

870127

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

2
2ej

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SINTESIS POLI (METACRILAMIDA)
DERIVADOS DE ETHERES DE CORONA
Y EXTRACCION SELECTIVA
DE PICRATOS DE METALES ALCALINOS

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

JORGE ALBERTO RUIZ GONZALEZ

GUADALAJARA, JAL. 1985



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 está 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.

INDICE

CAPITULOS

1. Introducción General.
2. Síntesis de 2,3-Benzo-1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadeca-2-eno (Benzo-15-corona-5).
 - 2.1. Introducción.
 - 2.2. Síntesis del monómero.
 - 2.3. Caracterización del monómero. I.R., R.M.N., análisis elemental.
 - 2.4. Sección Experimental.
 - 2.4.1. Síntesis del benzo-15-corona-5.
 - 2.4.2. Síntesis del nitrobenzo-15-corona-5.
 - 2.4.3. Síntesis del aminobenzo-15-corona-5.
 - 2.4.4. Síntesis del metacrilamidobenzo-15-corona-5.
3. Polimerización por radical.
 - 3.1. Introducción.
 - 3.2. Homopolimerización de metacrilamidobenzo-15-corona-5.
4. Extracción selectiva de picratos de metales alcalinos en el sistema H_2O/CH_2Cl_2 .
 - 4.1. Introducción.
 - 4.2. Sección Experimental.
 - 4.3. Resultados y discusión.
5. Conclusiones.
 - 5.1. Introducción.
 - 5.2. Discusión.
 - 5.3. Conclusión.

Referencias Bibliográficas.

Capítulo 1
INTRODUCCION GENERAL

Los poliéteres macrocíclicos que fueron sintetizados por C.J. Pedersen¹³ son llamados usualmente éteres de corona por semejar el modelo molecular a la forma de una corona de rey (Fig. 1.1)

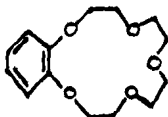


Fig. 1.1 2,3-Benzo-1,4,7,10,13-Pentaoxaciclopentadeca-2-eno.

El interés en estos compuestos es muy amplio, comprendiendo desde la síntesis de nuevas moléculas hasta la investigación de características como la formación selectiva de complejos con varios iones metálicos, tales como metales alcalinos y alcalinotérreos, activación de aniones y su utilización en la catálisis de síntesis en reacciones orgánicas.

Lo que le proporciona el interés a este tipo de moléculas en cuanto a su comportamiento se refiere, estriba en las propiedades que le confiere la cavidad del anillo de la corona, ya que dicha cavidad posee un interior hidro-

filico y un exterior hidrofóbico.

Recientemente se han reportado¹⁻⁵ las síntesis de una gran cantidad de éteres de corona incluyendo heteroátomos¹³ tales como nitrógeno (N) y azufre (S).

Sin embargo, en lo concerniente a derivados poliméricos de éteres de corona no se han reportado muchos trabajos, exceptuando los derivados de acrilamida y los derivados de poliestireno.^{1,2}

Actualmente se están llevando a cabo investigaciones para la aplicación de estos como:¹⁶

- Electrodo selectivo de ion, para la separación de metales similares en tamaño.⁶
- Resoluciones ópticas.
- Catalizadores poliméricos.
- Compuestos modelo en antibióticos, etc.

La finalidad del presente trabajo radica en la síntesis del derivado de acrilamida de éter de corona y su polímero, así como también la caracterización del mismo a través de la extracción de diferentes sales de picrato por el éter de corona polimérico.

Capítulo 2

SINTESIS DE 2,3-BENZO-1,4,7,10,13-PENTA- OXACICLOPENTADECÁ-2-ENO (B15C5)

2.1. Introducción

Los poliéteres macrocíclicos denominados usualmente éteres de corona son compuestos capaces de formar complejos estables con algunos cationes metálicos, un ejemplo de los compuestos en cuestión es el representado en la Fig. 2.1.

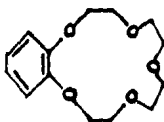


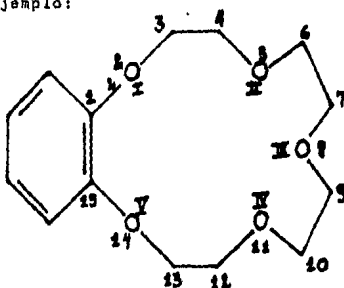
Fig. 2.1. 2,3-Benzo-1,4,7,10,13-Pentaoxaciclopentadeca-2-eno.

Por lo complicado de la nomenclatura de estos compuestos, se prefiere utilizar un método más simplificado para designarlos y facilitar así su referencia en el uso continuo de los mismos.

Para la construcción de un nombre abreviado en estos compuestos, se siguen los pasos abajo mencionados:

- a) Se indica el número y clase de los anillos benzo-
cénicos, benzo.
- b) Se indica el número total de átomos en el anillo
del poliéter, 1-15.
- c) Se incluye la palabra "corona".
- d) Se indica el número de átomos de oxígeno presen-
tes en el anillo del poliéter; I-V.

Ejemplo:



benzo-15-corona-5
(B15C5)

Estos poliéteres macrocíclicos fueron sintetiza-
dos primeramente por Luttringhaus y Ziegler, quienes los
prepararon partiendo de resorcinol,⁹ hidroquinona,¹⁷ 4,4,-
Dihidroxifenilo, 4,4-dihidroxifenilmetano¹⁸ y del éter 4,4-
dihidroxifenilo.¹⁹ En ninguno de estos trabajos se mencio-
nó la posibilidad o característica de estos éteres de for-
mar complejos estables con sales de los elementos alcalinos
y alcalinoterreos.

Estos poliéteres macrocíclicos fueron sintetizados
también por C.J. Pedersen¹³ quien ha trabajado extensiva-
mente en la síntesis y caracterización de los mismos. Pe-

dersen¹³ sintetizó su primer poliéter macrocíclico accidentalmente, durante la preparación del Bis 2-(o-hidroxifenoxi)etil éter. Dicha síntesis se llevó a cabo partiendo del Bis(2-cloroetil)éter y de la sal de sodio del 2-(o-hidroxifenoxi)tetrahidopirano, este compuesto contenía una pequeña cantidad de catecol; así el catecol reaccionó con el bis(2-cloroetil)éter y se formó un subproducto en la reacción, el cual mas tarde fue identificado como un éter de corona. Al seguir adelante en sus investigaciones sobre los éteres de corona, Pedersen¹³ encontró que una de las características mas notorias de ellos, y especialmente de los que contienen entre 5 y 10 átomos de oxígeno separados cada uno por dos átomos de carbono, es su capacidad para formar complejos cristalinos con sales de metales alcalinos y alcalinoterreos.

2.2 Síntesis del Monómero

El éter de corona denominado comúnmente benzo-15-corona-5, fue sintetizado en el laboratorio siguiendo el método descrito por C.J. Pedersen.¹³

La síntesis del monómero se comenzó a partir de un producto comercial denominado tetraetilenglicol(I), el cual es un líquido viscoso y cristalino. Este tetraetilenglicol se reaccionó con cloruro de tionilo(II), donde se obtuvo un producto intermedio, el dicloruro de tetraetilenglicol(III) en forma de líquido cristalino. Dicho intermediario se reaccionó con catecol (IV), pudiendo llegar así a la obtención del éter de corona benzo-15-corona-5 (V), en forma de un sólido blanco, siendo éste el

primer escalón importante para la síntesis del monómero.

De el producto B15C5 una vez purificado, se llevó a cabo su nitración utilizando para ello ácido nítrico concentrado. En la reacción se utilizaron como solventes cloroformo y ácido acético glacial. El éter de corona nitrado se obtuvo en forma de un sólido amarillo y se purificó por recristalización a partir de isopropanol.

El éter de corona nitrado, fue reducido subsecuentemente a su correspondiente éter de corona aminado, por medio de una hidrogenación catalítica, utilizando para ello paladio (Pd) negro como catalizador y dimetilformamida (purificada) como disolvente. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y en general fue rápida, ya que se completó en 2 hrs. aproximadamente.

