



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

00582

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

Estudio de metales alcalinos con feniltetrazoles
en ambientes libre y secuestrados

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Michelle Hernández Arganis



TUTOR: Dr. Raymundo Cea Olivares

AÑO: 2005



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.

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 6 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del doctor Raymundo Cea Olivares.

Jurado Asignado

Presidente	Dr. Anatoly Yatsimirsky
Primer vocal	Dr. Hugo Torrens Miquel
Segundo vocal	Dr. Rafael Moreno Esparza
Tercer vocal	Dr. Noé Zúñiga Villarreal
Secretario	Dr. Panka Sharma
Primer Suplente	Dr. Herbert Höpfl Bachner
Segundo suplente	Dr. Rúben Alfredo Toscano

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Michelle Hernández
Arganis

FECHA: 22/11/05

FIRMA: [Firma]

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Al Instituto de Química

A la DGEP por la beca otorgada durante mi maestría y doctorado

Al CONACYT por la beca otorgada durante mi doctorado

Al Doctor Raymundo Cea Olivares por todo su apoyo

A los miembros del comité tutelar y a los miembros del jurado por sus aportaciones para el enriquecimiento de este trabajo.

Al personal técnico-académico del Instituto de Química

A mis padres y hermana
G. R. A. S.

ÍNDICE GENERAL

Abreviaturas y Símbolos	
Lista de Figuras y Tablas	
Numeración de los compuestos Estudiados	
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	3
1.1 Tiotetrazoles	3
1.2 Tetrazolinonas	8
1.3 Eteres Corona	10
OBJETIVOS	16
HIPÓTESIS	17
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	18
Síntesis de los heterociclos 1-feniltetrazol-5tiona y 1-feniltetrazol-5ona	18
Síntesis de la corona 18C6-(benzo-4-carboxilato) de trifenilestaño	19
Síntesis de las sales 1-feniltetrazol-5tiolato y 1-feniltetrazol-5olato con metales alcalinos	20
Síntesis de los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolatos y 1-feniltetrazol-5olatos de metales alcalinos con éteres corona	20
2.1 Infrarrojo	23
2.2 Espectrometría de masas	25
2.3 RNM	27
2.4 Análisis elemental	34
2.5 Datos Cristalográficos	35
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
3.1 Caracterización espectroscópica	38
3.2 Análisis Estructural de las Sales 1-feniltetrazol-5tiolato de metales alcalinos, $M[\phi Tz]$, $M = Na$ (2), K (3), Rb (4) y Cs (5)	45
3.2.1 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de sodio, $Na[\phi Tz]$, 2	45
3.2.2 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de potasio, $K[\phi Tz]$, 3	48
3.2.3 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de rubidio, $Rb[\phi Tz]$, 4	50
3.2.4 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio,	52

Cs[ϕ Tz], 5	
3.2.5 Comparación de las estructuras cristalinas de las sales 1-feniltetrazol-5tiolato, M[ϕ Tz], M = Na (2), K (3), Rb (4) y Cs (5)	54
3.3 Análisis Estructural de los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolato de metales alcalinos con éteres corona, [M(C)][ϕ Tz] [M = Li (7), Na (9) y Cs(17), C = 15C5; M = K (11), Rb (14) y Cs (18), C = 18C6; M = Cs, C = DB24C8 (20)]	57
3.3.1 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de litio 15-corona-5, [Li(15C5)][ϕ Tz], 7	57
3.3.2 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de sodio 15-corona-5, [Na(15C5)][ϕ Tz], 9	60
3.3.3 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de potasio 18-corona-6, [K(18C6)][ϕ Tz], 11	63
3.3.4 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de rubidio 18-corona-6, [Rb(18C6)][ϕ Tz], 14	66
3.3.5 Estructura cristalina del compuesto bis(1-feniltetrazol-5tiolato de cesio 15-corona-5), {[Cs(15C5)][ϕ Tz]} ₂ , 17	69
3.3.6 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio 18-corona-6, [Cs(18C6)][ϕ Tz], 18	72
3.3.7 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio dibenzo-24-corona-8, [Cs(DB24C8)][ϕ Tz], 20	74
3.3.8 Comparación de las estructuras cristalinas de los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolato con metales alcalinos y éteres corona, [M(C)][ϕ Tz] [M = Li, C = 15C5 (7); M = Na, C = 15C5 (9); M = K, C = 18C6 (11); M = Rb, C = 18C6 (14); M = Cs, C = 15C5 (17), 18C6 (18), DB24C8 (20)]	77
3.4 Estructuras cristalinas de los compuestos 1-feniltetrazolin-5olatos de metales alcalinos con éteres corona, [M(C)][ϕ Tzona], (M = Na (34), C = 15C5; M = K (37), Rb (40), Cs (44a y 44b), C = 18C6)	79
3.4.1 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de sodio 15-corona-5, [Na(15C5)][ϕ Tzona], 34	79
3.4.2 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de potasio 18-corona-6, [K(18C6)][ϕ Tzona], 37	81
3.4.3 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de rubidio 18-corona-6, [Rb(18C6)][ϕ Tzona], 40	83

3.4.4 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de cesio 18-corona-6, [Cs(18C6)][ϕ Tzona], 44	85
3.4.5 Comparación de las estructuras cristalinas de los compuestos con corona [M(C)][ϕ Tzona], (M = Na (34), c = 1 5C5; M = K (37), Rb (40), Cs (44a y 44b), c = 18C6)	91
3.5 Cálculos Teóricos	93
4. CONCLUSIONES	100
REFERENCIAS	102
APÉNDICE	108

Abreviaturas y Símbolos

Tz = 1-organil-tetrazol-5-tiona

ϕ Tz = 1-fenil-tetrazol-5-tiona

MeTz = 1- metil-tetrazol-5-tiona

ϕ Tzona = 1-fenil-tetrazolin-5-ona

ϕ = fenilo

o = orto

m = meta

p = para

i = ipso

EM = espectrometría de masas

TMS = tetrametilsilano

C = éter corona

DB = dibenzo

lit = literatura

PM = peso molecular

c/d con descomposición

m = intensidad media

f = intensidad fuerte

s = singulete

a = señal ancha

d = doblete

t = triplete

m = multiplete

ms = multipletes

H = protón

Hs = protones

ppm = partes por millón

θ = ángulo

λ = longitud de onda

δ = desplazamiento químico

ν = vibración de elongación

b = vibración de deformación

Lista de Figuras y Tablas

Figuras

Figura 1. Tiotetrazol

Figura 2. Formas tautoméricas del tiotetrazol. a) tiona, b) tiol

Figura 3. Estructura cristalina del compuesto 1-metiltetrazol-5tiol, MeTz

Figura 4. Posibles distribuciones de la carga electrónica en el anión tiotetrazolato

Figura 5. Estructura propuesta para el híbrido de resonancia del sistema 1-feniltetrazol-5tiolato

Figura 6. Estructura cristalina del compuesto bis(1-naftiltetrazol-5tiolato)bario(II)·3HMFA

Figura 7. a) Estructura cristalina del compuesto $[K(18C6)][MeTz]$, b) Estructura cristalina del compuesto $[Na(18C6)(H_2O)_2][\phi Tz]$

Figura 8. Formas tautoméricas del ligante tetrazolinona. a) ona, b) ol

Figura 9. Reacción de hidrogenación de los ariloxitetrazoles

Figura 10. Estructura del compuesto de bis-cloro-di-(5-fenoxi-1-feniltetrazol) Pd (II)

Figura 11. a y b) Estructura cristalina del compuesto $K(18C6)$, c) Estructura cristalina del compuesto $Cs(18C6)$

Figura 12. Representaciones esquemáticas de algunos modos de enlace encontrados en compuestos con éteres corona

Figura 13. Estructura de la corona 4-carboxibenzo-18C6 de trifenil estaño (IV)

Figura 14. a) Estructura cristalina del compuesto $[Cs(18C6)][\phi_2SPNPS\phi_2]$, b) Estructura cristalina del compuesto $[Rb(18C6)][\phi_2SePNPSe\phi_2]$

Figura 15. Estructura cristalina del compuesto $[Li(15C5)][\phi_2SePNPSe\phi_2]$

Figura 16. Estructura cristalina del compuesto bis(1-fenil-5tetrazolato de sodio dihidratado), 2

Figura 17. Celda unitaria del compuesto bis(1-fenil-5tetrazolato de sodio dihidratado), 2

Figura 18. Esfera de coordinación del K^+ , en el compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de potasio, 3

Figura 19. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de potasio, 3

Figura 20. Esfera de coordinación del Rb^+ , en el compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de rubidio, 4

Figura 21. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de rubidio, 4

Figura 22. Esfera de coordinación del Cs^+ en el compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio, 5

Figura 23. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio, 5

Figura 24. Sales de los metales alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5tiona, $M[\phi Tz]$, $M = Na, K, Rb$ y Cs , mostrando el número de coordinación (N. C.)

Figura 25. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de litio (15-corona-5), 7

Figura 26. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de litio (15-corona-5), 7

- Figura 27. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de sodio (15-corona-5), **9**
- Figura 28. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de sodio (15-corona-5), **9**
- Figura 29. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de potasio (18-corona-6), **11**
- Figura 30. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de potasio (18-corona-6), **11**
- Figura 31. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de rubidio (18-corona-6) hemihidratado, **14**
- Figura 32. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de rubidio (18-corona-6) hemihidratado **14**, mostrando los enlaces de H
- Figura 33. Estructura cristalina del compuesto Bis-[1-feniltetrazol-5tiolato de cesio (15-corona-5)], **17**
- Figura 34. Celda unitaria del compuesto Bis-(1-feniltetrazol-5tiolato de cesio (15-corona-5), **17**
- Figura 35. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio (18-corona-6), **18**
- Figura 36. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio (18-corona-6), **18**, mostrando la estructura polimérica
- Figura 37. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio (DB-24-corona-8), **20**
- Figura 38. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio (DB-24-corona-8), **20**
- Figura 39. a) DB-24-corona-8 con Cs^+ , mostrando las interacciones entre el Cs^+ y los O de la cavidad, b) DB-24-corona-8 con Cs^+ , mostrando como la corona envuelve al catión.
- Figura 40. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de sodio (15-corona-5), **34**
- Figura 41. Celda unitaria para el compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de sodio (15-corona-5), **34**
- Figura 42. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5olato de potasio (18-corona-6), **37**
- Figura 43. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de potasio (18-corona-6), **37**
- Figura 44. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de rubidio (18-corona-6), **40**
- Figura 45. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de rubidio (18-corona-6), **40**
- Figura 46. Estructura cristalina del compuesto bis(acuo-1-feniltetrazolin-5olato de cesio (18-corona-6)), **44a**
- Figura 47. Celda unitaria del compuesto bis(acuo-1-feniltetrazolin-5olato de cesio (18-corona-6)), **44^a**
- Figura 48. Celda unitaria del compuesto 1-fenil-tetrazolin-5-olato de cesio (18-corona-6), **44b**
- Figura 49. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de Cesio (18-corona-6), **44b**
- Figura 50. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de cesio (18-corona-6), **44b'**, mostrando el polimero supramolecular.
- Figura 51. Anillos de 6 y 8 miembros del compuesto **44b'**

Figura 52. Cargas de Mulliken para la sal de $K(\phi Tz)$. a) Coordinación bidentada a través de N(4) y S. b) Coordinación bidentada a través de N(3) y N(2)

Figura 53. Cargas de Mulliken para la sal de $K(\phi Tzona)$. a) Coordinación bidentada a través de N(4) y O, b) Coordinación bidentada a través de N(3) y N(4), c) Coordinación bidentada a través de N(2) y N(3)

Figura 54. Cargas de Mulliken. a) Compuesto $[K(18C6)][\phi Tz]$, 11. b) Compuesto $[K(18C6)][\phi Tzona]$, 37.

Tablas

Tabla 1. Diámetros de los cationes alcalinos y de los éteres corona (Å)

Tabla 2. Tiempo de reacción (hrs.), punto de fusión (°C), rendimiento obtenido (%) y Peso Molecular (g/mol) de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5tiona

Tabla 3. Tiempo de reacción (hrs.), punto de fusión (°C), rendimiento obtenido (%) y Peso Molecular (g/mol) de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazolin-5ona

Tabla 4. Vibraciones de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5tiona

Tabla 5. Vibraciones de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazolin-5ona

Tabla 6. Fragmentos encontrados en la espectrometría de masas (FAB^+) para los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5tiona

Tabla 7. Fragmentos encontrados en la espectrometría de masas (FAB^+) para los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazolin-5ona

Tabla 8. RMN de 1H Y ^{13}C (δ en ppm) para los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5tiona

Tabla 9. RMN de 1H Y ^{13}C (δ en ppm) para los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazolin-5ona

Tabla 10. RMN de ^{119}Sn para los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5tiona

Tabla 11. RMN de ^{23}Na de los compuestos de sodio con los ligantes 1-feniltetrazol-5tiona y 1-feniltetrazol-5ona, comparadas con compuestos $NaSCN$

Tabla 12. Análisis elemental para los 1-feniltetrazol-5tiolatos de metales alcalinos con éteres corona

Tabla 13. Análisis elemental para los 1-feniltetrazol-5olatos de metales alcalinos con éteres corona

Tabla 14. Datos Cristalográficos para los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolato de metales alcalinos, $M[\phi Tz]$, donde $M = Na$ (2), K (3), Rb (4) y Cs (5)

Tabla 15. Datos cristalográficos de los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolato de metales alcalinos con éteres corona $[M(C)][\phi Tz]$, donde $M = Li$, $C = 15C5$ (7); $M = Na$, $C = 15C5$ (9); $M = K$, $C = 18C6$ (11); $M = Rb$, $C = 18C6$ (14); $M = Cs$, $C = 15C5$ (17), $18C6$ (18), $DB24C8$ (20)

Tabla 16. Datos cristalográficos de los compuestos 1-feniltetrazolin-5olatos de metales alcalinos con éteres corona $[M(C)][\phi Tzona]$, donde $M = Na$, $C = 15C5$ (34); $M = K$ (37), Rb (40), Cs (44 y 44a) $C = 18C6$

Tabla 17. Diferencia del desplazamiento químico (δ en ppm) entre el C_m y el C_o en la RMN de ^{13}C de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5tiona.

Tabla 18. Diferencia del desplazamiento químico (δ en ppm) entre el C_m y el C_o en la RMN de ^{13}C de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5ona.

Tabla 19. Enlaces de Hidrógeno para el compuesto bis(1-feniltetrazol-5tiolato de sodio dihidratado), $[NaTz \cdot 2H_2O]_2$, **2**, (Å y $^\circ$)

Tabla 20. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) selectos para los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolato de metales alcalinos, $M[\phi Tz]$, $M = Na$ (2), K (3), Rb (4) y Cs (5). Las desviaciones estándar están en paréntesis.

Tabla 21. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) selectos para los compuestos feniltiotetrazolato de metales alcalinos con éteres corona $[M(C)][\phi Tz]$, [$M = Li$, $C = 15C5$ (7); $M = Na$, $C = 15C5$ (9); $M = K$, $C = 18C6$ (11); $M = Rb$, $C = 18C6$ (14); $M = Cs$, $C = 15C5$ (17), $18C6$ (18), $DB24C8$ (20)]

Tabla 22. Enlaces de H, para el compuesto 1-fenil-tetrazol-5-tiolato $18C6$ de rubidio hemihidratado, $Rb(18C6)Tz \cdot \frac{1}{2} H_2O$, **14**, [Å y $^\circ$]

Tabla 23. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) selectos para los compuestos 1-feniltetrazolin-5olatos de metales alcalinos con éteres corona $[M(c)][\phi Tzona]$ ($M = Na$ (34), $c = 15C5$; $M = K$ (37), Rb (40), Cs (44a, 44b y 44b'), $c = 18C6$).

Tabla 24. Enlaces de H (Å y $^\circ$), para los compuestos 1-feniltetrazol-5olato 18-corona-6 de cesio, $[Cs(18C6)][\phi Tzona]$, **44a** y **44b'**

Tabla 25. Distancias de enlace (Å) comparación entre experimentales (E) y calculadas (C)

Tablas 26. Cargas de Mulliken para las coordinaciones bidentadas del compuesto **3**

Tabla 27. Cargas de Mulliken para las coordinaciones bidentadas del compuesto **28**

Tabla 28. Cargas de Mulliken para los compuestos **3**, **11**, **28** y **37**

Numeración de los compuestos estudiados

Li(ϕ Tz)	1
Na(ϕ Tz)	2
K(ϕ Tz)	3
Rb(ϕ Tz)	4
Cs(ϕ Tz)	5
[Li(12C4)][ϕ Tz]	6
[Li(15C5)][ϕ Tz]	7
[Na(12C4)][ϕ Tz]	8
[Na(15C5)][ϕ Tz]	9
[K(15C5)][ϕ Tz]	10
[K(18C6)][ϕ Tz]	11
[K(DB21C7)][ϕ Tz]	12
[Rb(15C5) ₂][ϕ Tz]	13
[Rb(18C6)][ϕ Tz]	14
[Rb(DB21C7)][ϕ Tz]	15
[Rb(DB24C8)][ϕ Tz]	16
[Cs(15C5) ₂][ϕ Tz]	17
[Cs(18C6)][ϕ Tz]	18
[Cs(DB21C7)][ϕ Tz]	19
[Cs(DB24C8)][ϕ Tz]	20
[Li(18C6Sn)][ϕ Tz]	21
[Na(18C6Sn)][ϕ Tz]	22
[K(18C6Sn)][ϕ Tz]	23
[Rb(18C6Sn)][ϕ Tz]	24
[Cs(18C6Sn)][ϕ Tz]	25
Li(ϕ Tzona)	26
Na(ϕ Tzona)	27
K(ϕ Tzona)	28
Rb(ϕ Tzona)	29
Cs(ϕ Tzona)	30

[Li(12C4)][ϕ Tzona]	31
[Li(15C5)][ϕ Tzona]	32
[Na(12C4)][ϕ Tzona]	33
[Na(15C5)][ϕ Tzona]	34
[Na(18C6)][ϕ Tzona]	35
[K(15C5)][ϕ Tzona]	36
[K(18C6)][ϕ Tzona]	37
[K(DB21C7)][ϕ Tzona]	38
[Rb(15C5) ₂][ϕ Tzona]	39
[Rb(18C6)][ϕ Tzona]	40
[Rb(DB21C7)][ϕ Tzona]	41
[Rb(DB24C8)][ϕ Tzona]	42
[Cs(15C5) ₂][ϕ Tzona]	43
[Cs(18C6)][ϕ Tzona]	44
[Cs(DB21C7)][ϕ Tzona]	45
[Cs(DB24C8)][ϕ Tzona]	46

INTRODUCCIÓN

Las sales de los metales alcalinos principalmente de Li, Na y K han sido ampliamente empleadas en la química industrial, en la síntesis de compuestos tanto inorgánicos como orgánicos, a su vez los cationes Na^+ y K^+ desempeñan un papel importante en los sistemas biológicos. Sin embargo la química de coordinación de la familia 1, ha sido un campo que ha suscitado poco interés y sólo hasta esta última década se ha incrementado el desarrollo en esta área. La poca atención prestada a esta química puede deberse a que se ha considerado obvia, pues la habilidad de coordinación de los metales M^+ es débil en comparación con los populares iones de los metales transicionales, aunado al hecho de que puede ser explicada en términos del modelo iónico. Obvio no significa trivial, por esto, para ahondar en la química de estos elementos se estudiaron los compuestos alcalinos con los ligantes 1-feniltetrazol-5tiona y 1-feniltetrazolin-5ona, los cuales son heterociclos de cinco miembros nitrogenados que contienen un grupo tiocarbonilo o carbonilo en posición exocíclica, CN_4X (donde $\text{X} = \text{S}$ o O). Estos ligantes son especialmente atractivos desde el punto de vista estructural ya que poseen una extensa gama de posibilidades de interacción con los metales debido a sus varios sitios potenciales de coordinación, así pueden coordinarse de manera monodentada (N ó al átomo exocíclico), bidentada (N, N ó N, al átomo exocíclico), formar puente entre dos o más átomos metálicos formando oligómeros o polímeros e incluso pueden interactuar con el metal a través de la densidad electrónica π del anillo.

Se han reportado algunas estructuras cristalinas de compuestos metálicos con el ligante 1-feniltetrazol-5tiona tanto con metales transicionales como representativos. En los primeros la coordinación se da a través del átomo de S exocíclico. Mientras que con los metales representativos la interacción principal es con el S pero también se presentan interacciones con los átomos de N del ligante. No se conocen las estructuras con metales alcalinos en donde la interacción con el ligante podría darse exclusivamente con el nitrógeno.

El presente trabajo pretende contribuir a la química de los metales alcalinos; para ello, se realizó la síntesis y caracterización por medio de las técnicas IR, espectrometría de masas, RMN (^1H , ^{13}C , ^{23}Na y ^{119}Sn), análisis elemental de los compuestos con los ligantes 1-feniltetrazol-5tiona (ϕTz) y 1-feniltetrazolin-5ona (ϕTzona) de los metales alcalinos y con diferentes éteres corona. Se realizó un estudio de los compuestos alcalinos con los ligantes feniltetrazol tanto en estado sólido (difracción de rayos X) como en solución (RMN de ^1H , ^{13}C y ^{23}Na) para conocer los modos de coordinación

presentes en estos compuestos en su forma de sal. A su vez se emplearon los éteres corona (12C4, 15C5, 18C6, DB21C7, DB24C8 y 18C6Sn) para investigar los cambios que se producirían en el patrón de coordinación al cambiar el entorno químico, formando sistemas discretos y debido a que se ha observado que la relación del tamaño entre la cavidad del éter corona y el catión alcalino puede ser útil en la separación del par iónico, así como en la obtención de diversos tipos de estructuras (sándwich, club sandwich, dímeros, heterociclos), por lo cual esta relación puede tener un a influencia importante en el patrón de coordinación.

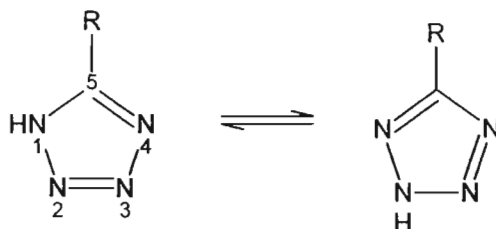
Adicionalmente se realizaron cálculos teóricos de los compuestos de potasio, $[K(18C6)][\phi Tz]$ y $[K(18C6)][\phi Tzona]$ para obtener información acerca de la distribución de la densidad electrónica sobre el anillo, tanto en presencia de la corona como en las sales y compararla con los datos experimentales.

En la primer parte de este trabajo se muestran la síntesis de los ligantes y los compuestos, y se presentan los resultados de la caracterización espectroscópica (IR, RNM, EM), análisis elemental y la difracción de rayos-X. En la segunda parte se discuten los resultados obtenidos, primero se discuten los resultados de la caracterización espectroscópica y después se realizó un análisis estructural: 1) de las sales de los metales alcalinos con el ligante ϕTz , y una comparación entre estas y la de las estructuras de algunos compuestos con metales transicionales y representativos, 2) de los compuestos con corona obtenidos con el ligante ϕTz , en donde se comparan con sus respectivas sales y una comparación entre ellos, 3) de los compuestos con el ligante $\phi Tzona$ y corona, en donde se comparan con los compuestos análogos de S y una comparación entre ellos.

1. ANTECEDENTES

1.1 Tiotetrazoles

Los tetrazoles son heterociclos de cinco miembros CN_4 , tipo azapirrólico- 6π , que pueden presentarse en dos formas tautoméricas:



El primer derivado tetrazólico fue obtenido en 1885, sin embargo, estos compuestos recibieron poca atención. El interés resurgió hasta la década de los cuarenta cuando se encontró su gran potencial aplicativo en campos como la química analítica, fotografía, agricultura y como explosivos. Recientemente las propiedades farmacológicas y bioquímicas de algunos derivados tetrazólicos dieron como resultado un incremento en el desarrollo de la química de estos compuestos en las últimas décadas.¹

Los anillos tetrazólicos que poseen como sustituyentes en posición exocíclica sobre el átomo de carbono, átomos donadores de pares electrónicos (por ejemplo N, O, S), ofrecen la posibilidad de que dichos átomos constituyan una extensión de la deslocalización electrónica π presente dentro del anillo, dando como resultado sistemas con una extensa conjugación electrónica.

Entre los tetrazoles, los derivados con un átomo de azufre exocíclico en el átomo de carbono anular, conocidos en forma simplificada como tiotetrazoles, Figura 1, son especialmente atractivos desde el punto de vista estructural.

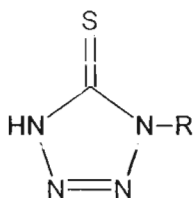


Figura 1. Tiotetrazol

En su forma neutra pueden presentar el fenómeno de tautomería prototrópica, del tipo tiona (1a) – tiol (1b), según la posición del H anular,² Figura 2.

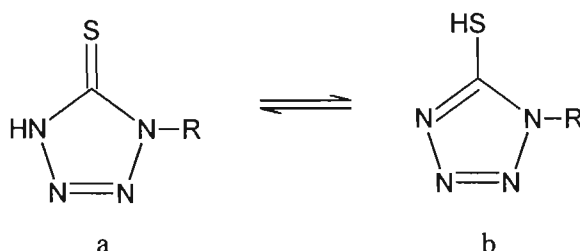


Figura 2. Formas tautoméricas del tiotetrazol. a) tiona, b) tiol.

La estructura cristalina del compuesto 1-metiltetrazol-5tiona, muestra que este compuesto se encuentra en la forma tiona, con el H en el átomo de N(4), la molécula adopta un arreglo dimérico en el cristal, mediante la formación de puentes de H, N–H···S, Figura 3,^{3,4} sin embargo, el valor de la distancia de enlace C–S (1.695(9) Å) se encuentra intermedio entre los valores para un enlace sencillo (1.82 Å) y uno doble (1.56 Å), las distancias de enlace C–N se encuentran intermedios entre los valores de enlace sencillo y doble (C–N 1.47, C=N 1.27 Å),^{5,6} mientras que las distancias de enlace N–N presentan un patrón de distancias de una corta (N(2)–N(3) 1.270(12) Å) y dos largas (N(1)–N(2) 1.349(11) y N(3)–N(4) 1.363(11) Å), lo cual ha sido observado en varios sistemas tetrazol,⁷ la distancia N(2)–N(3) es ligeramente mayor que la estimada para un enlace doble N=N (1.25 Å),⁵ estos resultados llevan a la conclusión de que este compuesto presenta cierta deslocalización electrónica en el sistema CN₂S, aunque el patrón de distancias a través del heterociclo sugiere que todos los átomos contribuyen a la densidad electrónica π del anillo. Esto contrasta un tanto con la estructura del compuesto conocido como dehidroditizona, CN₄φ₂S, en donde las distancias de enlace C–N y N–N en el anillo son prácticamente iguales, lo cual es consistente con una deslocalización electrónica uniforme, tipo aromático, sobre todo el anillo tiotetrazólico.⁸

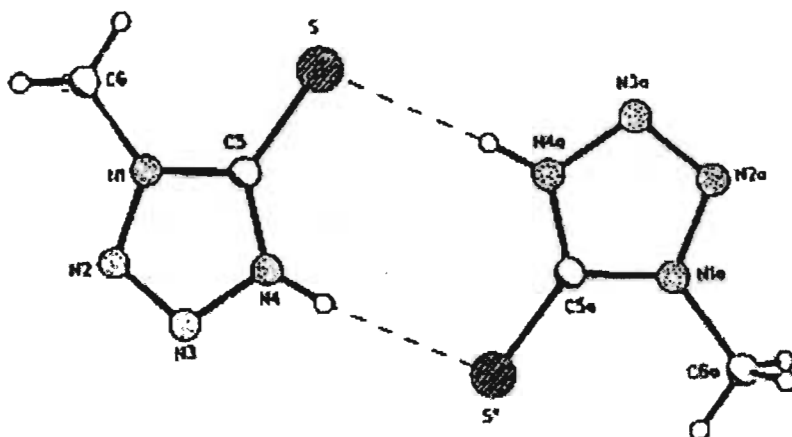


Figura 3. Estructura cristalina del compuesto 1-metiltetrazol-5tiol, MeTz

Vistos como ligantes, los tiotetrazoles poseen una extensa gama de posibilidades de interacción con átomos metálicos debido a sus varios sitios de coordinación, así entonces, pueden actuar como ligantes: 1) monodentados por el átomo de S ó por cualquiera de los átomos de N, 2) bidentados a través de dos átomos de N ó a través del átomo de S y el átomo de N(4), 3) como ligantes puente entre 2 o más átomos metálicos formando oligómeros ó polímeros, 4) que interactúen con el metal a través de su densidad electrónica π . Es posible concebir al ligante en su forma aniónica con la carga negativa localizada en el S o en el N(4), o bien con la carga deslocalizada sobre la porción tioamídica del mismo como se muestra en la Figura 4a ó distribuida sobre todo el sistema tiotetrazólico, Figura 4b, aún cuando no necesariamente de manera uniforme.



Figura 4. Posibles distribuciones de la carga electrónica en el anión tiotetrazolato.

Esto último fue observado para el anión feniltiotetrazolato, teniendo como contraión $[\text{Na}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.⁹ El anión exhibe una extensa aunque no uniforme deslocalización π dentro del

anillo, la cual se extiende hasta el enlace C–S exocíclico; su estructura puede describirse como la de un híbrido de resonancia, Figura 5, con una contribución mayor de las formas canónicas 5a y 5b.

