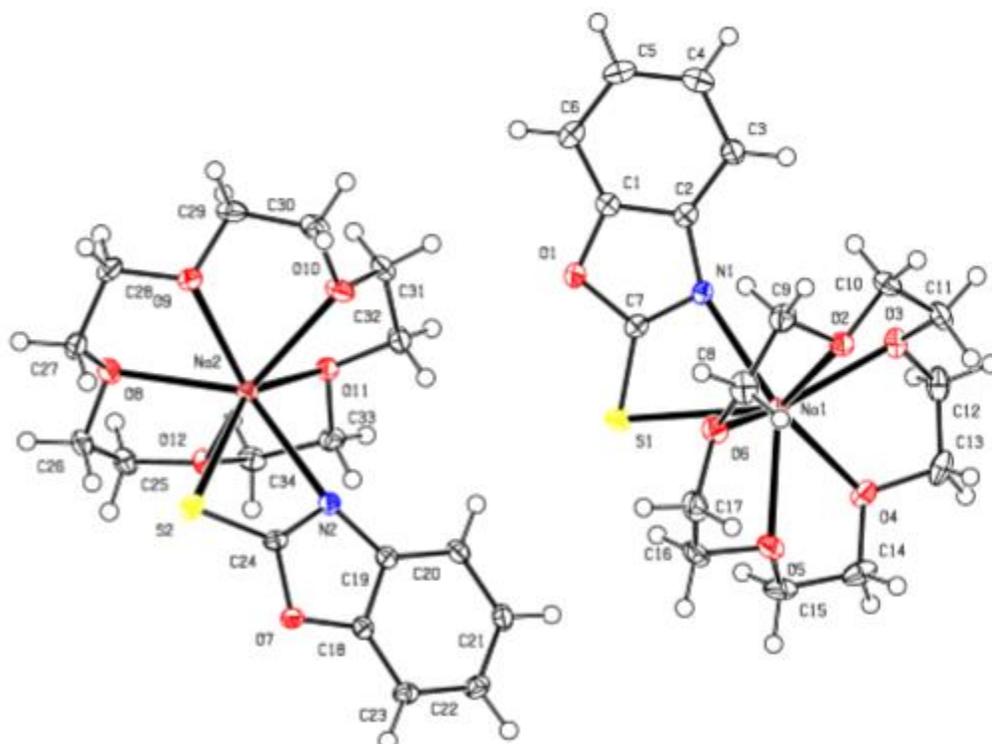


Figura 30. Estructura del complejo MNa15C5.

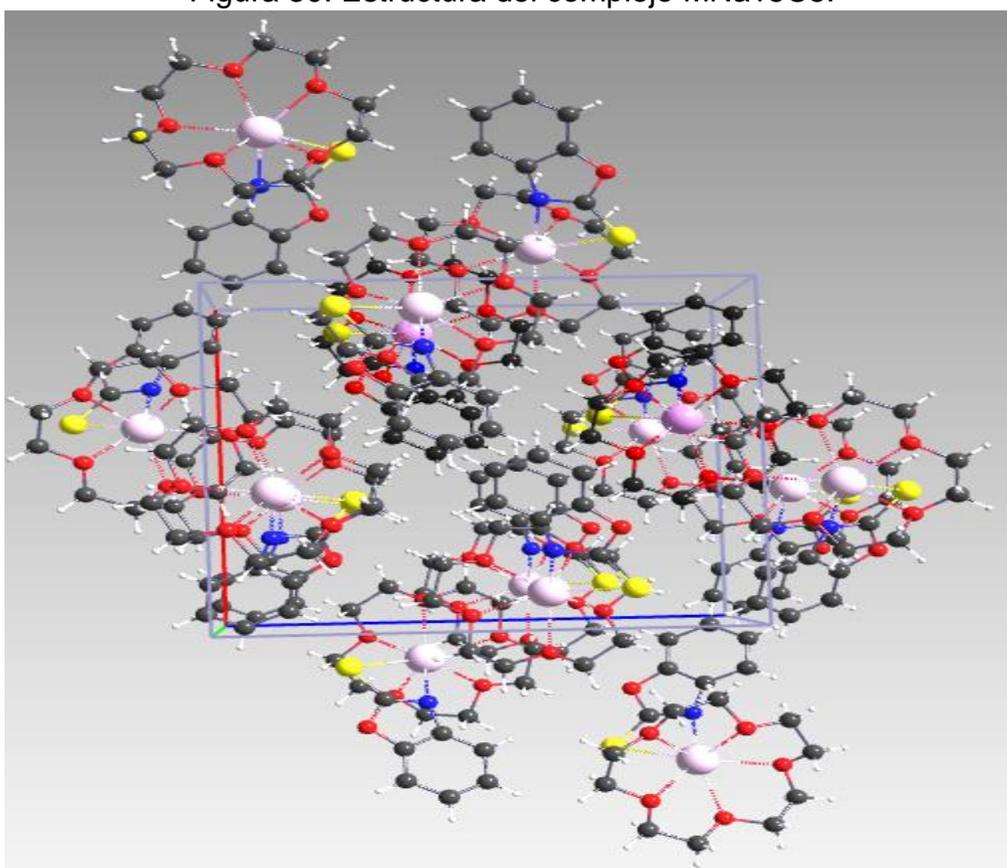


Figura 31. Celda unitaria del complejo Na15C5.

5.3.2.2 MK15C5

La estructura determinada por difracción de rayos-X del complejo MK15C5 se muestra en la Figura 32 y su celda unitaria en la Figura 33 y los datos cristalográficos en la tabla 13. El K^+ presenta un número de coordinación de 10, donde el potasio está unido a dos coronas formando una estructura tipo sándwich, por tanto los enlaces que tiene son solo con los oxígenos del éter corona (2.639-3.189 Å). La celda unitaria presenta a los aniones del 2-mercaptobenzoxazol, no formando parte de la esfera de coordinación del ion alcalino, a pesar de que los datos espectroscópicos y el análisis elemental dan indicios claros de una estequiometría 1:1, probablemente durante el crecimiento de cristales, los que se formaron adecuadamente fueron en relación 1:2, sin embargo el compuesto obtenido en la síntesis corresponde a la relación 1:1.

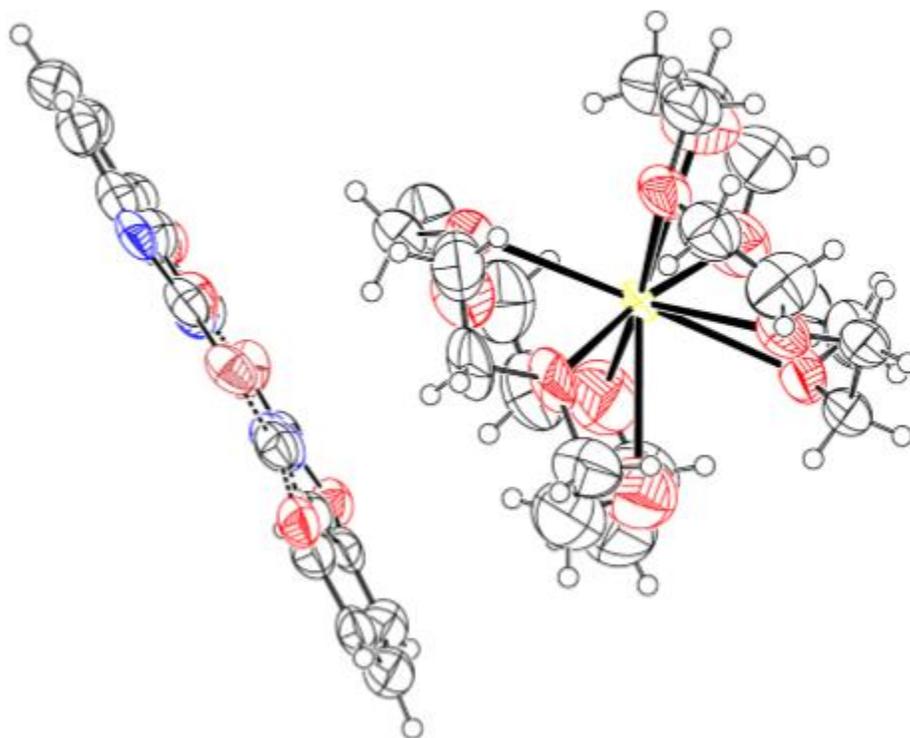


Figura 32. Estructura del complejo MK15C5.

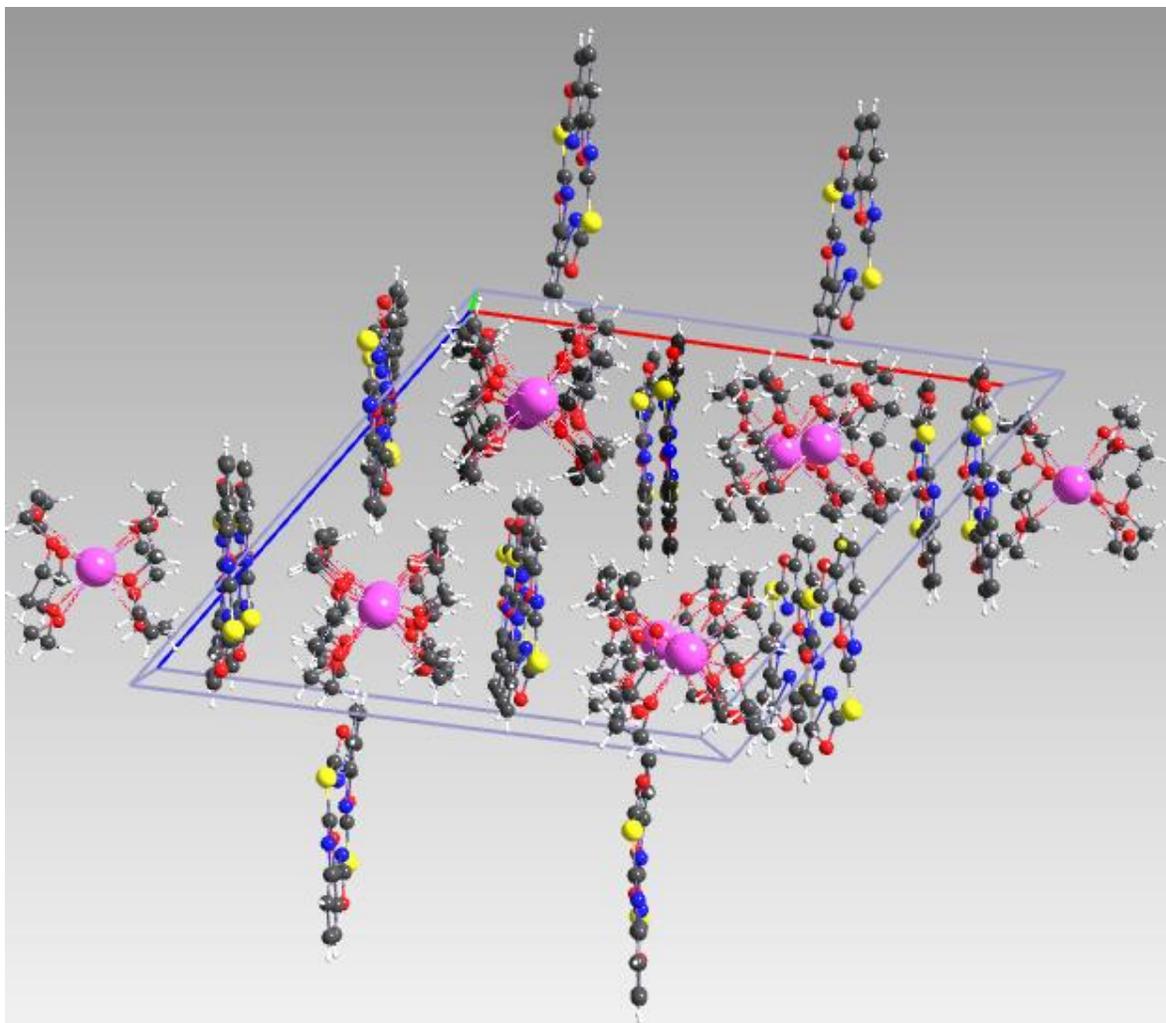


Figura 33. Celda unitaria del complejo MK15C5.

5.3.2.3 MRb15C5

La estructura de este compuesto se muestra en la figura 34 y su celda unitaria en la Figura 35. La RMN de ^1H señala una estequiometría 1:1, sin embargo los cristales obtenidos corresponde a $[\text{Rb}(\text{15C5})_2]$, lo cual es razonable en función de la relación entre el tamaño del catión y la cavidad de la corona (1.7-2.2 Å), Tabla 2. La obtención de compuestos con relación de corona 2:1 de un compuesto de relación 1:1 ha sido documentado ampliamente,⁴⁹ se favorece la estructura sándwich por interacciones débiles del par iónico, por el inadecuado tamaño de la corona, respecto al volumen del catión.

5.3.2.4 MCS15C5

Debido a que no se pudo obtener el mono cristal ideal para obtener la estructura por difracción de rayos x se procede a una interpretación más detallada de los diversos espectros del complejo en cuestión.



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

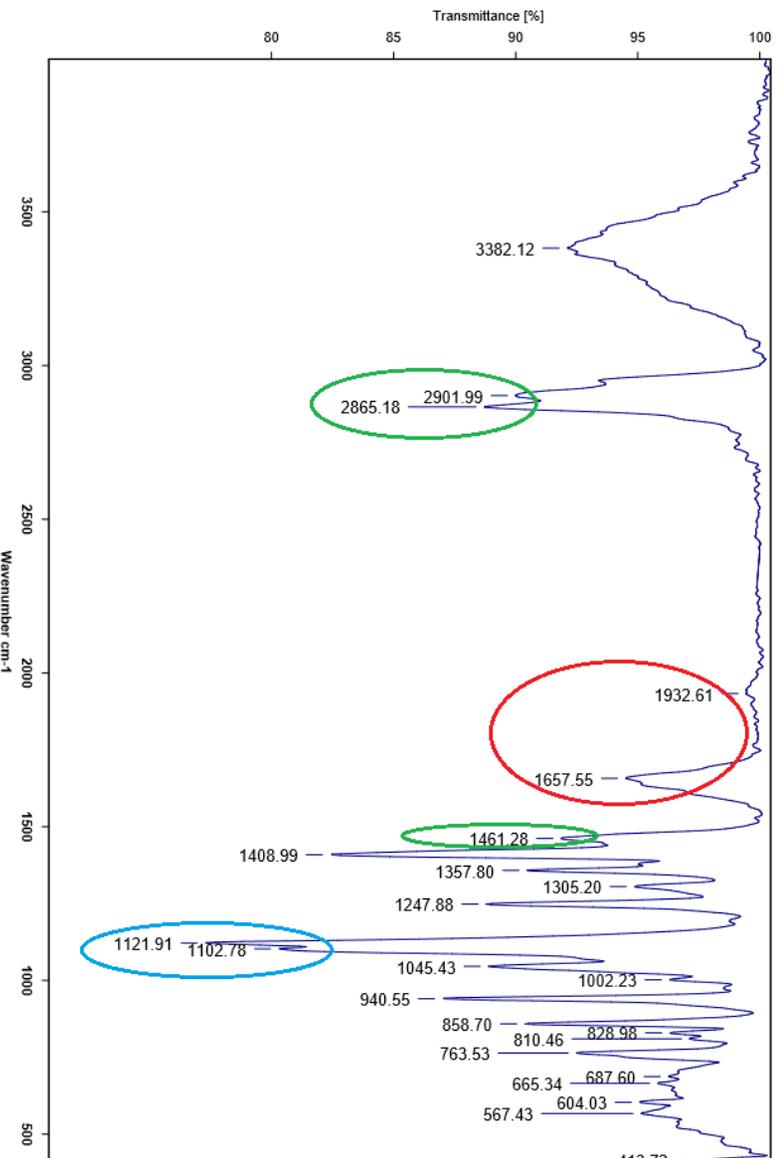


Figura 36 Espectro infrarrojo del compuesto MCS15C5.

Las señales marcadas con color azul corresponden a vibraciones C-O las cuales son provenientes del éter corona en este caso el 15-Corona-5, mientras que la señal marcada con rojo puede tener origen en los sobretonos de las flexiones C-H, esta última junto con la señales que se encuentran en verde se puede relacionar con la presencia del sistema aromático. De igual manera las señales que están alrededor de 3000cm⁻¹ y que están en verde son atribuidas a metilenos.

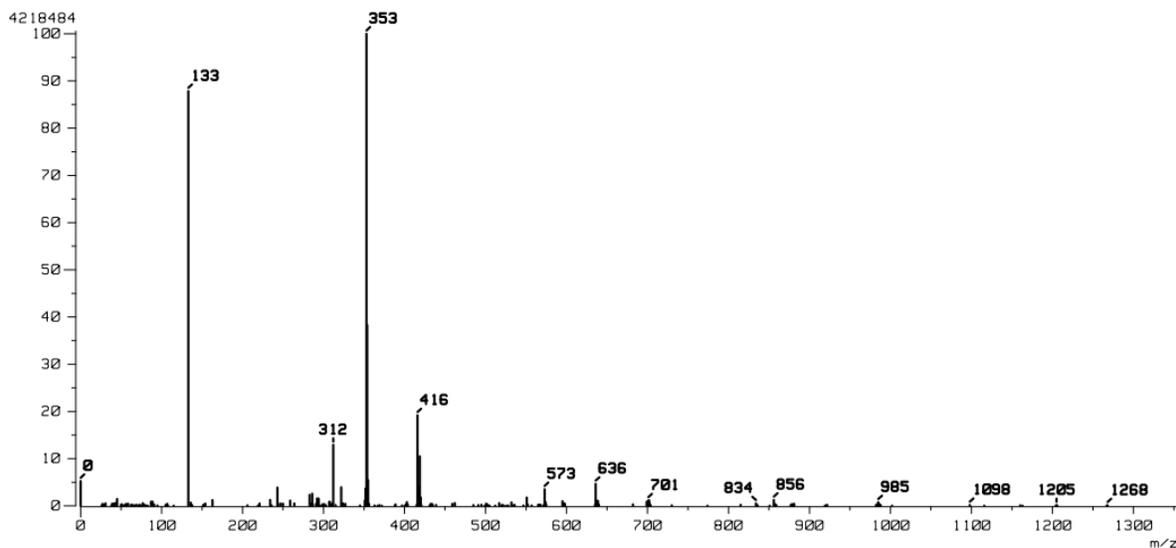


Figura 37. Espectro de masas de FAB+.