La reducción del éter de corona nitrado se trató de llevar a cabo también con Hierro (Fe) en ácido clorhídrico (HCl) en lugar de Pd pero lo que se obtuvo fue un producto pastoso azul púrpura, el cual fue bastante difícil purificar y tratar de separar el éter de corona reducido, en condiciones moderadas.

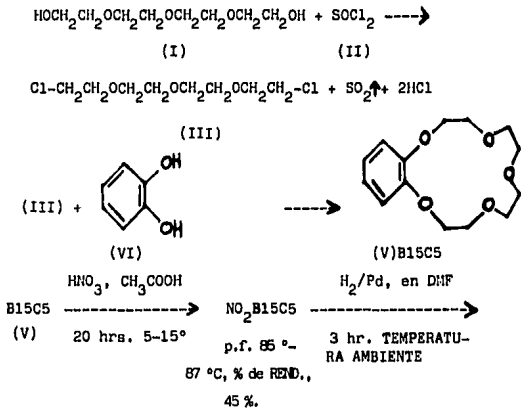
Una vez obtenido el correspondiente éter de corona aminado, se procedió a realizar la síntesis del monómero que es en sí un derivado de acrilamida. Para obtener el monómero se llevó a cabo la reacción del éter de corona aminado con cloruro de acrililoilo, esta reacción se llevó a cabo en tetrahidrofurano, y se utilizó trietilamina como

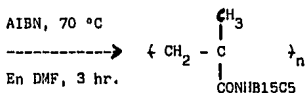
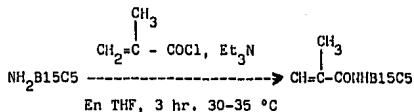
receptor del ácido clorhídrico producido durante la reacción.

Dichos productos se obtuvieron en forma de sólidos y fueron purificados por medio de cromatografía en columna con tetrahidrofurano como eluyente y alúmina como fase estacionaria.

A continuación, se muestra una secuencia gráfica de cómo se llevó a cabo la síntesis del monómero a partir de tetraetilenglicol:

Diagrama 2.1 Secuencia Gráfica de la Obtención del Monómero Metaacrilamido Benzo-15-Corona-5(MAAB15C5), partiendo de tetraetilenglicol.





2.3. Caracterización del Monómero

La estructura del monómero fue propuesta e identificada a través del análisis elemental y por medio de espectroscopía; infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).

2.3.1. Análisis Elemental

El análisis elemental del monómero reportó los siguientes porcentajes sobre los esperados, como sigue:

- Para MAAB15C5 se tiene la fórmula condensada de

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_6$ con un peso molecular total de 351.

ELEMENTO	% CALCULADO	% ENCONTRADO
C	61.52	61.21
H	7.17	7.15
N	3.99	3.99

2.3.2. Análisis por Espectroscopía Infrarroja

En el espectro infrarrojo del monómero MAAB15C5, (Fig. 2,2), se aprecia la absorción característica del grupo -NH de la amida a una longitud de onda 3290 cm^{-1} . Posteriormente se aprecia la absorción del grupo carbonilo -C=O de la amida también, aunque ésta se encuentra un poco desplazada a 1710 cm^{-1} . También se nota la fuerte absorción del éter alifático y aromático que aparecen a una longitud de onda de 1140 y 1240 cm^{-1} , respectivamente. La absorción del doble enlace carbono-carbono -C=C- aparece en una posición razonable a 1630 cm^{-1} .

2.3.3. Análisis por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) se ve cómo la estructura propuesta concuerda con la estructura descrita (Fig. 2,3).

Desglosando el espectro se aprecia que los protones del metilo -CH₃ (b), aparecen a un desplazamiento químico (δ) $\delta = 1.9$ como singlete y los picos correspondientes al metileno = CH₂ aparecen a $\delta = 5.34$ y $\delta = 5.68$ como dos singletes, según corresponde a este grupo.

Los protones presentan en el esquema su acoplamiento característico, según su naturaleza, al carbonilo, uno, y otro al grupo amida. Los hidrógenos aromáticos del anillo aparecen entre $\delta = 7.7$ y 7.60 (e, identificados en el espectro RMN) en forma de multiplete, mientras que los protones metilénicos del anillo de la corona aparecen entre

$\delta = 3.5$ y 4.2 (c + d), Los protones del grupo amida se encuentran traslapados.

Concluyendo sobre el contexto general de las tres técnicas analíticas empleadas para validar el monómero y cotejando los resultados que se esperaban de ellas contra los resultados obtenidos, se concluyó que la estructura propuesta concuerda con la estructura molecular encontrada a partir de los espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear y por los resultados del análisis elemental.

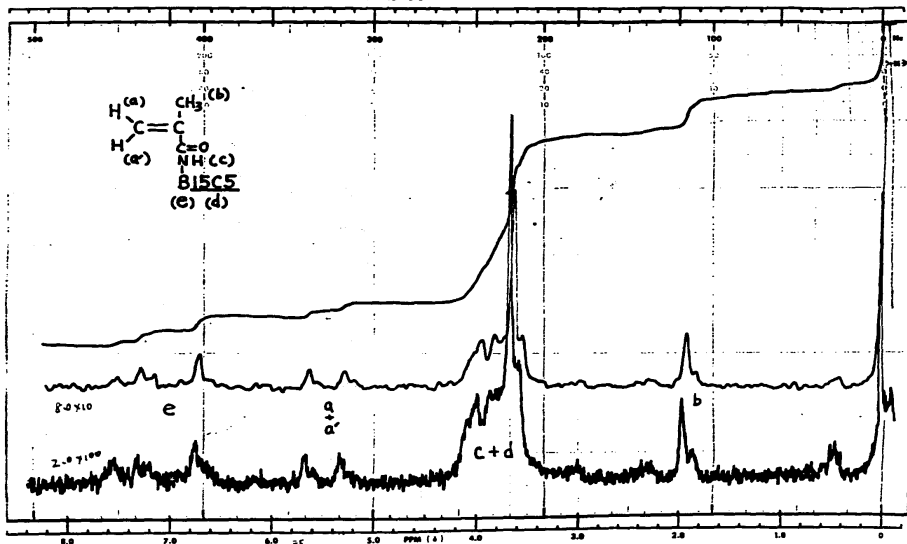
2.4. Sección Experimental

Los solventes utilizados en la síntesis de los compuestos fueron el benceno y el butanol principalmente, los cuales, antes de ser utilizados fueron purificados cuidadosamente como se explica más adelante.

El benceno que se utilizó como solvente en la síntesis del 1,11-dicloro-3,6,9-trioxaundecano, fue purificado por medio de lavados sucesivos con ácido sulfúrico concentrado y después neutralizado con una solución de sosa al 10%. Posteriormente el solvente fue secado sobre cloruro de calcio durante 24 hrs., en reflujo sobre sodio. Antes de su utilización se destiló y guardó sobre sodio metálico para eliminar trazas de agua.

El 1-butanol empleado como solvente en la síntesis del éter de corona benzo-15-corona-5, se purificó por medio de una destilación a presión reducida bajo atmósfera inerte

Fig. 2.1. Espectro RMN del monómero MAAB15C5.