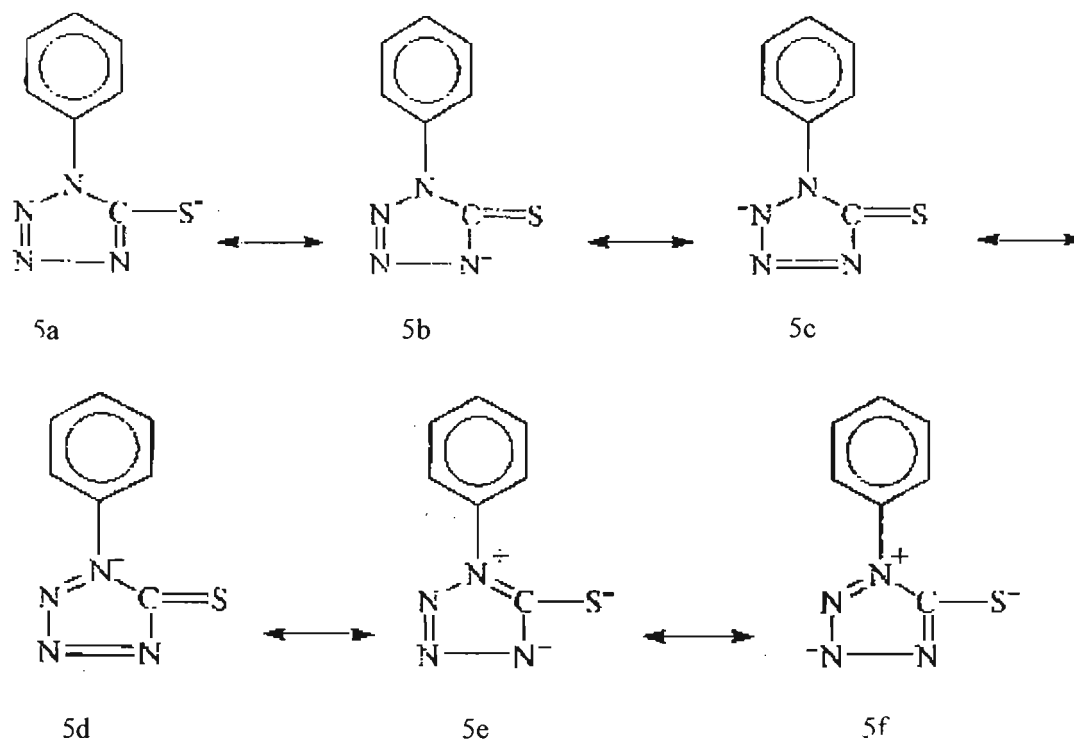


Figura 5. Estructura propuesta para el híbrido de resonancia del sistema 1-feniltetrazol-5tiolato.

El compuesto 1-feniltetrazol-5tiona, estudiado en este trabajo, se emplea extensamente como reactivo analítico en la determinación y separación de diversos metales,¹⁰⁻¹³ como inhibidor de la corrosión en el Cu y sus aleaciones¹⁴ y como unidad monomérica para sintetizar algunos polímeros.¹⁵

Los primeros estudios concernientes a complejos metálicos del 1-feniltetrazol-5tiol estuvieron relacionados con la utilización de estos ligantes como reactivos analíticos en la determinación cuantitativa de algunos metales, en muchos casos sin hacer mayor énfasis en detalles estructurales. En la literatura se describen varios compuestos metálicos con este ligante tanto con metales transicionales¹⁶⁻²² como con metales representativos,²³⁻²⁸ en los cuales los autores consideraban que el tetrazol se encontraba unido al metal a través del N(4) en base a los datos obtenidos por medio de la espectroscopia de infrarrojo, sin embargo esta técnica no es muy útil para distinguir entre los

isómeros tiona y tiol, ya que las bandas observadas son de carácter mixto, debido a extensos efectos de acoplamiento vibracionales entre las vibraciones C–S, C–N y N–H en este tipo de sistemas, por lo cual se puede llegar a conclusiones erróneas.³

Las estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos-X de algunos derivados tiotetrazólicos con metales de transición (Ag,²⁹⁻³⁰ Au,^{29, 31} Hg,²⁹ Pd,^{29, 32} Pt,³² Tc³³) muestran que el ligante se une al metal a través del átomo de S exocíclico. Mientras que las estructuras reportadas para los derivados de metales representativos (Sn,³⁴⁻³⁹ Pb⁴⁰) muestran un patrón de coordinación más complejo que involucra tanto al S exocíclico como a los átomos de N, la interacción principal se da a través del átomo de S, mientras que con el N se presentan interacciones débiles tanto intermoleculares como intramoleculares. La estructura cristalina y molecular del compuesto de bario, bis(1-naftiltetrazol-5tiolato)bario(II)·3HMFA, donde HMFA = OP(NMe₂)₃, Figura 6, indica un número de coordinación de siete para el Ba, y la formación de anillos quelato con el tetrazol a través del S y el N(4).⁴¹

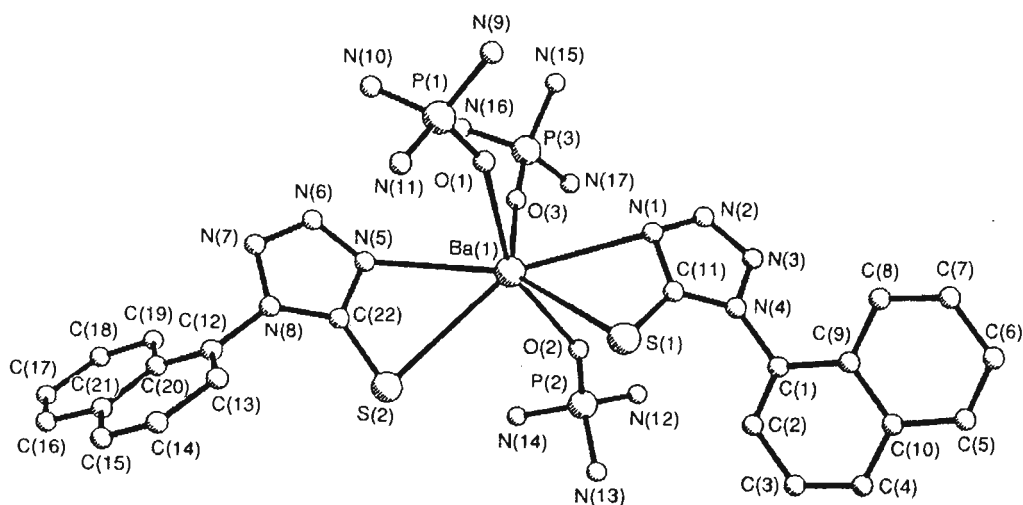


Figura 6. Estructura cristalina del compuesto bis(1-naftiltetrazol-5tiolato)bario(II)·3HMFA

De los metales alcalinos se tiene reportada en la literatura la estructura cristalina determinada por rayos-X de los compuestos [K(18C6)][MeTz] y [Na(18C6)(H₂O)₂][ϕTz], Figura 7,^{3, 9} en el primero el K⁺ se enlaza al tetrazol a través de la porción tioamídica N(4)–C–S, mientras que en el segundo la presencia del éter corona previene la interacción del par iónico, el catión no presenta

interacciones directas con el anión, las moléculas de agua en la esfera de coordinación del catión forman puentes de H con los aniones vecinos.

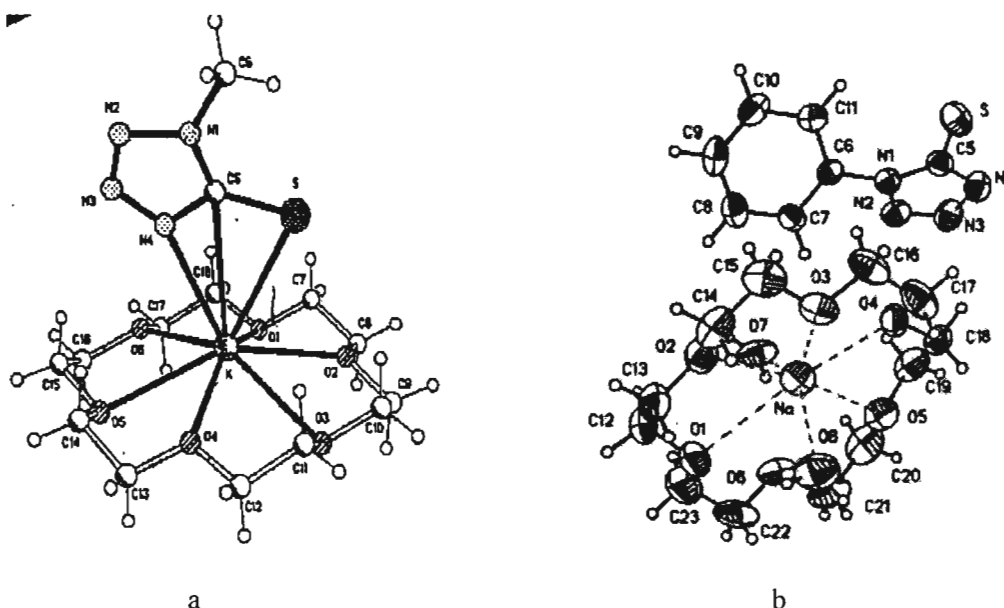


Figura 7. a) Estructura cristalina del compuesto $[K(18C6)][MeTz]$,
 b) Estructura cristalina del compuesto $[Na(18C6)(H_2O)_2][\phi Tz]$

1.2 Tetrazolinonas

Los heterociclos denominados genéricamente 1-organiltetrazolin-5onas ó tetrazolinonas en forma simplificada, poseen un grupo carbonílico en posición exocíclica.¹ En su forma neutra, estos compuestos pueden existir como los tautómeros discretos ona (8a) u ol (8b), Figura 8. Datos de IR y de RMN de ^{14}N revelan que estos compuestos se presentan en la forma ona,^{4, 42} lo cual fue confirmado por la estructura cristalina de los derivados 1-H-tetrazol-5(4H)-ona y 2, 3 difeniltetrazolil-5ona.^{43, 44} El patrón de distancias C–N y N–N dentro del anillo es similar al encontrado para los anillos tetrazol, de cuatro distancias largas y una corta.⁶ El valor de la distancia C–O en estos compuestos se encuentra en la región normalmente observada en la amidas (1.21–1.27 Å), lo cual sugiere que la deslocalización electrónica hacia el enlace C–O exocíclico es muy poca ó nula.

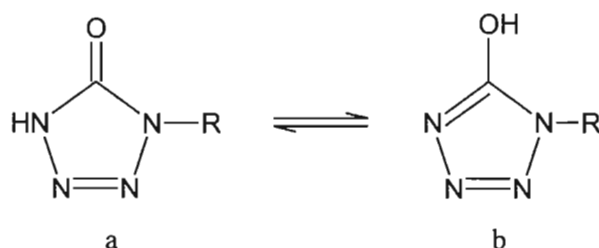


Figura 8. Formas tautoméricas del ligante tetrazolinona. a) ona, b) ol.

Como anión, el heterociclo posee una versátil gama de posibilidades de coordinación debido a que posee cuatro átomos donadores N y O, los cuales pueden coordinarse con metales en diversas combinaciones, como sucede en el análogo con S.

Las estructuras cristalinas de algunos compuestos tetrazol con un átomo de O exocíclico que han sido reportados en la literatura por lo general se encuentran con un grupo R, unido al O exocíclico.⁴⁵⁻⁴⁸ Entre los cuales los ariloxitetrazoles, pueden llevar a cabo reacciones de hidrogenación catalítica para la obtención de arenos, Figura 9.⁴⁹⁻⁵³ Se han reportado en la literatura la síntesis de algunos complejos metálicos de Ga, In y Tl con este ligante, donde los autores sugieren que la interacción se da a través del N(4).²³

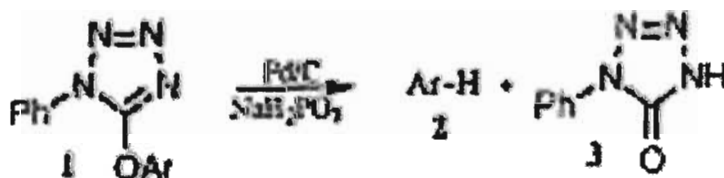


Figura 9. Reacción de hidrogenación de los ariloxitetrazoles

La estructura cristalina de un complejo metálico fue reportada en 1988, en la cual el ligante se encuentra como éter y el Pd se coordina al N(3) del anillo tetrazólico, Figura 10.⁵⁴

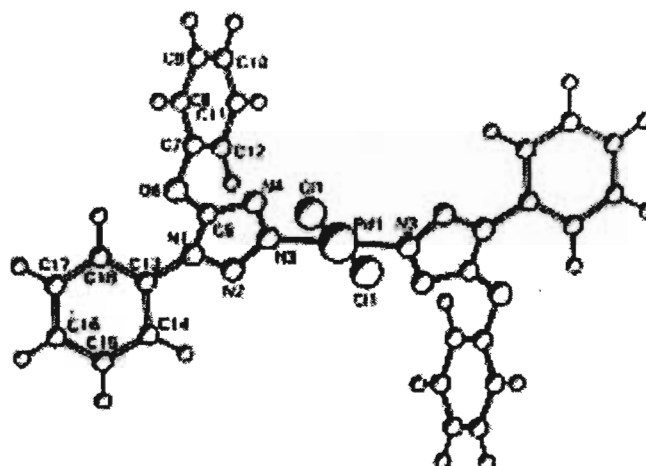


Figura 10. Estructura cristalina del compuesto de bisclorodi(5fenoxi-1 feniltetrazol) Pd (II).

1.3 Eteres Corona.

El descubrimiento de Pedersen⁵⁵ de que la corona dibenzo-18-corona-6 y una familia relativa de poliéteres macrocíclicos podían formar complejos estables con iones metálicos, acompañado de la creciente necesidad de entender el importante rol jugado por los cationes Na, K, Mg y Ca en los sistemas biológicos, permitió el renacimiento del interés de la química de coordinación de estos metales.

Los éteres corona, pertenecen a una categoría de ligantes macrocíclicos más general, conocida como coronandos. Estas moléculas están formadas por arreglos cíclicos de heteroátomos unidas a través de unidades $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, los cuales rodean al átomo metálico formando un arreglo tipo corona. Estos macrociclos tiene la propiedad de formar complejos estables con los iones de metales alcalinos, empleando esencialmente interacciones electrostáticas entre la carga negativa de los O en el dipolo C-O y el catión metálico. Debido a que estos macrociclos contienen O hidrofílicos y grupos $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ lipofílicos, muchos de ellos son solubles tanto en medios hidrofílicos (MeOH, H_2O) como en disolventes orgánicos (CHCl_3 , tolueno).

Las condiciones necesarias para la formación y los factores que influyen en la estabilidad de estos complejos incluyen: 1) el tamaño relativo entre el ion y la cavidad del macrociclo, 2) el

número de átomos de O del anillo, 3) la coplanaridad de los átomos de O, 4) la simetría de las posiciones de los átomos de O, 5) la basicidad de los átomos de O, 6) el impedimento estérico del macrociclo, 7) la tendencia del ion a asociarse con el disolvente y 8) la carga eléctrica del ion.⁵⁵ Los agentes complejantes más efectivos se encuentran entre aquellos que contienen de cinco a diez átomos de O separados uno de otro por dos átomos de C.⁵⁶ La estabilidad de los complejos de metales alcalinos con éteres corona, depende principalmente de que tan bien se ajuste el ion a la cavidad del macrociclo. Los complejos más estables se forman cuando el ion se acomoda bien dentro de la cavidad, por ejemplo, el éter corona 18C6 tiene una gran selectividad por los iones K^+ comparado con otros iones de metales alcalinos, debido a que el diámetro del ion, Tabla 1, permite un ajuste perfecto dentro de la cavidad. Esto maximiza la interacción electrostática entre el plano de los O y el K^+ . En el caso de cationes más pequeños el éter corona no adopta una configuración plana y trata de hacer máxima la interacción electrostática envolviendo a su alrededor al ion metálico a expensas de un incremento en la rigidez del macrociclo. A su vez, los cationes más grandes no pueden entrar en la cavidad y en lugar de ello permanecen sobre el plano del éter corona, disminuyéndose de esta manera la interacción electrostática, para estos cationes se puede lograr la coordinación mediante un arreglo tipo sándwich entre dos macrociclos.

Tabla 1. Diámetros de iones de metales alcalinos y éteres corona.⁵⁵

Ion	Diámetro del ion [Å]	Éter corona	Diámetro del éter corona [Å]
Li^+	1.36	12C4	1.2-1.5
Na^+	1.94	15C5	1.7-2.2
K^+	2.66	18C6	2.6-3.2
Rb^+	2.94	21C7	3.4-4.3
Cs^+	3.34		

En la estructura molecular del 18C6 con su huésped ideal K^+ y con Cs^+ , Figura 11,⁵⁷ es claro que el Cs^+ no ejemplifica el principio de complementariedad (enlace óptimo, el huésped debe acomodarse en el sitio de reconocimiento de su anfitrión tan exacto como pueda ser posible en términos de tamaño, complementariedad electrónica y compatibilidad estérica) debido a su gran tamaño respecto a las dimensiones de la cavidad de enlace, el catión todavía se puede enlazar pero debe “posarse”, en el anfitrión más que “anidarse” en su cavidad. Las diferencias de

compatibilidad entre K^+ y Cs^+ para la coordinación 1:1 por el 18C6 se refleja en las energías libres de enlace en metanol de -8.2 y 6.5 kcal/mol respectivamente.⁵⁷

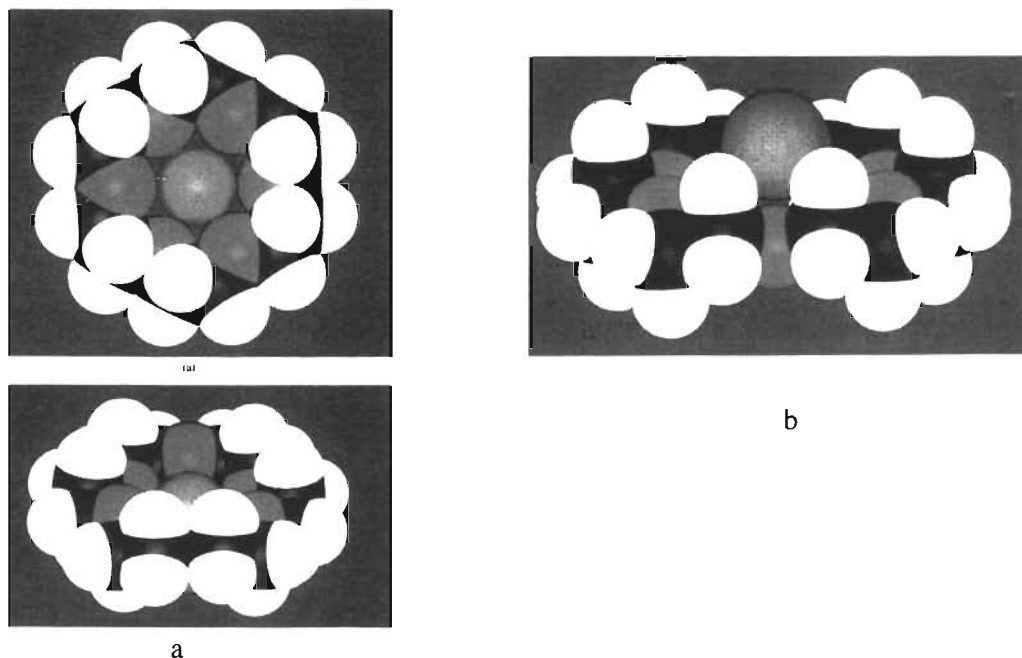


Figura 11. a) Estructura cristalina del compuesto $K(18C6)$, b) Estructura cristalina del compuesto $Cs(18C6)$.

Las estructuras cristalinas de varios compuestos con éteres corona y sales de metales alcalinos han sido reportadas en la literatura. La representación esquemática de varios tipos de complejos esta dada en la Figura 12,⁵⁸ para un complejo 1:1 metal-macrociclo el ambiente ideal para el catión es en el centro del anillo de átomos donadores (Figura 12a), cuando el metal es grande para la cavidad se desplaza de la posición central (Figura 12b), lo cual puede llevar a la formación de un dímero (Figura 12c), otra consecuencia de que el catión sea demasiado grande para la cavidad del macrociclo es la formación de compuestos tipo “sandwich” metal-macrociclo 1:2 (Figura 12d), o compuestos tipo club “sandwich” metal-macrociclo 2:3 (Figura 12e), sí por el contrario, el catión es muy pequeño para la cavidad de la corona entonces la encapsulación se puede dar parcial (Figura 12f) o totalmente (Figura 12g), también es posible atrapar a dos cationes en la cavidad de la corona (Figura 12h); Tomando en cuenta al contraión los complejos se pueden dividir en dos grupos, los compuestos encapsulados con separación de carga y compuestos con el par-iónico encapsulado, el primer grupo incluye a los compuestos: 1) tipo sandwich 1:2 metal-macrociclo, que involucra dos coronas de cavidad pequeña, 2)

compuestos tipo club sandwich 2:3 metal-macrosciclo, que involucran tres moléculas de corona y dos cationes, 3) compuestos 1:1 en los cuales la corona es mayor que el metal y lo envuelve, en todos estos casos el catión no interactúa con la especie aniónica, debido a que su esfera de coordinación es completada exclusivamente con las interacciones que se dan con los átomos de O de la cavidad del éter. El segundo grupo incluye: 1) compuestos 1:1 donde el catión y la corona tienen dimensiones comparables, 2) compuestos 1:1 donde la encapsulación es incompleta, esto ocurre cuando la corona es grande, 3) compuesto 1:1 de un catión con una corona de tamaño mucho menor que él, 4) Un complejo bimetalico 2:1 de dos cationes pequeños en una cavidad grande, 5) un compuesto dimérico 2:2 metal-macrosciclo.⁵⁹

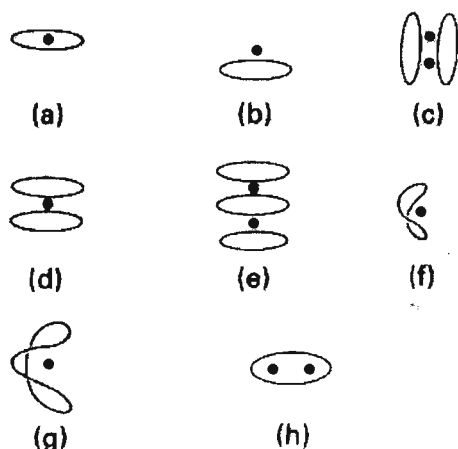


Figura 12. Representaciones esquemáticas de algunos modos de enlace encontrados en compuestos con éteres corona.

En 1999, Gielen y colaboradores sintetizaron un novedoso éter corona, la 4-carboxi-benzo-18C6 de trifenil estaño (IV), Figura 13, la cual es una molécula anfitrión que contiene un éter corona susceptible a la interacción con un catión y un átomo de Sn (ácido de Lewis) que potencialmente puede interactuar con el anión, formando con las sales alcalinas compuestos tipo zwitterion.⁶¹⁻⁶²

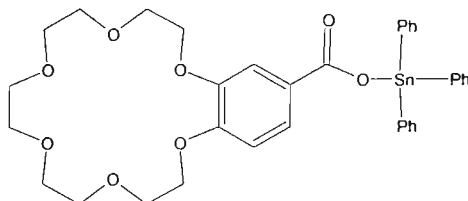


Figura 13. Estructura de la corona 4-carboxibenzo-18C6 de trifenil estaño (IV)

Recientemente se realizó un estudio estructural sistemático sobre la influencia del tamaño del catión y la cavidad del éter corona, empleando como anión los ligantes tetrafenilimidodicalcogenodifosfinatos, $[\phi_2EPNPE\phi_2]$ ($E = O, S \text{ ó } Se$), los cuales son ligantes muy flexibles. Se encontró que con el empleo de una corona de tamaño pequeño (18C6) relativa al tamaño del catión (Rb y Cs) se podían obtener anillos inorgánicos de seis miembros, [MEPNPE] por medio de la coordinación de los cationes metálicos al anión de manera bidentada, en sistemas discretos, Figura 14, mientras que si se empleaba una corona grande (18C6 para Na^+ y 15C5 para Li^+) o ideal (18C6 para K^+) en el caso de los aniones con S y Se se lograba la separación del par iónico, dejando al anión libre de interacciones directas con el catión alcalino, Figura 15.⁶⁰

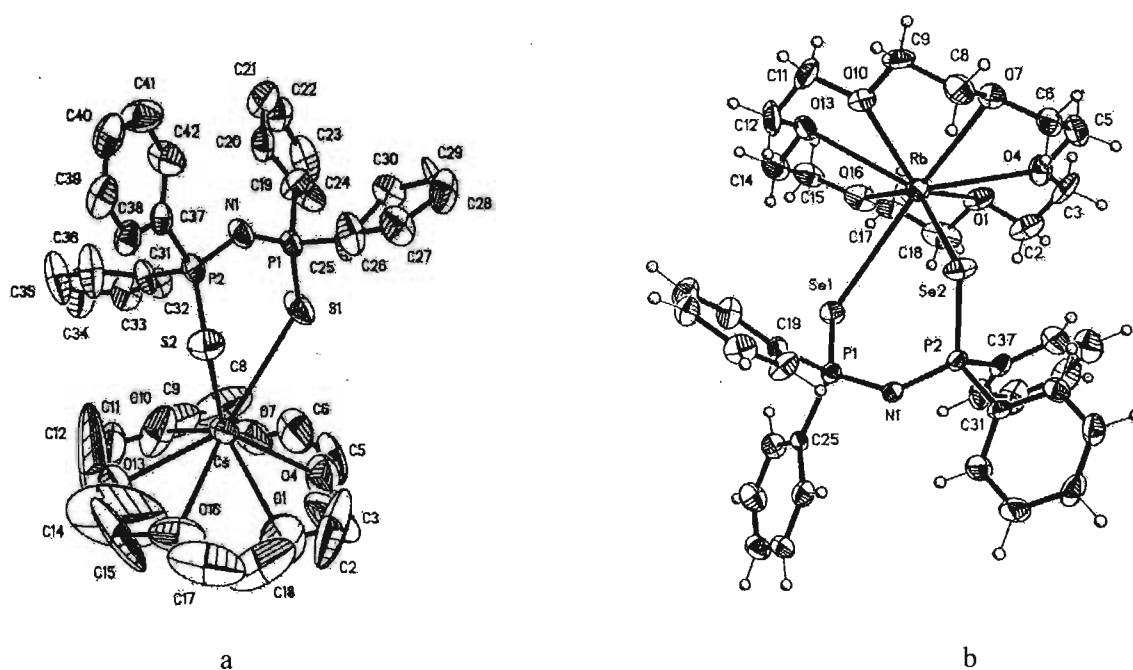


Figura 14. a) Estructura cristalina del compuesto $[Cs(18C6)][\phi_2SPNPS\phi_2]$, b) Estructura cristalina del compuesto $[Rb(18C6)][\phi_2SePNPSe\phi_2]$

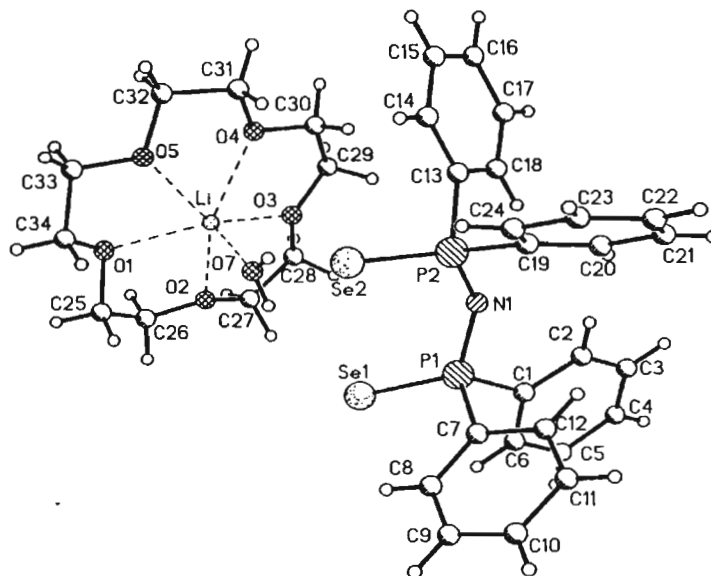


Figura 15. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Li}(15\text{C}5)][(\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2)]$

OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo general que se persigue es el de estudiar los patrones de coordinación de los metales alcalinos con ligantes que poseen una extensa gama de posibilidades de coordinación como son los tetrazoles y en diferentes ambientes químicos proporcionados al variar el tamaño de la cavidad del éter corona.

Objetivos Particulares

- Determinar los modos de coordinación de los ligantes tiotetrazol y tetrazolinona con los metales alcalinos como sus sales y en ambientes secuestrados (éteres corona: pequeña, ideal, grande y la corona 18C6-benzo-4' carboxilato de trifenilestaño), tanto en estado sólido como en disolución.
- Estudiar si existe una influencia entre el tamaño de la corona y el catión metálico en la coordinación con los ligantes tiotetrazol y tetrazolinona.
- Obtener estructuras tipo "sandwich" (un catión en medio de dos coronas) para los cationes Cs y Rb con la corona 15C5.
- Estudiar la competencia por el ligante tiotetrazol, entre los metales alcalinos y el átomo de Sn de la corona 18C6-benzo-4' carboxilato de trifenilestaño.
- De llevarse acabo la coordinación del ligante tiotetrazol con el estaño en la corona 18C6-benzo-4' carboxilato de trifenilestaño, determinar el tipo de coordinación (monodentada o bidentada) y la geometría alrededor del Sn.

HIPÓTESIS

La carga negativa en el ligante ϕTz podría concentrarse en el N(4) al coordinarse con los metales alcalinos, dando como resultado un patrón de coordinación monodentada a través del átomo de N(4), debido a que el átomo de N(4) es el más electronegativo, mientras que con el ligante ϕTz se podría dar de manera monodentada a través del N(4) o el O exocíclico o de manera bidentada a través del N(4) y el O exocíclico.