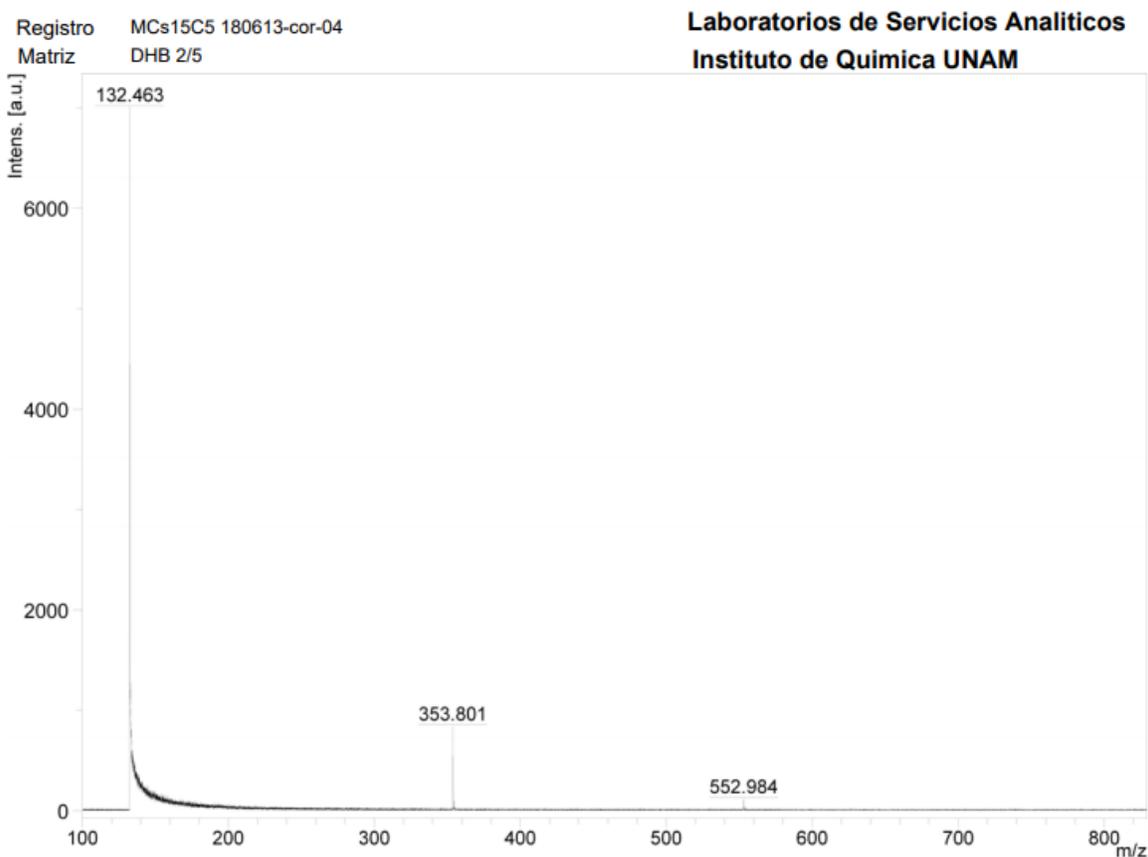


Figura 38 Espectro de masas obtenido por MALDI.

Como podemos observar en el análisis de masas de FAB⁺ hay señales que nos indican la presencia tanto de fragmentos de relación 1:2 como 1:1 metal-corona lo cual sumado a espectro de infrarrojo no hace pensar que si tenemos el compuesto

deseado, mostrando como más estable el 1:1 así mismo también notamos que en el espectro de MALDI solo se nota la presencia del compuesto 1:1 con lo cual es factible afirmar que en solución este resulta ser la forma más estable mientras que el espectro de RMN de protón tenemos una gran desproporción en cuanto a la multiplicidad dando indicios de que tal vez el compuesto se encuentra en una estructura tipo “club sándwich” como se muestra en la Figura 7e.

5.3.2.5 Comparación de las estructuras de los compuestos obtenidos.

Solo el $[M][Na18C6]$ es el único complejo sintetizado que se coordina al anión exclusivamente a través del átomos de N del ligante mientras que en los demás compuestos se observa la coordinación tanto al nitrógeno como al azufre, dando lugar a la formación de anillos de cuatro miembros en el caso de los compuestos con 18C6 así como el compuesto $MNa15C5$. En los complejos con 18C6 las distancias $M-O_{(corona)}$ aumentan al aumentar el radio iónico, al igual que las distancias M-N y M-S, así mismo el número de coordinación es un tanto variante, es decir en el caso del $MNa18C6$ el sodio tiene una coordinación de 6 mientras que en el resto de compuestos con la misma corona estos tienen una coordinación de 8, el $MNa15C5$ es análogo a estos últimos compuestos mencionados con un número de coordinación de 8, retomando la serie de compuestos con 15C5 los complejos $MK15C5$ y $MRb15C5$ muestran estructuras tipo sándwich, para la existencia de este tipo de estructuras se deben de combinar ciertos factores tales como el tamaño del ion, la cavidad de la corona y que la interacción anión-metal sea un tanto más débil que las interacciones que se presentan por la corona.

6 Conclusiones

Este trabajo ha ampliado el diseño de síntesis de complejos basados en química supramolecular. Fue posible sintetizar y caracterizar una serie de complejos de metales alcalinos con el anión del 2-mercaptobenzoxazol y éteres corona de dos diferentes cavidades lo cual también ha ayudado a entender mejor el comportamiento de estas especies químicas.

El tamaño de la cavidad interna del macrociclo es un factor determinante cuando interacciona y se coordina con el catión alcalino, se trata de un parámetro estructural que influye de forma notable en las propiedades que tendrán los complejos así como su selectividad.

En ocasiones, los anillos de las coronas pueden contraerse como consecuencia de la coordinación con iones cuyos radios son menores que el hueco la corona, si el catión es demasiado grande para la cavidad, puede tener lugar un desplazamiento del metal fuera del plano de los átomos del anillo pero si el metal fuese más pequeño que la cavidad central, el átomo metálico tiende a acomodarse provocando un plegamiento del macrociclo. De esta manera los macrociclos cuya cavidad sea grande tendrá preferencia para coordinarse con cationes de mayor tamaño, en el caso contrario, los macrociclos más pequeños tendrán preferencia por átomos de menor radio.

En las sales alcalinas del 2-mercaptobenzoxazol, los cationes K, Rb y Cs no muestran preferencia por la coordinación al N o S del ligante en la red iónica, situación que posiblemente es favorecida por el efecto quelato y por la adecuada basicidad de los átomos involucrados.

Al cambiar el entorno químico de la sal mediante el empleo de éteres corona, la coordinación que permanece es bidentada con los átomos de N y S en la mayoría de los casos formando un anillo de 4 miembros.

Solo en el compuesto $MNa_{18}C_6$ se presenta hacia el heterociclo del benzoxazol una coordinación exclusiva por el átomo de nitrógeno así como una unión "incompleta" al éter ya que no se coordinó a todos los átomos de oxígeno.

Es interesante notar en este trabajo que el uso de una corona con cavidad ideal para el catión no resulta muy útil para separar al catión del anión, permaneciendo uniones hacia el heterociclo benzoxazólico y el empleo de una corona más pequeña da la posibilidad de formar diferentes tipos de estructuras, incluyendo tipo sándwich.

7 Bibliografía.

1. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 27 (1988) 89–112.
2. Pedersen C.-J., *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2495.
3. Pedersen C.-J., *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017
4. Chang R.; Chemistry, 9° Edition, MacGraw-Hill, México, 2007
5. Cram D.-J.; The Design of Molecular Hosts, Guests and Their Complexes.; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 27 (1988) 1009-1020.
6. Cram D.-J.; y Cram J.-M.; Host-Guest Chemistry.; Science, 1974, 803-809.
7. Steed J.-W.; Atwood J.-L. y Gale P.-A. Definition and Emergence of Supramolecular Chemistry. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, Wiley & Sons, Reino Unido, 2012.
8. Varshey D.-B., Sander. J.-R, Friscic. T. y MacGillivray L.-R.; *Supramolecular Interactions. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, Wiley & Sons, Reino Unido, 2012.
9. Müller-Dethlefs, K. y Hbza, P. Non covalent interactions: A challenge for experiment and theory. *Chem. Rev.* 2000, 100, 143-167.
10. Gale, P.-A. Structural and molecular recognition studies with acyclic anion receptors. *Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 465-475.
11. Steed, J.-W.; Turner, D.-R.; Wallace, K.-J. Core concepts In *supramolecular chemistry and nanochemistry*. John Wiley and Sons Ltd. 2007.
12. Leach, A.-R. *Molecular Modeling Principles and Applications.*, Addison Wesley Longman. 1996. pp 148-168M.
13. Wenz, G.; Han, B.-H.; Müller, A. Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes. *Chem. Rev.* 2006, 782-817.
14. Schneider, H.-J. Binding mechanism in supramolecular complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 3924-3977.
15. Steed, J.-W. y Atwood, J.-L., *Supramolecular chemistry. Second Edition.* John Wiley and Sons Ltd. 2009.
16. Anslyn E.-V. y Dougherty D.-A.; *Modern Physical Organic Chemistry.*; University Science Books.; U.S.A.; 2006.
17. Li Zhan. T.-L. y Li Z.-W.; *Hydrogen Bonded Supramolecular Materials.*; Springer.; Berlin.; 2015.
18. Rodriguez G. D. y Schenning A.-P.-H.-J.; *Hydrogen-Bonded Supramolecular π -Functional Materials.*; *Chem. Mater.*; 2011, 23, 310-325.
19. Parsegian, V.-A. *Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers and physicists.* Cambridge university press, 2006, pp 5-8.
20. Langford S.-J. y Stoddart F. J.; *Chemical Syntesis: Self-Assembly in Chemical Syntesis*; Kluwer U.S.A.; 1996, 381-401.
21. Lehn, J.-M. *Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives.*VCH, 1995.

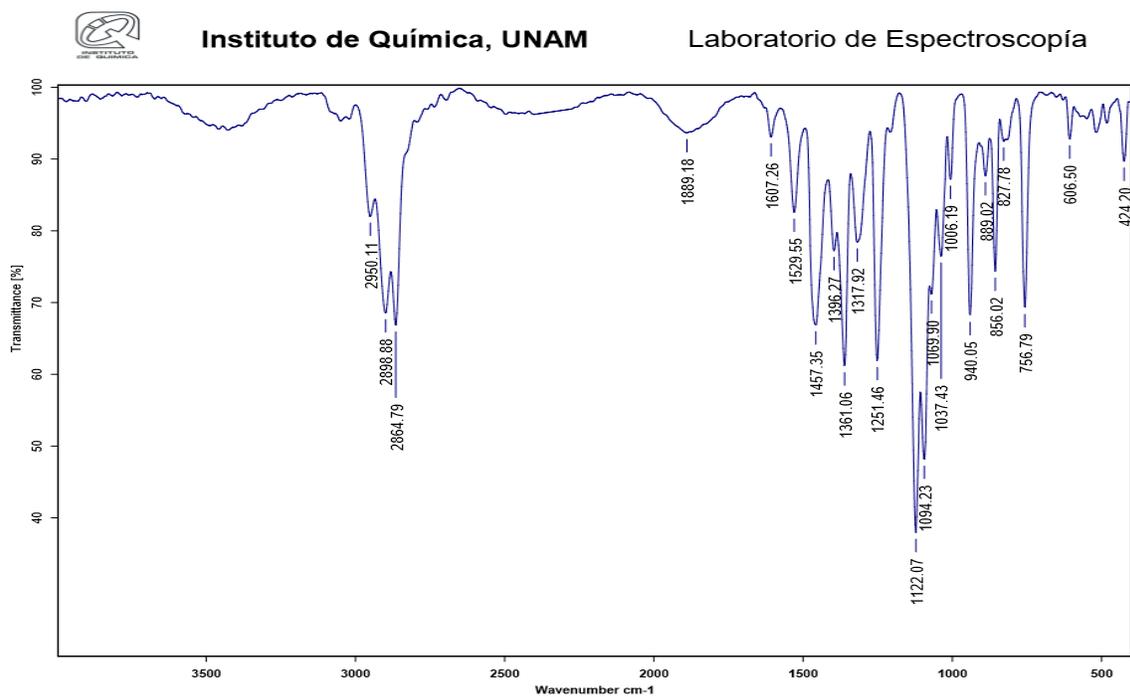
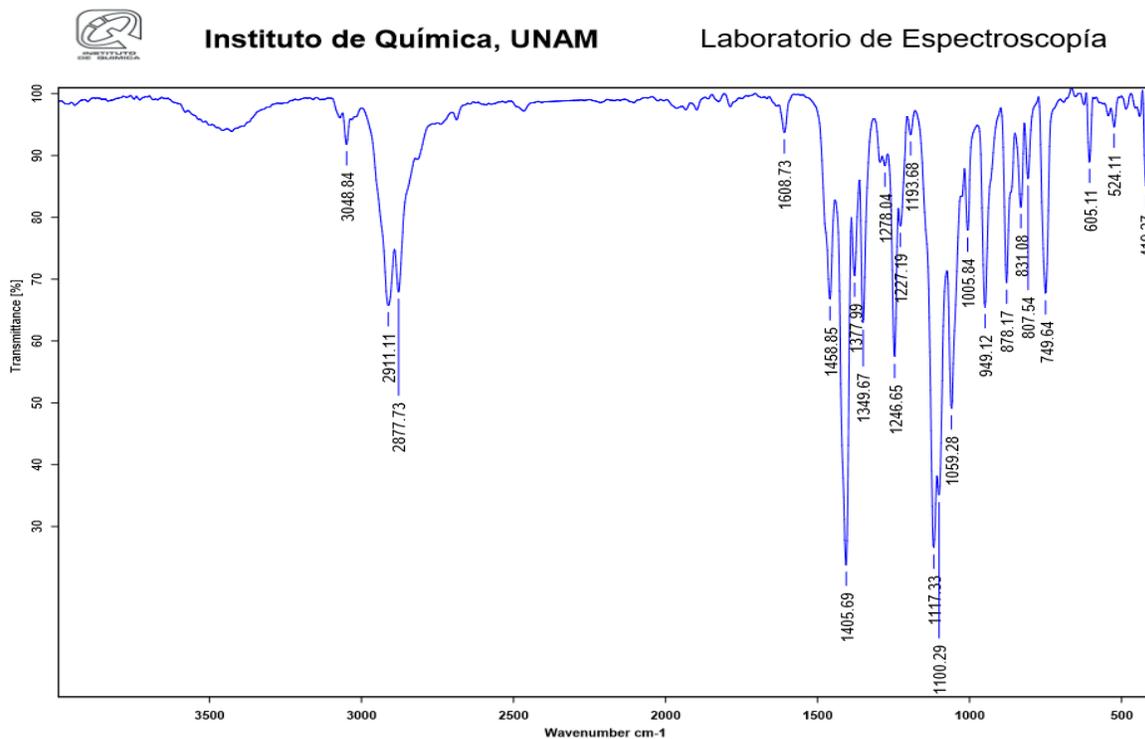
22. Marczenko, K-M.; Mercier H-P-A.; Schrobilgen, G-J. (2018). "A Stable Crown-Ether Complex with a Noble-gas Compound". *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (38): 12448–12452
23. Fabbrizzi L. *Cryptands and cryptates* capítulo 1 *The Beginning of the Story: Crown Ethers. Cryptands and Cryptates, 1–9.* World Scientific(2017).
24. J. A. A de Boer, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, G. J. van Hummel, F. de Jong. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 4073.
25. Crown ether; https://en.wikipedia.org/wiki/Crown_ether consultado en mayo de 2019.
26. Pedersen C-J. y Frensdorff H-K., *Macrocyclic Polyethers and Their Complexes* *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* 1972, 11, 16.
27. Hernández Arganis M. (2002) Estudio de metales alcalinos con feniltetrazales en ambientes libre y secuestrados. tesis de grado Universidad Nacional Autónoma de México.
28. Hernandez-Arganis S. Hernandez-Ortega R,A. Toscano, V. Garcia-Montalvo y R: Cea-Olivares, *Chem. Commun.* 2004, 310.
29. Gary L. Miessler, Paul J. Fischer, Donald A. Tarr. *Inorganic Chemistry*
30. Hernández Arganis M. (2001) Tetrafenilimidofosfinatos de metales alcalinos con éteres corona. tesis de grado Universidad Nacional Autónoma de México.
31. Christensen J-J., Eatough D-J., Izatt R-M, *Preparation of derivatives and analogs of the macrocyclic oligomers of ethylene oxide (crown compounds)* *Chem. Rev.* 74 (1974) 351.
32. Steed J-W. (2001) *First- and second-sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes* *Coordination Chemistry Reviews* 215 (2001) 171–221.
33. G. Oepen, J.P. Dix y F. Vogtle, *Liebigs Ann. Chem.*, 1978, 1592.
34. E. Weber y F. Vogtle, *Chem Ber.*, 1976, 109, 1803.
35. W-N. Setzer, Y. Tang, G.T. Grant y D. G. Van Derveer, *Inor. Chem.*, 1991, 30, 3652.
36. Tabushi I. Okino H y Y. Kuroada, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4339.
37. Bradshaw J-S., Hul J-Y., Y. Cham y colaboradores *J. Heterocycl. Chem.*, 1974, 11, 45.
38. Nelson S-M, Fnox C-V., McCam M. y. Drew M-G-B, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1981, 1669.
39. Nupur A, Avneet K, Keshav A, Hitesh K, SR Wakode. (2017) *Biologically active Benzoxazole: A comprehensive review. International Journal of Pharmaceutical Science and Research*, Vol. 2; Issue 2, 01-05
40. Firyal W. Askar, Huda A. Hassan y Nahida A. Jinzeel. (2013) *Synthesis of Some Heterocyclic Compounds Derived from 2-Mercapto Benzoxazole. Baghdad Science Journal*, Vol.10(3), 776.
41. Asif M.; 2015; *Chemical properties and pharmacological potential of various benzoxazole derivatives.* ; *Annals of Pharma Research.*; 3(12), 185-205.
42. Cruz C-E. & Aguilar C-L. & Tapia B-R. (2003). *Caracterización teórica de la reactividad química de una familia de benzoxazoles.* *Revista Cubana de Química.* 15. 89-97.