SWEEP OFFSET (Hz): 0
 SPECTRUM AMPLITUDE: ---
 INTEGRAL AMPLITUDE: 7.2
 SPINNING RATE (RPS): 35

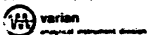
MANUAL F
 SWEEP TIME (SEC): ---
 SWEEP WIDTH (Hz): 11.31313131
 FILTER: ---
 RF POWER LEVEL: 0-025

AUTO (4)
 (250)
 (500)
 (3)
 (.05)

SAMPLE: MAAB15C5
 SOLVENT: CDCl₃



REMARKS: \Rightarrow Solubilidad pobre en CDCl₃



DATE: 16 de Junio 77

OPERATOR: YAGI

60 MHz NMR SPECTRUM NO.

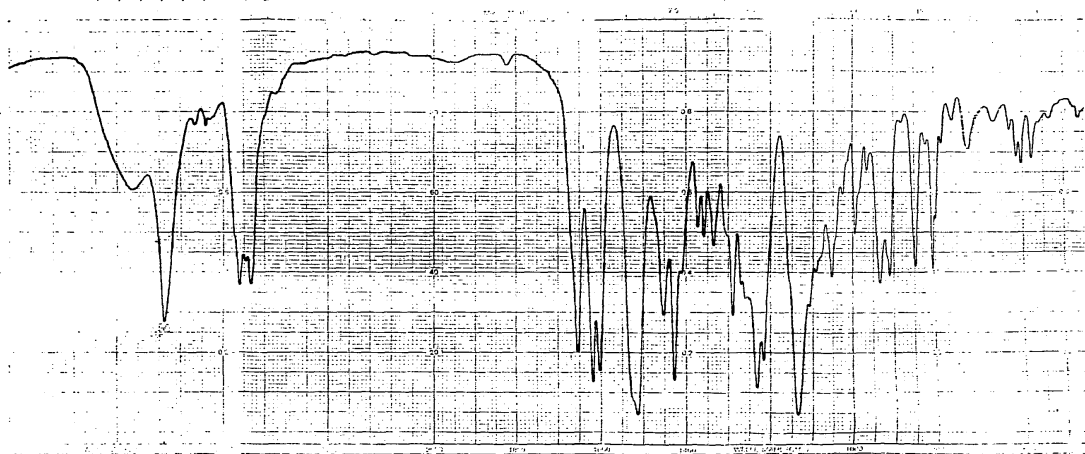


Fig. 2.2. Espectro infrarrojo del monómero MAAB15C5.

de nitrógeno.

El tetraetilenglicol utilizado como reactivo en la síntesis del 1,11-dicloro-3,6,9-trioxaundecano, fue obtenido en la casa Merck y utilizado sin purificación posterior.

El catecol (IV) utilizado en la síntesis del éter de corona, se obtuvo a través de la casa Hayashi Pure Chemical Ind. LTD.

2.4.1. Síntesis de 2,3-benzo-1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadeca-2-eno (Benzo-15-corona-5)

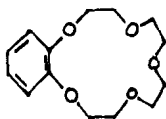


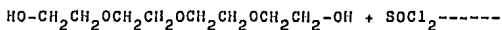
Fig. 2,4 Benzo-15-corona-5

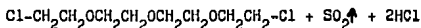
La síntesis del éter de corona se llevó a cabo partiendo de 1,11-dicloro-3,6,9-trioxaundecano (I) y catecol (IV).

2.4.1.1. Síntesis de 1,11-dicloro-3,6,9-trioxaundecano (I).

Esta síntesis se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:

REACCION 2,1.





(i)

Una mezcla de 107 gr. (0.552 mol) de tetraetilenglicol, 500 ml. de benceno como solvente (purificado previamente) y 96 gr. (1.21 mol) de piridina, se calentaron a 74 °C en un sistema de reflujo (Fig. 2.5). Por medio de un embudo de separación se adicionaron gota a gota 145 gr. (1.07 mol) de SOCl_2 , en un lapso de 3 hrs., manteniendo la temperatura de reflujo estabilizada a 74 °C.

Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 12 hr. a una temperatura de 76 °C. Como producto de la reacción se formó un precipitado de color rosa. Una vez enfriada la mezcla a temperatura ambiente, se le agregó una solución de 12.5 ml. de HCl concentrado diluidos en 50 ml. de H_2O , durante un lapso de 15 min.

De la etapa anterior se formaron dos fases, una orgánica y una acuosa. La capa orgánica, conteniendo benceno y el producto de la reacción, fueron separados por decantación y por medio de una destilación a presión atmosférica se separó el benceno del producto. La purificación del producto se llevó a cabo mediante una destilación a presión reducida, a una temperatura de 116 °C y a una presión de 60 mm de Hg. El producto obtenido fue un líquido de color amarillo cristalino, cuyo peso fue de 114.2 gr. El

rendimiento obtenido de la reacción fue de un 89 %, el sistema que se utilizó para la reacción es el mostrado en la Fig. 2,5.

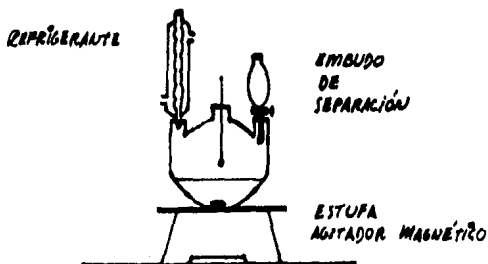
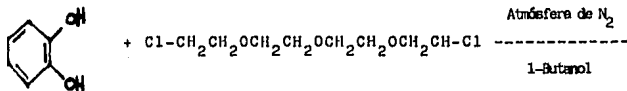


Fig. 2,5. Sistema utilizado en la síntesis del cloruro de tetraetilenglicol.

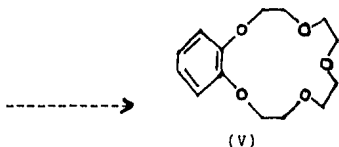
2.4.1.2. Síntesis de 2,3-benzo-1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadeca-2-eno (benzo-15-corona-5)

La reacción que se llevó a cabo en la síntesis del éter de corona es la siguiente:

REACCION II.



(II)



El sistema que se utilizó (Fig. 2.5) consistió en un matraz de tres bocas de dos litros, donde a una de las bocas se le instaló un refrigerante, a otra un termómetro y en la última un embudo de separación, y, como fuente de calor y agitación una parilla con agitador magnético.

En el matraz se colocaron los siguientes reactivos: Catecol(II) 55 gr. (0.5 mol); 75 ml. de 1-butanol (solvente) y 115.5 gr. (0.5 mol) de 1-11-dicloro-3,6,9-trioxaundecano(I). Se agregaron 42.5 gr. de sosa (NaOH) (1.06 mol) disueltos en 50 ml. de agua (catalizador). La mezcla se agitó durante 10 min. bajo atmósfera de nitrógeno y después gota a gota se le adicionó por el embudo de separación el compuesto (I).

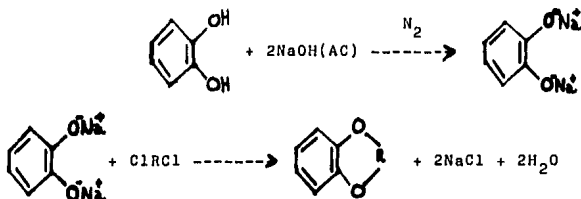
La mezcla de reacción se calentó en baño de aceite a una temperatura de 97 °C y con agitación mecánica, se puso en reflujo durante 28 hr.

Después de las 28 hr. de reflujo se acidificó la mezcla con 4 ml. de ácido clorhídrico concentrado, y una vez enfriada la solución, ésta se filtró con vacío. En seguida se procedió a eliminar el solvente, mediante destilación, quedando una pasta aceitosa oscura. Se realizaron extracciones sucesivas del residuo con n-heptano, formándose

cristales blancos en forma de hojuelas, el total de los cristales pesó 54 gr. Se procedió a recrystalizar con n-heptano, obteniéndose 40 gr. de producto total, lo cual significa un rendimiento del 29 %.

El mecanismo que se siguió en la síntesis del benzo-15-corona-5, es el siguiente:

REACCION III:



Caracterización del Benzo-15-corona-5

Punto de Fusión (P.F.): Se determinó el punto de fusión de los cristales del benzo-15-corona-5 los cuales fundieron en un rango de 77.5 a 79.5 °C coincidiendo con el reportado en la bibliografía el cual está comprendido entre 79.5 y 80 °C.

Infrarrojo (I.R.): Se les tomó a los cristales un espectro infrarrojo, utilizando una espectrofotómetro IR Perkin-Elmer 257 a una velocidad media.

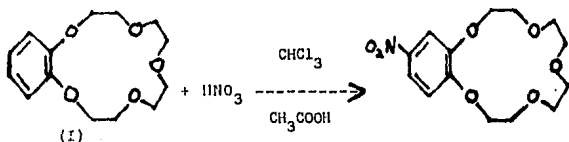
La asignación de bandas es la siguiente (Fig. 2,6):

Entre 1575 y 1490 cm^{-1} aparecen las absorciones que determinan la existencia del anillo bencénico. A 1120 cm^{-1} se nota el pico del enlace $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, y a 1250-1040 cm^{-1} aparecen las absorciones del enlace $\text{AR}-\text{O}-\text{C}$.