El uso de los éteres corona dará como resultado la formación de sistemas discretos, libres de interacciones intermoleculares. Si la corona tiene una cavidad grande o ideal con respecto al tamaño del catión, no se tendrán interacciones directas entre el catión y el anión, con lo cual se podrá estudiar al anión en su forma libre. Si la corona es pequeña para el catión podría darse la formación de heterociclos, o en el caso de coronas muy pequeñas como la 15C5 para Cs o Rb, y con una relación 2:1 corona/sal, se podrían obtener sistemas tipo sandwich (dos coronas un catión). Por lo que respecta a la corona 18C6-benzo-4' carboxilato de trifenilestaño se espera que para Rb y Cs ya que son mayores que la corona se dará la interacción entre el catión alcalino y el anión, mientras que para Li, Na y K se favorecerá la coordinación del anión con el átomo de estaño, debido a que los dos primeros son pequeños para la corona y el último tiene un tamaño ideal.

2. SECCION EXPERIMENTAL

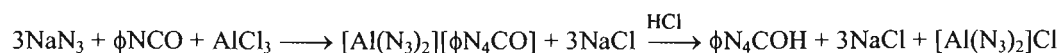
La descripción de reactivos y especificaciones de los instrumentos de análisis empleados se encuentra en el apéndice.

Síntesis de los heterociclos 1-feniltetrazol-5tiona y 1-feniltetrazol-5ona .

El ligante 1-feniltetrazol-5tiona (ϕ Tz), se obtuvo a partir de la reacción entre azida de sodio (0.019 mol) y fenilisotiocianato (0.0125 mol) en 15 ml de agua, a reflujo por un periodo de 3 horas.⁶³ La mezcla se enfrió y se filtró. Después de tres extracciones con éter (para eliminar los residuos de isotiocianato) la solución acuosa se enfrió y acidificó con HCl_(conc) hasta llegar a un pH 3. El precipitado se filtró al vacío y se lavó con agua. El ligante ϕ Tz es soluble en disolventes orgánicos polares (cloroformo, metanol, etc.) e insoluble en agua y disolventes no polares, como el hexano.



El ligante 1-feniltetrazol-5ona (ϕ Tzona) se sintetizó por tres métodos diferentes: el de Horwitz (1958),⁴² el de Rokke (1975)⁶⁴ y una combinación de ambos. El método de Horwitz consiste en hacer reaccionar fenilisocianato (0.041 mol) con azida de sodio (0.123 mol) en 20 ml de THF, a esta mezcla se le adicionó rápidamente y con agitación cloruro de aluminio (0.045 mol) en 60 ml de THF y se dejó a reflujo por un período de 24 horas. Después del tiempo de reacción se dejó enfriar la disolución y se acidificó con 10 ml de HCl (6N). El disolvente se extrajo con vacío hasta sequedad. Al sólido obtenido se le agregaron 100 ml de acetona y se dejó agitando por unos tres minutos y se filtró, este proceso se llevó a cabo tres veces, posteriormente la acetona fue removida con presión reducida, para purificar el producto se le agregó 50 ml de etanol caliente y carbón activado, se filtró en caliente, la solución fue enfriada y diluida con agua para inducir la cristalización. El rendimiento obtenido fue de 30% (lit. 75%).⁴²



Se empleo el método de Rokke⁶⁴ para intentar mejorar el rendimiento. A la azida de sodio (0.08 mol) se le agregó una disolución de cloruro de aluminio (0.02 mol) en 20 ml de THF con agitación, se añadieron 20 ml más de THF y se dejó a reflujo por una hora para formar la azida de aluminio.

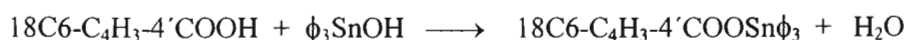
Después de una hora de reacción, la solución se enfrió y se le añadió el isocianato (0.0198 mol) en 20ml de THF, la reacción se dejó a reflujo por 24 horas. Después del tiempo de reacción la solución se enfrió y acidificó con HCl (6N), el disolvente fue removido con vacío. Para purificar el producto obtenido se le agregó 50 ml de NaOH (5%) y se dejó en agitación por una hora, según este método la mayor parte del sólido se disolvería lo cual no sucedió; posteriormente se filtró y se acidificó nuevamente con HCl (6N) para obtener un precipitado, pero éste no se obtuvo. El precipitado que no se disolvió se acidificó con 10ml de HCl (6N) y se filtró, una vez filtrado se procedió a purificar con el método de Horwitz con lo cual se obtuvo un rendimiento del 10% del ligante.



En vista de estos resultados se decidió hacer una combinación de ambos métodos. La síntesis según el método de Rokke empleando cloruro de aluminio puro (purificado por sublimación) y la purificación según el método de Horwitz. Se agregó lentamente y con agitación, en atmósfera de argón, 0.054mol de AlCl_3 a 60 ml de THF. Una vez obtenida la disolución, ésta se añadió a la NaN_3 (0.14mol), con agitación y goteo lento, se agregaron 20 ml más de THF. La reacción se mantuvo en reflujo por un periodo de una hora, después de esta la dilución se enfrió y se le añadió una disolución de (0.048mol) fenilisocianato en 20 ml de THF. La mezcla de reacción se dejó a reflujo por un periodo de 24 horas. Se enfrió y se le añadió 11 ml de HCl (6M), el disolvente fue removido con vacío. Al residuo se le extajo con 300 ml de acetona, la cual fue evaporada con vacío. El sólido obtenido se disolvió en etanol caliente, se filtró y la disolución fue enfriada y diluida con agua para inducir la cristalización. Se obtuvieron cristales blancos con un rendimiento del 42%.

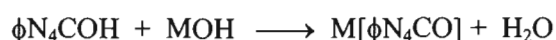
Síntesis de la corona 18C6-(benzo-4-carboxilato) de trifenilestaño.⁶¹

Se mezclaron cantidades equimolares de hidróxido de trifenil estaño y de la corona 4-carboxibenzo-18C6 en 250 ml de benceno en un matraz bola, equipado con una trampa. La reacción se dejó a reflujo por un periodo de 24 horas. Se destiló hasta el 50% del volumen de la disolución inicial a partir de las primeras 10 horas de reacción. Al obtener la mitad del volumen inicial, la disolución restante fue evaporada con vacío hasta sequedad.



Síntesis de las sales 1-feniltetrazol-5tiolato y 1-feniltetrazol-5olato con metales alcalinos.

Las sales de los ligantes ϕTz y $\phi Tzona$ con metales alcalinos se obtuvieron a partir de la reacción entre los ligantes y el MOH (M = Li, Na, K, Rb y Cs) correspondientes en medio metanólico, a temperatura ambiente por un periodo aproximado de 4 horas. Al término de la reacción se extrajo el disolvente con vacío. El sólido obtenido se filtró y se lavó con hexano. Los tiempos de reacción, puntos de fusión y porcentos de rendimiento se presentan en las tablas 2 y 3.



Síntesis de los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolatos y 1-feniltetrazol-5olatos de metales alcalinos con éteres corona.

Los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolatos y 1-feniltetrazol-5olatos de metales alcalinos con éteres corona, $[M(\text{corona})][\phi Tz]$ y $[M(\text{corona})][\phi Tzona]$ respectivamente, se sintetizaron a partir de la reacción entre las sales alcalinas y los éteres corona correspondientes, en relación estequiométrica, en metanol, los periodos de reacción se describen en la Tabla 2. Para asegurar la formación de un sandwich en los compuestos de Rb y Cs con la 15C5, se empleó una relación 2:1 (corona/sal). En la síntesis de los compuestos con la corona 18C6Sn se utilizó como disolvente CH_2Cl_2 , por un periodo aproximado de 6 horas. Al terminar la reacción el disolvente se extrajo por medio de vacío, y el sólido fue filtrado y lavado con hexano. Los tiempos de reacción, puntos de fusión y porcentos de rendimiento se presentan en las tablas 2 y 3.



donde

M = Li, corona = 12C4 (ideal*), 15C5 (grande), 18C6Sn** (muy grande)

M = Na, corona = 12C4 (chica), 15C5 (ideal), 18C6 y 18C6Sn** (grande)

M = K, corona = 15C5 (chica), 18C6 y 18C6Sn** (ideal), DB21C7 (grande)

M = Rb, corona = 15C5 (muy chica), 18C6 y 18C6Sn** (chica), DB21C7 (ideal),
DB24C8 (grande)

M = Cs, corona = 15C5 (muy chica), 18C6 y 18C6Sn** (chica), DB21C7 (ideal),
DB24C8 (grande)

* Remitir a la Tabla 1. ** Para las sales con el ligante ϕTz .

Tabla 2. Tiempo de reacción (horas), punto de fusión (°C), rendimiento obtenido (%) y Peso Molecular (g/mol) de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5-tona.

Compuesto	Tiempo de reacción (horas)	punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)	PM (g/mol)
ϕ Tz	3	150-151 (lit 150)*	90	178
Li[ϕ Tz]	3	d. 259-260	95	184
[Li(12C4)][ϕ Tz]	3	161-162 c/d	59	360
[Li(15C5)][ϕ Tz]	3	184-186 c/d	88	404
[Li(18C6Sn)][ϕ Tz]	6	73-77	80	889
Na[ϕ Tz]	3	d. 224-225	93	200
[Na(12C4)][ϕ Tz]	3	172-173	64	376
[Na(15C5)][ϕ Tz]	3	120-122	75	420
[Na(18C6Sn)][ϕ Tz]	7	65-70	73	905
K[ϕ Tz]	3	230 c/d	66	216
[K(15C5)][ϕ Tz]	3	185-187 c/d	90	436
[K(18C6)][ϕ Tz]	4	173-174	99	480
[K(DB21C7)][ϕ Tz]	5	89-93	64	620
[K(18C6Sn)][ϕ Tz]	7	102-105	73	921
Rb[ϕ Tz]	5	233-235 c/d	88	262
[Rb(15C5) ₂][ϕ Tz]	3	184-185 c/d	73	702
[Rb(18C6)][ϕ Tz]	4	147-149	88	526
[Rb(DB21C7)][ϕ Tz]	3	81-83**	67	666
[Rb(DB24C8)][ϕ Tz]	2	94-97	76	710
[Rb(18C6Sn)][ϕ Tz]	6	101-106	65	967
Cs[ϕ Tz]	4	215-216 c/d	90	310
[Cs(15C5) ₂][ϕ Tz]	3	148-150	75	750
[Cs(18C6)][ϕ Tz]	4	131-133	61	574
[Cs(DB21C7)][ϕ Tz]	3	128-130***	73	714
[Cs(DB24C8)][ϕ Tz]	3	127-129	93	758
[Cs(18C6Sn)][ϕ Tz]	6	124-126	86	1015

* referencia 63

**reblandece en 60°.

*** reblandece 63°.

El tiempo de reacción para las sales es cuando se alcanza el pH = 7, y para los demás compuestos es arbitrario.

Tabla 3. Tiempo de reacción (horas), punto de fusión (°C), rendimiento obtenido (%) y Peso Molecular (g/mol) de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazolin-5ona.

Compuesto	Tiempo de reacción (horas)	punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)	PM (g/mol)
ϕ Tzona	25	190 f c/d (lit. 189-190 c/d)*	42	162
Li[ϕ Tzona]	3	280 desc	93	168
[Li(12C4)][ϕ Tzona]	2	d. 239	42	344
[Li(15C5)][ϕ Tzona]	4	209-212 c/d	78	388
Na[ϕ Tzona]	3	d. 270	93	184
[Na(12C4)][ϕ Tzona]	2 ½	188-193 c/d**	95	360
[Na(15C5)][ϕ Tzona]	1 ½	124-127 c/d	93	404
[Na(18C6)][ϕ Tzona]	3	d. 200	20	448
K[ϕ Tzona]	3	d. 240	80	200
[K(15C5) ₂][ϕ Tzona]	3	170-172	84	640
[K(18C6)][ϕ Tzona]	3	142-145	76	464
[K(DB21C7)][ϕ Tzona]	2	86-90 c/d	63	604
Rb[ϕ Tzona]	3	d. 228	96	246
[Rb(15C5) ₂][ϕ Tzona]	3	163-165 c/d	98	686
[Rb(18C6)][ϕ Tzona]	3	137-140 c/d	68	510
[Rb(DB21C7)][ϕ Tzona]	2 ½	64-69	62	650
[Rb(DB24C8)][ϕ Tzona]	3	87-91 c/d	44	694
Cs[ϕ Tzona]	3	206-208° c/d	95	294
[Cs(15C5) ₂][ϕ Tzona]	3	134-136 c/d	72	734
[Cs(18C6)][ϕ Tzona]	4	118-121	86	558
[Cs(DB21C7)][ϕ Tzona]	2	***	No se determinó	698
[Cs(DB24C8)][ϕ Tzona]	3	77-81	86	742

* referencia 42

** reblandece en 176°

*** liquido viscoso

Para la caracterización de los compuestos se emplearon las técnicas de infrarrojo, espectrometría de masas FAB⁺, resonancia nuclear magnética (¹H, ¹³C, ²³Na y ¹¹⁹Sn) y análisis elemental. Se obtuvieron cristales apropiados para la determinación de la estructura por medio de rayos-X de los compuestos Na[ϕ Tz] (**2**), K[ϕ Tz] (**3**), Rb[ϕ Tz] (**4**), Cs[ϕ Tz] (**5**), [Li(15C5)][ϕ Tz] (**7**), [Na(15C5)][ϕ Tz] (**9**), [K(18C6)][ϕ Tz] (**11**), [Rb(18C6)][ϕ Tz] (**14**), [Cs(15C5)][ϕ Tz] (**17**), [Cs(18C6)][ϕ Tz] (**18**), [Cs(DB24C8)][ϕ Tz] (**20**), [Na(15C5)][ϕ Tzona] (**34**), [K(18C6)][ϕ Tzona] (**37**), [Rb(18C6)][ϕ Tzona] (**40**), [Cs(18C6)][ϕ Tzona] (**44a** y **44b**). Los demás compuestos cristalizaron pero no se obtuvieron cristales adecuados para rayos-x

2.1 Infrarrojo

Tabla 4. Vibraciones de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5-tona.

Compuesto	Vibraciones más importantes observadas en cm^{-1}
ϕTz	2550 y 1510 $\nu(\text{N-H})$, 3000 y 2980 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 1590 y 1500 $\nu(\text{C}=\text{C})$.
$\text{Li}[\phi\text{Tz}]$	3370 $\nu(\text{OH})$, 2935 y 2834 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 1640 $\nu(\text{bHOH})$, 1590 y 1496 $\nu(\text{C}=\text{C})$
$[\text{Li}(12\text{C4})][\phi\text{Tz}]$	3385 $\nu(\text{OH})$, 2962 y 2921 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2872 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1640 $\nu(\text{b HOH})$, 1594 y 1494 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1090 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Li}(15\text{C5})][\phi\text{Tz}]$	3406 $\nu(\text{OH})$, 2913 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2881 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1640 $\nu(\text{bHOH})$, 1594 y 1496 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1098 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Li}(18\text{C6Sn})][\phi\text{Tz}]$	3441 $\nu(\text{OH})$, 3041 y 2913 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2881 y 2872 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1600 $\nu(\text{C-O}_{\text{éster}})$ OH), 1568 y 1500 ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1114 ($\nu \text{C-O}_{\text{éter corona}}$)
$\text{Na}[\phi\text{Tz}]$	3339 $\nu(\text{OH})$, 3058 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 1630 $\nu(\text{b HOH})$, 1594 y 1497 $\nu(\text{C}=\text{C})$
$[\text{Na}(12\text{C4})][\phi\text{Tz}]$	3379 $\nu(\text{OH})$, 2958 y 2915 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2870 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1640 $\nu(\text{b HOH})$, 1592 y 1490 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1092 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Na}(15\text{C5})][\phi\text{Tz}]$	3414 $\nu(\text{OH})$, 2907 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2871 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1640 $\nu(\text{b HOH})$, 1594 y 1494 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1119 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Na}(18\text{C6Sn})][\phi\text{Tz}]$	3446 $\nu(\text{OH})$, 2910 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2872 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1626 $\nu(\text{C-O}_{\text{éster}})$, 1582 y 1505 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1116 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$\text{K}[\phi\text{Tz}]$	3442 $\nu(\text{OH})$, 3097 y 3047 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 1623 $\nu(\text{b HOH})$, 1590 y 1492 $\nu(\text{C}=\text{C})$
$[\text{K}(15\text{C5})][\phi\text{Tz}]$	3408 $\nu(\text{OH})$, 3000 y 2908 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2874 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1640 $\nu(\text{b HOH})$, 1595 y 1496 ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1122 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{K}(18\text{C6})][\phi\text{Tz}]$	3455 $\nu(\text{OH})$, 2901 y 2890 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2827 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1640 $\nu(\text{b HOH})$, 1597 y 1498 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1106 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{K}(18\text{C6Sn})][\phi\text{Tz}]$	2950 y 2902 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2866 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1623 $\nu(\text{C-O}_{\text{éster}})$, 1595 y 1493 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1121 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{K}(\text{DB21C7})][\phi\text{Tz}]$	3392 $\nu(\text{OH})$, 2933 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2879 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1635 $\nu(\text{b HOH})$, 1593 y 1507 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1126 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$\text{Rb}[\phi\text{Tz}]$	3446 $\nu(\text{OH})$, 3056 y 3006 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 1640 $\nu(\text{b HOH})$, 1592 y 1495 $\nu(\text{C}=\text{C})$
$[\text{Rb}(15\text{C5})_2][\phi\text{Tz}]$	3404 $\nu(\text{OH})$, 2941 y 2900 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2865 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1630 $\nu(\text{b HOH})$, 1592 y 1491 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1120 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Rb}(18\text{C6})][\phi\text{Tz}]$	3504 $\nu(\text{OH})$, 2899 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2825 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1640 $\nu(\text{b HOH})$, 1596 y 1497 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1103 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Rb}(18\text{C6Sn})][\phi\text{Tz}]$	3430 $\nu(\text{OH})$, 3045 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2897 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1624 $\nu(\text{C-O}_{\text{éster}})$, 1580 y 1504 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1115 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Rb}(\text{DB21C7})][\phi\text{Tz}]$	3440 $\nu(\text{OH})$, 2932 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2878 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1640 $\nu(\text{b HOH})$, 1593 y 1504 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1125 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Rb}(\text{DB24C8})][\phi\text{Tz}]$	3421 $\nu(\text{OH})$, 2931 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2882 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1593 y 1506 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1132 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$\text{Cs}[\phi\text{Tz}]$	3450 $\nu(\text{OH})$, 3061 y 2900 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 1670 $\nu(\text{b HOH})$, 1592 y 1495 $\nu(\text{C}=\text{C})$
$[\text{Cs}(15\text{C5})_2][\phi\text{Tz}]$	3426 $\nu(\text{OH})$, 2941 y 2903 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2865 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1652 $\nu(\text{b HOH})$, 1592 y 1493 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1121 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Cs}(18\text{C6})][\phi\text{Tz}]$	3454 $\nu(\text{OH})$, 2901 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2827 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1596 y 1497 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1106 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$
$[\text{Cs}(18\text{C6Sn})][\phi\text{Tz}]$	3426 $\nu(\text{OH})$, 3000 $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2887 $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$, 1625 $\nu(\text{C-O}_{\text{éster}})$, 1580 y 1504 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1116 $\nu(\text{C-O}_{\text{éter corona}})$

[Cs(DB21C7)][ϕ Tz]	3405 ν (OH), 2929 ν (C-H _{arom}), 2876 ν (C-H _{alif}), 1646 ν (b HOH), 1593 y 1503 ν (C=C), 1124 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Cs(DB24C8)][ϕ Tz]	3422 ν (OH), 2928 ν (C-H _{arom}), 2876 ν (C-H _{alif}), 1644 ν (b HOH), 1592 y 1504 ν (C=C), 1109 ν (C-O <small>éter corona</small>)

Tabla 5. Vibraciones de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazolin-5ona.

Compuesto	Vibraciones más importantes observadas en cm^{-1}
ϕ Tzona	3176 ν (OH), 2758 ν (N-H), 3000 y 2848 ν (C-H _{arom}), 1709 ν (C-O), 1590 y 1500 ν (C=C)
Li[ϕ Tzona]	3416 ν (OH), 3064 y 2905 ν (C-H _{arom}), 1632 ν (C-O), 1600 y 1500 ν (C=C)
[Li(12C4)][ϕ Tzona]	3422 ν (OH), 2915 ν (C-H _{arom}), 2867 ν (C-H _{alif}), 1633 ν (C-O), 1600 y 1496 ν (C=C), 1133 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Li(15C5)][ϕ Tzona]	3438 ν (OH), 2911 ν (C-H _{arom}), 2890 ν (C-H _{alif}), 1629 ν (C-O), 1594 y 1498 ν (C=C), 1121 ν (C-O <small>éter corona</small>)
Na[ϕ Tzona]	3297 ν (OH), 3068 y 2935 ν (C-H _{arom}), 1623 ν (C-O), 1600 y 1496 ν (C=C)
[Na(12C4)][ϕ Tzona]	3395 ν (OH), 2961 y 2916 ν (C-H _{arom}), 2871 ν (C-H _{alif}), 1627 ν (C-O), 1600 y 1494 ν (C=C), 1096 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Na(15C5)][ϕ Tzona]	3441 ν (OH), 2916 ν (C-H _{arom}), 2875 ν (C-H _{alif}), 1666 ν (C-O), 1596 y 1495 ν (C=C), 1115 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Na(18C6)][ϕ Tzona]	3459 ν (OH), 2892 ν (C-H _{arom}), 2823 ν (C-H _{alif}), 1625 ν (C-O), 1600 y 1497 ν (C=C), 1109 ν (C-O <small>éter corona</small>)
K[ϕ Tzona]	3421 ν (OH), 3060 y 2900 ν (C-H _{arom}), 1622 ν (C-O), 1598 y 1502 ν (C=C)
[K(15C5)][ϕ Tzona]	3491 ν (OH), 2953 y 2905 ν (C-H _{arom}), 2869 ν (C-H _{alif}), 1616 ν (C-O), 1588 y 1497 ν (C=C), 1121 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[K(18C6)][ϕ Tzona]	3461 ν (OH), 2898 ν (C-H _{arom}), 2829 ν (C-H _{alif}), 1629 ν (C-O), 1597 y 1500 ν (C=C), 1106 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[K(DB21C7)][ϕ Tzona]	3404 ν (OH), 2932 ν (C-H _{arom}), 2880 ν (C-H _{alif}), 1630 ν (C-O), 1591 y 1507 ν (C=C), 1125 ν (C-O <small>éter corona</small>)
Rb[ϕ Tzona]	3300 ν (OH), 3064 ν (C-H _{arom}), 1621 ν (C-O), 1593 y 1499 ν (C=C)
[Rb(15C5) ₂][ϕ Tzona]	3490 ν (OH), 2906 ν (C-H _{arom}), 2869 ν (C-H _{alif}), 1617 ν (C-O), 1591 y 1496 ν (C=C), 1121 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Rb(18C6)][ϕ Tzona]	3488 ν (OH), 2900 ν (C-H _{arom}), 2827 ν (C-H _{alif}), 1628 ν (C-O), 1597 y 1500 ν (C=C), 1104 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Rb(DB21C7)][ϕ Tzona]	3389 ν (OH), 2930 ν (C-H _{arom}), 2881 ν (C-H _{alif}), 1632 ν (C-O), 1593 y 1503 ν (C=C), 1124 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Rb(DB24C8)][ϕ Tzona]	3412 ν (OH), 2926 ν (C-H _{arom}), 2876 ν (C-H _{alif}), 1638 ν (C-O), 1593 y 1505 ν (C=C), 1130 ν (C-O <small>éter corona</small>)
Cs[ϕ Tzona]	3392 ν (OH), 3062 y 2954 ν (C-H _{arom}), 1623 ν (C-O), 1595 y 1500 (ν C=C)
[Cs(15C5) ₂][ϕ Tzona]	3404 ν (OH), 2948 y 2905 ν (C-H _{arom}), 2867 ν (C-H _{alif}), 1628 ν (C-O), 1593 y 1496 ν (C=C), 1122 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Cs(18C6)][ϕ Tzona]	3453 ν (OH), 2898 ν (C-H _{arom}), 2827 ν (C-H _{alif}), 1626 ν (C-O), 1595 y 1498 ν (C=C), 1106 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Cs(DB21C7)][ϕ Tzona]	3359 ν (OH), 3006 y 2931 ν (C-H _{arom}), 2879 ν (C-H _{alif}), 1629 ν (C-O), 1594 y 1503 ν (C=C), 1125 ν (C-O <small>éter corona</small>)
[Cs(DB24C8)][ϕ Tzona]	3413 ν (OH), 2927 ν (C-H _{arom}), 2874 ν (C-H _{alif}), 1632 ν (C-O), 1591 y 1501 ν (C=C), 1120 ν (C-O <small>éter corona</small>)

2.2 Espectrometría de Masas

Tabla 6. Fragmentos encontrados en la espectrometría de masas (FAB⁺) para los compuestos alcalinos con el ligante 1-fenil-tetrazol-5-tiona.

Compuesto	Fragmentos m/e (%)
Li[ϕ Tz]	77 [ϕ] ⁺ (20), 184 [M] ⁺ (15)
[Li(12C4)][ϕ Tz]	183 [Li(12C4)] ⁺ (100), 360 [M] ⁺ (2)
[Li(15C5)][ϕ Tz]	77[ϕ] ⁺ (5), 227 [Li(15C5)] ⁺ (100), 404 [M] ⁺ (1.5)
[Li(18C6Sn)][ϕ Tz]	77[ϕ] ⁺ (25), 350 [ϕ_3 Sn] ⁺ (18), 712 [Li(18C6Sn)] ⁺ (20).
Na[ϕ Tz]	23 [Na] ⁺ (15), 77 [ϕ] ⁺ (5), 176[ϕ Tz] ⁺ (100), 200 [M] ⁺ (25)
[Na(12C4)][ϕ Tz]	23[Na] ⁺ (18), 199 [Na(12C4)] ⁺ (100), 375 [Na(12C4) ₂] ⁺ (70), 552 [(Na(12C4) ₂)(ϕ Tz)] ⁺ (1.5)
[Na(15C5)][ϕ Tz]	23[Na] ⁺ (5), 176 [ϕ Tz] ⁺ (11), 243 [Na(15C5)] ⁺ (100), 420 [M] ⁺ (1)
[Na(18C6Sn)][ϕ Tz]	23[Na] ⁺ (10), 77[ϕ] ⁺ (28), 350 [ϕ_3 Sn] ⁺ (48), 728 [Na(18C6Sn)] ⁺ (55%)
K[ϕ Tz]	39 [K] ⁺ (33), 77[ϕ] ⁺ (10), 216 [M] ⁺ (15)
[K(15C5)][ϕ Tz]	39 [K] ⁺ (11), 259 [K(15C5)] ⁺ (100)
[K(18C6)][ϕ Tz]	39 [K] ⁺ (4), 303 [K(18C6)] ⁺ (100), 480 [M] ⁺ (1)
[K(18C6Sn)][ϕ Tz]	39 [K] ⁺ (100), 350 [ϕ_3 Sn] ⁺ (45), 744 [K(18C6Sn)] ⁺ (70)
[K(DB21C7)][ϕ Tz]	39 [K] ⁺ (18), 77 [ϕ] ⁺ (8), 443 [K(DB21C7)] ⁺ (100)
Rb[ϕ Tz]	77 [ϕ] ⁺ (8), 85 [Rb] ⁺ (65), 262 [M] ⁺ (10)
[Rb(15C5) ₂][ϕ Tz]	85 [Rb] ⁺ (35), 305 [Rb(15C5)] ⁺ (100), 525 [Rb(15C5) ₂] ⁺ (10), 787 [(Rb ₂ (15C5) ₂)(ϕ Tz)] ⁺ (2)
[Rb(18C6)][ϕ Tz]	85 [Rb] ⁺ (20), 349 [Rb(18C6)] ⁺ (100), 526 [M] ⁺ (1)
[Rb(18C6Sn)][ϕ Tz]	85 [Rb] ⁺ (100), 350 [ϕ_3 Sn] ⁺ (40), 791 [Rb(18C6Sn)] ⁺ (90), 968 [M] ⁺ (2).
[Rb(DB21C7)][ϕ Tz]	85 [Rb] ⁺ (38), 489 [Rb(DB21C7)] ⁺ (100)
[Rb(DB24C8)][ϕ Tz]	85 [Rb] ⁺ (25), 448 [DB24C8] ⁺ (38), 533[Rb(DB24C8)] ⁺ (100)
Cs[ϕ Tz]	77 [ϕ] ⁺ (6), 178 [ϕ Tz] ⁺ (3), 133 [Cs] ⁺ (100), 310 [M] ⁺ (8)
[Cs(15C5) ₂][ϕ Tz]	133 [Cs] ⁺ (40), 178 [ϕ Tz] ⁺ (8), 353 [Cs(15C5)] ⁺ (100), 573 [Cs(15C5) ₂] ⁺ (2)
[Cs(18C6)][ϕ Tz]	133 [Cs] ⁺ (40), 397 [Cs(18C6)] ⁺ (100), 574 [M] ⁺ (2)
[Cs(18C6Sn)][ϕ Tz]	133 [Cs] ⁺ (100), 350 [ϕ_3 Sn] ⁺ (40), 838 [Cs(18C6Sn)] ⁺ (50)
[Cs(DB21C7)][ϕ Tz]	133 [Cs] ⁺ (85), 537 [Cs(DB21C7)] ⁺ (100), 714 [M] ⁺ (2.5)
[Cs(DB24C8)][ϕ Tz]	133 [Cs] ⁺ (60), 581 [Cs(DB24C8)] ⁺ (100), 758 [M] ⁺ (1)

Tabla 7. Fragmentos encontrados en la espectrometría de masas (FAB⁺) para los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazolin-5ona.