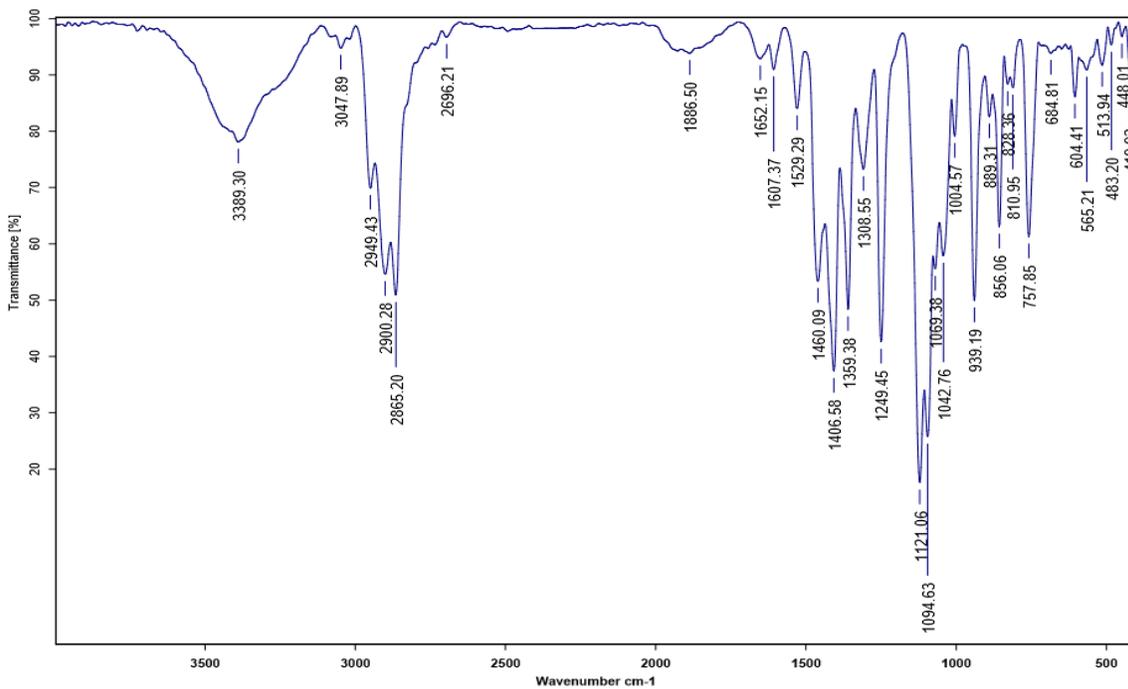
43. Arndt, C. Lefebvre, R. Kempe, U. Rosenthal, Ring-Enlargement and Ring-Opening Reactions of Benzoxazole, Thiazoles, and Benzisoxazole by Zirconocene-Alkyne Complexes Chem. Ber. 129 (1996) 207.
44. María José Ruiz García (1997) Nuevos complejos organometálicos de titanio y circonio en estado de oxidación IV tesis de grado universidad de castilla-la mancha
45. Juciane B. Luiz, G. Jeffery L., Fábio S-N, 2-Mercaptobenzoxazole pentacyanoferrate(II/III) complexes-kinetics of formation, substitution and the thermodynamic cycle, Polyhedron 21 (2002) 2137-2142
46. A.G. Sharpe. Química inorgánica. Reverte, 1996.
47. Cervantes Beltrán C. Alonso (2014) Factor de estructura estática de metales alcalinos. tesis de grado Universidad Autónoma del Estado de México.
48. Gallegos Gómez C. (2015) Complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc y su uso como catalizadores en procesos de polimerización e hidroaminación tesis de grado Universidad de Alcalá
49. Dobler M. Phizackerley R.P, Rubidium Thiocyanate Complex of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxaeyelooctadecane, Acta Cryst. (1974). B30, 2746

8 Anexo

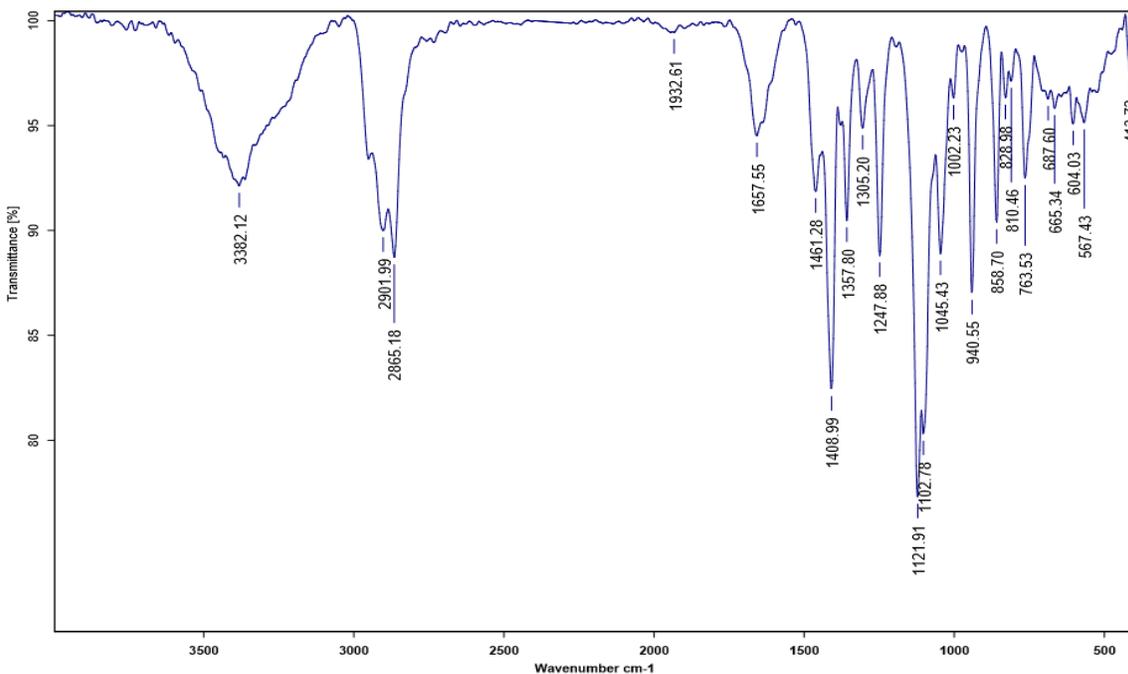
8.1 Espectros de compuestos con 15C5

8.1.1 IR



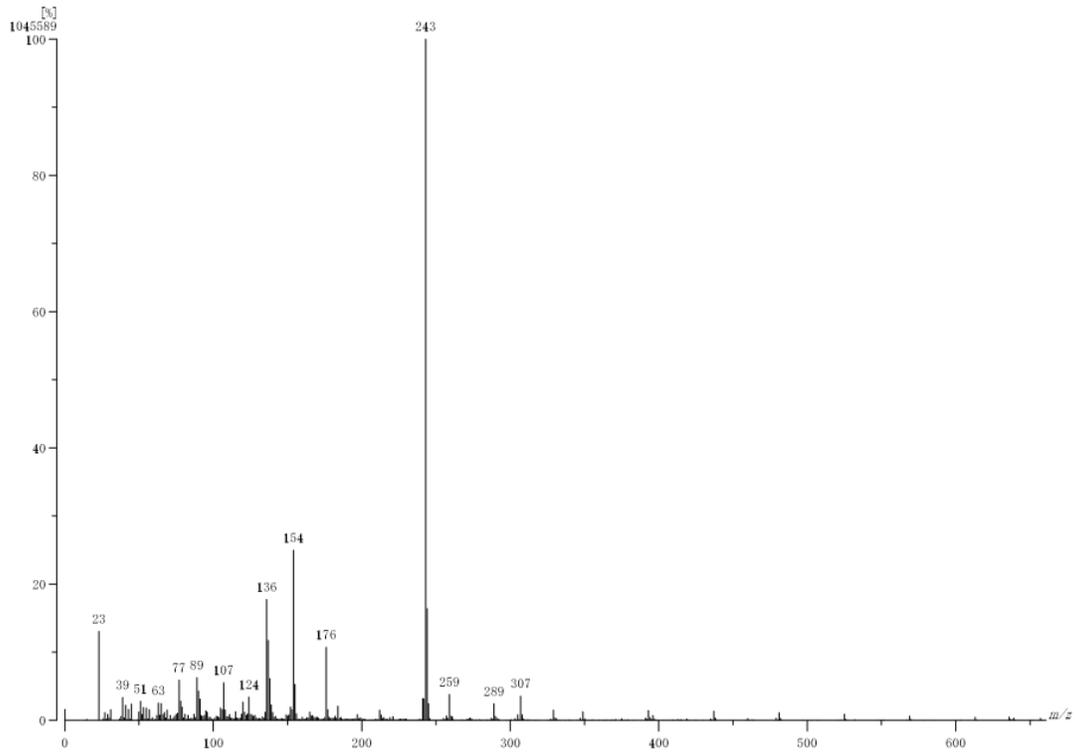


Espectro del complejo MRb15C5

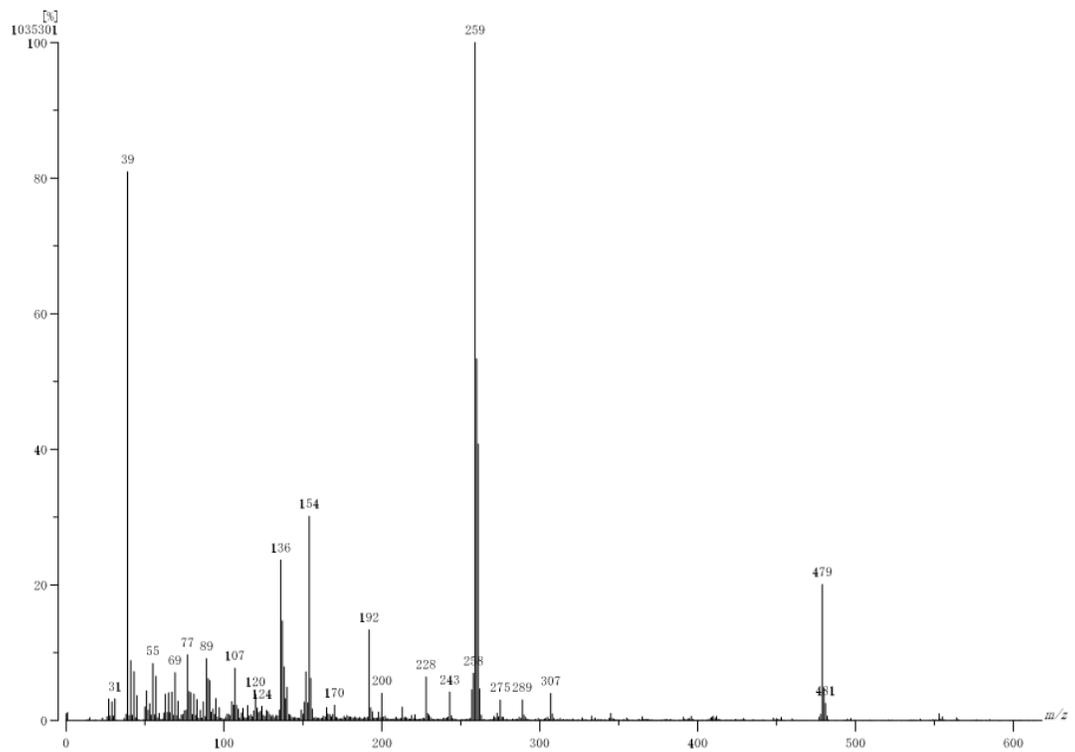


Espectro del complejo MCs15C5

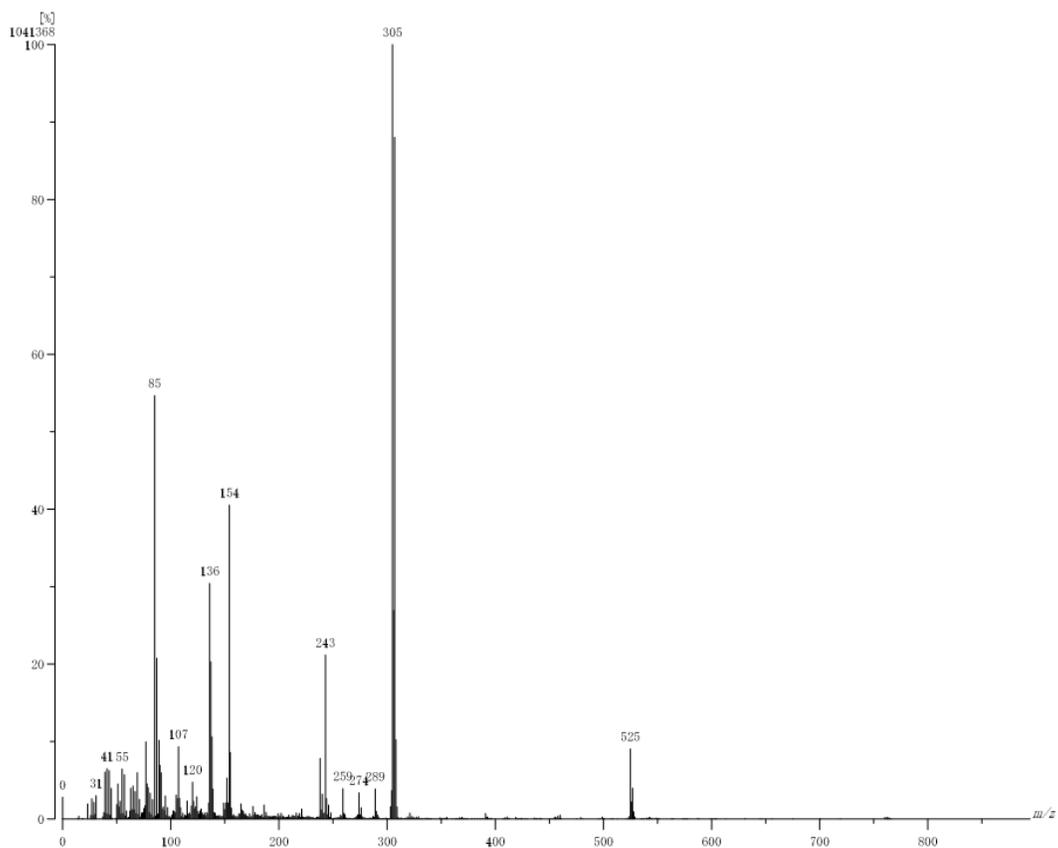
8.1.2 FAB⁺



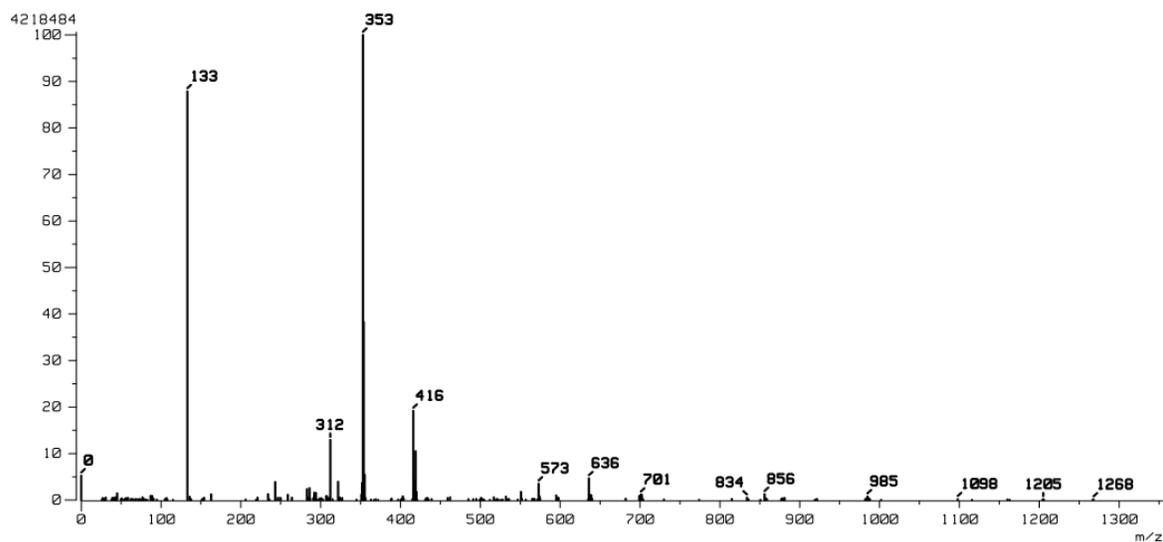
Espectro de masas FAB⁺ del complejo MNa15C5