1.4.1.3. Síntesis de Nitrobenzo-15-corona-5.

La nitración de este compuesto se llevó a cabo partiendo de 2,3-benzo-1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadeca-2-eno (benzo-15-corona-5) (I), y ácido nítrico, acorde a la siguiente reacción.

REACCION IV:



Para esta síntesis se disolvieron 15 gr. de benzo-15-corona-5 (I) (0.056 mol) en 180 ml. de cloroformo (CHCl_3)

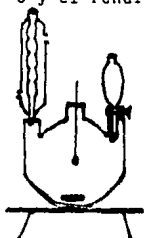
y 210 ml. de ácido acético glacial, esta solución se dejó a temperatura ambiente con agitación magnética. A la solución anterior se le añadió gota a gota ácido nítrico concentrado al 69 % en total se añadieron 35.15 ml. (0.56 mol). Durante la adición se enfrió la mezcla no permitiendo que subiera la temperatura mas de 5 °C, arriba de la temperatura ambiente. Terminada la adición, la solución se dejó agitando para completar la reacción alrededor de 20 hrs. En la fig. 2,7 se muestra el sistema empleado en la reacción.

A la solución resultante se añadieron 150 ml. de cloroformo en tres partes, de 50 ml. cada alícuota, y a cada alícuota se le mezcló con solución de sosa 2.2N en proporciones iguales. Cada sistema de alícuota se agitó y se separaron dos capas, se decantó la capa acuosa y a la orgánica se le añadió la mínima cantidad posible de sulfato de sodio anhidro para eliminar trazas de agua. Esta solución se decantó y se filtró. Para aislar el producto de reacción se extrajo el cloroformo por una destilación normal, después de enfriar a temperatura ambiente se dejó en el refrigerador por una noche el remanente de la destilación, y se obtuvo el producto crudo como un sólido amarilloso. Este producto crudo, se purificó por medio de una recristalización, disolviéndolo en una mezcla de 65 ml. de benceno y 65 ml. de n-heptano caliente, se repitió el proceso dos veces.

El producto final de la 1a. cosecha tuvo un punto

de fusión de 94-95 °C y el rendimiento fue de un 63 %.

REFRIGERANTE.



EMBUDO
DE
SEPARACIÓN.

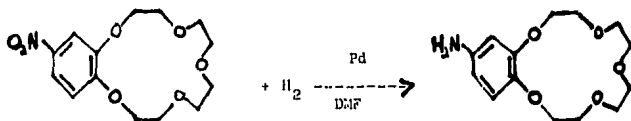
ESTUFA AGITADOR MAGNÉTICO

Fig. 2,7 Sistema de reacción utilizado en la Síntesis de NO₂-benzo-15-corona-5

2.4.1.4. Síntesis de Aminobenzo-15-corona-5

La síntesis de este compuesto se realizó partiendo de la reducción del nitrobenzo-15-corona-5 (NO₂B15C5) por una hidrogenación catalítica, de acuerdo a la siguiente reacción.

REACCION V:



La reducción se llevó a cabo en un hidrogenador Parr modelo AP 3916. Se utilizó dimetilformamida como solvente y paladio negro (100 %) como catalizador. La reacción transcurrió a temperatura ambiente.

En el frasco especial de reacción se colocaron 3.8 gr. de $\text{NO}_2\text{B15C5}$ (0.012 mol) disueltos en 40 ml. de dimetilformamida previamente purificado, y 0.619 gr. de paladio (100 %). Previamente a la adición de reactivos se desplazó el aire por nitrógeno, el cual después fue reemplazado por hidrógeno para iniciar la reacción. La cantidad de hidrógeno teórico necesario para la reacción fue de 0.8 lt. La reacción se comenzó bajo una presión de 2.02 Kg/cm^2 y se observó una caída de presión de 1.46 Kg/cm^2 . Los reactivos mezclados en el frasco especial se agitaron durante dos horas.

Después se filtró la solución para separar el catalizador. Se eliminó el solvente por una destilación a presión reducida, con el mínimo de temperatura requerida para evitar en lo posible la oxidación del producto.

El producto resultante fue un sólido color café, al cual se le añadió 20 ml de alcohol isopropílico y de 4 a 5 ml. de éter de petróleo, se calentó y se puso en reflujo la solución durante 10 min. Una vez enfriada a temperatura ambiente, se guardó en el refrigerador durante toda la noche, al día siguiente se sacó y se filtró. Se obtuvieron dos tipos de sólidos, ambos de color café, uno más

oscuro que el otro, con puntos de fusión diferentes; el más claro con 70 a 75 °C y el otro con 78 °C. Debido a esto se realizó una segunda recristalización de ambas partes juntas, con 20 ml. de alcohol isopropílico y 8 ml. de éter de petróleo, del sólido obtenido una buena parte se fundió a 72-74 °C y la otra a 80 °C.

En total se obtuvieron 1.62 gr. de producto impuro todavía, con rendimiento del 47 % y un P.F. de 72 a 74 °C.

Para la caracterización del producto se obtuvo un espectro I.R., el cual nos reportó indicios de aminación del producto.

Como no se obtuvieron resultados aceptables en la purificación del producto se decidió cambiar la técnica y así se decidió purificar el producto por medio de cromatografía en columna. Esta columna se preparó con alúmina activada como medio de separación y tetrahidrofurano como eluyente. Una vez disuelto el aminobenzo-15-corona-5 (H_2N -15-corona-5) se comenzó a eluir el tetrahidrofurano, se colectaron ocho fracciones de aproximadamente 250 ml. cada una, y estas al ir eluyendo el THF se fueron tornando de un color más amarillo, las más ricas en producto fueron la 4a., y la 5a., después se evaporó el solvente de cada una de las fracciones por separado y se les aplicó vacío para secarlas (casi un día completo).

Para su caracterización se corrió un espectro I.R.

(Fig. 2,8) del cual se presenta la asignación de bandas en la siguiente tabla:

BANDAS	ASIGNACION
3360 cm^{-1}	$-\text{NH}_2$
2925 "	$-\text{CH}_2$
1620 "	$-\text{NH}$ Flexión en el plano
1450 "	$-\text{CH}_2\text{O}$

Tabla I. Asignación de bandas del espectro I.R. para el compuesto aminobenzo 15-corona-5.

2.4.1.5. Síntesis de Metacrilamidobenzo-15-corona-5

La síntesis de este monómero se llevó a cabo por medio de la reacción entre el correspondiente amino éter de corona (aminobenzo-15-corona-5) y cloruro de metacrilolilo, conforme a la siguiente reacción.

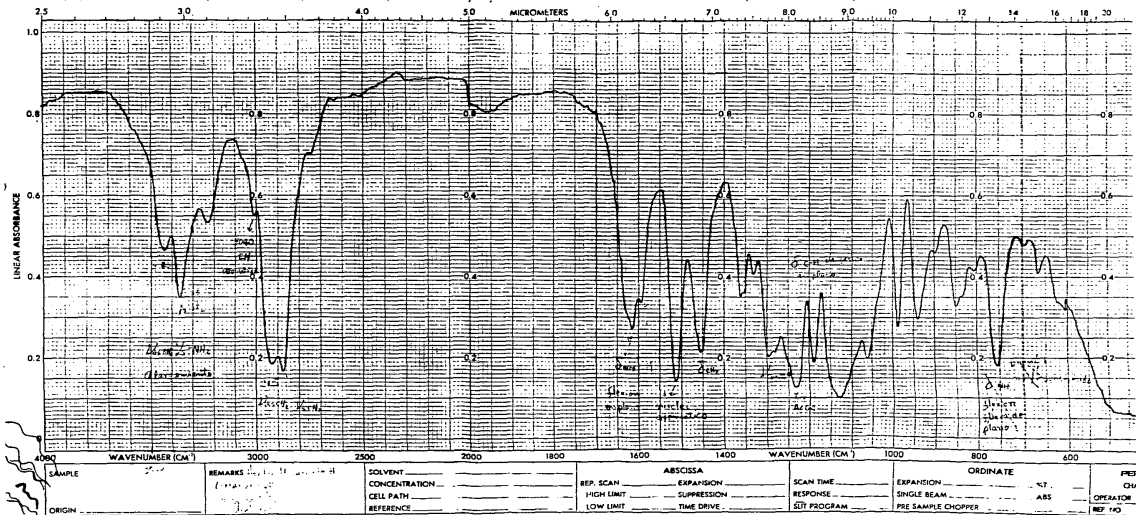
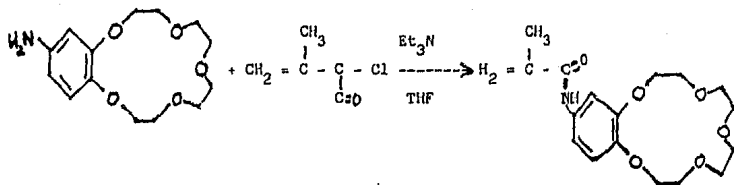


Fig. 2.0. Espectro infrarrojo del compuesto

Aminobenzo-15-coroaa-5.