Compuesto	Fragmentos m/e (%)
ϕ Tzona	77 [ϕ] ⁺ (5), 119 [ϕ NCO] ⁺ (100%), 162 [M] ⁺ (5)
Li[ϕ Tzona]	7 [Li] ⁺ (4), 162 [ϕ Tzona] ⁺ (60%), 168 [M] ⁺ (25)
[Li(12C4)]Tzona	7 [Li] ⁺ (5), 77 [ϕ] ⁺ (8), 161 [ϕ Tzona] ⁺ (80%), 183 [Li(12C4)] ⁺ (100)
[Li(15C5)][ϕ Tzona]	7 [Li] ⁺ (5), 77 [ϕ] ⁺ (15), 161 [ϕ Tzona] ⁺ (80%), 168 [Li(ϕ Tzona)] ⁺ (15), 227 [Li(15C5)] ⁺ (100), 388 [(Li(15C5)(ϕ Tzona)] ⁺ (10), 615 [Li ₂ (15C5) ₂ Tzona] ⁺ (22), 776 [(Li(15C5)(ϕ Tzona)) ₂] ⁺ , 783 [(Li ₃ (15C5) ₂)(ϕ Tzona) ₂] ⁺ (6)
Na[ϕ Tzona]	23 [Na] ⁺ (21), 77 [ϕ] ⁺ (15), 184 [M] ⁺ (20)
[Na(12C4)][ϕ Tzona]	23 [Na] ⁺ (21), 199 [Na(12C4)] ⁺ (100), 375 [Na(12C4) ₂] ⁺ (25), 559 [(Na ₂ (12C4) ₂)(ϕ Tzona)] ⁺ (2.4)
[Na(15C5)][ϕ Tzona]	23 [Na] ⁺ (13), 77 [ϕ] ⁺ (8), 243 [Na(15C5)] ⁺ (100), 404 [M] ⁺ (2)
[Na(18C6)][ϕ Tzona]	23 [Na] ⁺ (6), 77 [ϕ] ⁺ (5), 287 [Na(18C6)] ⁺ (100)
K[ϕ Tzona]	39 [K] ⁺ (37), 77 [ϕ] ⁺ (15), 200 [M] ⁺ (10)
[K(15C5)][ϕ Tzona]	39 [K] ⁺ (50), 259 [K(15C5)] ⁺ (100), 479 [K(15C5) ₂] ⁺ (38), 679 [(K ₂ (15C5) ₂)(ϕ Tzona)] ⁺ (15)
[K(18C6)]Tzona	39 [K] ⁺ (55), 303[K(18C6)] ⁺ (100), 463 [M] ⁺ (3)
[K(DB21C7)][ϕ Tzona]	39 [K] ⁺ (18), 77 [ϕ] ⁺ (8), 443[K(DB21C7)] ⁺ (100)
Rb[ϕ Tzona]	77 [ϕ] ⁺ (15), 85 [Rb] ⁺ (70), 246 [M] ⁺ (10)
[Rb(15C5) ₂][ϕ Tzona]	77 [ϕ] ⁺ (8), 85 [Rb] ⁺ (100), 305 [Rb(15C5)] ⁺ (100), 525 [Rb(15C5) ₂] ⁺ (35), 771 [(Rb ₂ (15C5) ₂)(ϕ Tzona)] ⁺ (6)
[Rb(18C6)][ϕ Tzona]	77 [ϕ] ⁺ (5), 85 [Rb] ⁺ (55), 349 [Rb(18C6)] ⁺ (100)
[Rb(DB21C7)][ϕ Tzona]	77 [ϕ] ⁺ (8), 85[Rb] ⁺ (50), 489 [Rb(DB21C7)] ⁺ (100)
[Rb(DB24C8)][ϕ Tzona]	85[Rb] ⁺ (55), 533 [Rb(DB24C8)] ⁺ (100)
Cs[ϕ Tzona]	77 [ϕ] ⁺ (5), 133 [Cs] ⁺ (100), 294 [M] ⁺ (9)
[Cs(15C5) ₂][ϕ Tzona]	133 [Cs] ⁺ (100), 353 [Cs(15C5)] ⁺ (100), 573 [Cs(15C5) ₂] ⁺ (15), 867 [Cs ₂ (15C5) ₂ (ϕ Tzona)] ⁺ (5)
[Cs(18C6)][ϕ Tzona]	77 [ϕ] ⁺ (9), 133 [Cs] ⁺ (100), 397 [Cs(18C6)] ⁺ (100)
[Cs(DB21C7)][ϕ Tzona]	133 [Cs] ⁺ (70), 537 [Cs(DB21C7)] ⁺ (100)
[Cs(DB24C8)][ϕ Tzona]	77 [ϕ] ⁺ (10), 133 [Cs] ⁺ (95), 581 [Cs(DB24C8)] ⁺ (100)

2.3 Resonancia Nuclear Magnética.

Tabla 8. RMN de ^1H y ^{13}C (δ en ppm) para los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5-tiona.

Compuesto	^1H	^{13}C
ϕTz (CH_3OD)	7.54 (m, 3Hs, <i>m</i> y <i>p</i> - C_6H_5) 7.95 (m, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	123.29 (Co) 128.70 (Cp) 128.91 (Cm) 133.91 (Ci) 163.56 (C=S)
$^{18}\text{C}_6\text{Sn}$ (CDCl_3)	3.66-4.17 (ms, 20Hs, CH_2O) 7.76 (m, 6Hs, <i>o</i> - $\phi_3\text{Sn}$) 7.45 (m, 9Hs, <i>m</i> y <i>p</i> - $\phi_3\text{Sn}$) 7.68 (m, 1H, corona-CH(5)) 7.58 (m, 1H, corona-CH(3)) 6.82 (d, 1H, corona-CH(6))	68.72-70.86 (CH_2O) 125.04, 123.19, 115.01 111.7, 152.87 y 148.03 (corona- C_6H_3) 128.95 (Cm- $\phi_3\text{Sn}$) [62.98] 130.16 (Cp- $\phi_3\text{Sn}$) [10.5] 137.16 (Co- $\phi_3\text{Sn}$) [48.09] 138.61 (Ci- $\phi_3\text{Sn}$)
$\text{Li}[\phi\text{Tz}]$ (CH_3OD)	5.78 (m, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 5.83 (m, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 6.17 (m, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	122.95 (Co) 126.55 (Cp) 127.07(Cm) 134.65 (Ci) 164.81 (C=S)
$[\text{Li}(^{12}\text{C}_4)][\phi\text{Tz}]$ (CDCl_3)	3.71 (s, 16Hs, CH_2O) 7.37 (m, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 7.39 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 8.00 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	68.78 (CH_2O) 123.96 (Co) 127.79 (Cp) 128.63 (Cm) 134.54 (Ci) 168.13 (C=S)
$[\text{Li}(^{15}\text{C}_5)][\phi\text{Tz}]$ (CDCl_3)	3.77 (s, 20Hs, CH_2O) 7.34 (m, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 7.44 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 8.05 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	68.93 (CH_2O) 124.29 (Co) 127.61 (Cp) 128.77 (Cm) 137.00 (Ci) 167.94 (C=S)
$[\text{Li}(^{18}\text{C}_6\text{Sn})][\phi\text{Tz}]$ (CDCl_3)	3.65 y 4.11 (ms, 20Hs, CH_2O) 6.8-8.02 (ms, 23Hs, aromáticos)	68.95, 69.10, 70.20 y 70.28 (CH_2O) 113.00, 123.55 y 152.00 (corona- C_6H_3) 129.00 (Cm- $\phi_3\text{Sn}$) [62.25] 130.21 (Cp- $\phi_3\text{Sn}$) 136.93 (Co- $\phi_3\text{Sn}$) [47.25] 142.01 (Ci- $\phi_3\text{Sn}$) 123.87 (Co) 128.54 (Cp) 130.11 (Cm) 130.54 (Ci)
$\text{Na}[\phi\text{Tz}]$ (CH_3OD)	5.78 (t, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 5.86 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 6.19 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	122.90 (Co) 126.57 (Cp) 126.89 (Cm) 134.81 (Ci) 164.71 (C=S)
$[\text{Na}(^{12}\text{C}_4)][\phi\text{Tz}]$ (CDCl_3)	3.63 (s, 32Hs, CH_2O) 7.28 (t, 1H, <i>p</i> - C_6H_5)	65.76 (CH_2O) 124.00 (Co)

	7.40 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.08 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	127.41 (<i>Cp</i>) 128.72 (<i>Cm</i>)
[Na(15C5)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.66 (m, 20Hs, CH ₂ O) 7.25 (m, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.33 (m, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.00 (m, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	69.30 (CH ₂ O) 123.62 (<i>Co</i>) 127.68 (<i>Cp</i>) 128.55 (<i>Cm</i>) 136.93 (<i>Ci</i>) 167.00 (C=S)
[Na(18C6Sn)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.67, 3.69, 3.73, 3.91 y 4.18 (s y ms, 20Hs, CH ₂ O) 6.81(d,1H, corona-CH(6)) 7.27-7.89 (ms, 22Hs, aromáticos)	68.32, 68.43, 69.22, 6.36 y 70.48 (CH ₂ O) 111.96, 114.95, 123.50, 123.97, 147.82 y 152.39 (corona-C ₆ H ₃) 128.97 (<i>Cm</i> - ϕ_3 Sn) [63.46] 130.17 (<i>Cp</i> - ϕ_3 Sn) 136.98 (<i>Co</i> - ϕ_3 Sn) [48.46] 138.63 (<i>Ci</i> - ϕ_3 Sn) 125.09 (<i>Co</i>) 128.69 (<i>Cp</i>) 130.64 (<i>Cm</i>) 133.34 (<i>Ci</i>)
K[ϕ Tz] (CH ₃ OD)	5.82 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 5.90 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 6.24 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	122.89 (<i>Co</i>) 126.42 (<i>Cp</i>) 127.04 (<i>Cm</i>) 135.13 (<i>Ci</i>) 164.98 (C=S)
[K(15C5)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.59 (m, 20Hs, CH ₂ O) 7.27 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.40 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.08 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.64 (CH ₂ O) 124.08 (<i>Co</i>) 127.19 (<i>Cp</i>) 128.48 (<i>Cm</i>) 137.61 (<i>Ci</i>) 167.90 (C=S)
[K(18C6)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.66 (s, 24Hs, CH ₂ O) 7.33 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.43 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.10 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	70.22 (CH ₂ O) 124.38 (<i>Co</i>) 127.58 (<i>Cp</i>) 129.07 (<i>Cm</i>)
[K(18C6Sn)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.63, 3.73, 3.90, 4.17 (ms, 20Hs, CH ₂ O) 6.75(d,1H, corona-CH(6)) 7.26-8.01 (ms, 22Hs, aromáticos)	68.32, 68.43, 69.36, 69.22 y 70.48 CH ₂ O) 110.77, 113.65, 123.55, 124.49, 146.69 y 150.91 (corona-C ₆ H ₃) 128.85 (<i>Cm</i> - ϕ_3 Sn) [63.46] 129.96 (<i>Cp</i> - ϕ_3 Sn) 136.93 (<i>Co</i> - ϕ_3 Sn) [47.3] 139.29 (<i>Ci</i> - ϕ_3 Sn) 124.02 (<i>Co</i>) 127.44 (<i>Cp</i>) 128.51 (<i>Cm</i>) 130.53 (<i>Ci</i>) 167.23 (C=S) 172.00 (C=O)
[K(DB21C7)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.84, 3.91, 4.01, 4.16 (s y ms, 20Hs, CH ₂ O) 6.88 y 7.53 (ms, 8Hs, corona-C ₆ H ₄) 7.28(t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.41 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅)	70.12, 70.23, 70.66 y 71.77 (CH ₂ O) 114.80, 115.46, 122.40, 122.80, 149.86 y 150.26 (corona-C ₆ H ₄) 124.40 (<i>Co</i>) 129.40 (<i>Cp</i>)

	8.03 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	131.06 (Cm) 136 (Ci).
Rb[ϕ Tz] (CH ₃ OD)	5.87 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 5.95 (t, 2H's, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 6.30 (d, 2H's, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	123.01 (Co) 126.63 (Cp) 126.97 (Cm) 134.00 (Ci)
[Rb(15C5) ₂][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.58 (s, 40Hs, CH ₂ O) 7.25 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.38 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.12 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	69.07 (CH ₂ O) 124.11 (Co) 127.12 (Cp) 128.38 (Cm)
[Rb(18C6)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.64 (s, 24Hs, CH ₂ O) 7.31 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.43 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.05 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	70.22 (CH ₂ O) 124.18 (Co) 127.51 (Cp) 128.55 (Cm)
[Rb(18C6Sn)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.53, 3.70, 4.07 (ms, 20Hs, CH ₂ O) 6.74(d,1H, corona-CH(6)) 7.25-7.98 (ms, 22Hs, aromáticos)	67.36, 67.58, 68.68, 68.78,69.84, 70.02, 70.16 y 70.22 (CH ₂ O) 110.89, 113.67, 123.55, 124.46, 146.57 y 150.42 (corona-C ₆ H ₃) 128.74 (Cm- ϕ_3 Sn) [64.62] 129.77 (Cp- ϕ_3 Sn) 136.92 (Co- ϕ_3 Sn) [47.31] 140.08 (Ci- ϕ_3 Sn) 124.11 (Co) 127.58 (Cp) 128.57 (Cm) 130.54 (Ci) 166.26 (C=S) 171.23 (C=O)
[Rb(DB21C7)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.80, 3.92, 4.05 y 4.16 (s y ms, 20Hs, CH ₂ O) 6.87 y 7.51 (ms, 8Hs, corona-C ₆ H ₄) 7.31 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.41 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.03 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.81, 69.71, 69.82 y 70.75 (CH ₂ O) 113.51, 113.80, 121.58, 121.62, 148.46 y 148.57 (corona-C ₆ H ₄) 124.09 (Co) 127.33 (Cp) 128.48 (Cm) 137.00 (Ci)
[Rb(DB24C8)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.79, 3.89 y 4.13 (s y ms, 24Hs, CH ₂ O) 6.86 y 7.53 (ms, 8Hs, corona-C ₆ H ₄) 7.24 (m, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.39 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.06 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	69.35, 69.90 y 71.10 (CH ₂ O) 114.28, 121.56, 148.97 (corona-C ₆ H ₄) 123.55 (Co) 128.40 (Cp) 130.09 (Cm) 133.00 (Ci)
Cs[ϕ Tz] (CH ₃ OD)	5.81 (m, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 5.89 (m, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 6.23 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	124.54 (Co) 128.09 (Cp) 128.64 (Cm) 136.48 (Ci) 166.40 (C=S)
[Cs(15C5) ₂][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.59 (m, 40Hs, CH ₂ O) 7.27 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.40 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.06 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	69.39 (CH ₂ O) 124.16 (Co) 127.27 (Cp) 128.46 (Cm) 137.22 (Ci) 167.49 (C=S)
[Cs(18C6)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.61 (s, 24Hs, CH ₂ O) 7.33 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅)	69.79 (CH ₂ O) 123.88 (Co)

	7.45 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.06 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	127.17 (<i>Cp</i>) 128.26 (<i>Cm</i>) 136.95 (<i>Ci</i>) 166.97 (C=S)
[Cs(18C6Sn)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.57, 3.70 y 4.12 (ms, 20Hs, CH ₂ O) 6.76 (d, 1H, corona-CH(6)) 7.25-7.98 (ms, 22Hs, aromáticos)	67.33, 67.48, 68.69, 68.83, 69.41, 69.82, 70.11 y 70.15 (CH ₂ O) 111.07, 113.93, 123.62, 124.84, 146.53 y 150.47 (corona-C ₆ H ₃) 128.77 (<i>Cm</i> - ϕ_3 Sn) [65.7] 129.76 (<i>Cp</i> - ϕ_3 Sn) 136.97 (<i>Co</i> - ϕ_3 Sn) [45] 140.20 (<i>Ci</i> - ϕ_3 Sn) 124.15 (<i>Co</i>) 127.60 (<i>Cp</i>) 128.55 (<i>Cm</i>) 130.30 (<i>Ci</i>) 166.52 (C=S) 171.45 (C=O)
[Cs(DB21C7)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.83, 3.94, 4.06, 4.16 (s y ms, 20H, CH ₂ -O) 6.87, 7.52 (m, d, 8H, corona-C ₆ H ₄) 7.29 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.40 (t, 2H, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.01 (d, 2H, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.57, 68.80, 69.90, 71.38 (CH ₂ O) 113.03, 113.21, 121.43, 121.44, 148.20 y 148.21 (corona-C ₆ H ₄) 124.26 (<i>Co</i>) 127.35 (<i>Cp</i>) 128.54 (<i>Cm</i>) 137.00 (<i>Ci</i>)
[Cs(DB24C8)][ϕ Tz] (CDCl ₃)	3.73, 3.88 y 4.12 (ms, 24Hs, CH ₂ O) 6.86 (m, 8Hs, corona-C ₆ H ₄) 7.25 (m, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.40 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.08 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.72, 69.73 y 70.35 (CH ₂ O) 114.11, 121.82 y 148.57 (corona-C ₆ H ₄) 124.06 (<i>Co</i>) 127.26 (<i>Cp</i>) 128.52 (<i>Cm</i>)

[constante de acoplamiento en Hz]

Tabla 9. RMN de ^1H Y ^{13}C (δ en ppm) para los compuestos alcalinos con el ligante 1-fenil-tetrazolin-5-ona.

Compuesto	^1H	^{13}C
ϕTzona (CH_3OD)	5.77 (t, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 5.81 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 6.15 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	118.01 (Co) 125.92 (Cp) 127.44 (Cm) 132.82 (Ci) 149.56 (C=O)
$\text{Li}[\phi\text{Tzona}]$ (CH_3OD)	5.60 (t, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 5.76 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 6.16 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	118.64 (Co) 124.72 (Cp) 127.04 (Cm) 134.45 (Ci) 161.39 (C=O)
$[\text{Li}(12\text{C}4)][\phi\text{Tzona}]$ (CD_3OD)	3.64 (m, 16Hs, CH_2O) 7.31 (t, 1Hs, <i>p</i> - C_6H_5) 7.47 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 7.87 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	71.23 (CH_2O) 121.66 (Co) 127.88 (Cp) 130.22 (Cm) 137.51 (Ci) 163.57 (C=O)
$[\text{Li}(15\text{C}5)][\phi\text{Tzona}]$ (CH_3OD)	2.0 (s, 20Hs, CH_2O) 5.62 (t, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 5.78 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 6.20 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	69.87 (CH_2O) 120.63 (Co) 126.77 (Cp) 129.20 (Cm) 136.59 (Ci) 163.56 (C=O)
$\text{Na}[\phi\text{Tzona}]$ (CH_3OD)	5.63 (t, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 5.79 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 6.15 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	118.66 (Co) 124.80 (Cp) 127.18 (Cm) 134.46 (Ci) 161.47 (C=O)
$[\text{Na}(12\text{C}4)][\phi\text{Tzona}]$ (CD_3OD)	3.64 (m, 16Hs, CH_2O) 7.31 (t, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 7.47 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 7.90 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	67.26 (CH_2O) 121.55 (Co) 127.70 (Cp) 130.21 (Cm) 137.75 (Ci) 164.51 (C=O)
$[\text{Na}(15\text{C}5)][\phi\text{Tzona}]$ (CDCl_3)	3.67 (s, 20Hs, CH_2O) 7.15 (t, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 7.35 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 8.04 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	68.81 (CH_2O) 119.72 (Co) 126.71 (Cp) 129.04 (Cm) 135.50 (Ci) 156.33 (C=O)
$[\text{Na}(18\text{C}6)][\phi\text{Tzona}]$ (CDCl_3)	3.66 (m, 24Hs, CH_2O) 7.19 (m, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 7.38 (m, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 8.06 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	67.94 (CH_2O) 118.64 (Co) 124.74 (Cp) 127.15 (Cm) 134.51 (Ci) 161.48 (C=O)
$\text{K}[\phi\text{Tzona}]$ (CH_3OD)	5.65 (t, 1H, <i>p</i> - C_6H_5) 5.80 (t, 2Hs, <i>m</i> - C_6H_5) 6.20 (d, 2Hs, <i>o</i> - C_6H_5)	118.69 (Co) 124.77 (Cp) 127.16 (Cm) 134.55 (Ci)

		161.67 (C=O)
[K(15C5)][ϕ Tzona] (CDCl ₃)	3.52 (m, 40Hs, CH ₂ O) 7.09 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.31 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.08 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.61 (CH ₂ O) 119.15 (Co) 124.69 (Cp) 128.63 (Cm) 137.62 (Ci) 163.65 (C=O)
[K(18C6)][ϕ Tzona] (CDCl ₃)	3.56 (s, 24Hs, CH ₂ O) 7.11 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.33 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.07 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	70.08 (CH ₂ O) 119.19 (Co) 124.77 (Cp) 128.64 (Cm) 137.62 (Ci) 163.65 (C=O)
[K(21C7)][ϕ Tzona] (CDCl ₃)	3.79, 3.90, 4.00 y 4.16 (s y ms, 20Hs, CH ₂ O) 6.88 (m, 8Hs, corona-C ₆ H ₄) 7.13 (m, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.30 (m, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.02 (m, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.71, 68.98, 69.40, 69.71 y 70.52 (CH ₂ O) 113.72, 114.54, 121.50, 121.73, 148.48 y 148.71 (corona-C ₆ H ₄) 119.16 (Co) 124.98 (Cp) 128.55 (Cm) 137.03 (Ci) 161.59 (C=O)
Rb[ϕ Tzona] (CH ₃ OD)	5.63 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 5.79 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 6.18 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	118.69 (Co) 124.78 (Cp) 127.16 (Cm) 134.52 (Ci) 161.53 (C=O)
[Rb(15C5) ₂][ϕ Tzona] (CDCl ₃)	3.54 (m, 40Hs, CH ₂ O) 7.10 (m, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.32 (m, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.08 (m, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.96 (CH ₂ O) 119.21 (Co) 124.71 (Cp) 128.63 (Cm) 137.82 (Ci) 163.82 (C=O)
[Rb(18C6)][ϕ Tzona] (CDCl ₃)	3.57 (s, 24Hs, CH ₂ O) 7.13 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.36 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.05 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	70.20 (CH ₂ O) 119.26 (Co) 124.90 (Cp) 128.69 (Cm) 137.48 (Ci) 163.90 (C=O)
[Rb(21C7)][ϕ Tzona] (CDCl ₃)	3.71, 3.88, 4.02 y 4.13 (ss, 20Hs, CH ₂ O) 6.85 (m, 8Hs, corona-C ₆ H ₄) 7.12 (m, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.29 (m, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.05 (m, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.20, 68.26, 69.35, 69.56 y 70.26 (CH ₂ O) 112.89, 113.18, 121.70, 121.56, 148.08 y 148.10 (corona-C ₆ H ₄) 119.27 (Co) 124.86 (Cp) 128.68 (Cm) 137.50 (Ci) 163.81 (C=O)
[Rb(24C8)][ϕ Tzona] (CDCl ₃)	3.70, 3.84 y 4.11 (s y ms, 24Hs, CH ₂ O) 6.86 (m, 8Hs, corona-C ₆ H ₄) 7.12 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.30 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.07 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.73, 69.41 y 70.11 (CH ₂ O) 114.51, 121.90 y 148.63 (corona-C ₆ H ₄) 119.13 (Co) 124.60 (Cp) 128.60 (Cm) 138.08 (Ci) 163.88 (C=O)
Cs[ϕ Tzona]	5.71 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅)	120.75 (Co)

(CH ₃ OD)	5.87 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 6.26 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	126.86 (<i>Cp</i>) 129.26 (<i>Cm</i>) 136.63 (<i>Ci</i>) 163.00 (C=O)
[Cs(15C5 ₂)] [φTzona] (CDCl ₃)	3.53 (m, 40Hs, CH ₂ O) 7.10 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.31 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.03 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	69.28 (CH ₂ O) 119.26 (<i>Co</i>) 124.95 (<i>Cp</i>) 128.71 (<i>Cm</i>) 137.38 (<i>Ci</i>) 163.55 (C=O)
[Cs(18C6)] [φTzona] (CDCl ₃)	3.49 (s, 24Hs, CH ₂ O) 7.08 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.30 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.02 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	69.96 (CH ₂ O) 119.10 (<i>Co</i>) 124.90 (<i>Cp</i>) 128.69 (<i>Cm</i>) 137.41 (<i>Ci</i>) 163.56 (C=O)
[Cs(DB21C7)] [φTzona] (CDCl ₃)	3.77, 3.90, 4.02 y 4.14 (ss, 20Hs, CH ₂ O) 6.83 (m, 8Hs, corona-C ₆ H ₄) 7.12 (t, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.30 (t, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.04 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.40, 68.52, 69.56, 69.65 y 70.84 (CH ₂ O) 112.80, 112.89, 121.50, 148.03 (corona-C ₆ H ₄) 119.33 (<i>Co</i>) 124.89 (<i>Cp</i>) 128.66 (<i>Cm</i>) 137.38 (<i>Ci</i>)
[Cs(DB24C8)] [φTzona] (CDCl ₃)	3.68, 3.85 y 4.10 (ms, 24Hs, CH ₂ O) 6.86 (m, 8Hs, corona-C ₆ H ₄) 7.13 (m, 1H, <i>p</i> -C ₆ H ₅) 7.31 (m, 2Hs, <i>m</i> -C ₆ H ₅) 8.11 (d, 2Hs, <i>o</i> -C ₆ H ₅)	68.55, 69.61 y 70.14 (CH ₂ O) 114.14, 121.88 y 148.48 (corona-C ₆ H ₄) 119.16 (<i>Co</i>) 124.72 (<i>Cp</i>) 128.68 (<i>Cm</i>) 137.53 (<i>Ci</i>) 164.08 (C=O)

2.4 Análisis Elemental

Tabla 12. Análisis elemental para los 1-fenil-tetrazol-5-tiolatos de metales alcalinos con éteres corona.

Compuesto	PM (g/mol)	Fórmula de la estructura propuesta	Teórico (%)		Experimental (%)	
			C	H	C	H
[Li(12C4)][φTz]	360	C ₁₅ H ₂₁ LiN ₄ O ₄ S	50.00	5.83	49.61	6.08
[Li(15C5)][φTz]	404	C ₁₇ H ₂₅ LiN ₄ O ₅ S	50.49	6.19	50.13	6.21
[Li(18C6Sn)][φTz]	889	C ₄₂ H ₄₃ LiN ₄ O ₈ SSn	56.69	4.84	54.18	5.02
[Na(12C4) ₂][φTz]	552	C ₂₃ H ₃₇ N ₄ Na ₂ O ₈ S	50.00	6.70	49.61	6.55
[Na(15C5)][φTz]	420	C ₁₇ H ₂₅ N ₄ NaO ₅ S	48.57	5.95	48.30	6.18
[Na(18C6Sn)][φTz]	905	C ₄₂ H ₄₃ N ₄ NaO ₈ SSn	55.69	4.75	55.05	5.00
[K(15C5)][φTz]	436	C ₁₇ H ₂₅ KN ₄ O ₅ S	46.79	5.73	46.44	5.85
[K(18C6)][φTz]	480	C ₁₉ H ₂₉ KN ₄ O ₆ S	47.50	6.04	47.10	6.24
[K(18C6Sn)][φTz]	921	C ₄₂ H ₄₃ KN ₄ O ₈ SSn	54.72	4.67	53.78	4.90
[K(DB21C7)][φTz]	620	C ₂₉ H ₃₃ KN ₄ O ₇ S	56.13	5.32	56.49	5.52
[Rb(15C5) ₂][φTz]	702	C ₂₇ H ₄₅ N ₄ O ₁₀ RbS	46.15	6.41	45.78	6.47
[Rb(18C6)][φTz]	526	C ₁₉ H ₂₉ N ₄ O ₆ RbS	43.35	5.51	42.97	5.74
[Rb(18C6Sn)][φTz]	967	C ₄₂ H ₄₃ N ₄ O ₈ RbSSn	52.12	4.45	51.17	4.61
[Rb(DB21C7)][φTz]	666	C ₂₉ H ₃₃ N ₄ O ₇ RbS	52.25	4.95	52.63	5.12
[Rb(DB24C8)][φTz]	710	C ₃₁ H ₃₇ N ₄ O ₈ RbS	52.39	5.21	53.86	5.40
[Cs(15C5) ₂][φTz]	750	C ₂₇ H ₄₅ CsN ₄ O ₁₀ S	43.20	6.00	42.89	6.04
[Cs(18C6)][φTz]	574	C ₁₉ H ₂₉ CsN ₄ O ₆ S	39.72	5.05	39.47	5.20
[Cs(18C6Sn)][φTz]	1015	C ₄₂ H ₄₃ CsN ₄ O ₈ SSn	49.65	4.24	50.39	4.40
[Cs(DB21C7)][φTz]	714	C ₂₉ H ₃₃ CsN ₄ O ₇ S	48.74	4.62	48.35	4.74
[Cs(DB24C8)][φTz]	758	C ₃₁ H ₃₇ CsN ₄ O ₈ S	49.07	4.88	48.67	5.07

Tabla 13. Análisis elemental para los 1-fenil-tetrazol-5-olatos de metales alcalinos con éteres corona.