Espectro de masas FAB⁺ del complejo MK15C5



Espectro de masas FAB⁺ del complejo MRb15C5

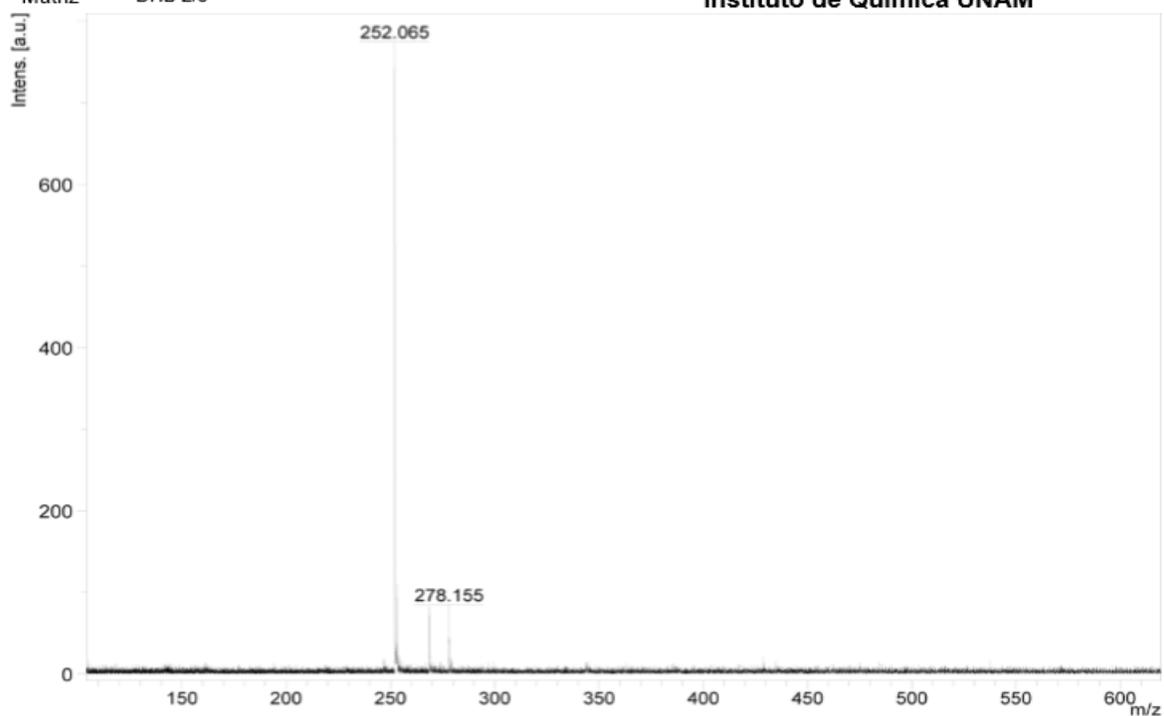


Espectro de masas FAB⁺ del complejo MCs15C5

8.1.3 MALDI-TOF

Registro MNa15C5 180613-cor-01
Matriz DHB 2/5

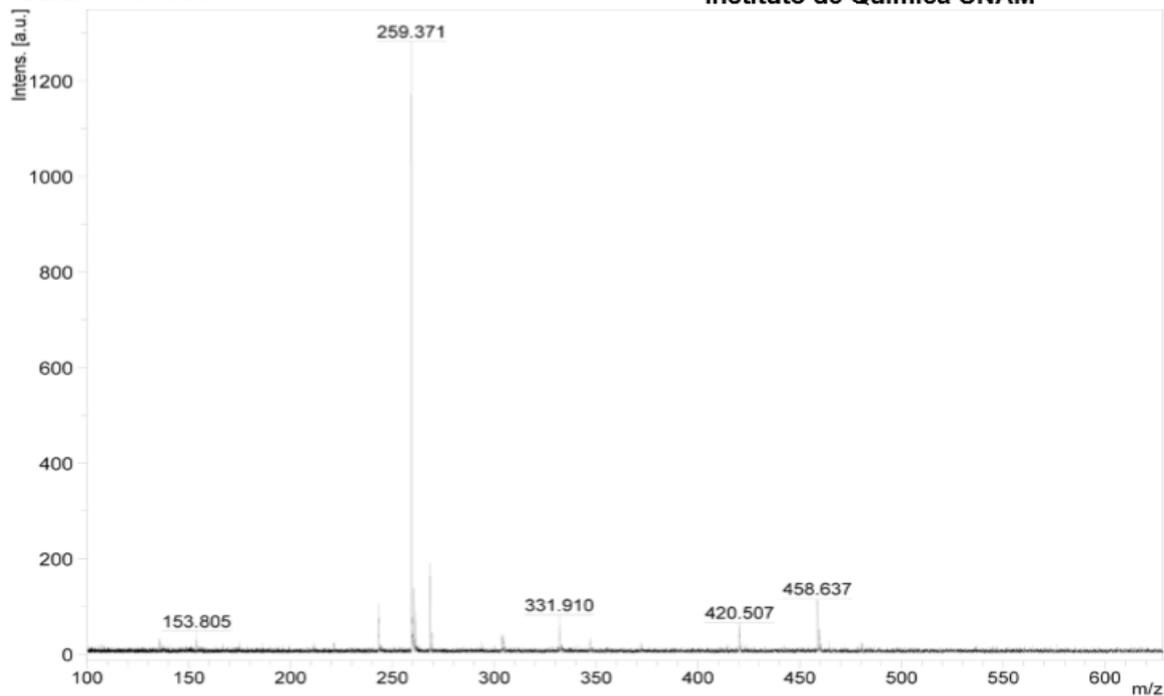
Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



Espectro de masas MALDI-TOF del complejo MNa15C5

Registro MK15C5 180613-cor-02
Matriz DHB 2/5

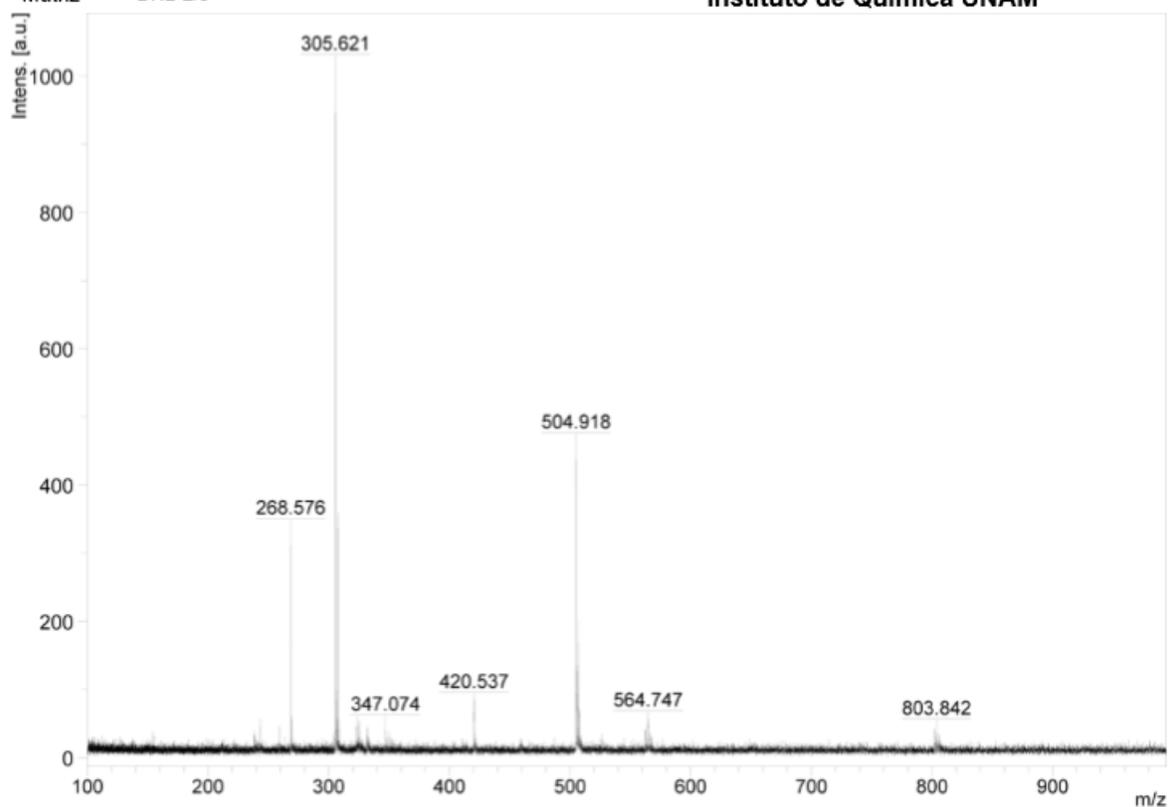
Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



Espectro de masas MALDI-TOF del complejo MK15C5

Registro MRb15C5 180613-cor-03
Matriz DHB 2/5

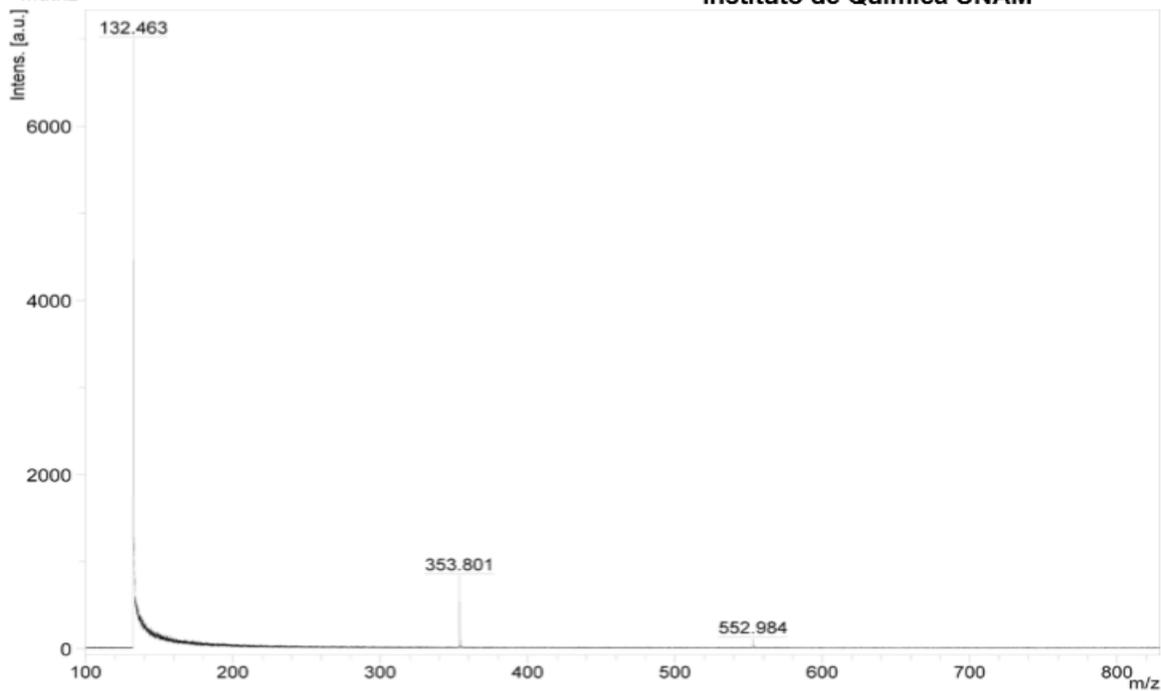
Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



Espectro de masas MALDI-TOF del complejo MRb15C5

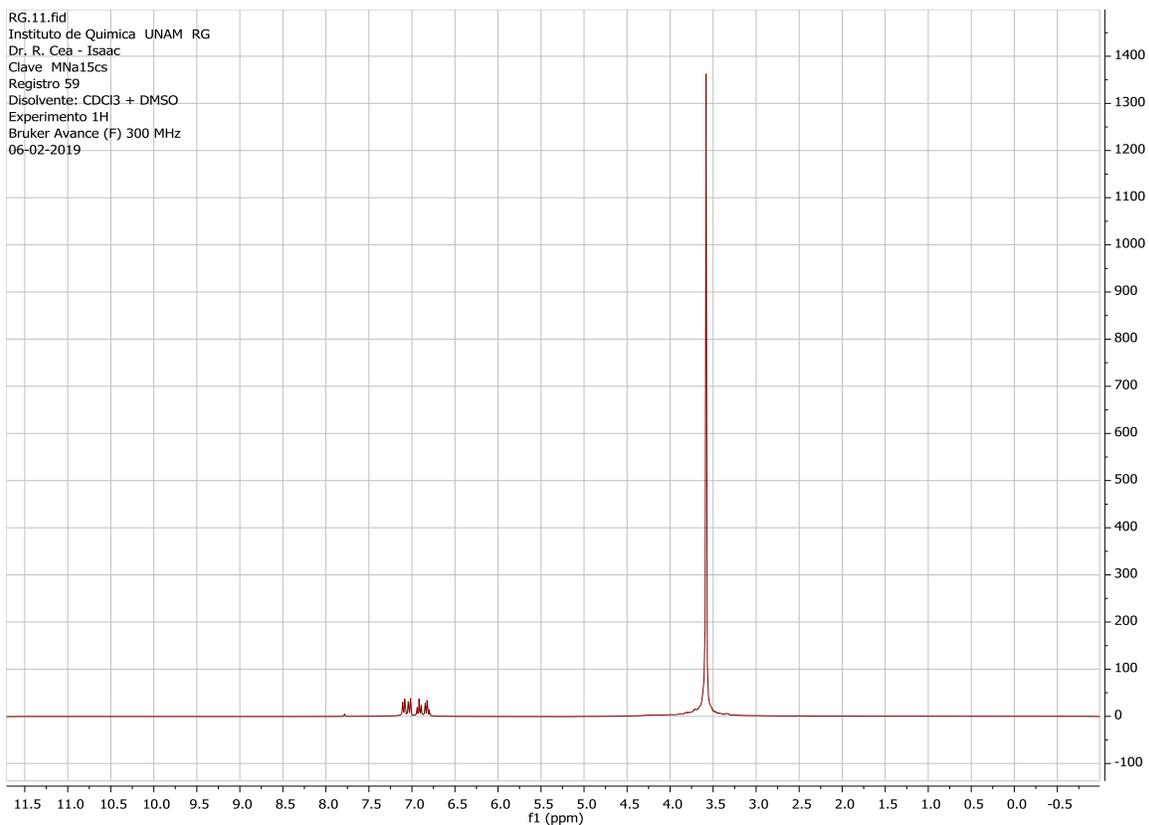
Registro MCs15C5 180613-cor-04
Matriz DHB 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM

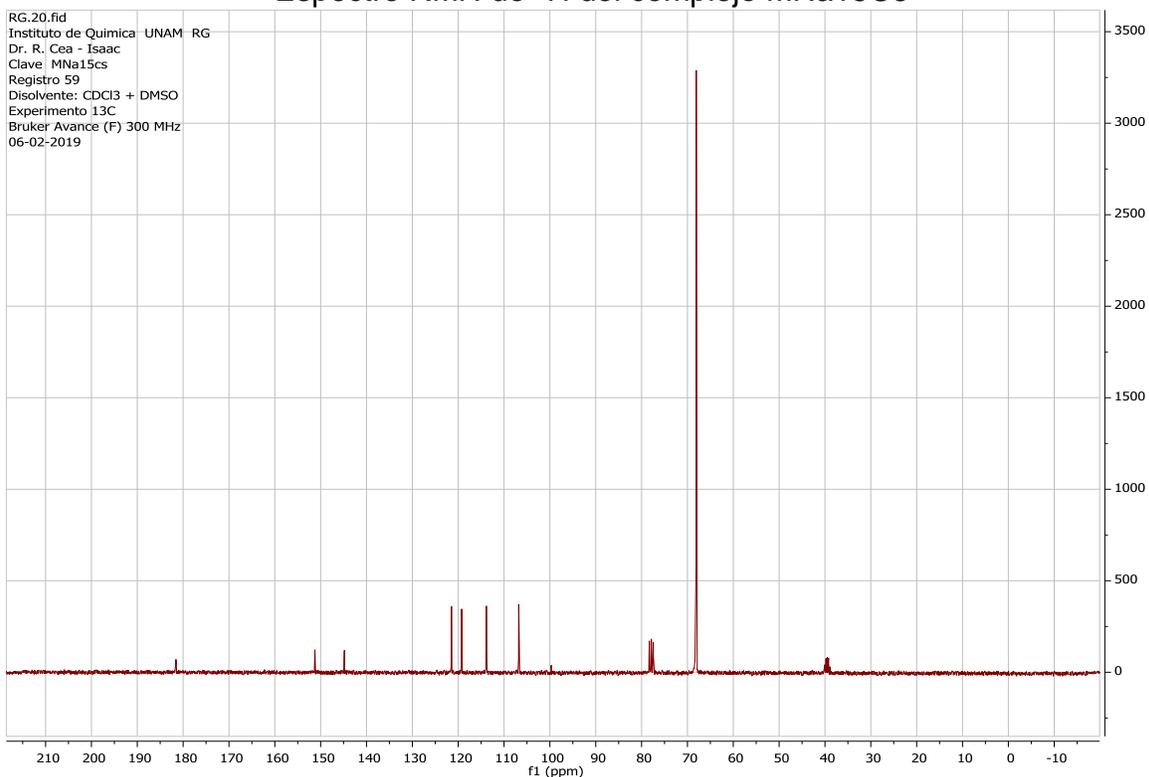


Espectro de masas MALDI-TOF del complejo MCs15C5

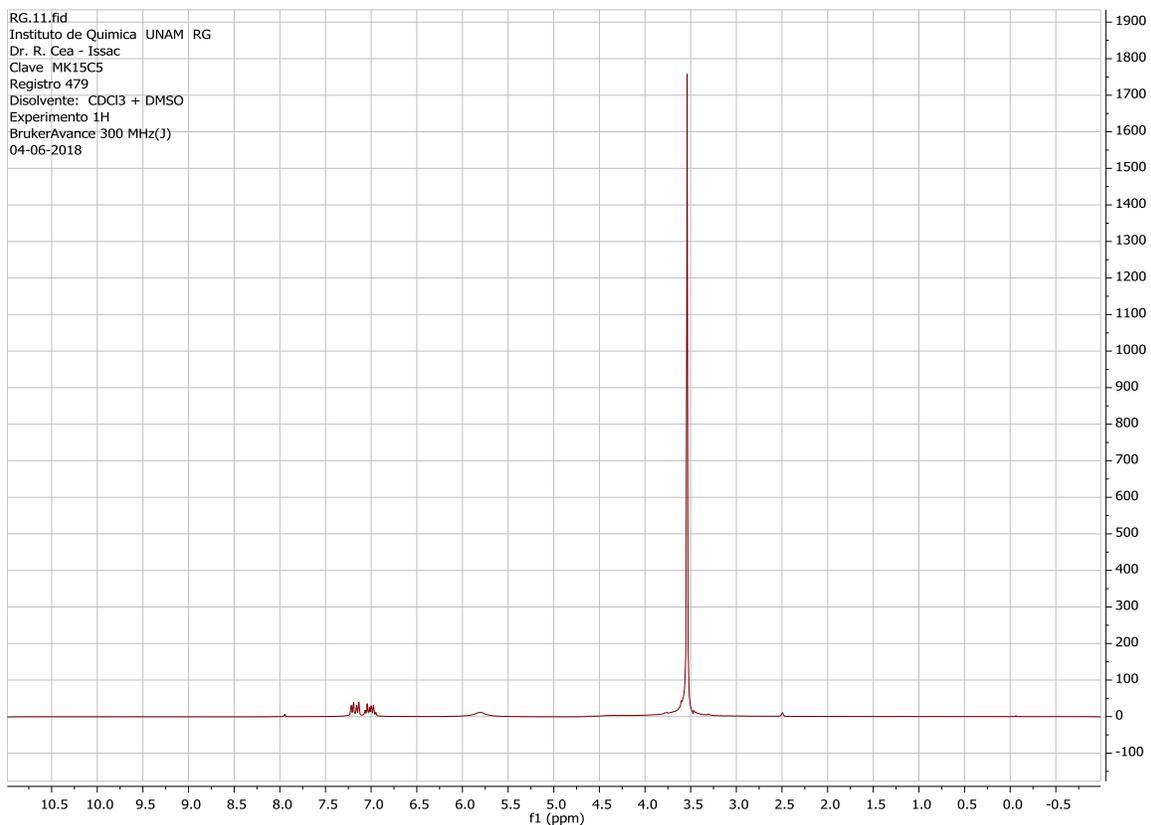
8.1.4 RMN



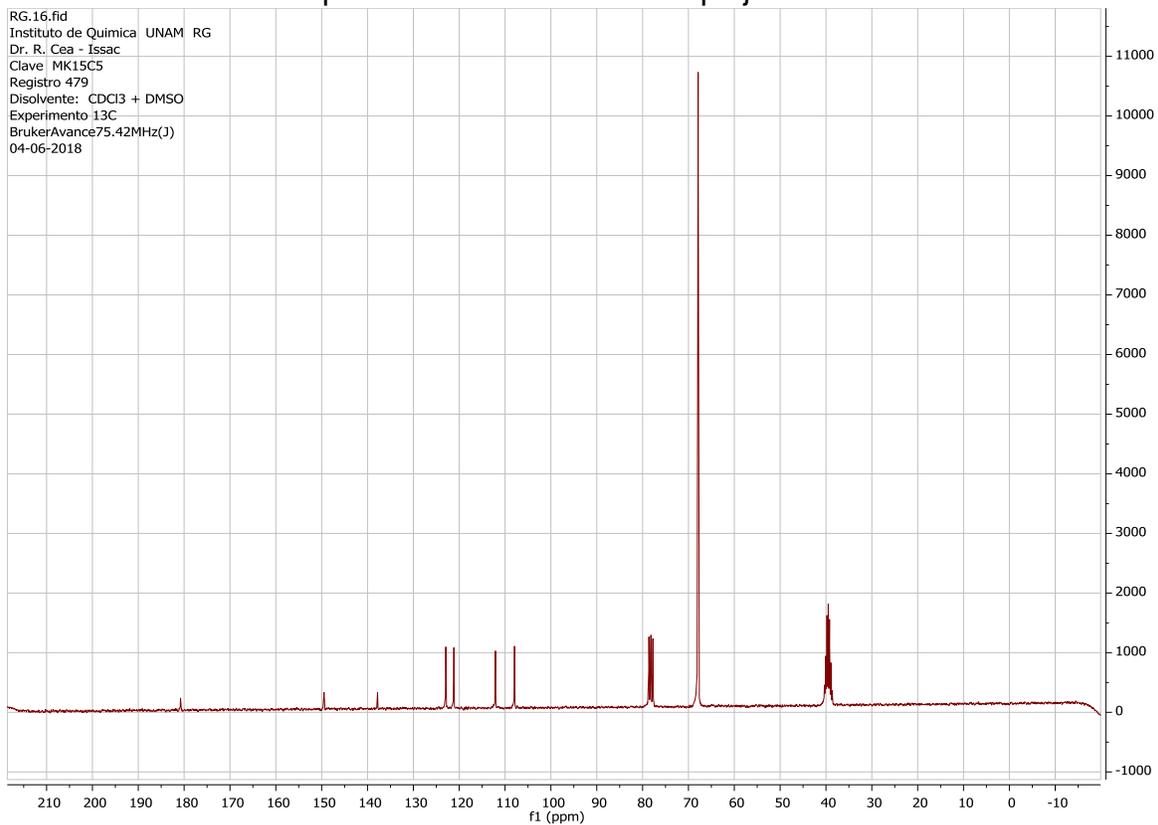
Espectro RMN de ¹H del complejo MNa15C₅



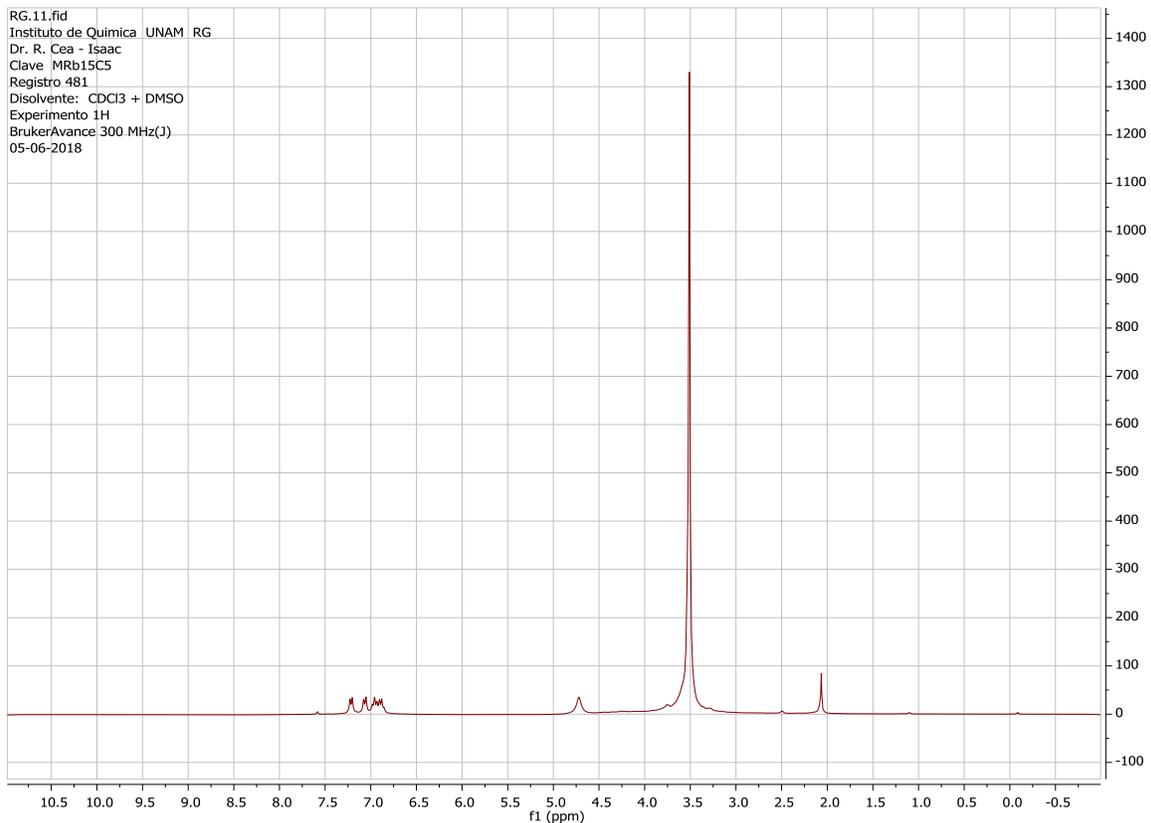
Espectro RMN de ¹³C del complejo MNa15C₅