REACCION VI:



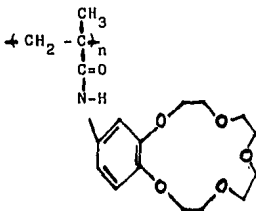
Esta reacción se llevó a cabo a 40°C , en THF utilizando trietanolamina como receptor de hidrógeno. El monómero se obtuvo en forma de cristales blancos (p.f. $149-151$).

Capítulo 3
POLIMERIZACION POR RADICAL

3.1. Introducción

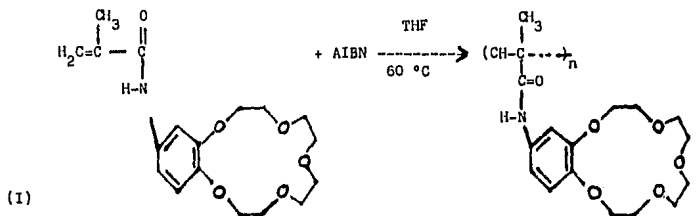
En este capítulo se describe la polimerización del monómero de metacrilamidobenzo-15-corona-5, utilizando la reacción de radicales libres, con azo-bis-iso-butiro-nitrilo (AIBN) como iniciador de la reacción en cadena.

3.2. Homopolimerización de metacrilamidobenzo-15-corona-5



La polimerización del monómero metacrilamidobenzo-15-corona-5, se llevó a cabo utilizando AIBN como iniciador, en una polimerización por radicales libres, de acuerdo a la siguiente reacción:

REACCION VII:

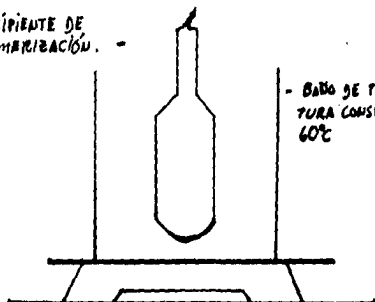


Para esta síntesis se disolvieron 500 mg. (0.001 mol) de metacrilamidobenzo-15-corona-5 en 1 ml de THF, y 5 mg. de AIBM. Después de añadidos los reactivos al recipiente especial de polimerización (Fig. 3,8), se procedió a enfriarlo con mezcla de hielo seco-metanol, acto seguido se le aplicó vacío y en el sistema se aplicó corriente de nitrógeno para eliminar trazas de oxígeno.

Hecho esto se selló el recipiente y se colocó en un baño de agua a una temperatura constante de 60 °C. Se dejó en estas condiciones durante toda la noche y se abrió al día siguiente, con un tiempo total de reacción de 16 hr. Al completarse la reacción se purificó el polímero bastante fibroso. El proceso de purificación se llevó a cabo dos veces.

El producto de esta reacción se secó en vacío y el peso de producto crudo fue de 0.28 gr., logrando un rendimiento del 57 %.

RECIPIENTE DE
POLIMERIZACIÓN.



- BANO DE TEMPERA
TURA CONSTANTE A
60°C

25

Fig. 3,8 Sistema utilizado en la polimerización de los monómeros de corona consistente en: un baño de temperatura constante y tubo de vidrio sellado.

En la tabla 3.1 se muestra un gráfico comparativo de la homopolimerización por radical de los monómeros de corona.

TABLA 3.1 Homopolimerización por radical de los monómeros de corona

Monómero	(gr.)	Solvente	AIBN	Temp.	Tiempo	Rend.
MA15C5	(0.5)	DMF (1ml)	5 mg	70	13 hrs	0.15 (30%)
A15C5	(0.5)	THF (2ml)	5 mg	70	13 hrs	0.31 (62%)
A15C5	(0.5)	THF (1ml)	5 mg	70	13 hrs	0.17 (34%)

MA15C5: Metacrilamidobenzo-15-corona-5

AIBN: Azo-iso-butilonitrilo

A15C5: Acrilamidobenzo-15-corona-5

Temp.: Temperatura de reacción

DMF: Dimetilformamida

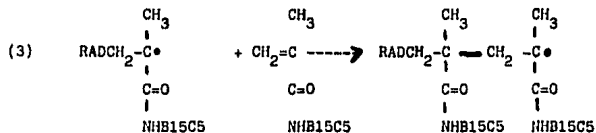
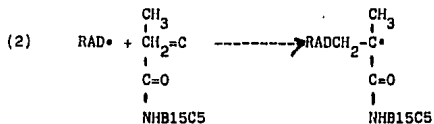
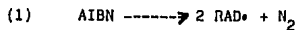
Tiempo: Tiempo total de reacción

THF: Tetrahidrofurano

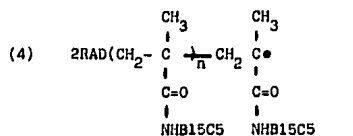
Rend.: Rendimiento de la polimerización

El mecanismo de la polimerización por radical fue

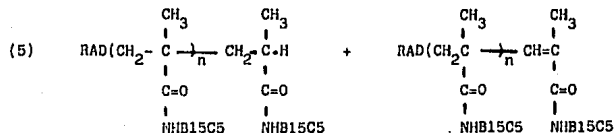
el siguiente:



Después se repiten los pasos como en (3), hasta que finalmente:



↓ DESPROPORCION



Capítulo 4

EXTRACCION SELECTIVA DE PICRATOS DE METALES ALCALINOS EN EL SISTEMA H_2O/CH_2Cl_2

4.1. Introducción

Como ya se había mencionado anteriormente, el interés en los poliéteres cíclicos descritos por Pedersen,¹³ radica en sus excepcionales propiedades de complejación, debido principalmente a sus cavidades hidrofílicas con dimensiones propias y a sus exteriores hidrofóbicos, donde se forman complejos anfitrión-huésped, selectivamente con los cationes según la relación del tamaño de la cavidad del poliéter cíclico y el diámetro del catión. Los complejos de poliéteres cíclicos se forman con algunas sales, especialmente con aquéllas de cationes alcalinos y alcalinoterreros, en ambos estados; cristalinos y en solución.

En un complejo tipo del poliéter, el catión se localiza en el centro del anillo central, en el plano o casi en el plano de los átomos de oxígeno, manteniéndose ahí debido principalmente a las fuerzas electrostáticas ion-dipolo.

La formación de complejos en solución puede detectarse de diversas maneras, tales como: cambios espectrales, alteración en solubilidades y electroquímicamente. Las

constantes de equilibrio durante la complejación, se ha medido en un buen número de sistemas, a través de potenciometría,¹⁰ calorimetría¹¹ y espectroscopía.¹²

Un método menos directo para el estudio de la tendencia a la formación de complejos de varios sistemas sal-poliéter fue dispuesto y utilizado extensivamente por Federsen²⁰ como sigue; una solución acuosa de sal, usualmente picrato, en la presencia de hidróxido en exceso, se pone en contacto, con una solución de poliéter en un solvente orgánico, para determinar la distribución del equilibrio, de la sal entre las dos fases. La cantidad en la cual la sal es extraída hacia la fase orgánica es tomada como la medida en la cual hay formación de complejos, sal poliéter. El alcance de la extracción evidentemente no depende únicamente del equilibrio en la complejación, sino también en los coeficientes de partición y solubilidad de las varias especies complejadas o sin complejar. Este método ha probado ser muy conveniente para rápidas semblanzas de equilibrios, y ha dado el suficiente buen resultado para apreciar los efectos de factores tales como; tamaño del anillo y tamaño catiónico en la complejación, estos resultados son consistentes con los derivados mediante otros métodos.