Compuesto	PM (g/mol)	Fórmula de la estructura propuesta	Teórico (%)		Experimental (%)	
			C	H	C	H
[Li(12C4)][φTzona]	344	C ₁₅ H ₂₁ LiN ₄ O ₅	52.33	6.10	50.82	5.95
[Li(15C5)][φTzona]	388	C ₁₇ H ₂₅ LiN ₄ O ₆	52.58	6.44	52.03	6.35
[Na(12C4)][φTzona]	360	C ₁₅ H ₂₁ N ₄ NaO ₅	50.00	5.83	47.87	6.07
[Na(15C5)][φTzona]	404	C ₁₇ H ₂₅ N ₄ NaO ₆	50.49	6.19	50.30	6.39
[Na(18C6)][φTzona]	448	C ₁₉ H ₂₉ N ₄ NaO ₇	50.89	6.47	49.43	6.32
[K(15C5) ₂][φTzona]	640	C ₂₇ H ₄₅ KN ₄ O ₁₁	50.62	7.03	48.92	7.05
[K(18C6)][φTzona]	464	C ₁₉ H ₂₉ KN ₄ O ₇	49.14	6.25	48.99	6.06
[K(DB21C7)][φTzona]	604	C ₂₉ H ₃₃ KN ₄ O ₈	57.61	5.46	60.04	5.62
[Rb(15C5) ₂][φTzona]	686	C ₂₇ H ₄₅ N ₄ O ₁₁ Rb	47.23	6.56	46.14	6.70
[Rb(18C6)][φTzona]	510	C ₁₉ H ₂₉ N ₄ O ₇ Rb	44.70	5.69	44.41	5.52
[Rb(DB21C7)][φTzona]	650	C ₂₉ H ₃₃ N ₄ O ₈ Rb	53.54	5.08	50.01	5.35
[Rb(DB24C8)][φTzona]	694	C ₃₁ H ₃₇ N ₄ O ₉ Rb	53.60	5.33	55.49	5.50
[Cs(15C5) ₂][φTzona]	734	C ₂₇ H ₄₅ CsN ₄ O ₁₁	44.14	6.13	42.96	6.12
[Cs(18C6)][φTzona]	558	C ₁₉ H ₂₉ CsN ₄ O ₇	40.86	5.20	40.49	5.18
[Cs(DB24C8)][φTzona]	742	C ₃₁ H ₃₇ CsN ₄ O ₉	50.13	4.99	48.94	5.14

2.5 Datos Cristalográficos

Tabla 14. Datos Cristalográficos para los compuestos 1-fenil-tetrazol-5-tiolato de metales alcalinos, $M[\phi Tz]$, donde M = Na (2), K (3), Rb (4) y Cs (5)

	2	3	4	5
Formula empírica	$C_{14}H_{18}N_8Na_2O_4S_2$	$C_7H_5KN_4S$	$C_7H_5N_4RbS$	$C_7H_5CsN_4S$
PM	472.46	216.31	262.68	310.12
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	36.025(3)	6.491(1)	6.671(1)	7.004(1)
b (Å)	7.099(1)	7.081(1)	20.708(2)	20.525(2)
c (Å)	18.717(1)	10.961(1)	7.220(1)	7.364(1)
α (°)	90	99.786(1)	90	90
β (°)	115.153(1)	102.391(1)	111.567(2)	110.912(2)
γ (°)	90	112.590(1)	90	90
Volumen (Å ³)	4332.8(7)	436.2(1)	927.6(2)	988.9(2)
Z	8	2	4	4
ρ (Calc.) (Mg/m ³)	1.449	1.647	1.881	2.083
μ (mm ⁻¹)	0.324	0.800	5.517	3.913
F(000)	1952	220	512	584
Tamaño(mm ³)/ color/ forma	0.570x0.154x0.070 incoloro paralelepípedo	0.400x0.178x0.086 incoloro/ prisma	0.480x0.044x0.042 incoloro/ agujas	0.256x0.194x0.130 incoloro/ bloque
θ (colección de datos) (°)	1.25 a 32.54	1.98 a 25.02	1.97 a 25.00	1.98 a 32.54
Rango de índices	-53<=h<=54 -10<=k<=10 -28<=l<=28	-7<=h<=7 -8<=k<=8 -12<=l<=13	-7<=h<=7 -24<=k<=24 -8<=l<=8	-10<=h<=10 -31<=k<=31 -11<=l<=11
Reflex. colectadas	28997	5195	7486	13569
Reflexiones Independientes [R (int.)]	7852 [0.0769]	1537 [0.0273]	1630 [0.0492]	3582 [0.0596]
Totalidad de θ (%)	99.7	99.8	99.9	99.7
Aparato de medición	difractómetro Bruker Smart Apex CCD	difractómetro Bruker Smart Apex CCD	difractómetro Bruker Smart Apex CCD	difractómetro Bruker Smart Apex CCD
Corrección por absorción	Analítico: face- indexed	Analítico: face- indexed	Analítico: face- indexed	Analítico: face- indexed
Transmisión máx. y min.	0.9775 y 0.8946	0.9471 y 0.7778	0.8056 y 0.4007	0.6296 y 0.4269
Método de refinamiento	Matriz completa mínimos cuadra- dos sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadra- dos sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²
Datos/restricciones/parámetros	7852/0/271	1537/0/138	1630/0/138	3582/0/118
Bondad de ajuste en F ²	0.993	1.078	0.943	0.987
Índices Finales R [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0546 wR2 = 0.0965	R1 = 0.0254 wR2 = 0.0661	R1 = 0.0237 wR2 = 0.0391	R1 = 0.0402 wR2 = 0.0475
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1505 wR2 = 0.1341	R1 = 0.0277 wR2 = 0.0672	R1 = 0.0352 wR2 = 0.0403	R1 = 0.0849 wR2 = 0.0543
Pico diff. mayor y hoyo (e. Å ⁻³)	0.370 y -0.510	0.166 y -0.223	0.291 y -0.263	1.400 y -0.561

Tabla 15. Datos cristalográficos de los compuestos 1-fenil-tetrazol-5-tiolato de metales alcalinos con éteres corona [M(C)] $[\phi Tz]$, donde M = Li, C = 15C5 (7); M = Na, C = 15C5 (9); M = K, C = 18C6 (11); M = Rb, C = 18C6 (14); M = Cs, C = 15C5 (17), 18C6 (18), DB24C8 (20)

	7	9	11	14	17	18	20
Formula empírica	C ₁₇ H ₂₅ LiN ₄ O ₅ S	C ₁₇ H ₂₅ Na ₄ O ₅ S	C ₁₉ H ₂₉ KN ₄ O ₅ S*0.75H ₂ O	C ₁₉ H ₃₀ N ₄ O _{6.5} RbS	C ₁₄ H ₅₀ Cs ₂ N ₈ O ₁₀ S ₂	C ₁₉ H ₂₉ CsN ₄ O ₆ S	C ₃₁ H ₃₇ CsN ₄ O ₈ S
PM	404.41	420.46	494.13	536.00	1060.76	574.43	758.62
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico	Ortorrónica	Ortorrónica	Monoclinico
Grupo especial	P-1	P2 ₁ /c	C2/c	C2/c	Pbca	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c
a (Å)	10.129(1)	10.485(1)	24.486(4)	24.669(5)	13.111(1)	8.590(1)	15.024(1)
b (Å)	10.191(1)	10.433(2)	8.391(1)	8.395(1)	17.629(2)	12.815(2)	18.480(1)
c (Å)	11.537(1)	19.898(2)	23.905(2)	23.914(2)	19.212(2)	21.708(3)	12.441(1)
α (°)	100.70(1)	90	90	90	90	90	90
β (°)	112.81(1)	96.06(1)	94.74(1)	95.87(1)	90	90	90.255(1)
γ (°)	99.43(1)	90	90	90	90	90	90
Volumen (Å ³)	1041.5(2)	2164.5(5)	4894.7(10)	4926.5(12)	4440.5(8)	2389.6(6)	3454.1(4)
Z	2	4	8	8	4	4	4
ρ (Calc.) (Mg/m ³)	1.290	1.290	1.341	1.445	1.587	1.597	1.459
μ (mm ⁻¹)	0.189	0.203	0.346	2.137	1.795	1.678	1.185
F(000)	428	888	2092	2216	2128	1160	1544
Tamaño(mm ³)/ color/ forma	0.32/0.28/0.22 incoloro/ bloque	0.56/0.48/0.30 incoloro/ prisma	0.52/ 0.20/ 0.16	0.60/0.30/0.18	0.36/0.34/0.08 incoloro/ placas	0.64/0.34/0.22 incoloro/ prisma	0.264/0.200/0.194 incoloro/ prisma
θ (coleccion) (°)	1.99 a 24.99	1.95 a 25.01	1.71 a 25.00	1.50 a 25.00	2.12 a 25.00	1.50 a 25.00	1.36 a 25.00
Rango de indices	0<=h<=5 -11<=k<=11 -13<=l<=12	0<=h<=12 0<=k<=12 -23<=l<=23	0<=h<=28 0<=k<=9 -28<=l<=28	0<=h<=29 0<=k<=9 -28<=l<=28	-1<=h<=15 -1<=k<=20 -1<=l<=22	-10<=h<=10 15<=k<=15 -25<=l<=25	-17<=h<=17 -21<=k<=21 14<=l<=14
Reflex. colectadas	2093	4018	4406	4441	4846	4815	27995
Reflex. Independientes [R(int.)]	1869 [0.0445]	3796 [0.0388]	4302 [0.0407]	4337 [0.0582]	3910 [0.0607]	4203 [0.0446]	6080 [0.0584]
Totalidad de θ (%)	51.0	99.3	100	-	99.9	-	100
Aparato de medición	difractómetro Siemens P4/PC	difractómetro Siemens P4/PC	difractómetro Siemens P4/PC	difractómetro Siemens P4/PC	difractómetro Siemens P4/PC	difractómetro Siemens P4/PC	difractómetro Bruker Smart Apex CCD
Corrección por absorción	Empírico: psi-scans	Empírico: psi-scans	Análítico: face-indexed	Empírico: psi-scans	Análítico: face-indexed	Empírico: psi-scans	Análítico: face-indexed
Transmisión máx. y min.	0.9753 0.9548	0.2796 0.2630	0.9583 0.9028	0.445 0.337	0.9292 0.7384	0.639 0.563	0.8370 0.7431
Método de refinamiento	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²
Datos restricciones parámetros	1869/0/ 248	3796/0/254	4302/0/294	4337/0/289	3910/0/253	4203/0/291	6080/0/406
Bondad de ajuste sobre F ²	1.048	1.038	0.998	1.042	0.993	1.083	0.996
Índices Finales R [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0738 wR2 = 0.1850	R1 = 0.0790 wR2 = 0.1953	R1 = 0.0801 wR2 = 0.2208	R1 = 0.0589 wR2 = 0.1362	R1 = 0.0576 wR2 = 0.1086	R1 = 0.0411 wR2 = 0.0927	R1 = 0.0464 wR2 = 0.0778
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1369 wR2 = 0.2333	R1 = 0.1622 wR2 = 0.2493	R1 = 0.1738 wR2 = 0.3341	R1 = 0.1231 wR2 = 0.1756	R1 = 0.1350 wR2 = 0.1382	R1 = 0.0569 wR2 = 0.1046	R1 = 0.0792 wR2 = 0.0868
Pico diff. Largo y hoyo (e. Å ⁻³)	0.187 y -0.291	0.457 y -0.261	0.653 y -0.584	0.680 y -0.515	0.590 y -0.733	0.576 y -0.725	0.951 -0.339

Tabla 16. Datos cristalográficos de los compuestos 1-feniltetrazolin-5olatos de metales alcalinos con éteres corona [M(C)] $\{\phi$ Tzona], donde M = Na, C = 15C5 (34); M = K (37), Rb (40), Cs (44a y 44b) C = 18C6)

	34	37	40	44a	44b
Formula empírica	C ₁₇ H ₂₅ N ₄ NaO ₆	C ₁₉ H ₂₉ KN ₄ O _{7.50}	C ₃₈ H ₆₀ N ₈ O ₁₅ Rb ₂	C ₃₈ H ₆₂ Cs ₂ N ₈ O ₁₆	C ₁₉ H ₃₀ CsN ₄ O _{7.50}
PM	404.40	472.56	1039.88	1152.78	567.38
Temperatura (K)	293(2)	291(2)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrónico	Triclinico	Triclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	P-1	C 2/c	P 2 ₁ /c
a (Å)	9.351(1)	8.8260(6)	8.775(1)	26.806(1)	25.818(1)
b (Å)	14.588(1)	11.0712(7)	11.265(1)	10.286(1)	8.2748(4)
c (Å)	14.833(1)	12.5012(8)	12.395(1)	19.668(1)	25.043(1)
α (°)	90	80.082(1)	79.910(2)	90	90
β (°)	90	76.293(1)	75.811(1)	111.151(1)	114.665(1)
γ (°)	90	84.594(1)	83.777(2)	90	90
Volumen (Å ³)	2023.4(3)	1167.2(1)	1166.8(2)	5057.7(6)	4862.0(4)
Z	4	2	1	4	8
ρ (Calc.) (Mg/m ³)	1.328	1.345	1.480	1.514	1.550
μ (mm ⁻¹)	0.119	0.276	2.170	1.512	1.570
F(000)	856	500	538	2336	2296
Tamaño(mm ³) color/ forma	0.608x0.552x0.104 incoloro platos hexagonales	0.30x0.20x0.18 incoloro/ prisma	0.362x0.338x0.276 incoloro/ prisma	0.220x0.146x0.122 incoloro/ prisma	0.600x0.104x0.076 incoloro / prisma
θ (colección de datos) (°)	1.96 a 30.00	1.87 a 25.00	1.72 a 28.15	2.14 a 27.55	1.63 a 27.61
Rango de índices	-13<=h<=11 -19<=k<=20 -20<=l<=20	-10<=h<=10 -13<=k<=13 -14<=l<=14	-11<=h<=11 -14<=k<=14 -16<=l<=16	-34<=h<=34 -13<=k<=13 -25<=l<=25	-33<=h<=33 -10<=k<=10 -32<=l<=32
Reflex. colectadas	17475	9635	17624	24875	47270
Reflexiones Independientes [R (int.)]	5872 [0.0705]	4105 [0.0310]	5712 [0.0852]	5821 [0.0534]	11257 [0.1378]
Totalidad de θ (%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.7
Aparato de medición	difractómetro Bruker Smart Apex CCD	difractómetro detector de área Bruker Smart Apex AXS CCD	difractómetro Bruker Smart Apex CCD	difractómetro Bruker Smart Apex CCD	difractómetro Bruker Smart Apex CCD
Corrección por absorción	Analítica: face-indexed	Ninguna	Analítica: face-indexed	Analítica: face-indexed	Analítica: Face-indexed
Transmisión máx. y min.	0.9875 0.9390	-	0.6269 0.5309	0.8570 0.7431	0.9214 0.5999
Método de refinamiento	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadra- dos sobre F ²	Matriz completa mínimos cuadrados sobre F ²
Datos/ restricciones/ parámetros	5872/0/253	4105/0/286	5712/0/286	5821/0/295	11257/0/576
Bondad de ajuste en F ²	0.993	0.941	0.981	0.929	0.969
Índices Finales R [>2 σ (I)]	R1 = 0.0623 wR2 = 0.0898	R1 = 0.0393 wR2 = 0.0867	R1 = 0.0354 wR2 = 0.0747	R1 = 0.0417 wR2 = 0.0429	R1 = 0.0572 wR2 = 0.0782
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1226 wR2 = 0.1039	R1 = 0.0502 wR2 = 0.0905	R1 = 0.0618 wR2 = 0.0778	R1 = 0.0741 wR2 = 0.0472	R1 = 0.1422 wR2 = 0.0960
Pico dic. mayor y hoyo (e. Å ⁻³)	0.282 y -0.189	0.247 y -0.250	0.383 y -0.416	1.298 (0.04 Å de Cs1) y -0.532	1.546 (0.06 Å de Cs2) y -0.468

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización Espectroscópica

La caracterización en el estado sólido de los anillos tiotetrazólicos reportados en la literatura, había sido principalmente efectuada por medio de la espectroscopia en el infrarrojo,¹⁶⁻²⁸ de hecho en varios estudios de derivados metálicos con este ligante, a partir de los datos de IR sugirieron que el ligante se encontraba en la forma -tiona, es decir, que el ligante se enlazaba al metal a través del átomo de N(4) del anillo tetrazol. Sin embargo el IR tiene la desventaja de no poder distinguir entre los isómeros tiona y tiol, por lo que la asignación de las bandas en el espectro de infrarrojo de los heterociclos que contienen grupos tio-carbonilo unidos a nitrógeno es complicada debido a que las bandas observadas son de carácter mixto, como consecuencia de los efectos de acoplamiento extensos entre las vibraciones C-S, C-N, C-C, N-H que parecen ocurrir en estos sistemas. Por tanto no se puede asignar una banda a la vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ "pura", sino más bien se espera un cierto número de bandas con una contribución C=S distribuidas en el espectro.³

La formación de las sales con el ligante ϕTz , se confirma debido a la ausencia de la banda de vibración $\nu(\text{N-H})$ en la región $2500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (observada para el ligante en su forma neutra) Tabla 4, lo cual sugiere que el tetrazol está en su forma aniónica. Los compuestos con corona presentan una intensa banda en la región $1090\text{--}1132\text{ cm}^{-1}$ asignada a la vibración asimétrica C-O-C.⁶⁵ La diferencia en los valores para esta vibración entre los compuestos alcalinos con éteres corona no son muy significativas, por lo que no se puede atribuir una tendencia al variar el catión alcalino y el tamaño de la cavidad del éter corona; por lo que respecta al ligante ϕTz ona, podemos confirmar que el ligante en su forma neutra se presenta como el tautómero ona, hecho reportado por Horwitz.⁴² El espectro de infrarrojo de este ligante muestra una intensa absorción en 1709 cm^{-1} asignada al grupo C=O. Al desprotonarse el ligante no sólo desaparece la banda de vibración N-H, sino que también la banda en 1709 se desplaza a valores de frecuencia menores $1616\text{--}1666\text{ cm}^{-1}$, Tabla 5. Estos valores son consistentes con un decremento en el orden de enlace C=O asociado con la formación del anión, lo cual podría ser atribuido a una mayor deslocalización electrónica sobre el anillo tetrazol. Los compuestos con corona presentan una banda intensa en la región $1096\text{--}1133\text{ cm}^{-1}$ asignada a la vibración asimétrica C-O-C; tampoco en estos compuestos se pudo observar una diferencia significativa entre los valores de esta banda.

Los espectros de masas de las sales alcalinas nos muestran en todos los casos el fragmento del ion molecular, Tablas 6 y 7. En general para todos los derivados con corona, el fragmento más estable (100% de abundancia) es el formado por el éter corona y el catión $[M(C)]^+$, lo cual confirma que este último está siendo atrapado por la cavidad de la corona, formando complejos estables. No todos los compuestos con corona presentan el ion molecular. Para los compuestos con la corona 18C6Sn el fragmento más estable es el de la corona con el catión alcalino $[M(C)]^+$, aunque su abundancia no es del 100%, esto nos confirma que el catión está dentro de la cavidad.

Los compuestos $[Na(12C4)][\phi Tz]$, $[Na(12C4)][\phi Tzona]$, $[K(15C5)][\phi Tzona]$, $[Rb(15C5)][\phi Tz]$, $[Rb(15C5)][\phi Tzona]$, $[Cs(15C5)][\phi Tz]$ y $[Cs(15C5)][\phi Tzona]$, presentan un fragmento $[M(C)_2]^+$ con abundancias de 70, 25, 38, 10, 35, 2 y 15 %, respectivamente, para los compuestos de Rb y Cs con la corona 15C5 estos fragmentos eran esperados, puesto que la corona 15C5 tiene una cavidad muy pequeña para estos cationes y la formación de una estructura tipo sandwich (un catión entre dos coronas, Figura 12d) se favorece,⁵⁴ además de que se empleó una estequiometría 2:1 (corona/sal) en la síntesis para asegurar la formación de este tipo de estructura. En los compuestos de Na con la 12C4 y el compuesto $[K(15C5)][\phi Tzona]$, la corona usada también es pequeña y al parecer se da asimismo la formación de sandwiches. Por lo que respecta a las abundancias se puede apreciar que son más estables los fragmentos $[M(C)_2]^+$ en los compuestos con el ligante $[\phi Tzona]$, esto indicaría que la interacción del catión con el ligante $\phi Tzona$ es menor, lo cual contribuye a favorecer la formación de la estructura sandwich. En los compuestos con Na la abundancia es mayor en el caso del sándwich con el ligante ϕTz que con el ligante con O, esto se puede atribuir a que la interacción entre el Na y el S es menor que la interacción con el O.

En la RMN de 1H y ^{13}C , las señales obtenidas en los espectros correspondientes fueron las esperadas. En el caso de los compuestos $[Na(12C4)][\phi Tz]$, $[K(15C5)][\phi Tzona]$, $[Rb(15C5)][\phi Tz]$, $[Rb(15C5)][\phi Tzona]$, $[Cs(15C5)][\phi Tz]$ y $[Cs(15C5)][\phi Tzona]$, la integración del espectro de 1H muestra una relación 2:1 (corona/sal), lo cual concuerda con el resultado obtenido por espectrometría de masas. La señal del C(5) (C enlazado al átomo exocíclico) para el ligante neutro $[\phi TzH]$ aparece a campo bajo 163.56 ppm y la de su análogo $[\phi TzonaH]$ en 149.56 ppm. Frente a la desprotonación se presenta un cambio en el desplazamiento de la señal del C(5) para los dos ligantes (ϕTz y $\phi Tzona$), tanto en las sales como en los compuestos con corona la señal del C(5) se desplaza a campo bajo, esto implica una disminución de la densidad electrónica sobre el anillo. La señal del C(5) en los compuestos con ϕTz se desplaza a campo más bajo que sus análogos con

ϕ Tzona, lo cual podría atribuirse a una mayor interacción con el catión para los compuestos con ϕ Tz. El desplazamiento de la señal del C(5) a su vez es un reflejo de los cambios estructurales que ocurren en el ligante neutro, ϕ TzH, después de la desprotonación y la coordinación con el átomo metálico, si la forma inicial -ona del ligante neutro cambia a la forma -ol después de la coordinación, la señal del C(5) deberá tener un desplazamiento hacia campo alto en el espectro del derivado metálico,^{18, 49, 68-71} debido a un cambio en el patrón de enlace S=C-N a S-C=N. Con el ligante ϕ Tzona el desplazamiento se dará hacia campo bajo, con la coordinación del átomo metálico debido al cambio en el patrón de enlace O=C-N a O-C=N. Los desplazamientos químicos de los grupos funcionales C=S, C=N y C=O en las estructuras tetrazol son 164.4, 154, y 149 ppm respectivamente,^{68 y 70} los valores obtenidos para los compuestos con el ligante ϕ Tz varían entre 165 y 168 ppm lo cual indica que el catión metálico se coordina al N(4) y no al S exocíclico, en el caso de los compuestos con el ligante ϕ Tzona los valores se encuentran entre 156 a 164 ppm lo cual indica que la coordinación en disolución se da con el átomo exocíclico O, también cabe destacar que el desplazamiento de la señal es ligeramente mayor para los compuestos con corona comparado con su respectivas sales, Tablas 8 y 9.

La RMN de ^{13}C a su vez, nos puede dar información acerca de la coplanaridad y por tanto de la conjugación interanular entre el anillo tetrazol y el grupo fenilo unido al N(1). Begtrup sugirió que el desplazamiento químico del C_o , en los sistemas tetrazol, depende fuertemente de la extensión de la conjugación interanular entre los dos anillos resultando en un desplazamiento hacia campo bajo cuando el impedimento estérico aumenta, lo cual implica un impedimento para la conjugación interanular, debido a una pérdida de la coplanaridad de los anillos. La conjugación interanular es extensa en los N-fenil azoles si el desplazamiento químico del $\text{C}_o \sim 118\text{-}121$ ppm y la diferencia entre $\text{C}_m\text{-C}_o \sim 9\text{-}10.6$ ppm, mientras que esta se encuentra fuertemente impedida si $\text{C}_o \sim 124.5\text{-}125.5$ ppm y la diferencia entre $\text{C}_m\text{-C}_p \sim 3.3\text{-}4.6$ ppm.⁶⁶ En las Tablas 17 y 18 se muestran los desplazamientos químicos en la RMN de ^{13}C del C_o y C_m , así como la diferencia entre ambos para todos los compuestos. En general el valor de la $\Delta\delta$ ($\text{C}_m\text{-C}_o$) es mayor para el ligante en su forma neutra que para las sales alcalinas con ambos ligantes. Los valores para la diferencia $\Delta\delta(\text{C}_m\text{-C}_o)$ en los compuestos con el ligante ϕ Tz se encuentran entre los valores en donde la conjugación interanular se encuentra impedida, es decir, los anillos tetrazol y fenilo no son coplanares. Sin embargo en algunos compuestos el valor es mayor al intervalo propuesto por Begtrup, sin llegar al intervalo donde se considera que la conjugación anular es extensiva. En estos compuestos con una diferencia entre 5-7 ppm se podría pensar que los anillos están casi coplanares y esto permitiría un

poco de conjugación interanular entre los anillos tetrazol y fenilo. Los compuestos que contienen corona presentan una diferencia mayor a la de la sal respectiva. En general al aumentar el tamaño de la cavidad aumenta también esta diferencia, lo cual se puede atribuirse al impedimento estérico proporcionado por la corona. En el caso de los compuestos con el ligante ϕ Tzona, la conjugación interanular es extensa, los valores de la diferencia ($\delta C_m - \delta C_o$) se encuentran en el intervalo de 9 a 10 ppm, la tendencia no es muy clara con respecto al aumento del tamaño de la corona. Sin embargo existe una mayor diferencia para los compuestos con corona comparados con sus respectivas sales.

Tabla 17. Diferencia del desplazamiento químico (δ en ppm) entre el C_m y el C_o de los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5-tona.

Compuesto (disolvente)	δC_m	δC_o	$\Delta (\delta C_m - \delta C_o)$
ϕ Tz (CH ₃ OD)	128.91	123.29	5.62
Li(ϕ Tz) (CH ₃ OD)	127.07	122.95	4.12
[Li(12C4)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.83	123.96	4.67
[Li(15C5)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.77	124.29	4.48
[Li(18C6Sn)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	130.13	123.87	6.26
Na(ϕ Tz) (CH ₃ OD)	126.89	122.90	3.99
[Na(12C4)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.72	124.00	4.72
[Na(15C5)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.55	123.62	4.93
[Na(18C6Sn)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	130.64	125.09	5.55
K(ϕ Tz) (CH ₃ OD)	127.04	122.89	4.15
[K(15C5)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.48	124.08	4.40
[K(18C6)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	129.07	124.38	4.69
[K(18C6Sn)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.51	124.02	4.49
[K(DB21C7)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	131.06	124.40	6.66
Rb(ϕ Tz) (CH ₃ OD)	126.97	123.01	3.96
[Rb(15C5)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.38	124.11	4.27
[Rb(18C6)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.55	124.18	4.37
[Rb(18C6Sn)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.57	124.11	4.46
[Rb(DB21C7)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.48	124.09	4.39
[Rb(DB24C8)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	130.09	123.55	6.54
Cs(ϕ Tz) (CH ₃ OD)	128.64	124.54	4.10
[Cs(15C5)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.46	124.16	4.30
[Cs(18C6)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.26	123.88	4.38
[Cs(18C6Sn)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.55	124.15	4.40
[Cs(DB21C7)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.54	124.26	4.28
[Cs(DB24C8)](ϕ Tz) (CDCl ₃)	128.52	124.06	4.46

Tabla 18. Diferencia del desplazamiento químico (δ en ppm) entre el C_m y el C_o alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5ona.

Compuesto	δC_m	δC_o	$\Delta (\delta C_m - \delta C_o)$
ϕ Tzona (CH_3OD)	127.44	118.01	9.43
Li[ϕ Tzona] (CH_3OD)	127.04	118.64	8.40
[Li(12C4)][ϕ Tzona] (CD_3OD)	130.22	121.66	8.56
[Li(15C5)][ϕ Tzona] (CH_3OD)	129.20	120.63	8.57
Na[ϕ Tzona] (CH_3OD)	127.18	118.66	8.52
[Na(12C4)][ϕ Tzona] (CH_3OD)	130.21	121.55	8.66
[Na(15C5)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	129.04	119.72	9.32
[Na(18C6)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	127.15	118.64	8.51
[Na(18C6)][ϕ Tzona] (CD_3OD)	128.75	120.22	8.53
K[ϕ Tzona] (CH_3OD)	127.16	118.69	8.47
[K(15C5)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.63	119.15	9.48
[K(18C6)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.64	119.19	9.45
[K(DB21C7)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.55	119.16	9.39
Rb[ϕ Tzona] (CH_3OD)	127.16	118.69	8.47
[Rb(15C5)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.63	119.21	9.42
[Rb(18C6)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.69	119.26	9.43
[Rb(DB21C7)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.68	119.27	9.41
[Rb(DB24C8)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.60	119.13	9.47
Cs[ϕ Tzona] (CH_3OD)	129.26	120.75	8.51
[Cs(15C5)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.71	119.26	9.45
[Cs(18C6)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.69	119.10	9.59
[Cs(DB21C7)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	128.66	119.33	9.33
[Cs(DB24C8)][ϕ Tzona] ($CDCl_3$)	119.16	128.68	9.52

Los compuestos con la corona 18C6Sn y el ligante ϕ Tz, exhiben una señal ancha en la RMN de ^{119}Sn , Tabla 10. Las señales anchas en la RMN se deben a que el tiempo de relajación es muy corto. El desplazamiento químico, nos indica que el anión no se encuentra coordinado al átomo de estaño puesto que los valores son muy parecidos al valor del desplazamiento para el estaño en la corona libre⁶⁰ y estos valores del desplazamiento se encuentran en el intervalo característico para la coordinación cuatro del estaño en disolución.⁶⁷

Tabla 10. RMN de ^{119}Sn para los compuestos alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5ona.

Compuesto	δ (ppm) [$CDCl_3$]
18C6Sn	-113.35
[Li(18C6Sn)][ϕ Tz]	-113.23
[Na(18C6Sn)][ϕ Tz]	-113.96
[K(18C6Sn)][ϕ Tz]	-125.38a
[Rb(18C6Sn)][ϕ Tz]	-134.80a
[Cs(18C6Sn)][ϕ Tz]	-126.00a

- Referencia 61

Los datos de RMN de ^{23}Na reportados en la Tabla 11, dan información sobre la coordinación del catión alcalino con la corona. Los resultados se compararon con los obtenidos para los compuestos NaSCN , $18\text{C}6\cdot\text{NaSCN}$ y $15\text{C}5\cdot\text{NaSCN}$ en los que se empleó acetona- $[\text{D}_6]$.⁶² Se puede observar que la señal del Na^+ en el compuesto con ϕTz esta ligeramente más desplazada hacia campo bajo que la señal en el compuesto con ϕTzona , lo cual sugiere que existe una interacción más fuerte con el anión ϕTz .