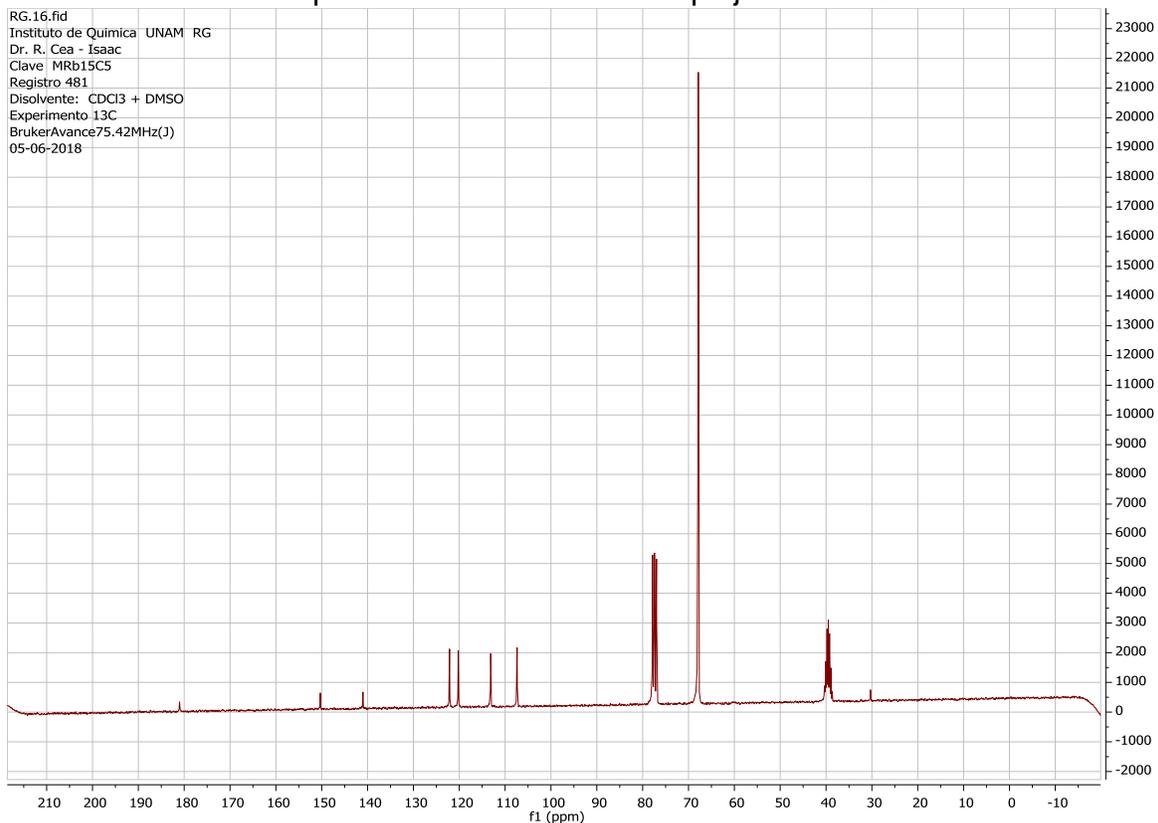
Espectro RMN de ¹H del complejo MK15C5



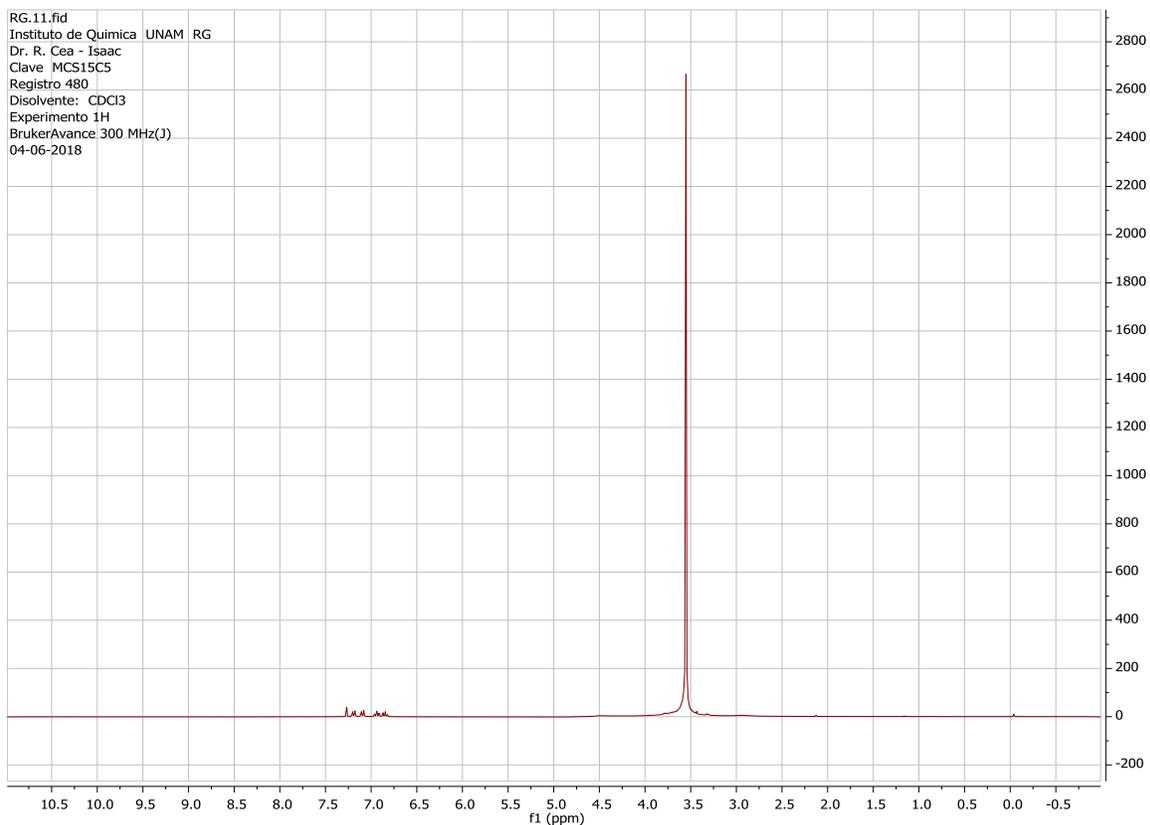
Espectro RMN de ¹³C del complejo MK15C5



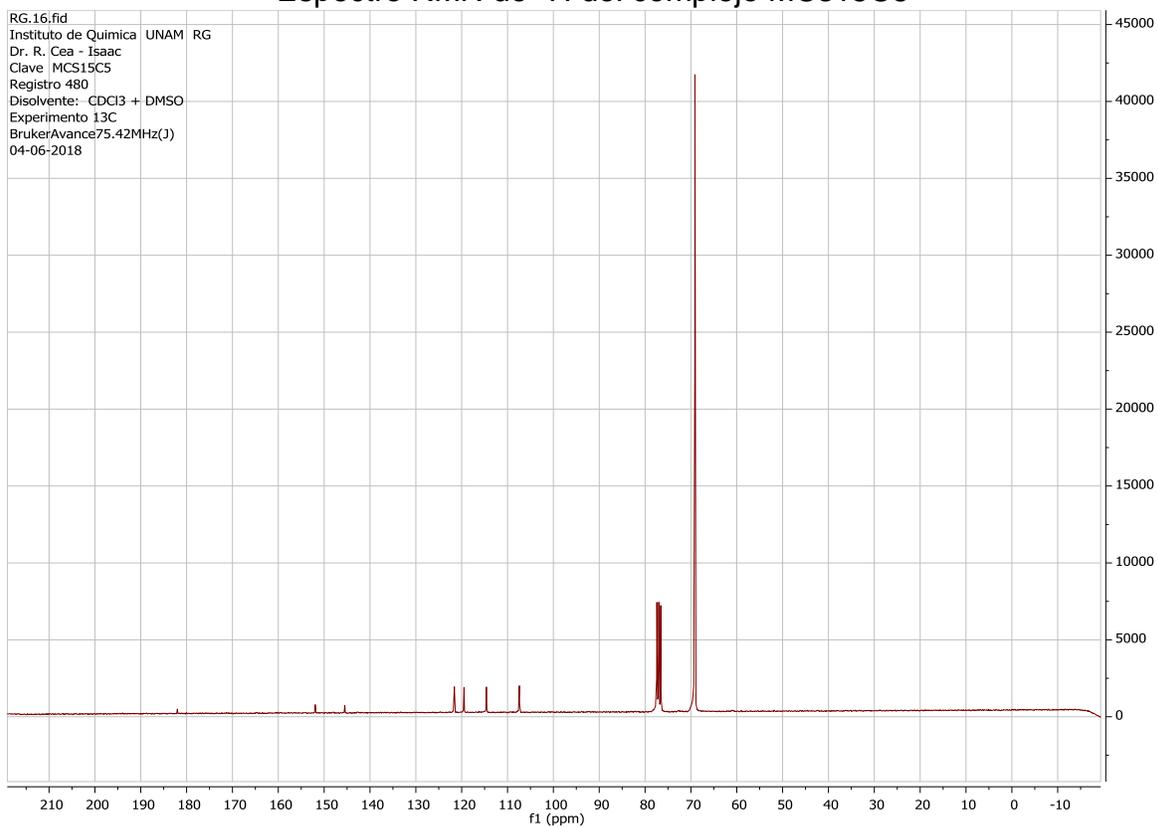
Espectro RMN de ¹H del complejo MRb15C5



Espectro RMN de ¹³C del complejo MRb15C5



Espectro RMN de ^1H del complejo MCS15C5



Espectro RMN de ^{13}C del complejo MCS15C5

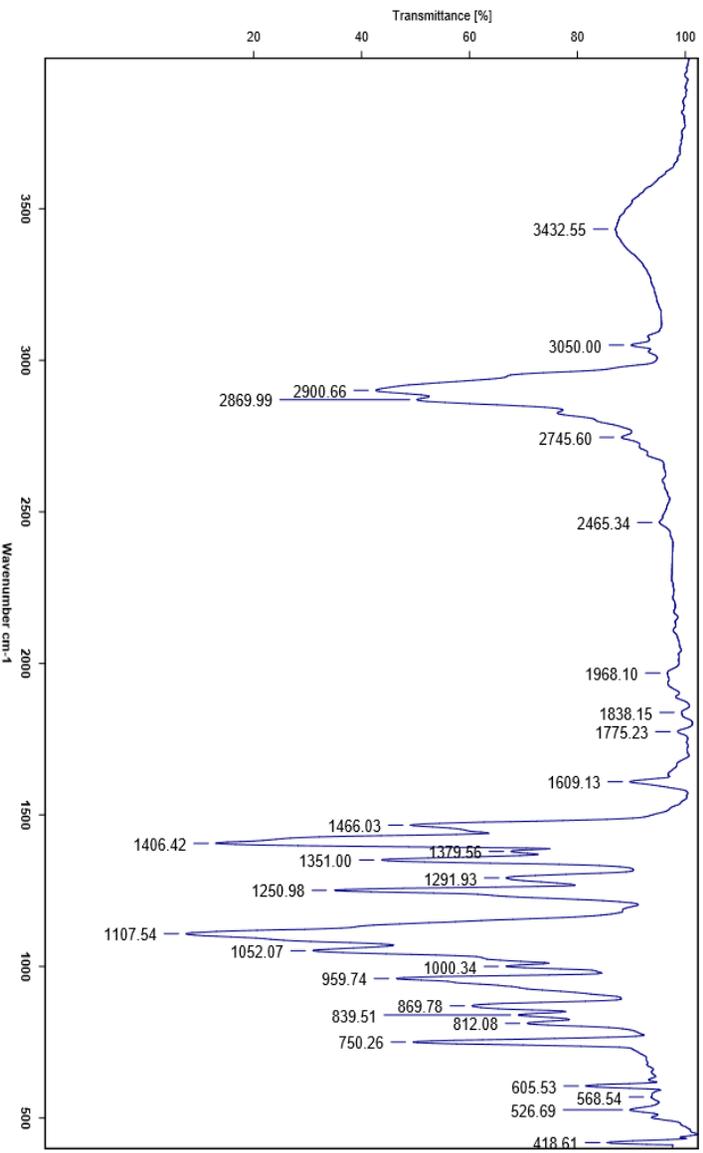
8.2 Espectros de compuestos con 18C6

8.2.1 IR



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopia

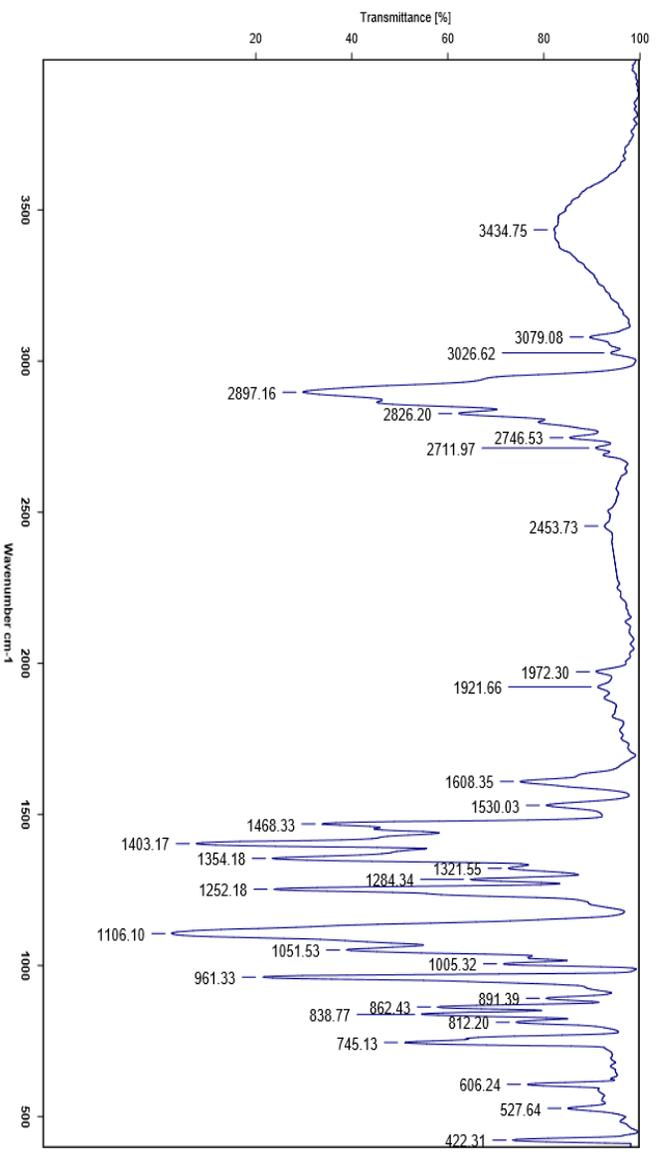


Espectro IR del complejo MNA18C6

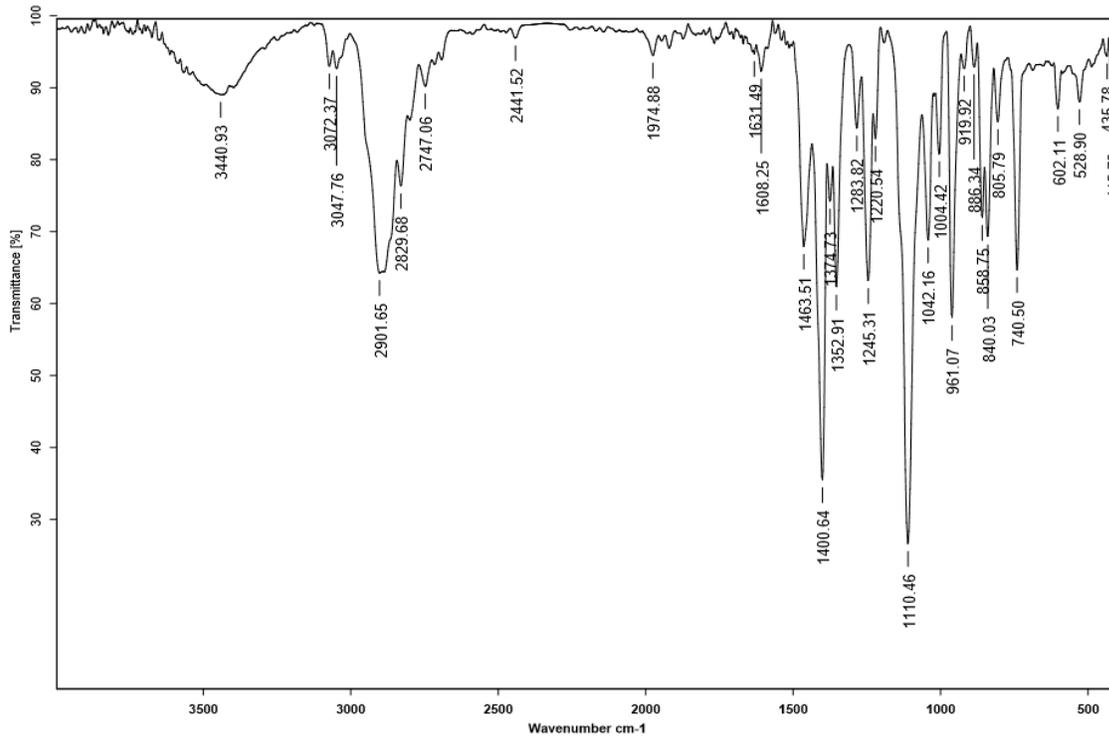


Instituto de Química, UNAM

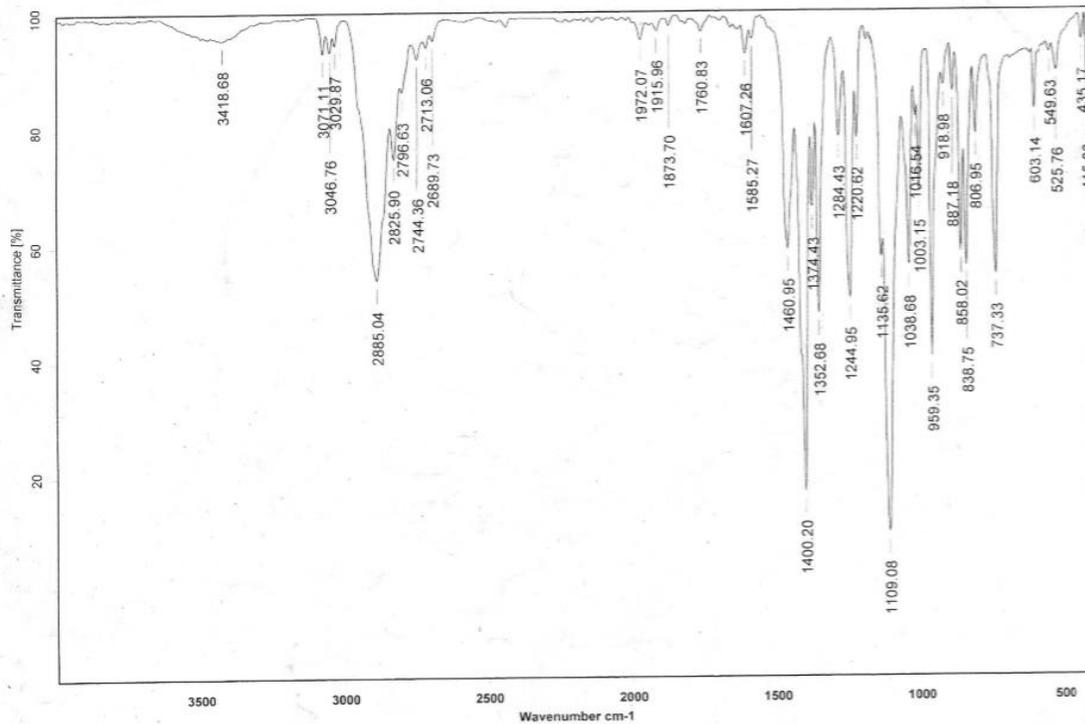
Laboratorio de Espectroscopia



Espectro IR del complejo MK18C6

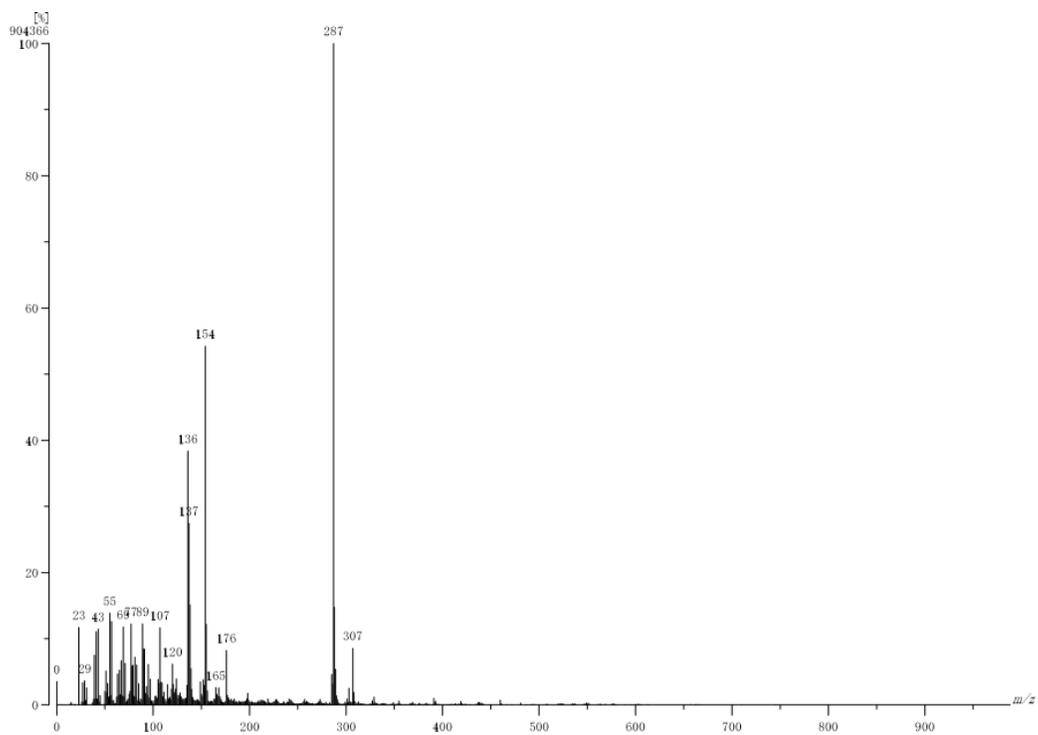


Espectro IR del complejo MRb18C6

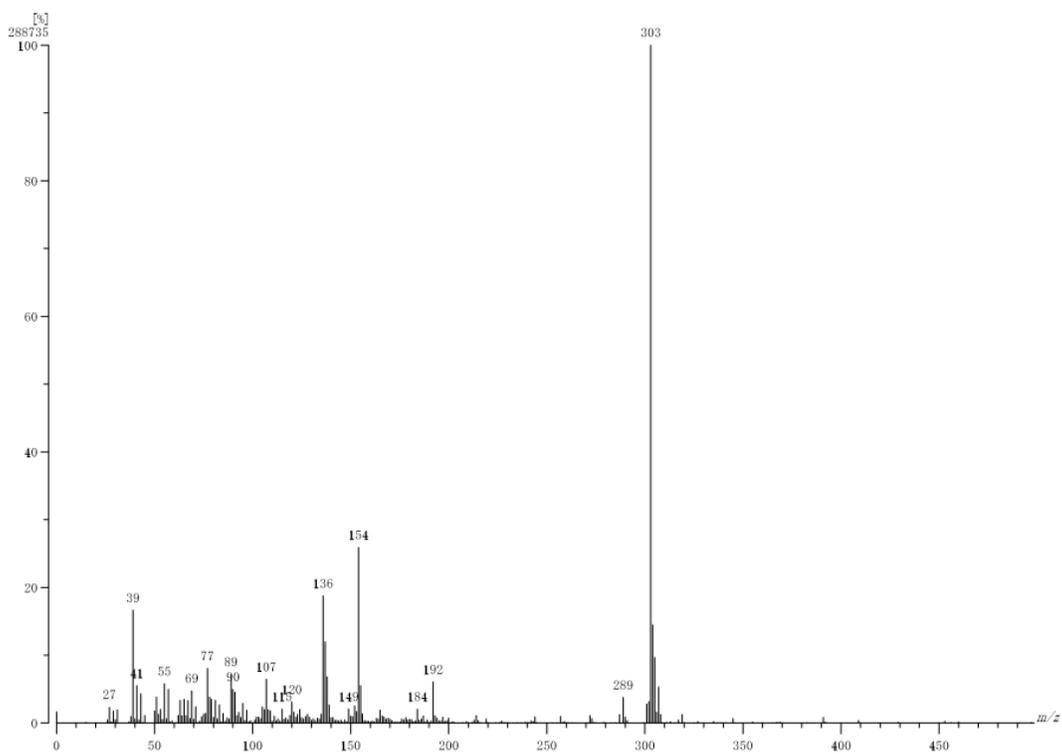


Espectro IR del complejo MCs18C6

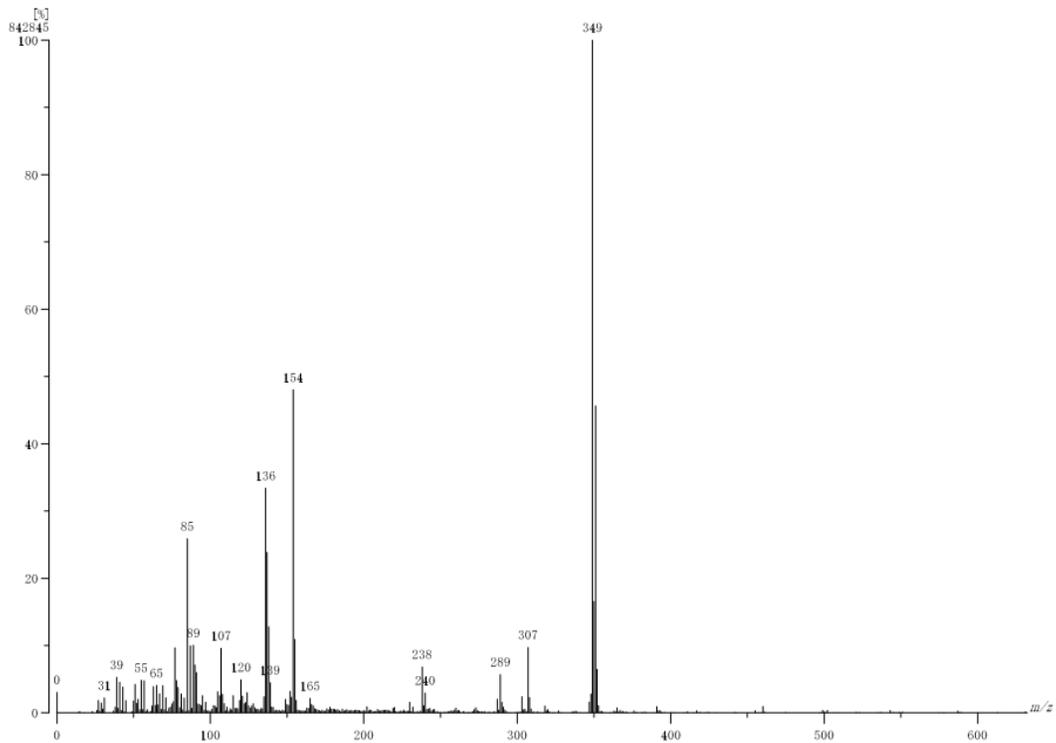
8.2.2 FAB⁺



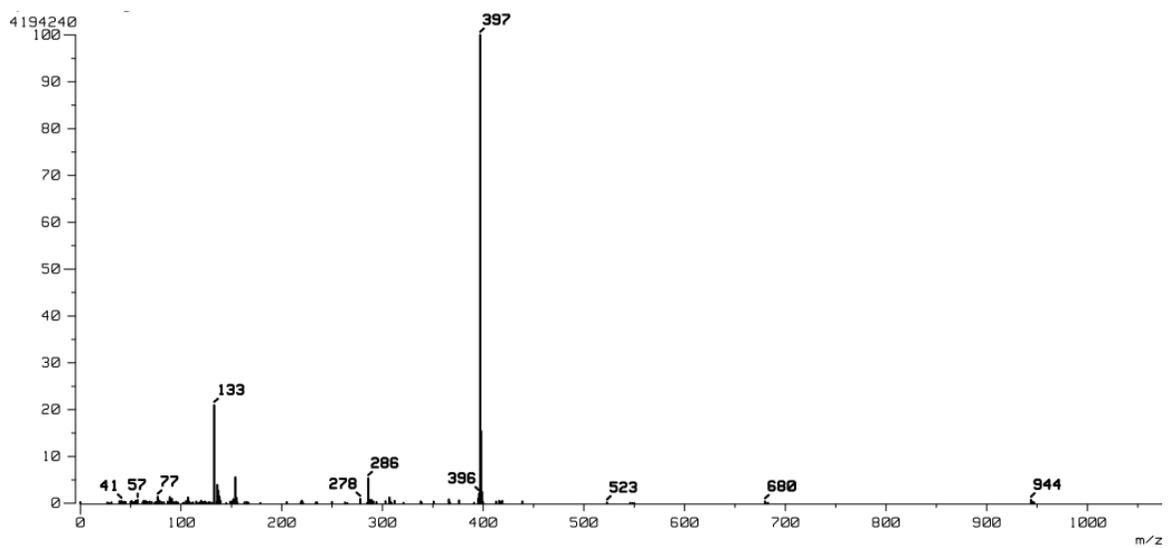
Espectro de masas FAB⁺ del complejo MNa18C6