4.2. Experimentación

La manifestación mas simple de la formación de complejos por poliéteres es la solubilización de sales inorgá-

nicas en solventes orgánicos. Dicha propiedad es también potencialmente la más útil.

El método de extracción por solvente es, generalmente el más útil, porque puede aplicarse a todos los compuestos de corona, y las eficiencias en la formación de complejos pueden jerarquizarse numéricamente.

El fundamento en que se basa la técnica es que: "Cuando una solución acuosa de una sal de metal alcalino, conteniendo una concentración muy baja de picrato del mismo catión, es mezclada con un volumen igual de un solvente orgánico inmiscible, casi todo el picrato estará presente en la fase acuosa amarilla y la fase orgánica permanecerá sin color. Ahora, si un poliéster es añadido al sistema, al disolverlo en la fase orgánica, éste transferirá a la fase orgánica el picrato". El alcance dependerá de la efectividad del poliéster como agente complejante para el catión en cuestión. Concretando, si éste no es efectivo, la fase orgánica permanecerá sin color; y al contrario, si es muy efectivo, la mayor intensidad del color aparecerá en la fase orgánica. Las eficiencias de los compuestos de corona, caerán dentro de estos límites, y pueden ser expresadas, en porcentajes de extracción. La concentración de picrato, el cual tiene un máximo de absorbancia cerca de los 360 nm, se determina por medio de un espectrofotómetro UV/VIS.

4.2.1. Extracciones de Picrato por Eteres de Corona

Como se expuso anteriormente, el método que se utilizó para la validación y posterior fundamento de la discusión de la caracterización de los poliéteres, fue el método de Pedersen,²⁰ como sigue; en el embudo de separación se pusieron 5 ml. de ácido pícrico acuoso (1.4×10^{-4} m/l), y 5 ml. de hidróxido de metal alcalino (0.02 m/l) y se mezclaron bien.

Una vez hecho esto, se añadieron 10 ml. de la solución de éter de corona en cloruro de metileno (3.5×10^{-4} m/l), y se agitó repetidamente la solución, usualmente 100 veces ó 3 min. cuando menos.

Con este proceso el equilibrio es alcanzado rápidamente. Se aseguró que la agitación adicional no incrementara el porcentaje de la extracción. Este procedimiento fue utilizado primeramente por Pedersen²⁰ y seguido por varios investigadores mas.

En algunos casos se observó la formación de espuma en la interfase, aunque desapareció casi completamente, al cabo de algún tiempo.

Posteriormente se separaron ambas soluciones (Fig. 4,1) y se midió por separado la concentración de picrato en cada fase, por medio de espectroscopía ultravioleta/visible (UV/VIS), las lecturas se tomaron a una longitud de onda (λ) λ = 357 nm, y con una constante de adsortividad de $\epsilon = 1.5 \times 10^{-4}$ (/mol cm) para la fase acuosa, y a $\lambda = 374$ nm, $\epsilon = 1.0 \times 10^{-4}$ (/mol cm) en la fase orgánica.

El porcentaje de picrato extraído en la capa orgánica se calculó en base a la concentración de picrato total en ambas fases. Puesto que los instrumentos que utilizamos no tienen un alto poder de resolución (Perkin Elmer, modelo 402, o Coleman 139) el rango de error que se tuvo fue de un 2 a 3 %, de los datos obtenidos para el sistema de extracción de picrato por el polimetacrilamidabenco-15-corona-5/K, fueron de un total de cálculo de extracción del 95 y 97 %. Las mediciones fueron realizadas dos a tres veces y los datos mostrados son el promedio de éstos. Sin embargo, se piensa que los datos son los adecuados para el presente trabajo.

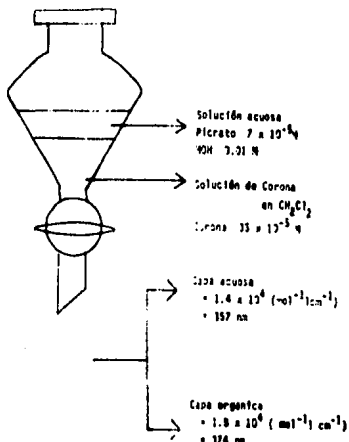


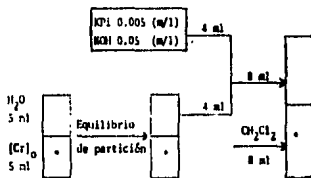
Fig. 4.1 Descripción gráfica del sistema de extracción de picrato por el poliéter.

4.2.2. Determinación de los Coeficientes de Partición

Los coeficientes de partición de los monómeros y polímeros de corona se determinaron como se muestra en el esquema 1 como sigue: 5 ml. de agua destilada se equilibraron con 5 ml. de solución de éteres de corona ($2 - 3 \times 10^{-3}$ m/l) en cloruro de metileno con agitación vigorosa, durante 10 min. Después se tomaron 4 ml. de la solución acuosa así obtenida y se les agregó un volumen igual de solución acuosa de picrato de metal (0.005 m/l) conteniendo hidróxido de metal (0.05 m/l). A los 8 ml. de la solución resultante se le añadió un volumen igual de cloruro de metileno puro y la mezcla se agitó bien. La concentración del complejo en la fase orgánica se midió por espectrofotometría UV/VIS (374 mn, $= 1.8 \times 10^4$ l/mol cm).

4.3. Resultados y Discusión

Las propiedades de unión con cationes de estos mo-



Esquema 4,1 Descripción gráfica de la secuencia de la determinación del coeficiente de partición, *: fase orgánica.

números y polímeros fueron evaluados por medio de la extracción de picrato metálico acuoso en cloruro de metileno. En la ausencia de éteres de corona, el picrato de metal alcalino es incapaz de distribuirse en la fase orgánica cuando está equilibrado, entre el volumen igual, de cloruro de metileno y agua. En presencia de éteres de corona, sin embargo, la corona se compleja con el catión, aumentando la lipofilidad, y por ende el picrato acomplejado es extraído a la fase orgánica.

Basados en este principio, la formación de complejo puede evaluarse midiendo la cantidad de picrato extraído por medio de espectrofotometría UV/VIS.

En la tabla 4,1 se muestra el porcentaje de picrato extraído en la fase orgánica. En la fig. 4,1 se muestran los porcentajes de picrato extraídos, como una función de la reacción entre la corona y el picrato.

Esto se debe a la facilidad de formación de complejos 1:2 tipo "Sandwich" cuando el K o el Rb están entre unidades de benzo-15-corona-5, puesto que en este caso el tamaño del catión excede el tamaño de la cavidad de la corona (Véase tabla 4,2).

Se obtuvieron extracciones relativamente altas para el Li en comparación con el poliestireno análogo. Para investigar la posibilidad de formación de complejo entre el Li y el grupo amida, se realizó la misma extracción utilizando polimetacrilanilida(3), sin embargo, se observó muy

TABLA 4,2

 PORCENTAJE DE PICRATO EXTRAIDO EN LA FASE ORGANICA

CORONA	% Extraído de Picrato de:				
	Li	Na	K	Rb	Cs
1	5	7	20	19	9
Poli-1	13	24	96	93	51

$[Cr]_0 = 35 \times 10^{-5} (m/l)$, $[mPi] = 7 \times 10^{-5} (m/l)$, $[mOH] = 0.01 (m/l)$

1 Metacrilamida benzo-15-corona-5

Poli-1 Polimetacrilamida benzo-15-corona-5.

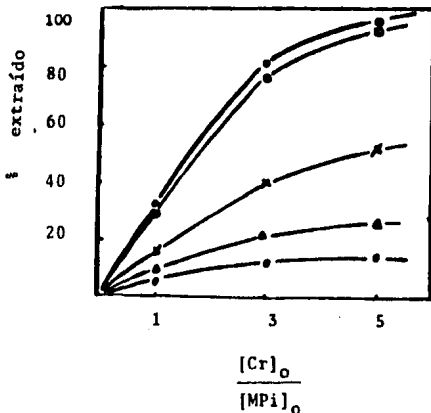


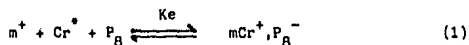
Fig. 4.1. Porcentaje de picrato extraído por polimetacrilamida-benzo-15-corona-5, contra la concentración inicial de corona a picrato. $[mPi] = 7 \times 10^{-5} (m/l)$; $[mOH] = 0.01 (m/l)$; K(○), Rb(◐), Cs(●), Na(▲), Li(●).