Tabla 11. RMN de ^{23}Na de los compuestos de sodio con los ligantes 1-feniltetrazol-5tiona y 1-feniltetrazol-5ona, comparadas con compuestos NaSCN .

Compuesto	δ (ppm)		
	CD_3COCD_3	CH_3OD	CDCl_3
NaSCN^*	-4.90	-	-
$15\text{C}5\cdot\text{NaSCN}^*$	-3.6	-	-
$18\text{C}6\cdot\text{NaSCN}^*$	-13.7	-	-
$\text{Na}[\phi\text{Tz}]$	-	-4.00	-
$[\text{Na}(12\text{C}4)][\phi\text{Tz}]$	-	-5.04	-2.81
$[\text{Na}(15\text{C}5)][\phi\text{Tz}]$	-	-5.24	-0.46
$[\text{Na}(18\text{C}6\text{Sn})][\phi\text{Tz}]$	-	-11.21 a	-9.71 a
$\text{Na}[\phi\text{Tzona}]$	-	-4.22	-
$[\text{Na}(12\text{C}4)][\phi\text{Tzona}]$	-	-5.07	-
$[\text{Na}(15\text{C}5)][\phi\text{Tzona}]$	-	-5.24	-1.12
$[\text{Na}(18\text{C}6)][\phi\text{Tzona}]$	-	-5.28	-

- Referencia 62

Al agregar la corona hay cambios ligeros en el desplazamiento de la señal. El disolvente también juega un papel importante en la coordinación entre el Na^+ y la corona. El disolvente, el anión y la corona compiten por la coordinación por el catión en disolución, si se utilizan disolventes polares el desplazamiento de la señal se va hacia campo alto, Tabla 11, aquí la corona y el disolvente son los que se encuentran en competencia por el catión, al aumentar el tamaño de la corona la señal se desplaza ligeramente a campo alto, lo cual indica que hay poca coordinación del catión por la corona, sin embargo este desplazamiento se atribuye a la existencia de un rápido equilibrio entre el Na^+ coordinado con la corona y el Na^+ libre, es decir, el catión entra y sale rápidamente de la corona, encontrándose la mayoría del tiempo fuera de la corona,⁶² al aumentar el tamaño de la cavidad se favorece la coordinación del catión con la corona y la señal se desplaza a campo más alto, en el caso del compuesto con la corona $18\text{C}6\text{Sn}$ al parecer la coordinación es casi completa ($\delta = -11.21$ para $[\text{Na}(18\text{C}6\text{Sn})][\phi\text{Tz}]$ en MeOD y $\delta = -13.7$ para $18\text{C}6\cdot\text{NaSCN}$ en $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$), la $18\text{C}6$

tiene una cavidad grande para el Na^+ , pero en disolución la corona puede cambiar su conformación para maximizar las interacciones con el catión huésped, lo que contribuye a una mejor coordinación que la que se daría con una corona chica o con una corona ideal (12C4 y 15C5 respectivamente), si se emplea un disolvente poco polar como es el caso del CDCl_3 , se favorece la coordinación con el anión, la señal se desplaza a campo bajo y aumenta al aumentar el tamaño de la corona, excepto en el caso de la corona 18C6Sn en donde la señal se desplaza a campo alto.

3.2 Análisis Estructural de las Sales 1-feniltetrazol-5tiolato de metales alcalinos, $M[\phi Tz]$, $M = Na$ (2), K (3), Rb (4) y Cs (5)

3.2.1 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de sodio, $Na[\phi Tz]$, 2

La estructura del compuesto 2, se muestra en la Figura 16 y la celda unitaria en la Figura 17. Los datos cristalográficos se muestran en la Tabla 14. Las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno para este compuesto se reportan en la Tabla 19. Distancias y ángulos selectos se muestran en la Tabla 20. La estructura del compuesto 2 en la celda unitaria es polimérica, en donde se presenta un dímero, $[Na(\phi Tz) \cdot 2H_2O]_2$, los dos sodios en el dímero están unidos a través de una molécula de agua (proveniente del medio), y presentan diferente ambiente químico, ambos sodios tienen un número de coordinación de 5. El Na(1) se coordina a tres moléculas de agua y a dos aniones feniltetrazolato a través del N(4), mientras que el Na(2) se coordina a cuatro moléculas de agua y al azufre de un anión que se encuentra coordinado al Na(1) por el N(4). Las distancias Na–N(4) son ligeramente diferentes 2.449(2) y 2.476(2) Å entre sí. En la celda unitaria dos entidades $[Na(2)–S(2)–C(8)–N(8)–N(1)]$ unidas por dos átomos de O(2) forman un anillo de 12 miembros, el cual ocluye a un anillo de cuatro miembros $[Na(2)O(3)]_2$. El Na^+ es un catión pequeño y polarizante por lo cual la coordinación con moléculas de agua del disolvente se ve favorecida sobre la coordinación con el anión para llenar la esfera de coordinación, lo cual también puede atribuirse a un efecto estérico de los aniones; más aún, las moléculas de agua forman puentes de hidrógeno con los átomos de azufre y nitrógenos de aniones vecinos, con lo cual los sitios potenciales para la coordinación con el catión se encuentran bloqueados. El anión se encuentra actuando de manera monodentada a través del N(4) y bidentada a través de N(8) y S(2) (actuando como puente entre los dos Na^+). El Na^+ presenta una preferencia por la coordinación con N y O (de moléculas de agua), factor esperado por la dureza de este catión, sin embargo también presenta una interacción con el átomo de S del anión. En el anillo tetrazol, los valores de las distancias C–S 1.706(2) y 1.720(2) Å, se encuentran a la mitad del intervalo entre las distancias de enlace sencillo (1.82 Å) y enlace doble (1.56 Å), siendo ligeramente más larga la distancia C–S en donde el azufre se encuentra coordinado al sodio, los enlaces C–N dentro del anillo 1.352(3), 1.344(3), 1.333(3) y 1.334(3) Å, son más cortos que el esperado para un enlace sencillo (1.47 Å),³ pero mayores que el observado para enlaces dobles (1.27 Å),³ la distancia C(5)–N(1), ligeramente más larga puede atribuirse a la presencia del grupo fenilo unido al N(1), en contraste con C(5)–N(4), donde el nitrógeno no se encuentra sustituido, la distancia C(6)–N(1) (1.438(3) y 1.436(3) Å) es

prácticamente la esperada para un enlace sencillo. Las distancias N(2)–N(3) [1.289(3) y 1.283(3) Å] son muy cercanas al valor de un doble enlace (1.25 Å), mientras que las distancias N(1)–N(2) y N(3)–N(4) los valores se encuentran entre el valor para un enlace doble y el del enlace sencillo (1.45 Å), este patrón de distancias N–N, de un enlace corto y dos largos, ha sido observado en muchos sistemas tetrazólicos.⁶ Las distancias interatómicas dentro del anillo sugieren que existe deslocalización electrónica en la porción CN₂S del esqueleto anular, sin embargo, el patrón de acortamiento de enlaces observado, sugiere que todos los átomos del anillo contribuyen a la densidad electrónica. La distribución electrónica, no es uniforme (aromática), como ocurre en el tetrazolato de sodio monohidratado,⁷³ el cual ha sido descrito como un sistema 6π-aromático (isoelectrónico con el anión ciclopentadienuro), en donde las distancias C–N y N–N dentro del anillo son virtualmente iguales, como sucede en el compuesto dehidroditizona.⁸ Los ángulos diedros entre los anillos tetrazol y fenilo (C₆H₅–CN₄) de 67.99 y 68.02° y las distancias entre el C₁–N(1) (1.438(3) y 1.436(3) Å) son ligeramente menores al valor esperado para un enlace sencillo C–N (1.47 Å), muestran que la conjugación electrónica entre los anillos fenilo y tetrazol es casi nula, hecho observado ya en la RMN de ¹³C.

Tabla 19. Enlaces de Hidrógeno para el compuesto bis(1-feniltetrazol-5tiolato de sodio dihidratado), [Na(φTz)·2H₂O]₂, 2, (Å y °)

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)–H(1A)...S(2)#3	0.90	2.47	3.2652(17)	146.8
O(1)–H(1B)...S(1)	0.90	2.41	3.2741(17)	161.0
O(2)–H(2A)...S(2)#3	0.90	2.43	3.3240(17)	169.8
O(2)–H(2B)...S(1)	0.90	2.32	3.1392(17)	151.5
O(3)–H(3A)...N(3)#2	0.90	2.00	2.887(3)	169.5
O(3)–H(3B)...S(2)#4	0.90	2.54	3.3687(18)	154.6
O(4)–H(4A)...N(7)#3	0.90	2.13	2.999(3)	163.1
O(4)–H(4B)...S(1)#1	0.90	2.63	3.532(2)	179.5

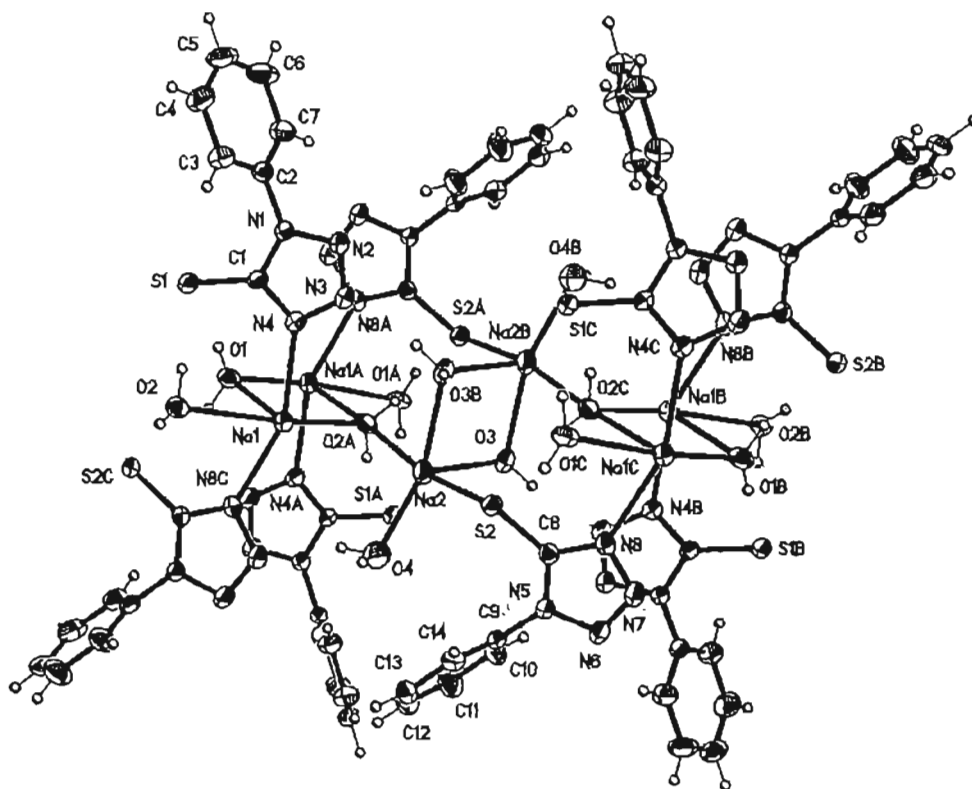


Figura 16. Fragmento de la estructura cristalina del compuesto bis(1-feniltetrazol-5-tiolato de sodio dihidratado), $[\text{Na}(\phi\text{Tz})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2$

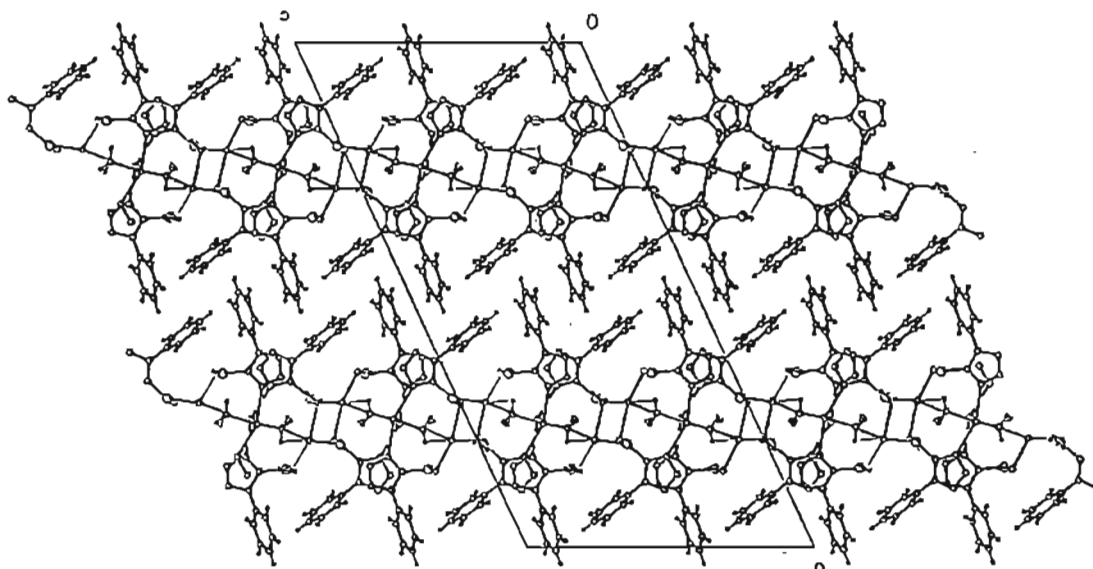


Figura 17. Celda unitaria del compuesto bis(1-feniltetrazol-5-tiolato de sodio dihidratado), $[\text{Na}(\phi\text{Tz})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2$

3.2.2 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de potasio, $K[\phi Tz]$, 3

La estructura cristalina del compuesto 3, es una red polimérica en forma de zig-zag, Figura 19. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 20 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 14. El K^+ tiene un número de coordinación de 6, Figura 18, tiene coordinados cinco aniones feniltiotetrazolatos: Uno de manera bidentada a través de los átomos N(4) y S, formando un anillo de cuatro miembros $[KSC(5)N(4)]$ y los otros cuatro de manera monodentada dos de ellos a través del átomo S y los otros 2 a través de N(2) y N(3). Las interacciones K-S y K-N se dan de manera alternada, las interacciones K-N son de 2.8745(14)–2.9315(15) Å y las interacciones son de K-S 3.2998(6)–3.4169(8) Å. La distancia K-N(2) es la más larga debido a la presencia del fenilo unido el N(1). El K^+ no tiene ninguna preferencia entre N ó S. La coordinación es con tres S y tres N. En la celda unitaria se puede apreciar anillos de seis miembros $[KN(3)N(4)]_2$, junto con dos anillos de cuatro miembros $[KSC(5)N(4)]$ alternados a lo largo de la red cristalina. El valor de las distancias M-S y M-N incrementan ligeramente al aumentar el radio iónico del metal, así como hay un decremento en el ángulo diedro ($CN_4-C_6H_5$) entre los anillos tetrazol y fenilo. Este decremento en el ángulo diedro implicaría que un catión más grande favorecería la coplanaridad de los anillos por el impedimento estérico. La formación del anillo de cuatro miembros (tenso) en lugar de la coordinación de otro anión para completar la esfera de coordinación del potasio puede atribuirse al efecto quelato y a un factor estérico entre los aniones coordinados al catión. Las distancias de enlace dentro del anillo tetrazol C-N, C-S se encuentran entre los valores para un enlace sencillo y doble.³ Las distancias N-N son dos largas y una corta, patrón observado para los anillos tetrazol. Este análisis de las distancias, nos indica que el anillo tetrazol presenta una extensa, aunque no uniforme, deslocalización electrónica π , la cual se extiende hacia el enlace C-S exocíclico, no hay variaciones significativas en la densidad electrónica dentro del anillo con respecto a la sal de sodio, Tabla 20. La formación del anillo de cuatro miembros muestra que la carga negativa del anión se encuentra concentrada en la región SC(5)N(4), la existencia de conjugación interanular entre los anillos tetrazol y fenilo es casi nula.

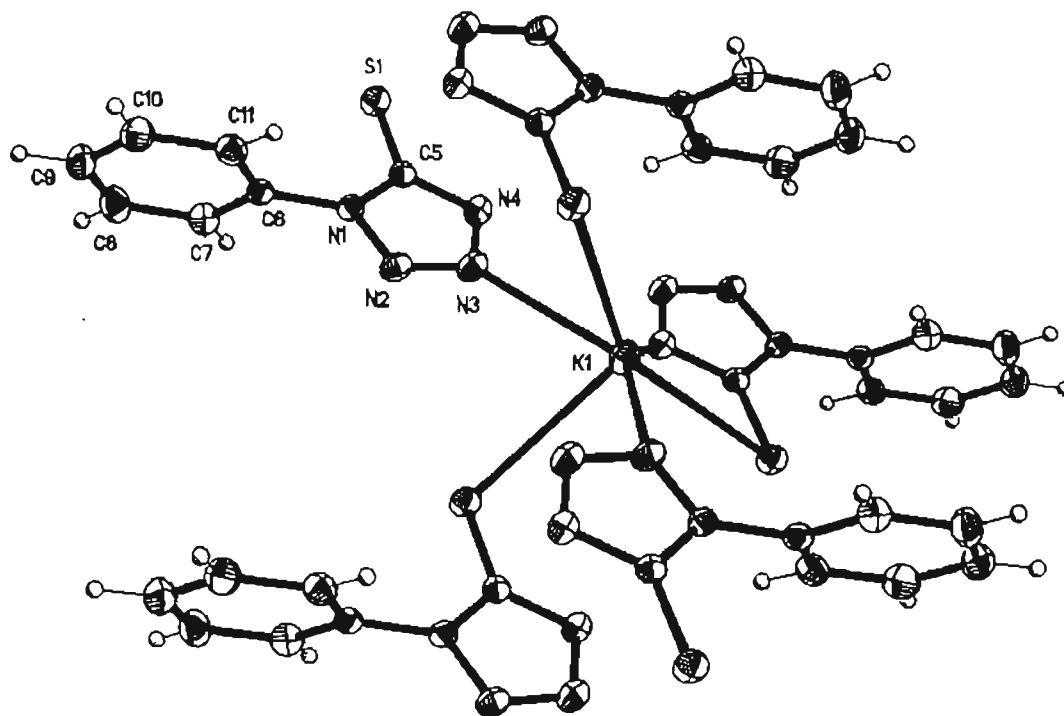


Figura 18. Esfera de coordinación del K^+ , en el compuesto 1-feniltetrazol-5-tiolato de potasio, $K[\phi Tz], 3$

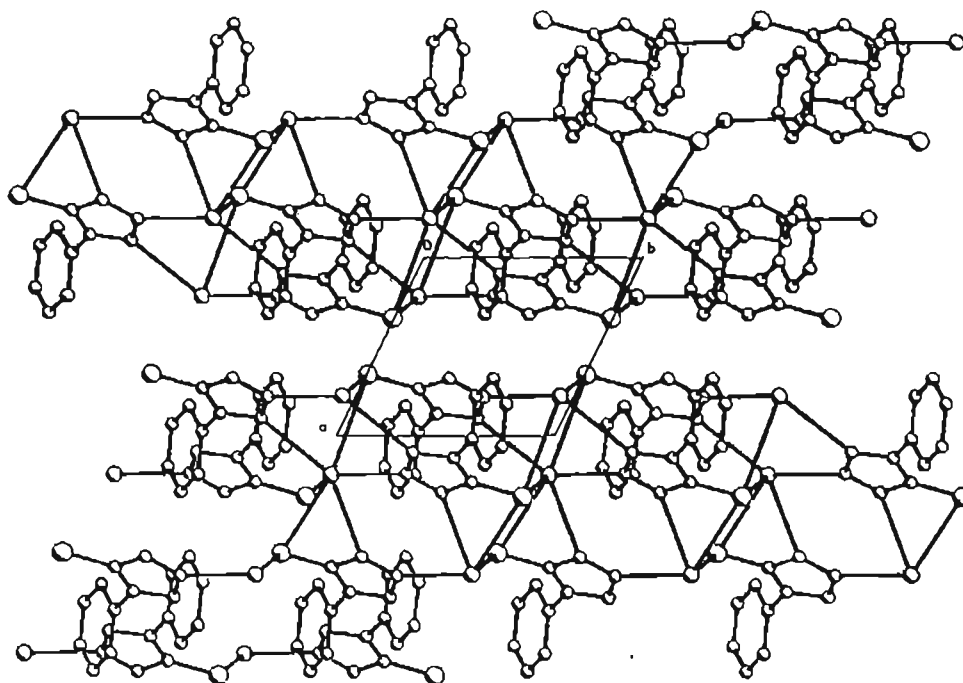


Figura 19. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5-tiolato de potasio, $K[\phi Tz], 3$

3.2.3 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de rubidio, $\text{Rb}[\phi\text{Tz}]$, 4

La estructura cristalina del compuesto 4, es una red polimérica escalonada, Figura 21. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 20 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 14. El Rb^+ está coordinado a cinco aniones feniltetrazolato de la misma manera que la sal de potasio, Figura 20, cuatro aniones se coordinan de manera monodentada [2S, N(3), N(2)] y uno de manera bidentada [S y N(4)] formando un anillo de cuatro miembros $[\text{RbSC}(5)\text{N}(4)]$, sin embargo el Rb incrementa su número de coordinación a siete por la presencia de un contacto Rb-C con el C_{orto} del grupo fenilo unido al N(1), en uno de los aniones coordinados por S, formando un anillo de seis miembros $[\text{RbC}_2\text{N}(1)\text{C}(5)\text{S}]$. La distancia Rb-C (3.618(3) Å) presente en 4, se encuentra en el intervalo de distancias encontradas en varios compuestos organo-rubidio (3.139–3.705 Å),⁷⁴⁻⁸³ ocho es el número de coordinación más común en las sales de rubidio, sin embargo este catión puede presentar números de coordinación desde seis a catorce, por tanto el número de coordinación de siete no es inusual.⁵⁸ El hecho de que se presente un contacto con un C del fenilo (interacción muy débil), en lugar de que otro anión complete la esfera de coordinación del catión, debe ser atribuido al impedimento estérico entre los aniones coordinados al centro metálico y a factores de empaquetamiento que permiten que exista una posición adecuada del anillo fenilo para que el contacto Rb-C se presente. El número de aniones alrededor del catión prevalece constante a pesar del aumento del radio iónico, esto es una consecuencia del impedimento estérico, el número y volumen de aniones alrededor del metal no deja cabida en la esfera de coordinación para la entrada de otro anión, por tanto esto favorece el contacto con el C a pesar de ser una interacción débil, para completar la esfera de coordinación del catión. Las interacciones Rb-N y Rb-S más cortas son las interacciones que se dan con en el anión bidentado y la interacción Rb-N más larga es con el N(2), a pesar de que este átomo de N está estéricamente impedido por el fenilo unido al N(1) adyacente. El Rb^+ tampoco tiene preferencia entre la coordinación con N ó S. Se coordina a tres N y a tres S, al igual que su análogo de potasio. En la celda unitaria del compuesto 4 se puede apreciar anillos $[\text{RbS}]_2$, los grupos fenilo son paralelos entre sí. En cuanto al anión, las distancias de enlace dentro del anillo no son significativamente diferentes de las que se encuentran en las sales análogas de sodio y potasio. La deslocalización electrónica es extensa pero no es uniforme, la cual se extiende hacia el enlace C-S y la existencia de la conjugación anular entre el anillo tetrazol y el fenilo unido al N(1) es casi nula.

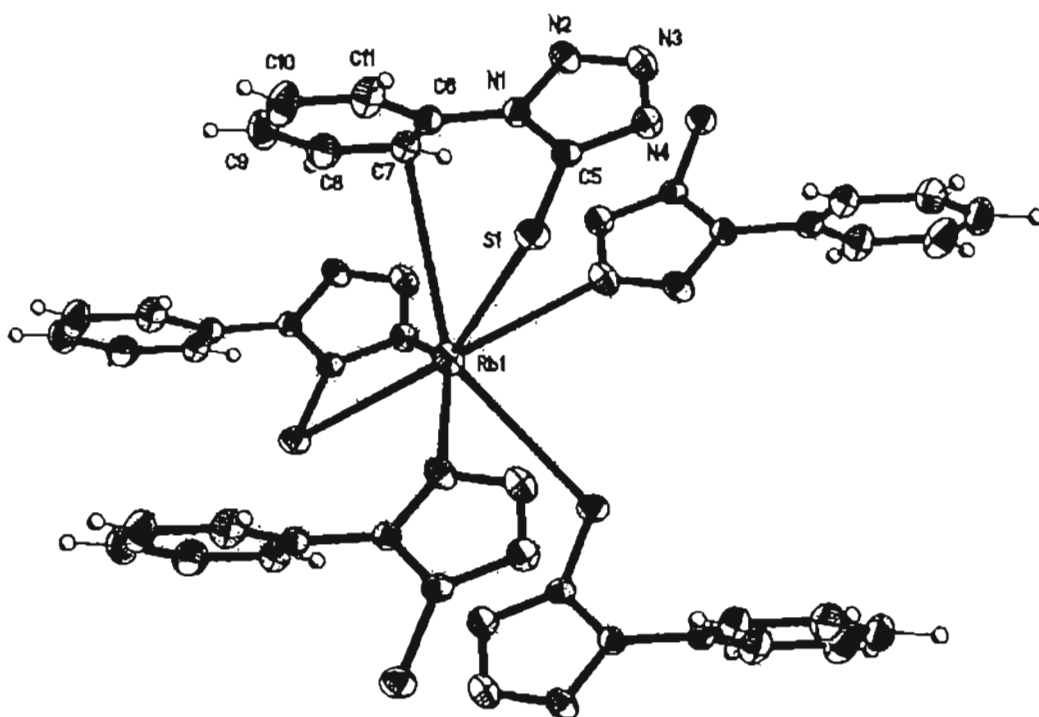


Figura 20. Esfera de coordinación del Rb^+ en el compuesto 1-feniltetrazol-5-tiolato de rubidio, $\text{Rb}[\phi\text{Tz}], 4$

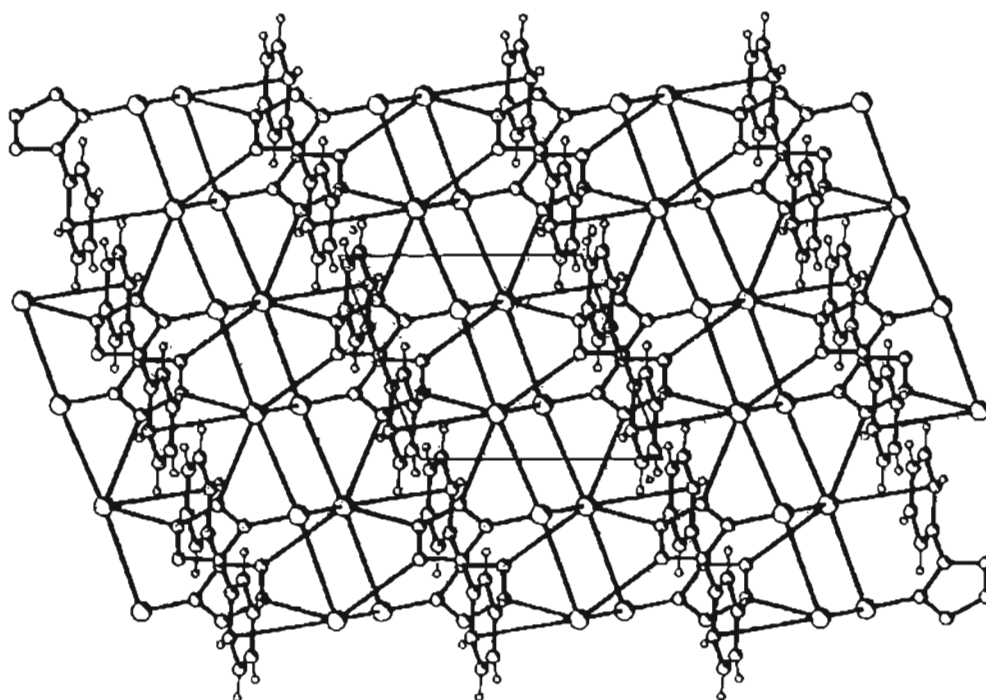


Figura 21. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5-tiolato de rubidio, $\text{Rb}[\phi\text{Tz}], 4$

3.2.4 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio, Cs(ϕ Tz), 5

La estructura cristalina del compuesto 5, es una red polimérica escalonada, Figura 23. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 20 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 14. El compuesto 5 es isoestructural a 4, son monoclinicos con un grupo espacial $P2_1/c$. El Cs^+ presenta un número de coordinación de ocho, Figura 22. Está coordinado a cinco aniones feniltetrazolato de la misma manera que las sales de potasio y rubidio. Cuatro aniones se coordinan de manera monodentada [2S, N(3), N(2)] y uno de manera bidentada [S y N(4)] formando un anillo de cuatro miembros [CsSC(5)N(4)]. Sin embargo la esfera de coordinación del Cs^+ es complementada por dos contactos con los C_o y C_i de un anillo fenilo unido al N(1) de un anión coordinado a través de S. Los valores Cs–C [3.648(3) y 3.720(3) Å] se encuentran en el intervalo de valores Cs–C, reportados para compuestos organo-cesio (3.296–3.82 Å).^{74-81, 84-89} Las interacciones Cs–N y Cs–S más cortas son las interacciones que se dan con en el anión bidentado. El Cs^+ tampoco tiene preferencia entre la coordinación con N ó S. Se coordina a tres N y a tres S, al igual que sus análogos de potasio y rubidio. Nuevamente el hecho de que se presenten contactos con carbonos del fenilo (interacciones muy débiles), en lugar de darse la coordinación con otro anión para completar la esfera de coordinación del catión, debe ser atribuido al impedimento estérico entre los aniones coordinados al centro metálico y a factores de empaquetamiento que contribuyen a dar una posición adecuada del anillo para que este contacto pueda presentarse. El número de aniones alrededor del catión prevalece constante a pesar del aumento del radio iónico. En la celda unitaria del compuesto 5 se puede apreciar anillos [CsS]₂, los grupos fenilo son paralelos entre sí, como ocurre en el compuesto 4.