Espectro de masas FAB⁺ del complejo MK18C6



Espectro de masas FAB⁺ del complejo MRb18C6

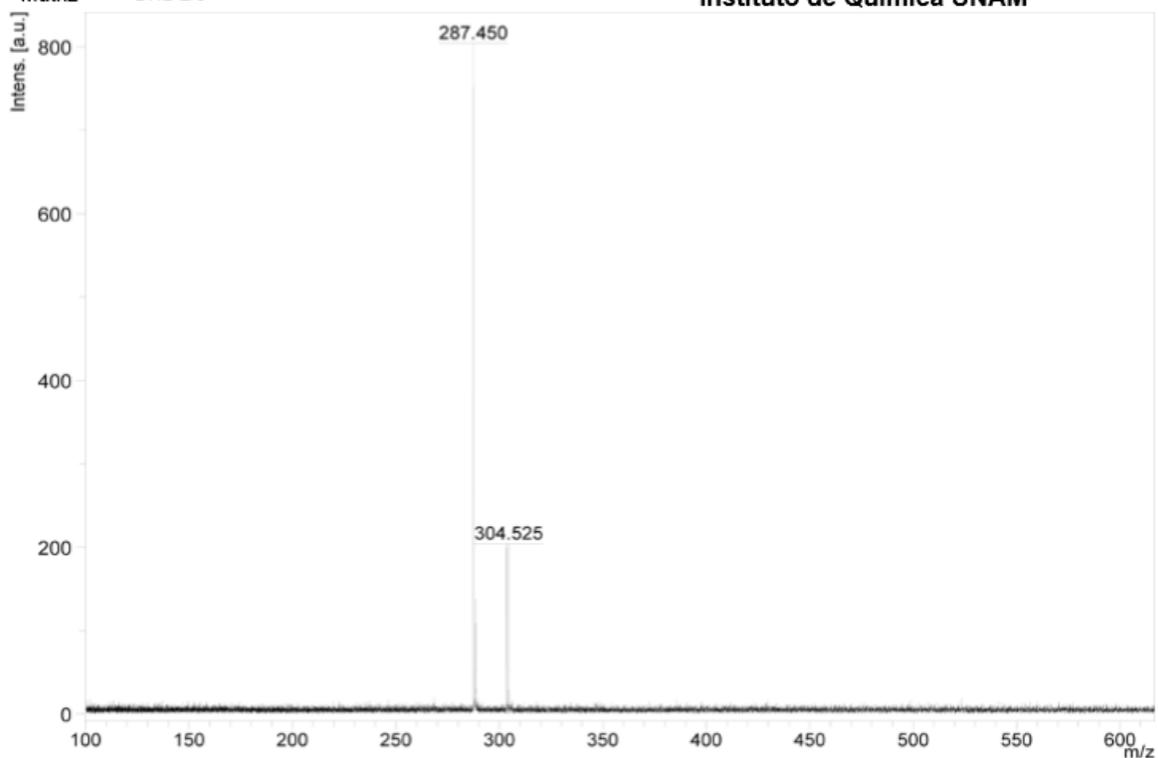


Espectro de masas FAB⁺ del complejo MCs18C6

8.2.3 MALDI-TOF

Registro MNa18C6 180613-cor-05
Matriz DHB 2/5

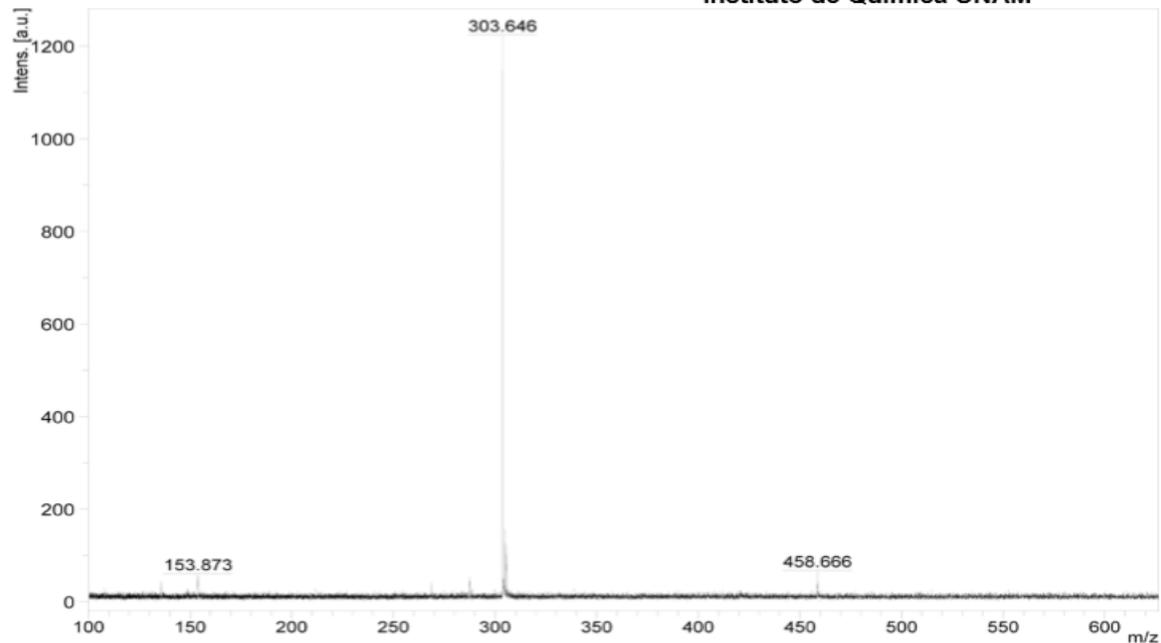
Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



Espectro de masas MALDI-TOF del complejo MNa18C6

Registro MK18C6 180613-cor-06
Matriz DHB 2/5

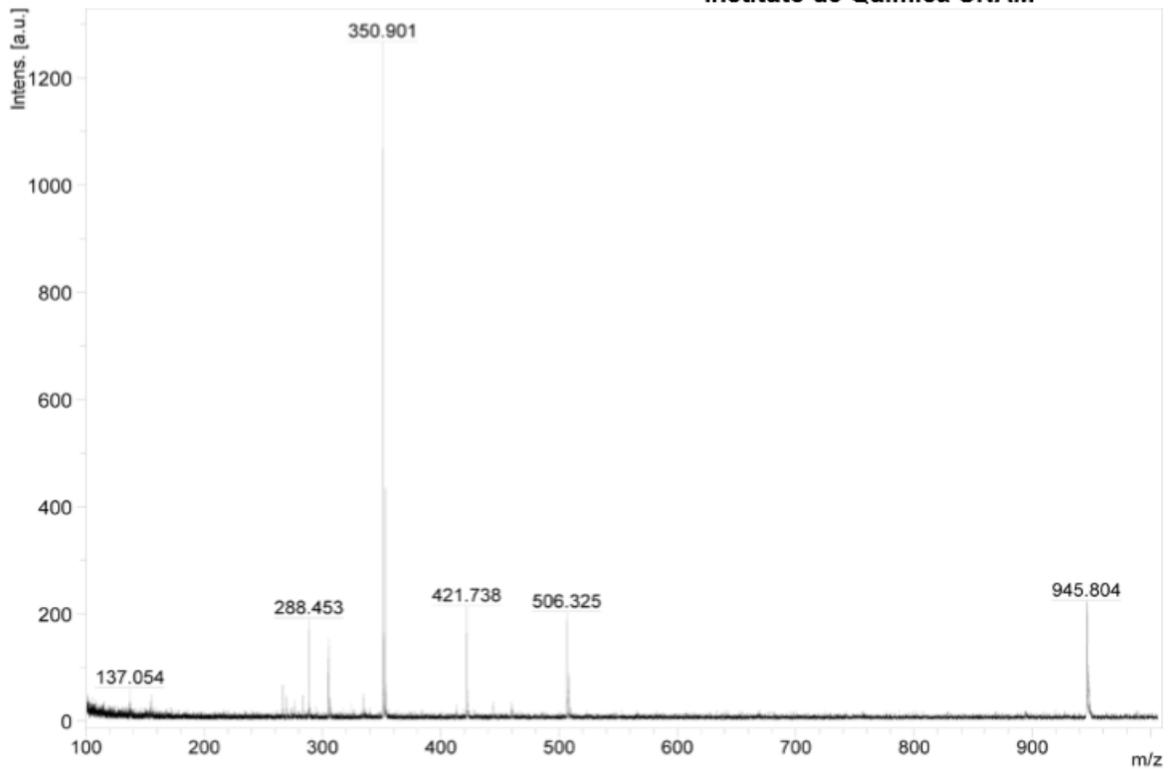
Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



Espectro de masas MALDI-TOF del complejo MK18C6

Registro MRb18C6 180613-cor-07
Matriz DHB 2/5

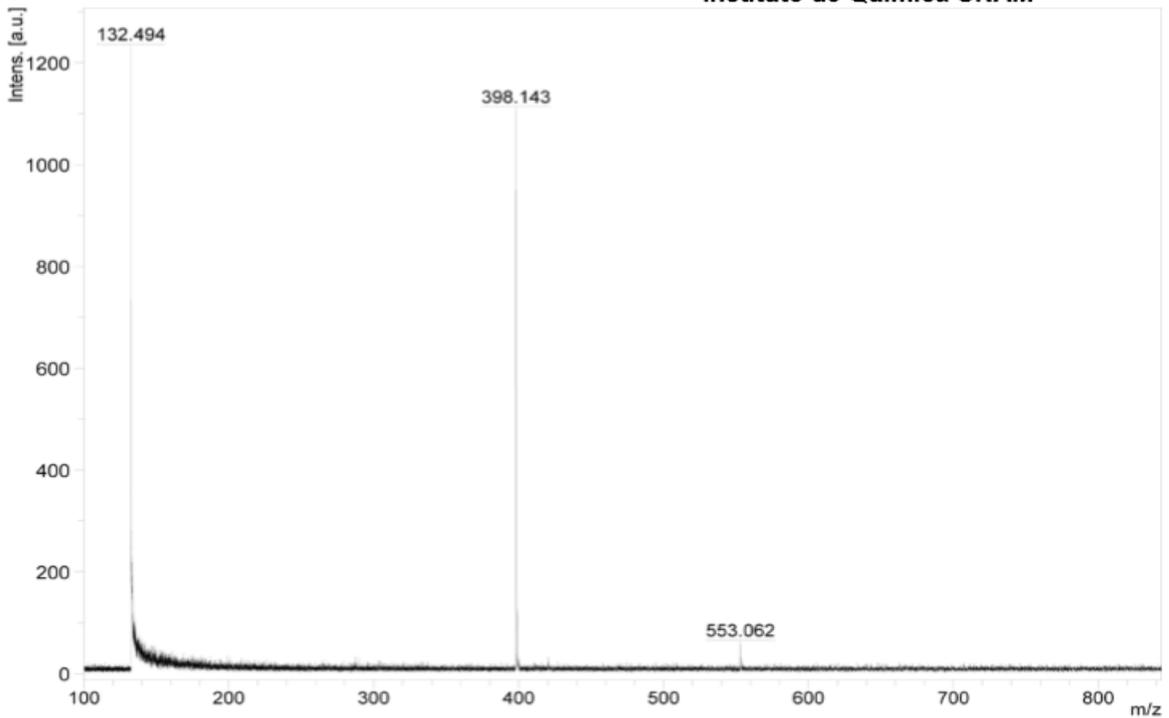
Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



Espectro de masas MALDI-TOF del complejo MRb18C6

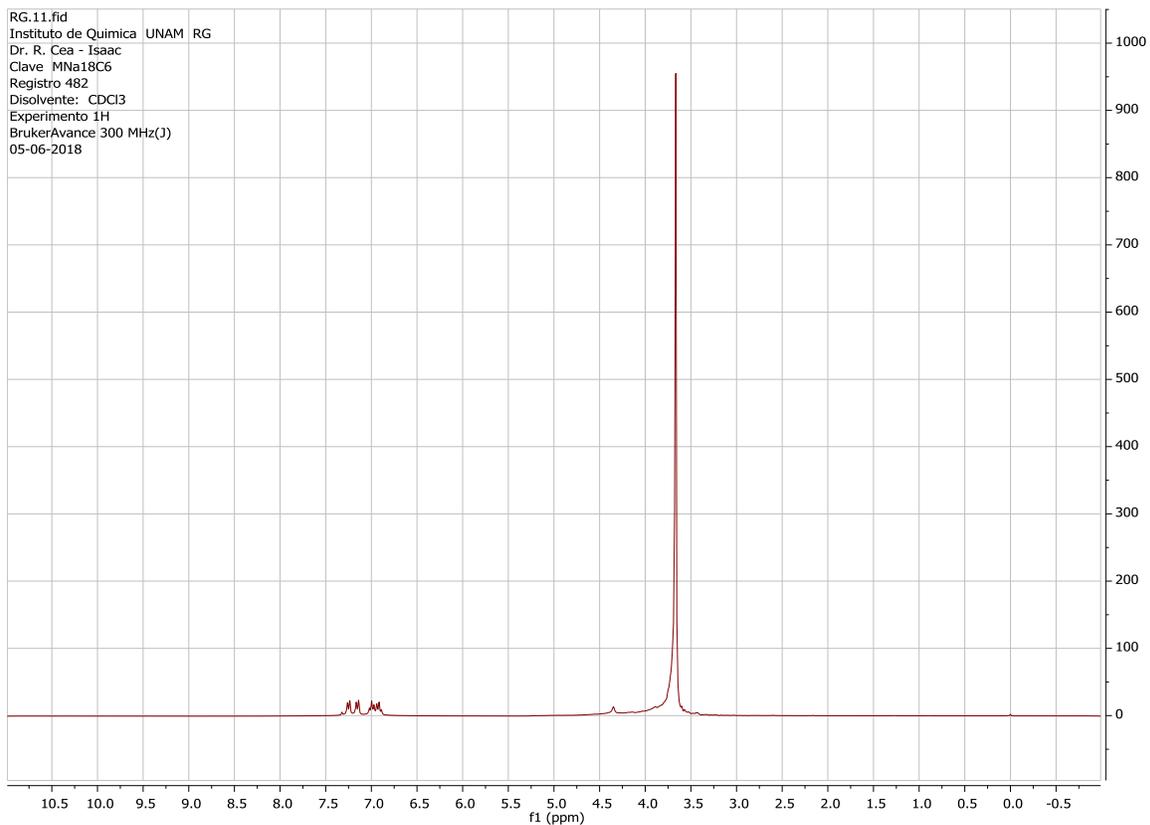
Registro MCs18C6 180613-cor-08
Matriz DHB 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM

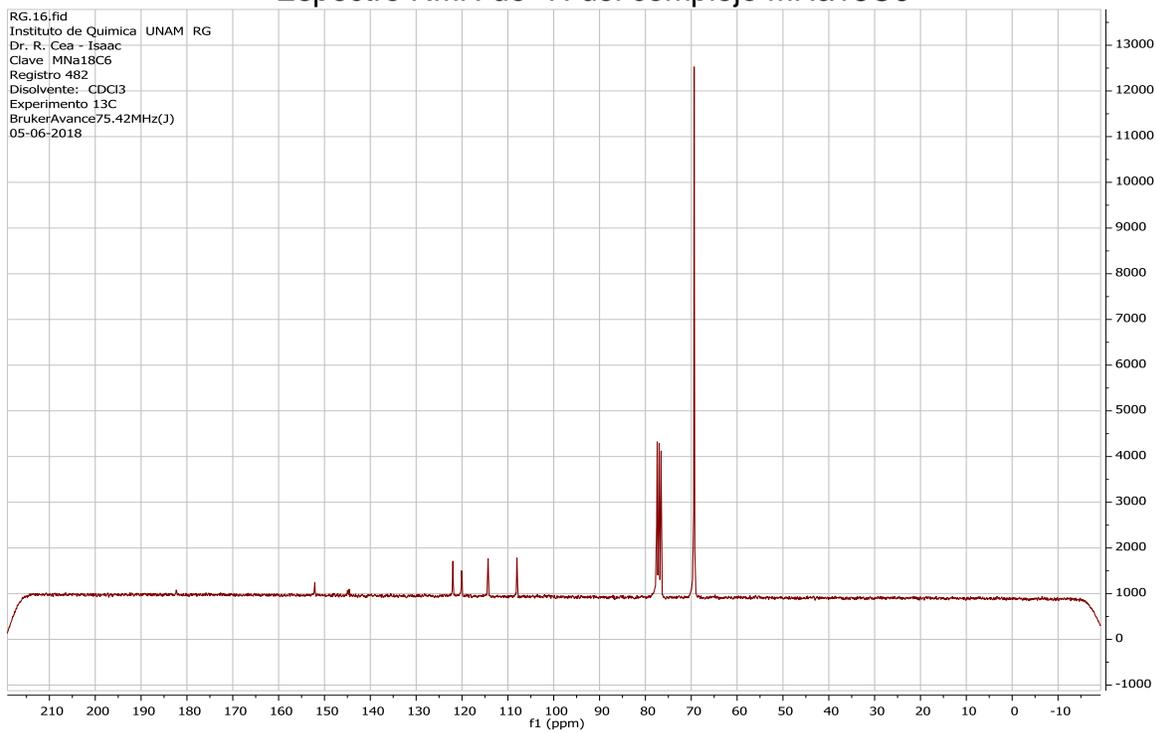


Espectro de masas MALDI-TOF del complejo MCs18C6

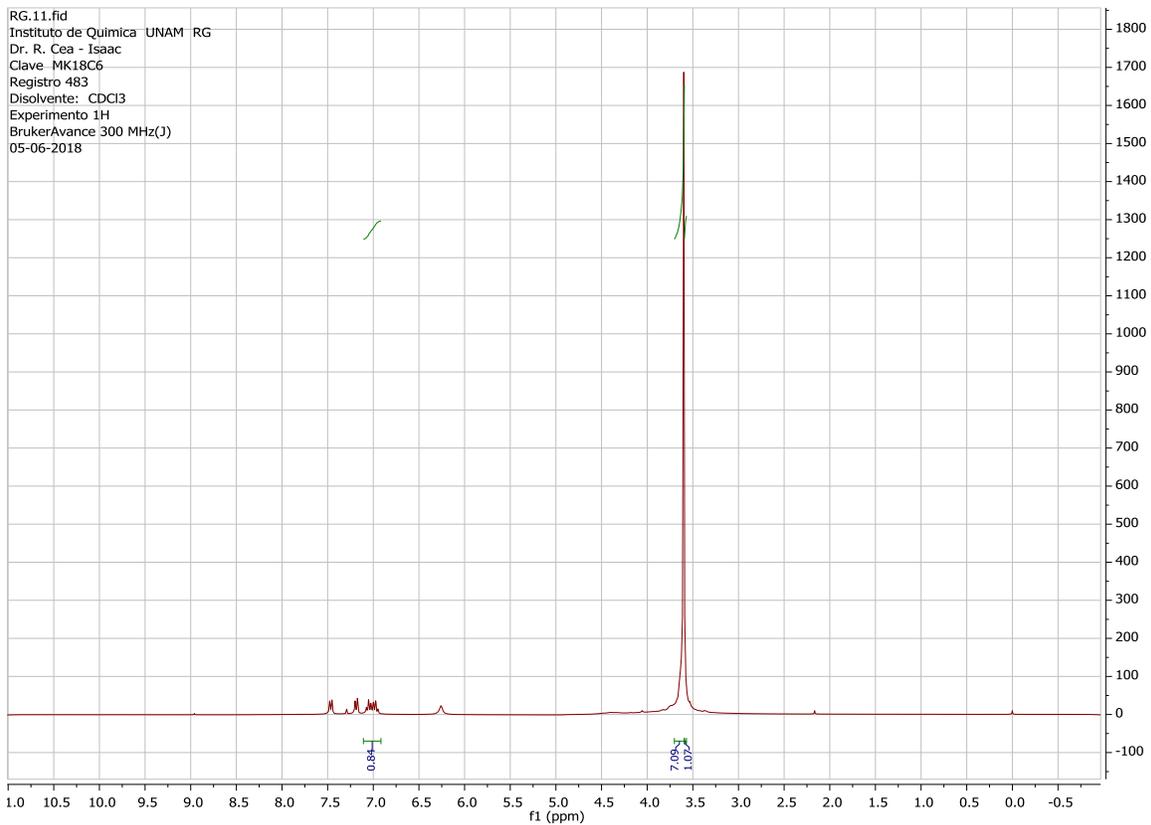
8.2.4 RMN



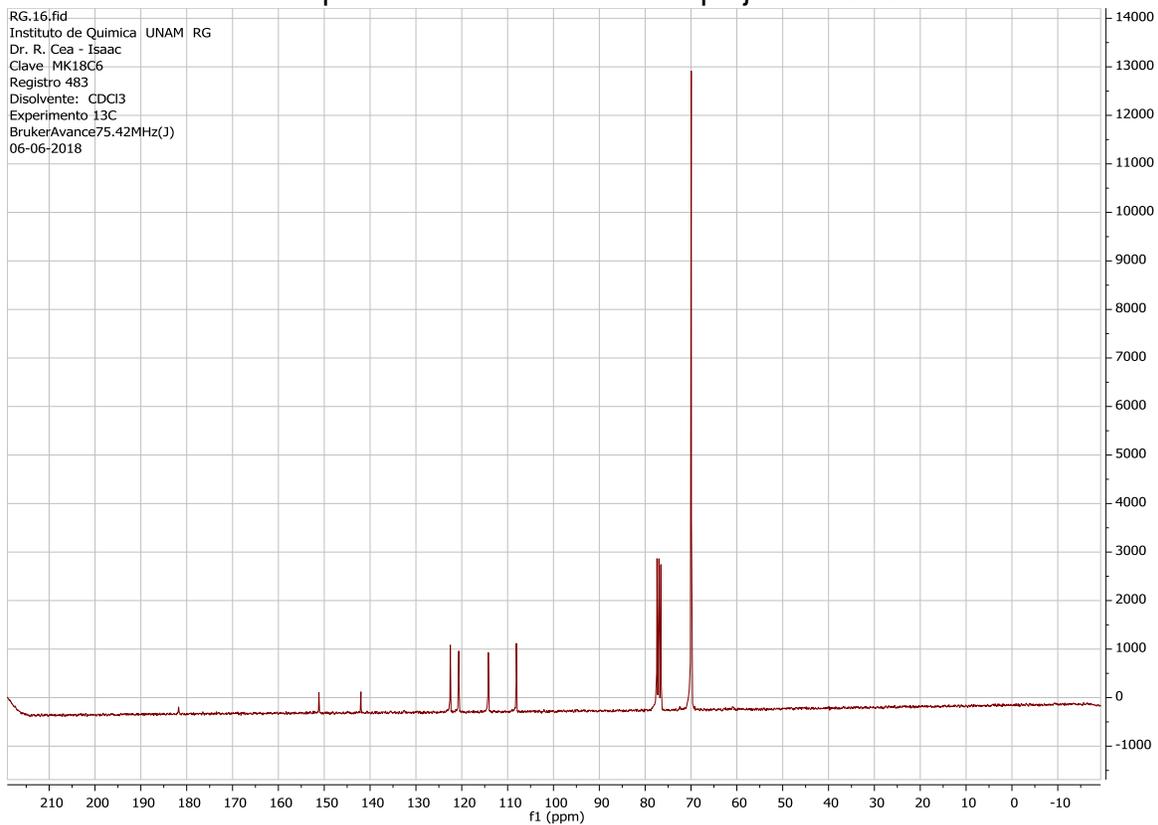
Espectro RMN de ^1H del complejo MNa18C6



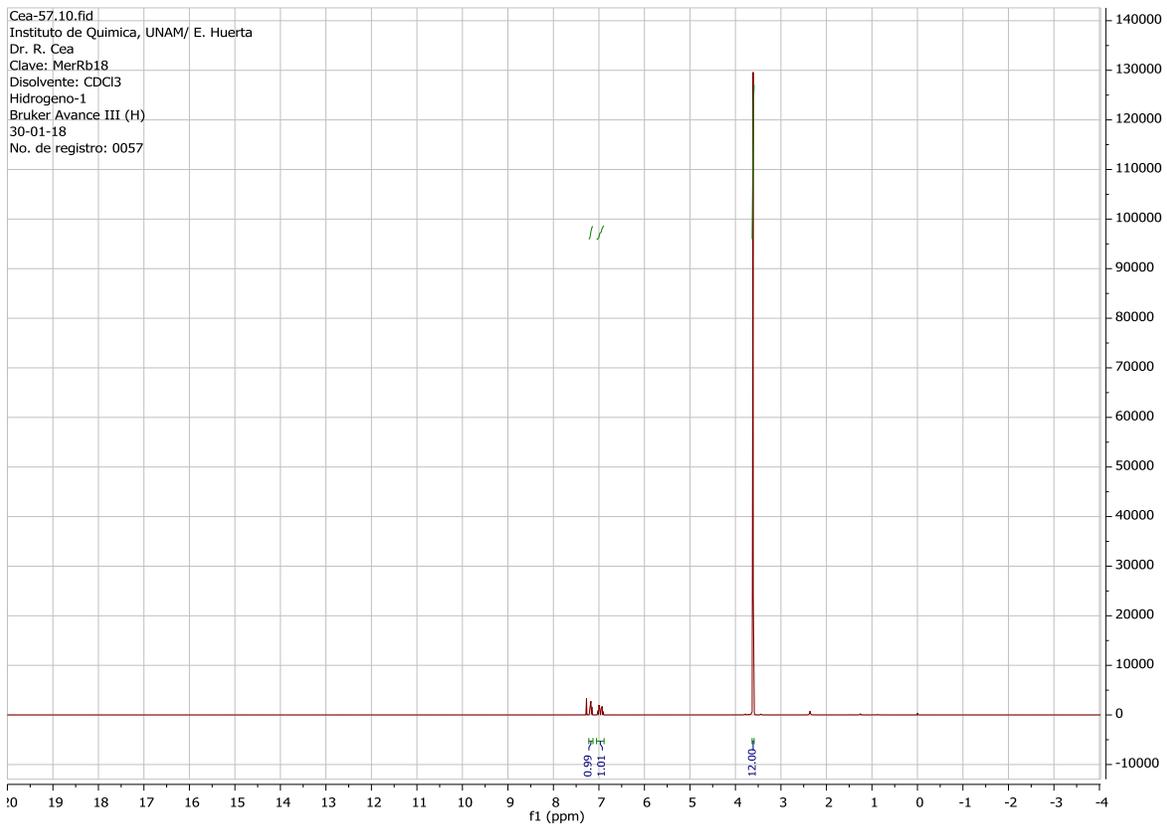
Espectro RMN de ^{13}C del complejo MNa18C6



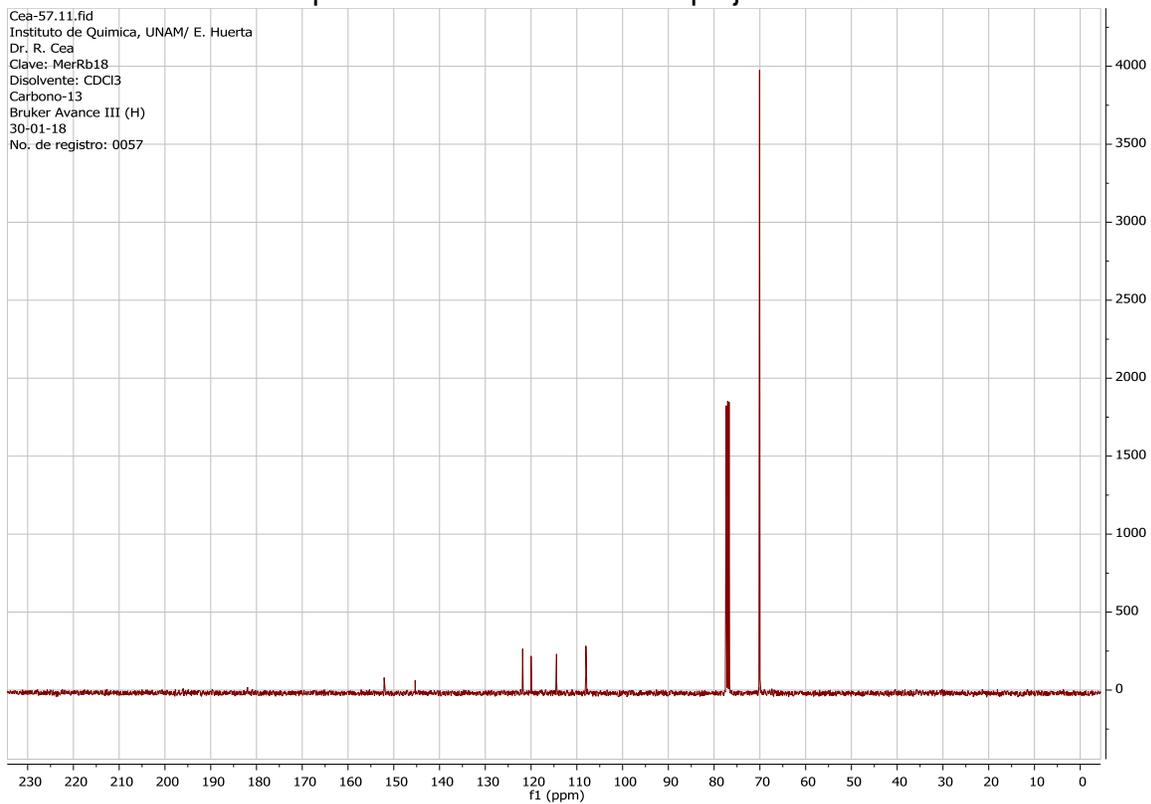
Espectro RMN de ^1H del complejo MK18C6



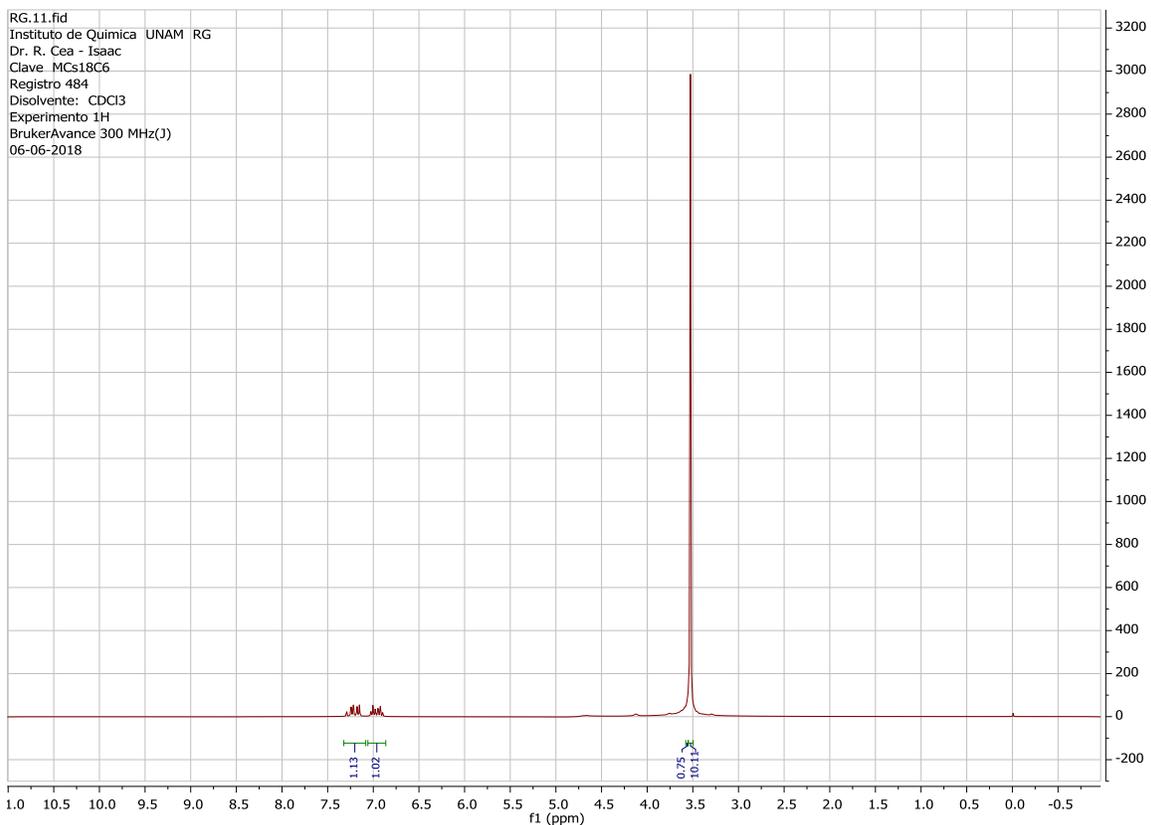
Espectro RMN de ^{13}C del complejo MK18C6



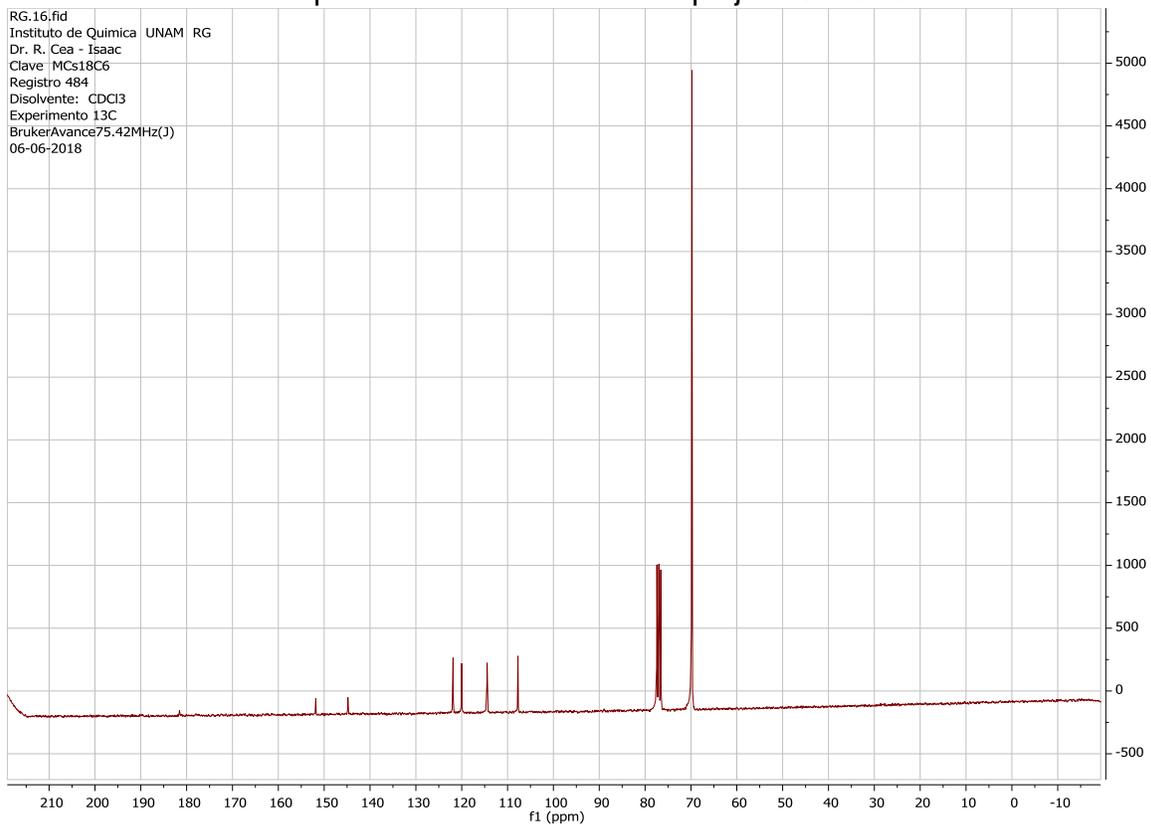
Espectro RMN de ^1H del complejo MRb18C6



Espectro RMN de ^{13}C del complejo MRb18C6



Espectro RMN de ^1H del complejo MCs18C6



Espectro RMN de ^{13}C del complejo MCs8C6