TABLA 4,2. Tamaño de la Cavity de Corona y Diámetro del Cation

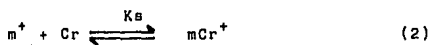
CATION		ETER DE CORONA	
TIPO	DIAMETRO DEL ION(A)	TIPO	DIAMETRO DE LA CAVIDAD(A)
Litio(Li)	1.2		
Sodio(Na)	1.90	15-corona-5	1.7-2.2
Potasio(K)	2.66		
Rubidio(Rb)	2.96		
Cesio(Cs)	3.34		

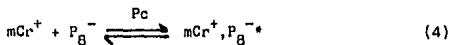
poca extracción, siempre menor del 1 %. Por lo tanto la formación del complejo de Li con el grupo amida, si hay alguno, no causa extracción significativa.

Suponiendo una extracción 1:1, el equilibrio de la extracción se puede expresar como en la ec. 4,1.



el cual comprende los siguientes tres equilibrios:





* ; denota fase orgánica

Cr ; éteres de corona

P_8^- ; anión picrato

m^+ ; catión metálico

La constante de extracción total está dada por la ecuación:

$$K_e = K_s P_e P_c \quad (5)$$

donde;

P_e = Coeficiente de partición del poliéter

P_c = Coeficiente de partición del complejo de iones separados acuosos a iones apareados en la fase orgánica.

K_s = Constante de estabilidad de complejo catiónico acuoso.

K_e = Constante de equilibrio de extracción.

Los efectos electrónicos de la constante de extracción fueron estudiados por Smid et.al.,²¹ respecto al benzo-corona-5 substituidos, quienes encontraron una relación lineal entre la constante de unión o la constante de equilibrio de extracción y el valor del substituyente de Hammet. Sin embargo, la diferencia en la extracción entre de-

rivados de estireno y derivados de metacrilamida, no pueden racionalizarse por su efecto electrónico. Poniendo más en claro esta diferencia, determinamos el P_e por el método descrito en la sección experimental y los resultados se muestran en la tabla 4.4.

TABLA 4.4. Coeficiente de Partición de Eteres de Corona (P_e)

CORONA	$[Cr]_0$ (m/l)	$ COMPLEJO ^*$ (m/l)	P_e
benzo-15-corona-5	2.0×10^{-2}	3.89×10^{-5}	0.30 1.3×10^{-2}
polibenzo-15-corona-5	1.9×10^{-3}	0.75×10^{-5}	0.40 1.3×10^{-2}

Los valores de P_e obtenidos son mas grandes que los que se obtuvieron para los derivados de poliestireno, los valores reportados son 5.1×10^{-4} (vinilbenzo-15-corona-5) 0.11×10^{-4} (polivinilbenzo-15-corona-5), 19×10^{-4} (vinilbenzo-18-corona-6), 0.073×10^{-4} (polivinilbenzo-18-corona-6).¹ Los altos valores de P_e para derivados de metacrilamida pueden atribuirse a la alta afinidad de estos monómeros y polímeros debido a la presencia de grupos amida polares por el agua.

Es de mencionarse también que la solubilidad de estos monómeros en solventes orgánicos es más pequeña que la de los análogos de estireno, por ejemplo, su solubilidad en THF es mas limitada y se tiene que añadir DMF en su polime-

rización.²² Además, el polímero muestra un valor comparable o un poco mas grande de P_e que el monómero, diferente a los derivados de poliestireno. Puesto que el método utilizado es indirecto, no se puede realizar una discusión estricta, sin embargo, se puede decir que el valor de P_e del polímero no es menor que el del monómero. Así, podremos decir que un valor alto de P_e , cuando menos corresponde a un factor indicativo para la también alta extracción de los derivados de metacrilamida.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Capítulo 5

CONCLUSIONES GENERALES

5.1. Introducción

Para obtener información acerca de la estequiometría de la formación de complejos, se trabajó una caracterización de la relación máxima de la concentración de catión/corona.

4.2. Discusión

Como observaremos en el contenido general del trabajo, con el incremento de la concentración de picrato en la fase acuosa, podrá extraerse más sal en la fase orgánica.

Como consecuencia de esto, si la constante de extracción es suficientemente grande, se podrá alcanzar un punto donde casi todos los ligandos de corona formen complejo con el catión. Debido a lo anterior es interesante obtener información acerca de la estequiometría de los complejos.

Se llevó a cabo una serie de extracciones con las siguientes condiciones: concentración 7×10^{-5} (m/l) de corona y 0.01 (m/l) de base. En este caso se midió solamente la concentración de picrato en la fase orgánica.

Como consecuencia de esto, si la constante de extracción es suficientemente grande, se podrá alcanzar un punto donde casi todos los ligandos de corona formen complejo con el catión. Debido a lo anterior es interesante obtener una relación máximo catión/corona ya que puede proveer información acerca de la estequiometría de los complejos.

Se llevó a cabo una serie de extracciones con las siguientes condiciones: concentración 7×10^{-5} (m/l) de corona y 0.01 (m/l) de base. En este caso se midió solamente la concentración de picrato en la fase orgánica.

Los resultados se muestran en las figuras 5,1 a 5,4 donde la relación de la concentración del picrato que formó complejo y la concentración inicial de corona son graficados contra la relación de concentración del picrato inicial. En el par catión-corona que forma complejo 1:2, la relación de corona que formó complejo a la corona inicial es dos veces mayor que para la relación de catión que se complejó a corona inicial y no pasa de 0.5, mientras en el par que forma complejo 1:1, ambas relaciones son las mismas y pueden exceder de 0.5. Como se muestra en estas figuras, en el caso de éteres de corona poliméricos, la relación de concentración $|\text{complejo}|/|\text{Cr}|_0$ se vuelve saturada con el incremento de la relación $|\text{Pi}|_0/|\text{Cr}|_0$, esto es notable especialmente para los sistemas poli-benzo-15-corona-5/
K, Rb, Cs (Figs. 5,1-5,4).

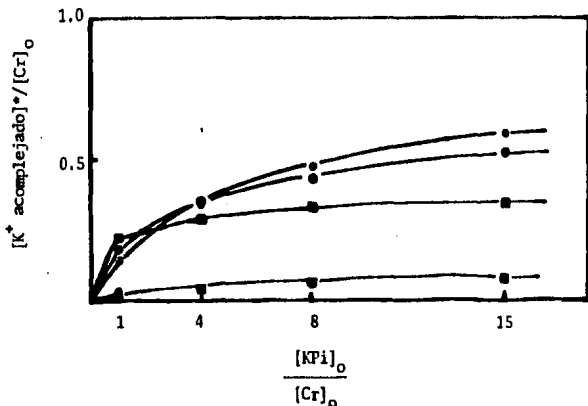


Fig. 5.1 Relación de picrato de potasio extraído a corona inicial contra la relación de la concentración de picrato inicial a corona inicial. Polibenzo-15-corona-5 (\square), benzo-15-corona-5 (\bullet).

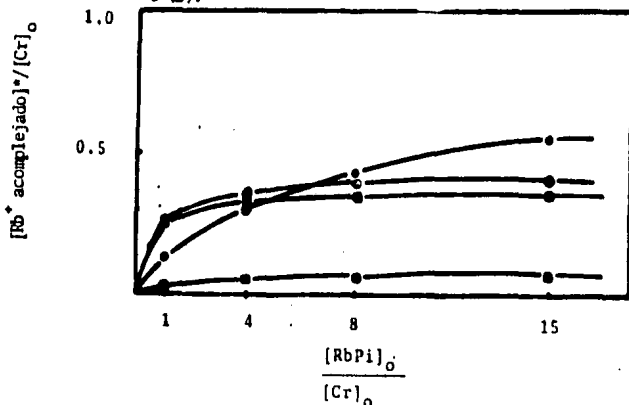


Fig. 5.2 Relación de la concentración de picrato de rubidio extraído a corona inicial contra la relación de la concentración de picrato inicial a corona inicial. Polibenzo-15-corona-5 (\square), benzo-15-corona (\bullet).