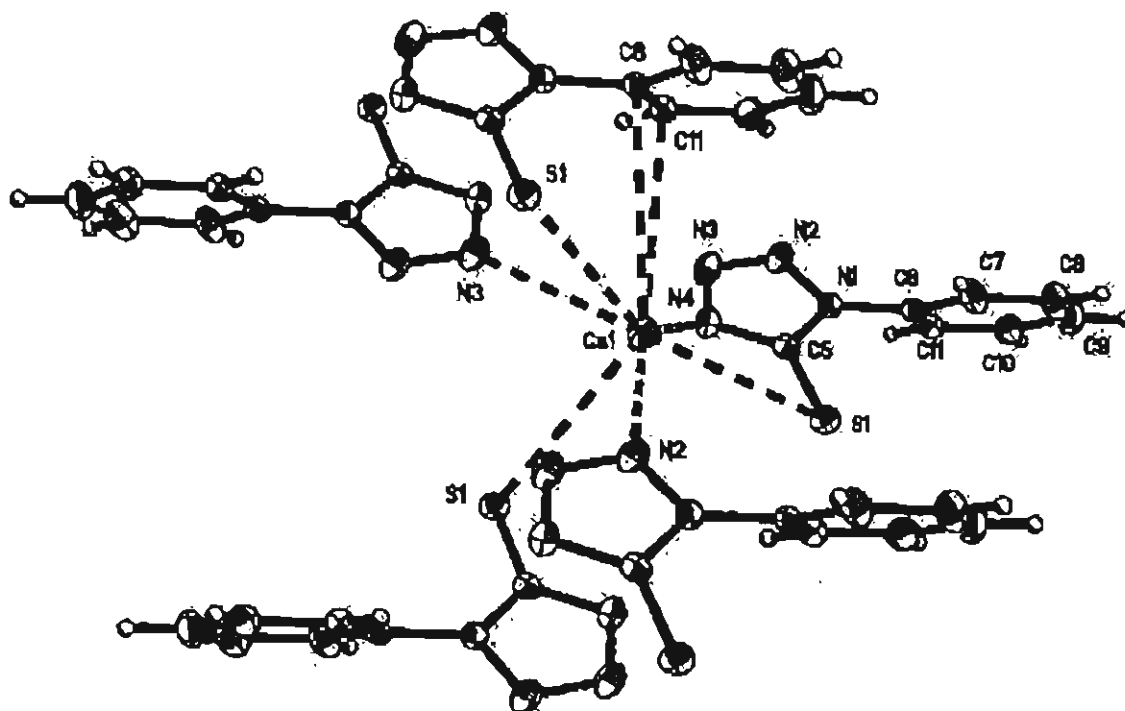


Figura 22. Esfera de coordinación del Cs^+ en el compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio, $\text{Cs}[\phi\text{Tz}], 5$

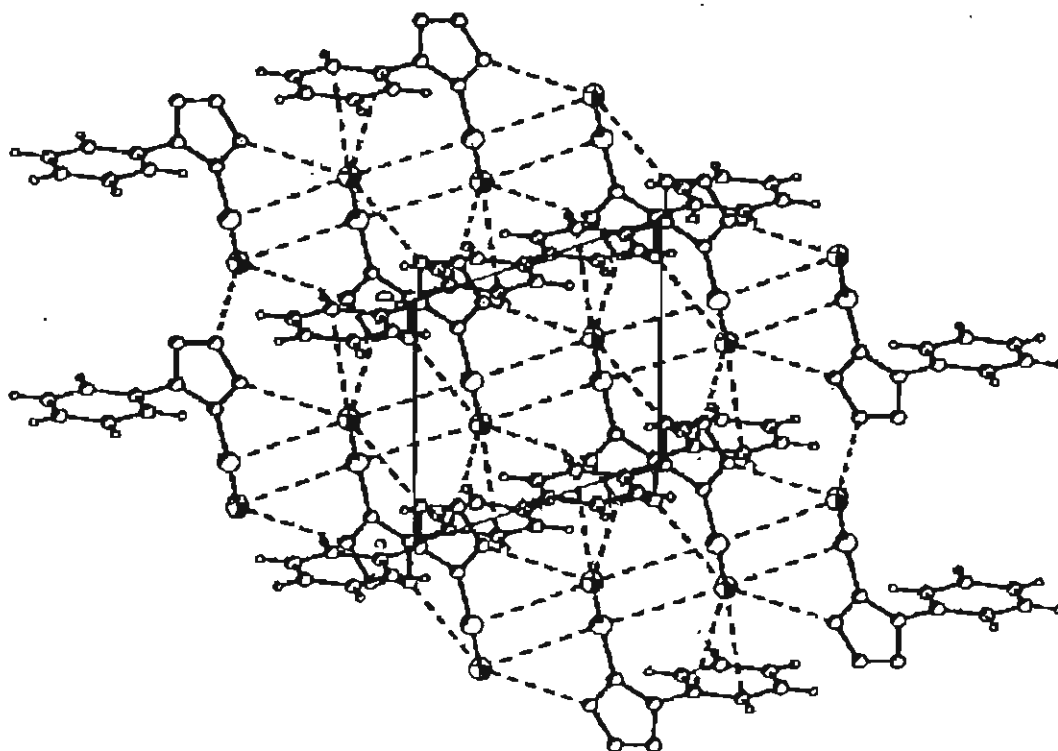


Figura 23. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio, $\text{Cs}[\phi\text{Tz}], 5$

3.2.5 Comparación de las estructuras cristalinas de las sales 1-feniltetrazol-5tiolato, $M[\phi Tz]$, $M = Na$ (2), K (3), Rb (4) y Cs (5)

El sodio en el compuesto 2, se coordina a tres aniones, prefiriendo la coordinación con los átomos de N del ligante ϕTz y con los átomos de O de las moléculas de agua, aunque también se da la coordinación con el átomo de S exocíclico, mientras que en las sales de los metales pesados K, Rb y Cs no se encuentran hidratados, la coordinación se da con cinco aniones y no existe preferencia entre el átomo de N y el S, dándose la formación de anillos de cuatro miembros, $[MSC(5)N(4)]$. El número de coordinación alrededor del metal incrementa Na (5), K (6), Rb (7), Cs(8), al descender en el grupo 1, como consecuencia del aumento en el radio iónico, Figura 24, dándose la formación de contactos C-M en las sales con Rb y Cs. Las distancias M-N y M-S incrementan ligeramente al aumentar el radio iónico del metal alcalino, así como el ángulo diedro ($C_6H_5-CN_4$) y el ángulo NMS disminuyen ligeramente al aumentar el tamaño del catión, Tabla 20.

En cuanto al anión, las distancias de enlace dentro del anillo no varían significativamente al coordinarse con los metales $M(\phi Tz)$, en comparación con el ligante neutro $MeTz$, $[CH_3-N_4CSH]$,⁹ las distancias C(5)-S, C(5)-N(4), N(1)-C(5), N(1)-N(2) y N(2)-N(3) en las sales metálicas son ligeramente más largas, Tabla 20. los valores de las distancias muestran que la mayor parte de la carga reside en la porción tioamídica S-C(5)-N(4). La deslocalización electrónica es extensa, pero no es uniforme y la existencia de la conjugación anular entre el anillo tetrazol y el fenilo unido al N(1) es casi nula. La formación del anillo de cuatro miembros $[MSC(5)N(4)]$ reafirma la idea de que la mayor parte de la carga negativa del sistema se encuentra en la porción tioamídica S-C-N(4).

El patrón de coordinación del anión es complejo: monodentado a través de 2S, N(3) y N(4), y bidentado dando lugar a la formación de un anillo de cuatro miembros $[MSC(5)N(4)]$, a pesar de que este tipo de anillo presenta un importante grado de tensión. Este anillo de cuatro miembros ya había sido observado en la estructura de rayos X para la sal de bario, $Ba[naftil-Tz]_2 \cdot 3HMPA$, donde el Ba^{2+} se encuentra coordinado por dos aniones ϕTz de manera bidentada [S y N(4)],⁴¹ en cambio en las estructuras obtenidas por rayos X de los compuestos organometálicos de metales representativos con este ligante reportadas en la literatura (R_nSn y R_3Pb), la principal interacción es con el S aunque también se presentan interacciones intramoleculares de tipo secundario con el N(4) e interacciones intermoleculares con el N(3) del anillo tetrazol.³⁴⁻⁴⁰ En los derivados con metales transicionales, el ligante se coordina al metal exclusivamente a través del átomo S exocíclico.²⁹⁻³³

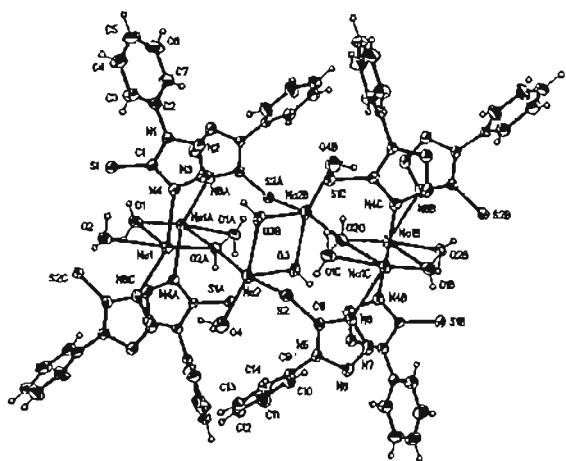
Este patrón de coordinación podría atribuirse a que los cationes pertenecientes a las Familias 1 y 2 de la Tabla Periódica son duros y tienen la capacidad de polarizar la densidad electrónica del anión a través del fragmento SCN. Mientras que los metales de transición que se han reportado son blandos y prefieren la coordinación con el átomo de S blando.

Tabla 20. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para los compuestos 1-fenil-tetrazol-5-tiolato de metales alcalinos, M[ϕ Tz], M = Na (2), K (3), Rb (4) y Cs (5). Las desviaciones estándar están en paréntesis.

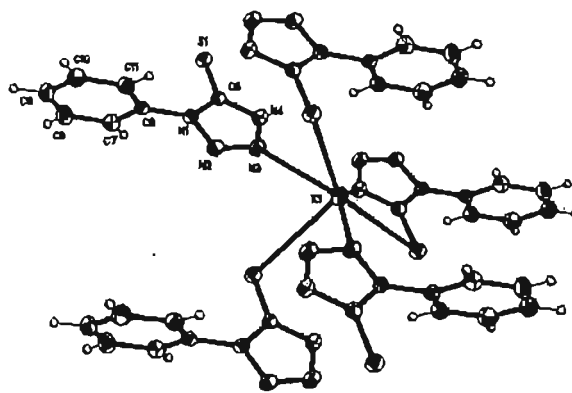
	MeTz ¹	2	3	4	5
M-N	-	2.449(2) N(4) 2.476(2) N(8)	2.8745(14) N(3) 2.8978(15) N(4)#1 2.9315(15) N(2)#2	3.002(2) N(4)#1 3.045(2) N(3)#2 3.094(2) N(2)#3	3.159(3) N(4) 3.252(3) N(2)#1 3.282(3) N(3)#2
M-S	-	2.9212(11) S(2)**	3.2998(6) S#3 3.3370(7) S#1 3.4169(8) S#4	3.4138(10) S#1 3.4437(10) S 3.4501(8) S#4	3.5663(10) S 3.6109(10) S#3 3.6169(10) S#4
M-O _(H2O)	-	2.3567(18) O(2)#1 2.7050(19) O(1) 2.8088(18) O(2) 2.267(2) O(4)** 2.3640(18) O(3)** 2.5190(18) O(2)#1** 2.5273(19) O(3)#3**	-	-	-
M-C	-	-	-	3.618(3) C _o	3.648(3) C _o #3 3.720(3) C _i #3
C(5)-S	1.695(9)	1.706(2) 1.720(2) S(2)*	1.7081(15)	1.706(3)	1.707(3)
N(1)-C(6)	1.453(13)	1.438(3) 1.436(3)*	1.4332(19)	1.427(3)	1.431(4)
N(1)-C(5)	1.340(11)	1.352(3) 1.344(3)*	1.350(2)	1.359(3)	1.354(4)
N(4)-C(5)	1.318(12)	1.333(3) 1.334(3)*	1.3371(19)	1.338(3)	1.337(4)
N(4)-N(3)	1.363(11)	1.358(3) 1.358(3)*	1.351(2)	1.364(3)	1.365(3)
N(3)-N(2)	1.270(12)	1.289(3) 1.283(3)*	1.2897(19)	1.294(3)	1.296(4)
N(2)-N(1)	1.349(11)	1.356(3) 1.361(2)	1.3581(18)	1.362(3)	1.365(3)
N(4)-M-S	-	-	51.39(3)	49.88(5)	47.33(5)
Ángulo diedro C ₆ H ₅ -CN ₄	-	67.99 68.02*	67.71	61.29	53.26

* ligante [CH₃N₄CSH], referencia 9.

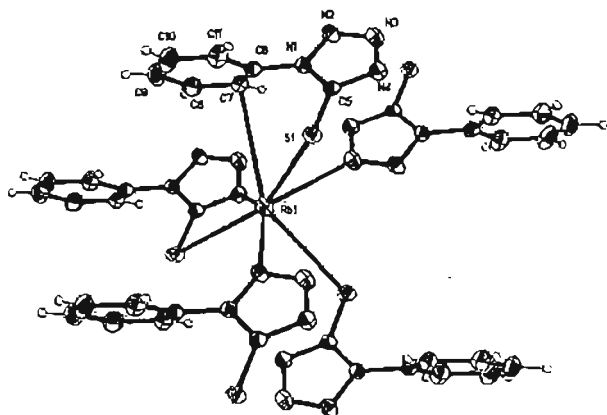
** para el Na(2)



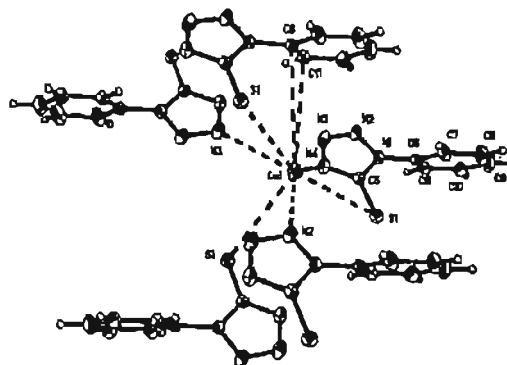
Na N.C. = 5



K N.C. = 6



Rb N.C. = 7



Cs N. C. = 8

Figura 24. Sales de los metales alcalinos con el ligante 1-feniltetrazol-5-tiona, $M[\phi Tz]$, $M = Na, K, Rb$ y Cs , mostrando el número de coordinación (N. C.)

3.3 Análisis Estructural de los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolato de metales alcalinos con éteres corona, $[M(C)][\phi Tz]$ [$M = Li$ (7), Na (9) y Cs (17), $C = 15C5$; $M = K$ (11), Rb (14) y Cs (18), $C = 18C6$; $M = Cs$, $C = DB24C8$ (20)]

Con el objeto de estudiar el patrón de coordinación del ligante Tz con los metales alcalinos, en sistemas discretos, se emplearon diferentes tipos de agentes secuestrantes (éteres corona), con los cuales se podría separar al par iónico dejando al anión libre, en el caso de los éteres corona con una cavidad mayor que el tamaño del catión alcalino.⁶⁰

3.3.1 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de litio 15-corona-5, $[Li(15C5)][\phi Tz]$, 7

La estructura cristalina del compuesto 7, se muestra en la Figura 25 y la celda unitaria en la Figura 26. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 21 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 15. El Li^+ tiene un número de coordinación de 5. El Li^+ se encuentra coordinado los cinco oxígenos de la corona (distancias $Li-O$ 2.13–2.27 Å) y al anión a través del N(4) (2.071(18) Å). Este es el primer ejemplo en donde el anión se encuentra coordinado a Tz exclusivamente a través de N. La vibración térmica (grande y anisotrópica) del O(13) alarga considerablemente la distancia $Li-O$ (2.66(3) Å). El Li^+ es un catión pequeño (1.36 Å) para el tamaño de la cavidad de esta corona (1.7–2.2 Å), Tabla 1, esto implicaría que el litio completaría su esfera de coordinación con los oxígenos de la corona dejando libre al anión, lo cual no sucedió en el compuesto 7. La separación del par iónico empleando una corona de cavidad grande (15C5) se logró en las sales con el ligante tetrafenilimidodifosfinato $[E\phi_2PNP\phi_2E]^-$ ($E = S, Se$), en donde el Li^+ se encuentra coordinado a los cinco átomos de oxígeno de la cavidad y completa su esfera de coordinación con el O de una molécula de agua.⁶⁰ En el caso del ϕTz que es un ligante más pequeño la interacción catión-anión sigue presente, además de que el Li^+ se encuentra desviado del plano de los oxígenos de la corona por 0.638 Å. La desviación del plano de los oxígenos, la vibración térmica, y el que no se haya separado el par-iónico, sugieren una fuerte interacción $Li-N$.

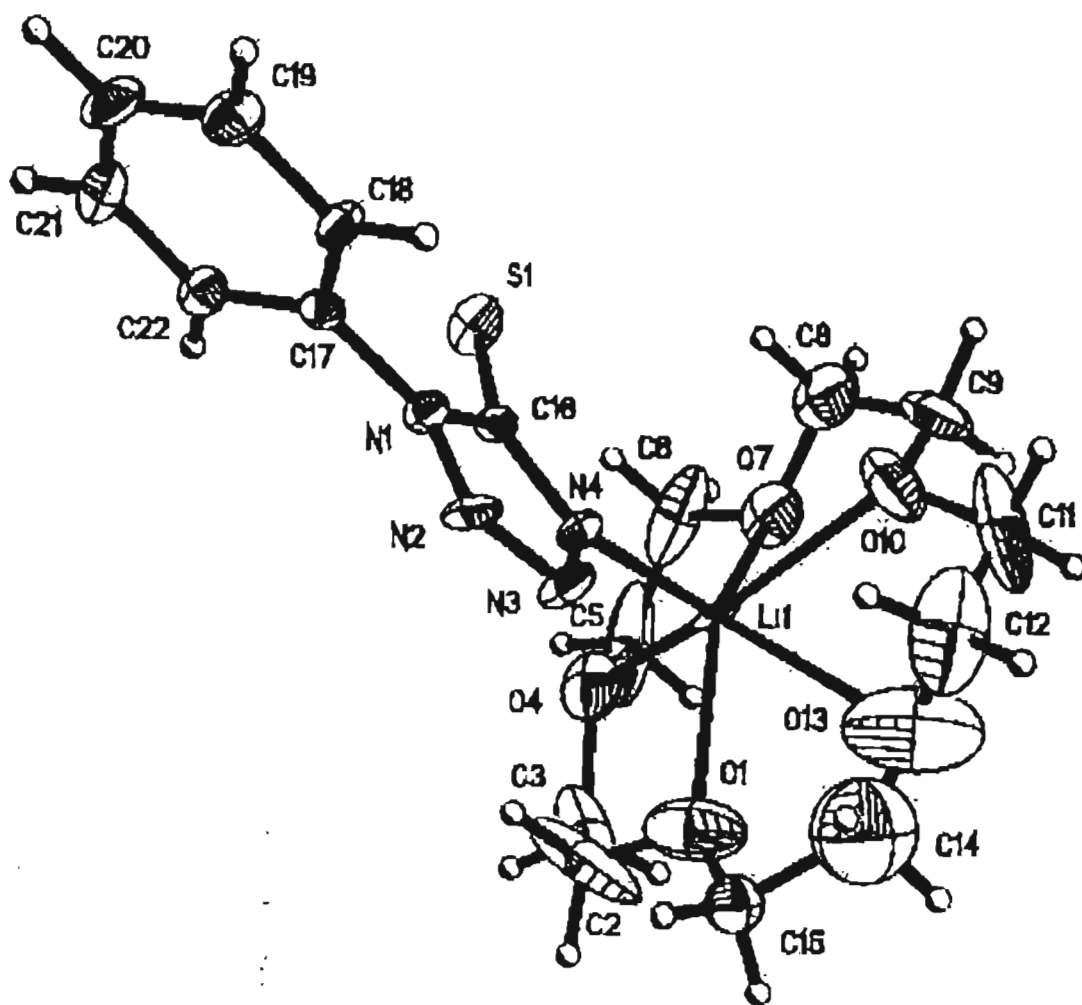


Figura 25. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5-tiolato de litio (15-corona-5), $[\text{Li}(15\text{C}5)][\phi\text{Tz}] \cdot 7$

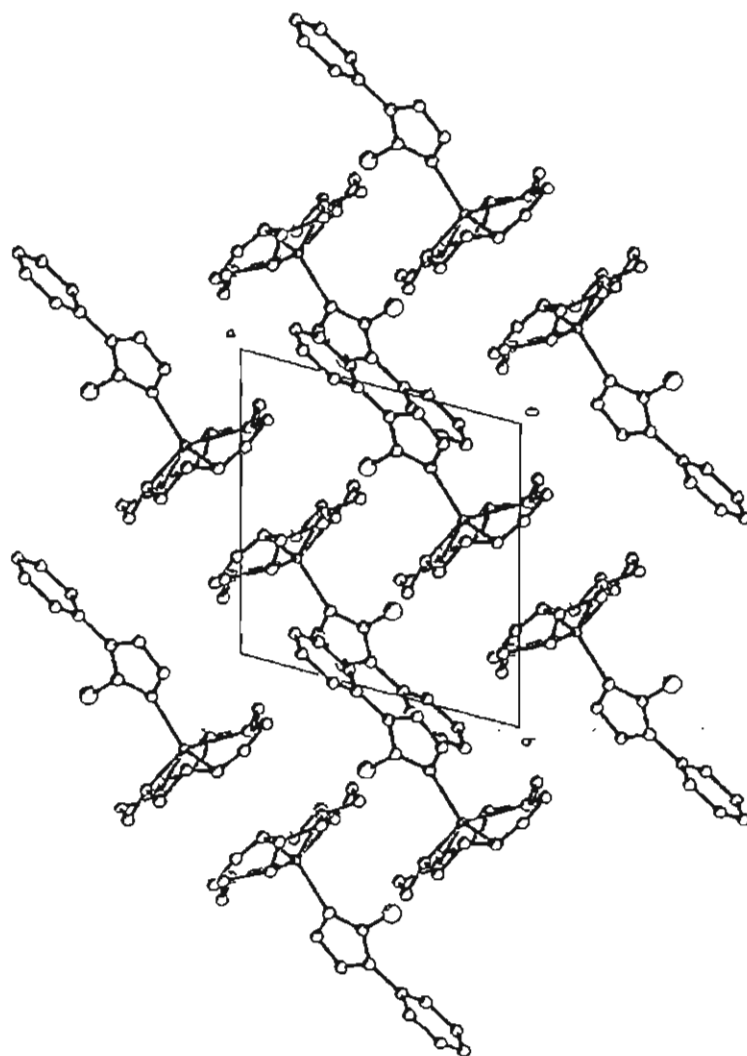


Figura 26. Celda unitaria del compuesto
1-feniltetrazol-5iolato de litio (15-corona-5), [Li(15C5)][φTz], 7

3.3.2 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de sodio 15-corona-5, [Na(15C5)][ϕ Tz], 9

La estructura cristalina del compuesto 9, se muestra en la Figura 27 y la celda unitaria en la Figura 28. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 21 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 15. El Na^+ presenta un número de coordinación de siete, se encuentra coordinado a los cinco átomos del éter corona (Na-O 2.408–2.493 Å), y al N(4) y S del Tz, formando un anillo de cuatro miembros [$\text{NaSCN}(4)$]. La corona 15C5 tiene una cavidad ideal (1.7–2.2 Å) para el catión sodio (1.94 Å), Tabla 1, sin embargo, el Na^+ se encuentra desviado del plano de los oxígenos de la corona 0.896(2) Å, lo cual indica una fuerte interacción con el anión Tz. Si comparamos la estructura de la sal $\text{Na}[\phi\text{Tz}]$ con la del compuesto con corona podemos observar que existen cambios estructurales al introducir la corona: el número de coordinación aumenta de cinco a siete; en la sal el Na^+ se coordina a 3 aniones de manera monodentada a través de dos N(4) y un S mientras que en el compuesto con corona la interacción es con un solo anión y la coordinación del anión es de manera bidentada formando el anillo de cuatro miembros, [$\text{NaSCN}(4)$] que ya había sido observado en las sales $\text{M}[\phi\text{Tz}]$ con los metales alcalinos pesados (K, Rb y Cs); La distancia $\text{Na-N}(4)$ es más corta en el compuesto con corona (2.418(5) Å) que en la sal (2.449(2) y 2.476(2) Å), en cambio la distancia Na-S es más larga en el compuesto con corona 3.286(3) Å esta distancia es larga comparada con las distancias encontradas en la sal (2.9212(11) Å) y en el compuesto heterocíclico $\text{Na}[(\text{OP}\phi_2)(\text{SP}\phi_2)\text{N}]\cdot 2\text{THF}$ (2.975(6) Å),⁹⁰ sin embargo sigue siendo menor a la suma de radios de van der Waals ($\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Na}, \text{S}) = 4.1 \text{ Å}$)⁵ por lo que se le puede considerar como un contacto. En el compuesto $[\text{Na}(18\text{C}6)][\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{CS}]$,⁹ el catión no presenta interacciones directas con el anión, lo cual era lo esperado al emplear una corona grande (2.6–3.2 Å) para el Na^+ (1.94 Å).⁶⁰ La separación del catión por la corona tampoco fue observada en el compuesto 7, donde también se empleó una corona grande. La separación del par-iónico en el compuesto $[\text{Na}(18\text{C}6)][\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{CS}]$ puede ser explicado de manera más satisfactoria por la formación de enlaces de H entre las moléculas de H_2O que se encuentran en la esfera de coordinación del Na^+ , y el N(4) y S de dos anillos tetrazolato distintos, es decir, los sitios de coordinación del anión no se encuentran disponibles para interactuar con el catión, este comportamiento también es observado para el anión SCN^- en el compuesto $[\text{Na}(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})][\text{SCN}]$,⁹¹⁻⁹² por tanto los enlaces de H son los responsables de la separación más que el empleo de una corona con cavidad grande.