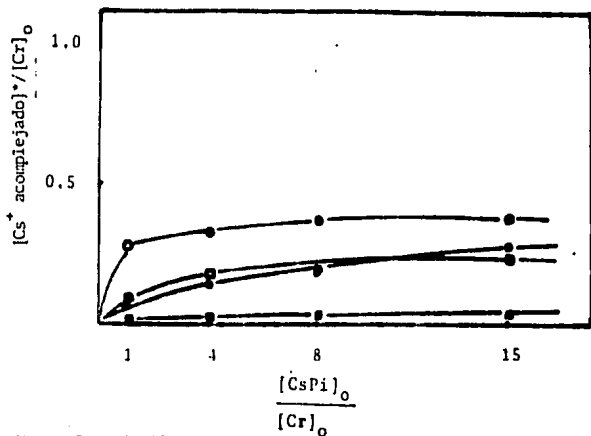


Fig. 5.3 Relación de la concentración de picrato de cesio extraído a corona inicial contra la relación de la concentración de picrato inicial a corona inicial. Polibenzo-15-corona-5 (○), benzo-15-corona-5 (◻).

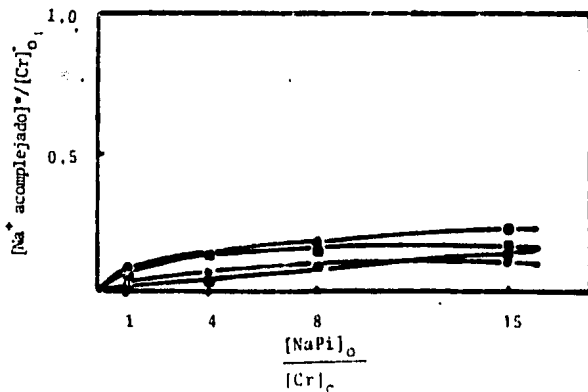


Fig. 5.4 Relación de la concentración de picrato de sodio extraído a corona inicial contra la relación de la concentración de picrato inicial a corona inicial. Polibenzo-15-5 (◻), benzo-15-corona-5 (◼).

En estos casos, los valores máximos para la relación de concentración $\{\text{Complejo}\}/\{\text{Cr}\}_0$ son aproximadamente 0.4, lo que significa que se formaron complejos 1:2. Los resultados son razonables en estos pares porque el tamaño del catión excede al tamaño de la cavidad del anillo.

En el caso en donde se forma un complejo 1:2, la relación de concentración $\{\text{Complejo}\}/\{\text{Cr}\}_0$ teóricamente debe alcanzar el valor constante de 0.5, sin embargo, sólo alcanza el de aproximadamente 0.4. Se realizaron también extracciones de picrato de sodio NaPi , bajo las mismas condiciones experimentales, los resultados se muestran en la Fig. 5.4. Ya que las constantes de extracción son mas pequeñas en todos los casos, la razón o relación de concentración $\{\text{Complejo}\}/\{\text{Cr}\}_0$ crece pero se mantiene en los valores mas bajos.

4.3. Conclusión

Smid et.al.,¹ trabajaron sobre los mismos experimentos pero con derivados de poliestireno. En el caso de ellos, en el sistema donde se forma el complejo 1:2, se alcanza un valor máximo de 0.42. Se atribuyó la desviación del valor teórico al factor estadístico, es decir, según los cálculos de Flory,²³ cuando se aparean al azar los substituyentes consecutivos de la unidad estructural $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$, quedan sin aparear el 13.5 % de los substituyentes.

Esto es aplicable a los procesos irreversibles y

la formación de complejos es un proceso reversible. Sin embargo, el resultado experimental sugiere que el valor máximo en el sistema donde se forma el complejo 1:2 no excede de 0.42 en el caso de derivados de poliestireno y de 0.4 en el caso de nuestro polímero.

Se puede atribuir la desviación del valor teórico a la repulsión electrostática y al efecto conformacional. Es decir, en el caso del polímero, la presencia de un complejo afectará en forma negativa la formación de otro complejo en la misma cadena y este efecto se incrementará con el aumento de la densidad del complejo en la cadena del polímero. Además, en el caso donde se forma un complejo 1:2, el impedimento estérico puede incrementarse ya que se requiere un cambio en la conformación para la conveniente alineación de los ligandos de corona. El valor máximo de saturación para los derivados de polimetacrilamida fue ligeramente inferior al de los derivados del poliestireno. Probablemente ésto se debe a la mayor rigidez de nuestro polímero debido a la presencia del grupo -metilo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Kopolow, T.E. Hogen Esch, J. Smid, *Macromolecules* 6,133(1973).
2. K.H. Wong, K. Yagi, J. Smid, *J. Membr. Biol.* 18,379(1974).
3. Keiichi Kimura, Takemi Maeda, Toshiyuki Shono, *Talanta* 26,945(1979)
4. Keiichi Kimura, Takemi Maeda, Toshiyuki Shono, *Polym. Bull.* 1,403 (1979).
5. A.J. Varma, T. Majewicz, J. Smid, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 17,1573(1979).
6. Keiichi Kimura, Takemi Maeda, Hiroshi Tamura, Toshiyuki Shono, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 95,91(1979).
7. R. Ungaro, B. El Haj, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* 98,5198(1976).
8. C.J. Pedersen, *Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Bio.* 27,1305(1968).
9. A. Luttringhaus, K. Ziegler. *Ann. Chem.* 528,181-209(1937).
10. H.K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.* 93,600(1971).
11. R.M. Izatt, J.H. Rytting, *Science* 164,443(1969).
12. K.H. Wong, G. Koniser, and J. Smid 92,666(1970).
13. C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.,* 89,7017(1967).
14. K. Kimura, T. Maeda and T. Shono, *Talanta*, 26,945(1979).
15. K. Kimura, T. Maeda and T. Shono, *Anal. Lett* 11,821(1978).
16. Existen muchos artículos relacionados; aquí se citan solo algunos de reciente revisión bibliográfica:
 - a. J.J. Christensen, Delbert J. Eatough and Reed M. Izatt, *Chem. Rev.* 74,351(1974).
 - b. Jerald S. Bradshaw and Paul E. Stott, *Tetrahedron* 36,461 (1980).

- c. S. Bradshaw, G.E. Maas, R.M. Izatt and J.J. Christensen, Chem. Rev. 79,37(1979).
 - d. J.J. Christensen, J.O. Hill, R.M. Izatt, Science 174,459(1971).
 - e. Poonia and BajaJ, Chem. Rev., 79,389(1979).
 - f. C.J. Pedersen and H.K. Frensdorff, Angew. Chem., Int. Ed, Engl., 11,16(1972).
 - g. J.N. Lehn, Struct. Bonding (Berlin) 16,1(1973).
 - h. M.R. Truter, Struct. Bonding (Berlin) 16,71(1973).
 - i. W. Simon, W.E. Morf and P. Ch. Meier, Struct. Bonding (Berlin) 16,133(1973).
 - j. R.M. Izatt, D.J. Eatough and J.J. Christensen, Struct. Bonding (Berlin) 16,161(1973).
 - k. R.M. Izatt and J.J. Christensen Eds., "Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds" Academic Press, New York, 1978.
 - l. I.M. Kolthoff, Anal. Chem., 51, IR(1979).
 - m. D.J. Cram and J.M. Cram, Science, 183,803(1971).
- 17. A. Luttringhaus, Ann., 528,181(1937).
 - 18. A. Luttringhaus, Ann., 528,211(1937).
 - 19. A. Luttringhaus, Ann. 528,223(1937).
 - 20. a. C.J. Pedersen, Fed. Proc., Fed. Amer. Soc. Exp. Biol., 27,1305 (1968).
 - b. J. Amer. Chem., Soc., 92,391(1970).
 - 21. R. Ungaro, B. El Haj and J. Smid, J. Am. Chem. Soc., 98,5198(1976)
 - 22. K. Yagi, J.A. Ruiz and M.C. Sánchez, Makromol. Chem. Rapid Commun. 1,263(1980).
 - 23. P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 61,1518(1939).