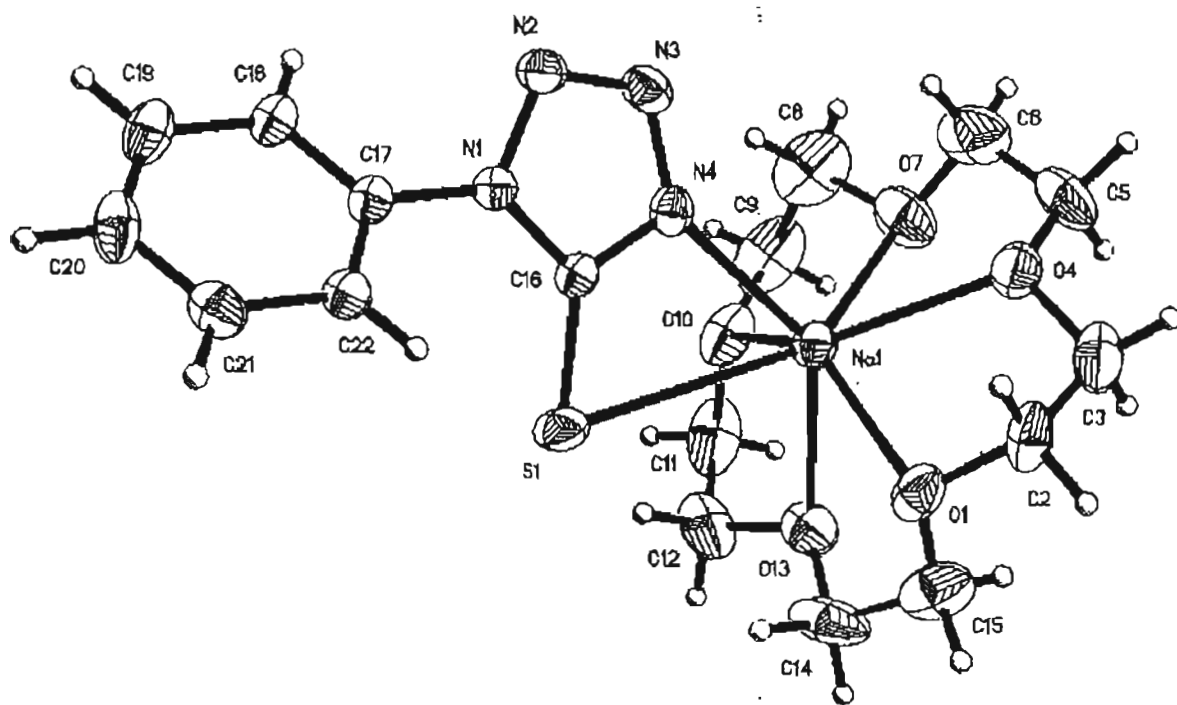


Figura 27. Estructura cristalina del compuesto
 1-feniltetrazol-5tiolato de sodio (15-corona-5), $[\text{Na}(15\text{C}5)][\phi\text{Tz}]$, 9

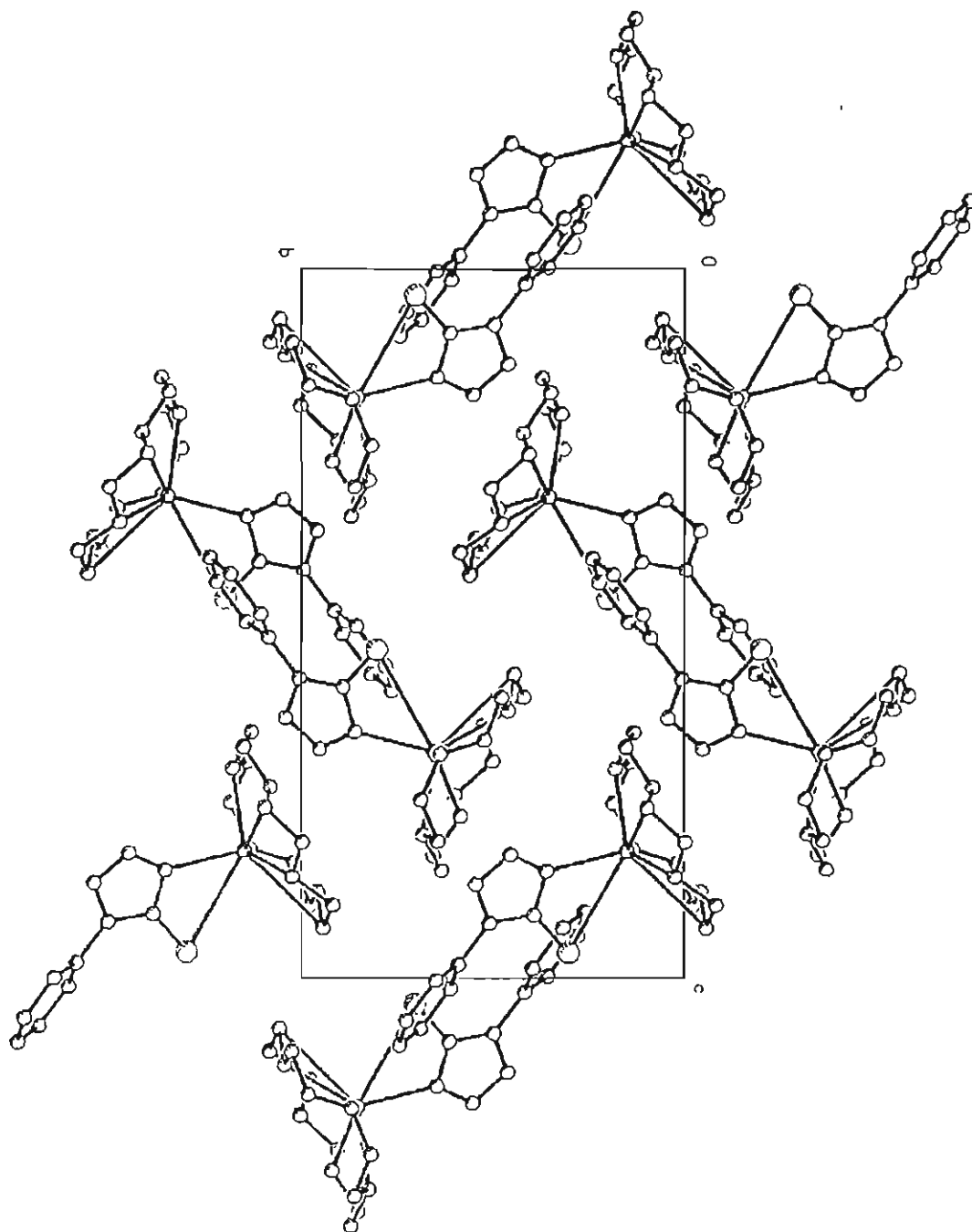


Figura 28. Celda unitaria del compuesto
1-feniltetrazol-5iolato de sodio (15-corona-5), $[\text{Na}(15\text{C}5)][\phi\text{Tz}]$, 9

3.3.3 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de potasio 18-corona-6, [K(18C6)][ϕ Tz], 11

La estructura cristalina del compuesto **11**, se muestra en la Figura 29 y su celda unitaria en la Figura 30. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 21 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 15. El K^+ presenta un número de coordinación de ocho, Figura 13. Está coordinado a los seis átomos de O del éter corona (2.835–3.015 Å), y al anión a través de los átomos de N(4) y S, formando un anillo de cuatro miembros [KSCN(4)]. Las distancias K–N y K–S (2.950(8) y 3.365(3) Å respectivamente) son similares a las encontradas en la sal (K–N 2.87–2.93 y K–S 3.3–3.41). La celda cristalina presenta moléculas de H₂O que no forman parte de la esfera de coordinación del metal alcalino, a pesar de que la corona 18C6 tiene una cavidad ideal (2.6–3.2 Å) para el K^+ (2.66 Å), Tabla 1, este se encuentra desviado del plano de los O (0.8474(18) Å), sugiriendo una fuerte interacción con el ϕ Tz,⁹³ de hecho las distancias K–O son diferentes y caen en dos grupos 2.835–2.846 y 2.916–3.015 Å a diferencia del compuesto [K(18C6)][SCN] en donde existe una débil interacción con el anión y el K está situado exactamente en el centro de la corona y las distancias K–O son similares (2.77–2.83 Å).^{91, 94} La presencia de la corona en el compuesto modifica el ambiente químico que se presentaba en la red iónica de la sal. Las interacciones con los O de la cavidad del éter corona desplazan las interacciones que se tenían con los aniones en la red, dejando sólo la interacción más fuerte que es la formación del anillo de cuatro miembros [KSCN(4)]. La densidad electrónica dentro del anillo tetrazol también se ve modificada. El patrón de distancias N–N en la sal es de dos distancias largas (1.351(2) y 1.3581(18) Å) y una corta (1.2897(19) Å), mientras que para el compuesto con corona las tres distancias N–N son largas (1.329(11), 1.317(12) y 1.356(11) Å), lo cual sugiere una deslocalización electrónica uniforme como ha sido reportado para el tetrazolato de sodio monohidratado⁷³ y para el compuesto mesoiónico dehidroditizona.⁸ Las distancias de enlace dentro del anillo para el compuesto [K(18C6)][MeTz],³ muestran una deslocalización electrónica no uniforme con un patrón de distancias N–N poco usual de dos cortas (1.289(6) y 1.233(7) Å) y una larga (1.390 Å), este patrón de distancias había sido atribuido a la interacción del K^+ con el fragmento SCN(4). La desviación del K^+ con respecto al plano del anillo CN₄S es mayor para el compuesto con fenilo (0.71 Å) que para el compuesto con metilo en el cual el K^+ está prácticamente en el mismo plano (0.3 Å). Esto implicaría que la interacción K–SCN₄ fuera mayor en el compuesto con metilo, por lo que se esperaría que este tuviera una densidad electrónica más uniforme que el de su análogo con fenilo, el factor estérico tampoco es el responsable, ya que la sal de potasio K[ϕ Tz] y el ligante neutro

MeTzH, presentan el patrón de distancias N-N esperado para los compuestos tetrazol (2 largas y una corta). La conjugación interanular entre el anillo tetrazol y el fenilo unido al N(1) también debe descartarse ya que los datos del ángulo diedro ($C_6H_5-CN_4$) 46.7° y la distancia N(1)-C(6) 1.417(12) Å indican que la conjugación interanular es nula (lo cual es observado también en solución). La diferencia de distribución de la densidad electrónica entre el compuesto con metilo y el compuesto con fenilo debe atribuirse a factores de empaquetamiento del cristal.

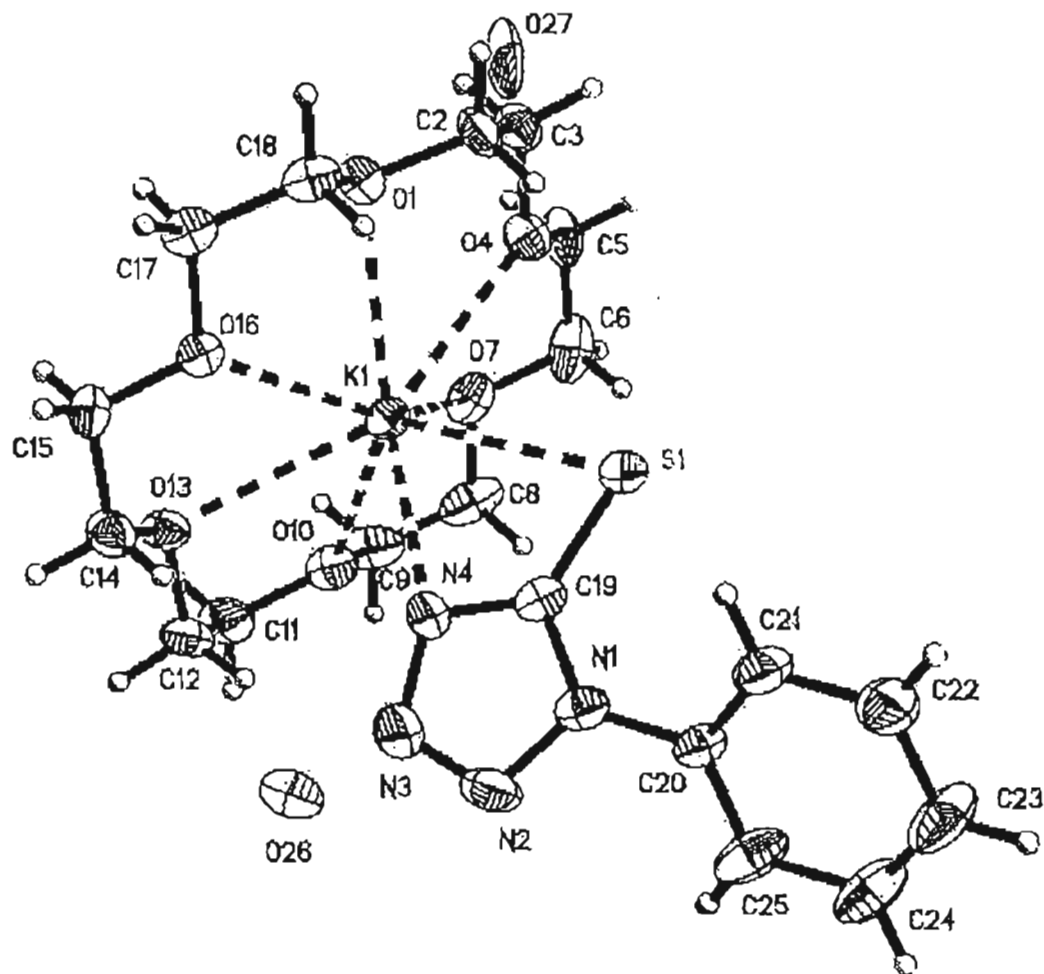


Figura 29. Estructura cristalina del compuesto
1-feniltetrazol-5tiolato de potasio (18-corona-6), $[K(18C6)][\phi Tz]$, 11

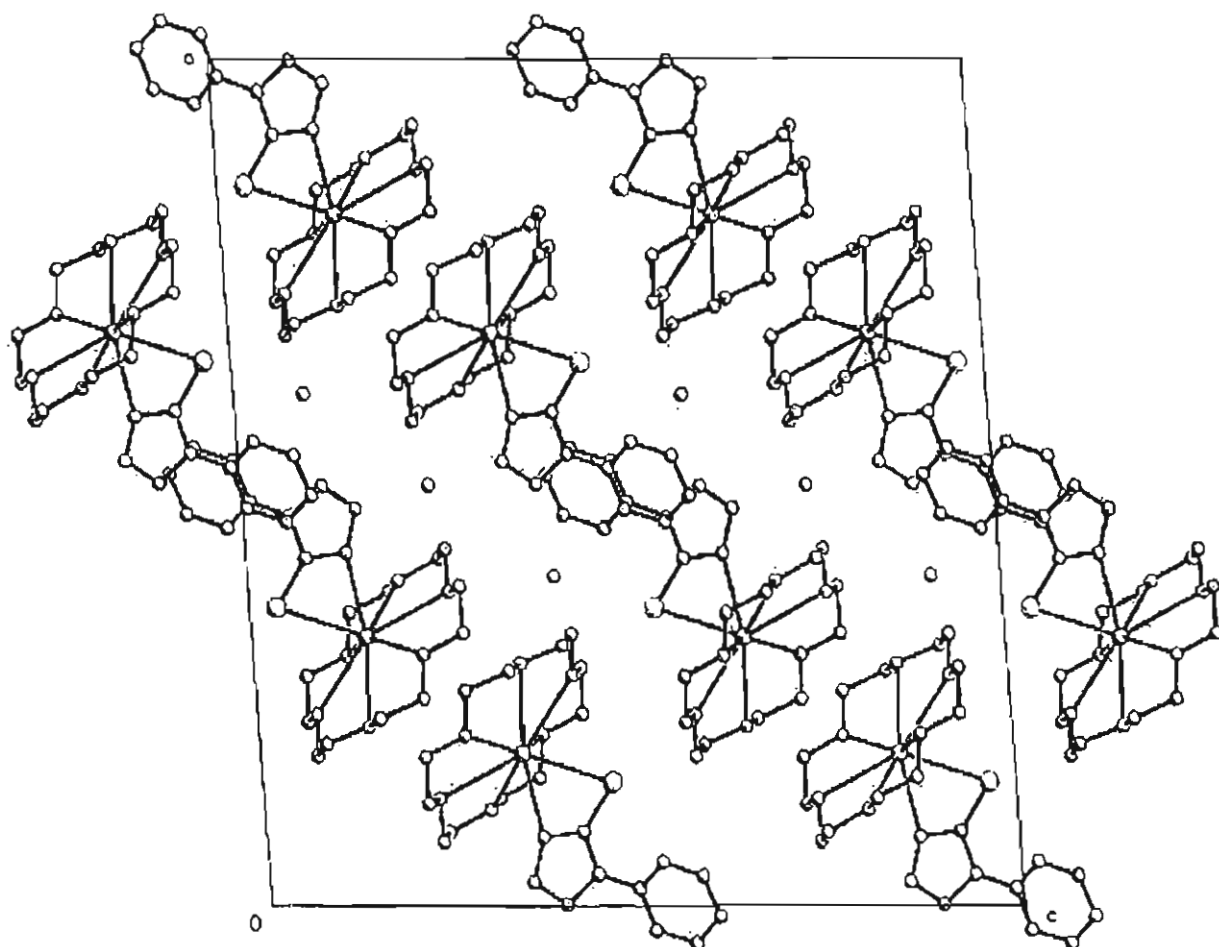


Figura 30. Celda unitaria del compuesto
 1-feniltetrazol-5(iolato de potasio (18-corona-6), $[K(18C6)][\phi Tz]$, 11

3.3.4 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de rubidio 18-corona-6, [Rb(18C6)][ϕ Tz], 14

La estructura cristalina del compuesto 14, se muestra en la Figura 31 y su celda unitaria en la Figura 32. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 21 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 15. Los datos correspondientes al puente de H se presentan en la Tabla 22, a pesar de que la sal de rubidio es isoestructural a la sal de cesio, el compuesto 14 es isoestructural al compuesto con potasio13, ambos son monoclinicos, C 2/c y Z =8, también en el compuesto 14 se presentan moléculas de H₂O en el cristal que no forman parte de la esfera de coordinación del Rb⁺. El Rb⁺ presenta un número de coordinación de ocho, esta coordinado a los seis átomos de O de la corona (2.902-3.079 Å) y al N(4) y S del ϕ Tz, con la formación de un anillo de cuatro miembros [RbSCN(4)], como sucede en el compuesto 11 a) compararse con su sal, la corona sólo permite la interacción con un anión, lo cual implica que la interacción más fuerte del par-iónico es la que se da con el anión en forma bidentada, puesto que el anillo de cuatro miembros se conserva en presencia de la corona. Las distancias Rb-N y Rb-S (3.06 y 3.45 Å respectivamente), en el compuesto 14 son similares a las de la sal (Rb-N 3-3.09 y Rb-S 3.41-3.45 Å). El Rb está desviado del plano de los O (0.9947(7) Å), lo cual era de esperarse debido a que el Rb⁺ tiene un diámetro grande (2.94 Å) comparado con la cavidad de la corona (2.6-3.2 Å), Tabla 1.^{91,95} Las moléculas de H₂O forman puentes de H con los átomos de N(3) de moléculas adyacentes, formando dímeros en la celda cristalina, Figura 30.

Tabla 22. Enlaces de H, para el compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato 18C6 de rubidio hemihidratado, Rb(18C6)Tz* ½ H₂O, 14, [Å y °]

D-H...A	d(D-H)	d(H..A)	d(D...A)	< (DHA)
O(26)-H(26a)...N(3)	1.13(8)	1.92(9)	2.969(9)	152(7)

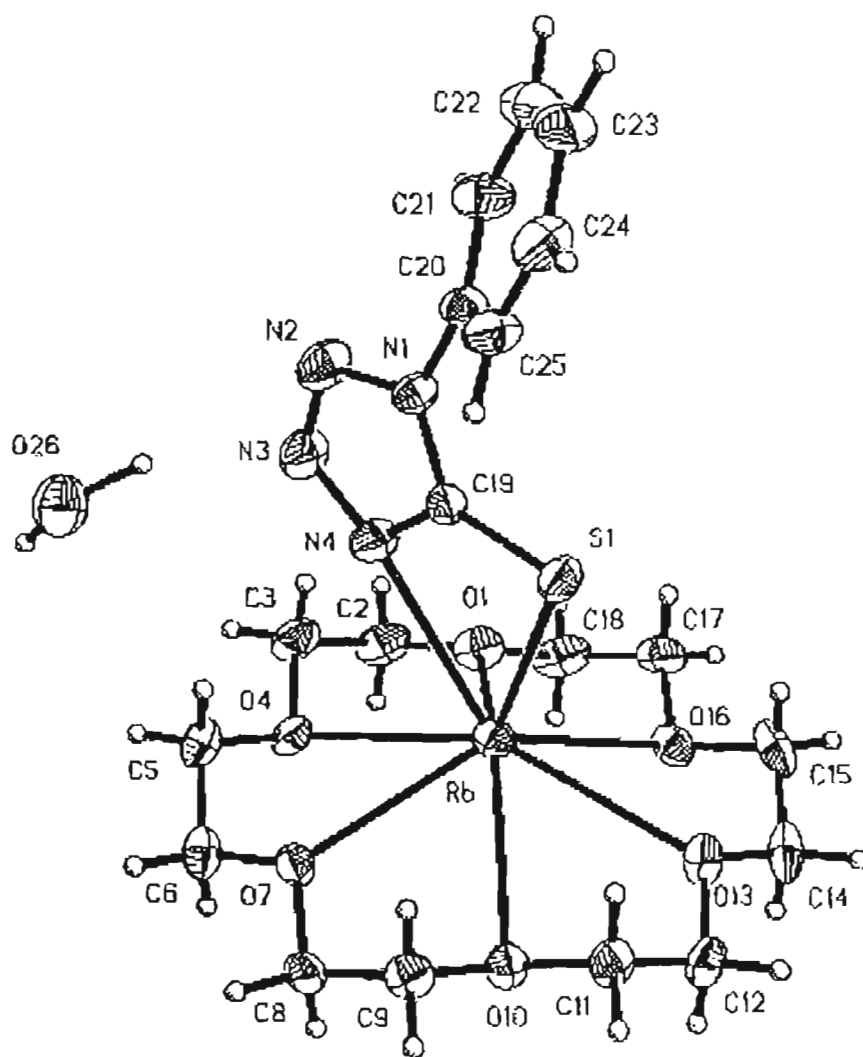


Figura 31. Estructura cristalina del compuesto
 1-feniltetrazol-5-olato de rubidio (18-corona-6) hemihidratado, $[Rb(18C6)][\phi Tz] \cdot 14$

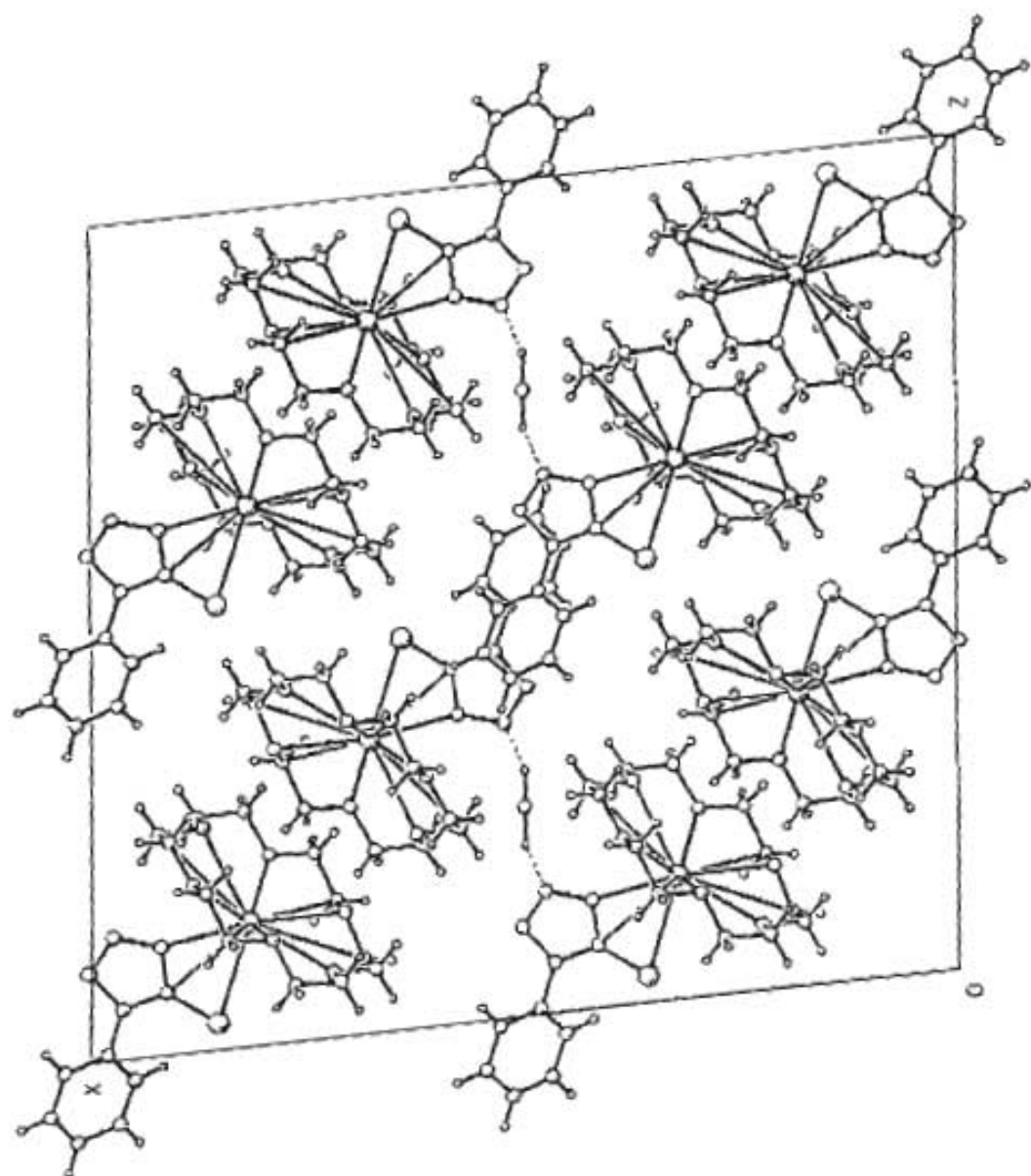


Figura 32. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-5-olato de rubidio (18-corona-6) hemihidratado, $[Rb(18C6)](\phi Tz) \cdot 14$ mostrando los enlaces de H

3.3.5 Estructura cristalina del compuesto bis(1-feniltetrazol-5tiolato de cesio 15-corona-5), [Cs(15C5)ϕTz]₂, 17

La estructura cristalina del compuesto 17, se muestra en la Figura 33 y su celda unitaria en la Figura 34. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 21. La RMN de ¹H, la espectrometría de masas y el análisis elemental del compuesto 17 muestran una estequiometría 2:1 (corona/sal) que sugiere la formación de una estructura tipo sándwich [Cs(15C5)₂]ϕTz, la cual era esperada debido a la relación entre el tamaño del catión (3.38 Å) y la cavidad de la corona 15C5 (1.7-2.2 Å), Tabla 1. De hecho la relación estequiométrica usada en la síntesis de este compuesto fue 2:1 para favorecer la formación de esta estructura tipo sándwich, sin embargo la estructura cristalina del compuesto 17 presenta una estructura dímérica asimétrica (2:2), [Cs(15C5)ϕTz]₂, Figura 17. La obtención de compuestos con corona 2:1 de una mezcla 1:1 han sido reportadas en la literatura,⁹⁶⁻⁹⁷ de hecho para lograr la formación de una estructura tipo sándwich se requiere que la interacción del par iónico sea débil, para que el desplazamiento del anión por las coronas en la esfera de coordinación del catión sea favorable. Una posible explicación de la formación del dímero en lugar del sándwich es que en el proceso de cristalización dos moléculas de sándwich se aproximan lo suficiente para que se presente un rearrreglo debido a la fuerte interacción del par iónico, con el desplazamiento de dos coronas, en donde cada ϕTz forma un puente entre dos Cs⁺ dando como resultado la formación del dímero. Varios dímeros han sido reportados en la literatura pero con la corona 18C6, en donde los aniones forman puente entre los cationes encapsulados.^{91, 98-103} Cada Cs⁺ presenta un número de coordinación de nueve, se encuentra coordinado a los cinco átomos de O de la corona (Cs–O 3.106–3.242 Å), y a dos aniones los cuales forman un puente entre los dos Cs⁺ del dímero. Uno de los aniones se encuentra unido al catión por medio de dos átomos de N [N(3) y N(4)] formando un anillo de tres miembros (CsN₂), mientras que el otro se encuentra coordinado a través de los átomos de N(4) y S formando un anillo de cuatro miembros (CsNCS), el cual es observado también en la sal Cs(ϕTz). Las distancias Cs–N y Cs–S en el anillo de cuatro miembros [CsSCN(4)] en el compuesto 17 son ligeramente mayores a las distancias del anillo en la sal (Cs–N 3.238(8) y 3.159(3); Cs–S 3.624(3) y 3.566(10) Å respectivamente) lo que sugiere que la corona debilita muy poco la interacción del par iónico. El anión esta actuando como un ligante bimetálico tetraconectivo, se une a un catión a través del N(4) y el N(3) y presenta interacciones con el otro catión a través del N(4) y el S, los átomos de S se encuentran de manera alternada. Las distancias Cs–N en el anillo de tres miembros (CsN₂) son ligeramente diferente entre ellas Cs–N(3)#1 3.280(9) y Cs–N(4)#1 3.405(9) Å. El Cs⁺ se encuentra desviado del plano del tetrazol

en el anillo de tres miembros (2.2152 ?) mientras que prácticamente se encuentra en el mismo plano que el ligante en el de cuatro (0.1570(5) ?), de hecho la distancia Cs–N(4) en el anillo de cuatro es menor que la distancia Cs–N(4) en el anillo de tres, estos resultados pueden atribuirse a una mayor interacción del Cs⁺ con el anión, en el anillo de cuatro miembros, menos tensionado, que en el anillo de tres.

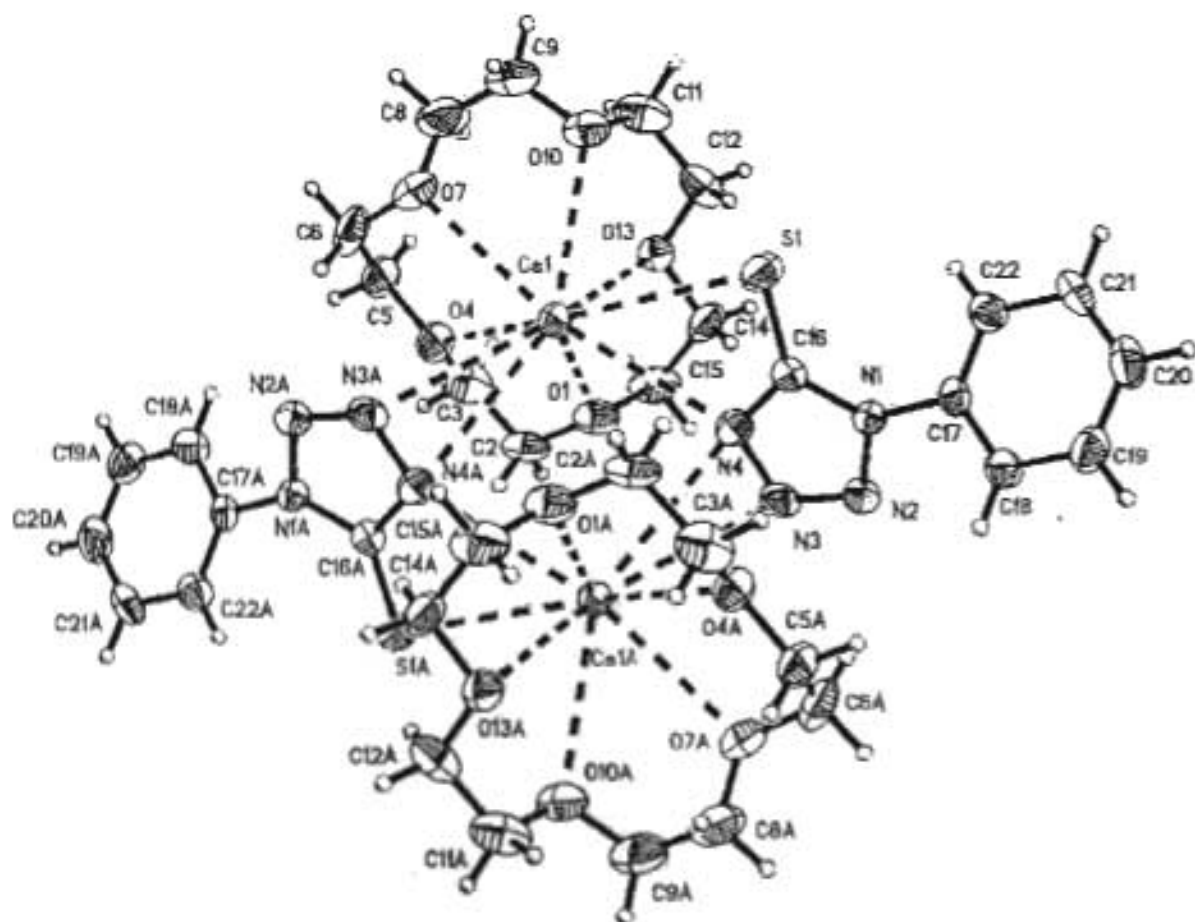


Figura 33. Estructura cristalina del compuesto
Bis-[1-feniltetrazol-5]olato de cesio (15-corona-5), [Cs(15C5)φTz]₂, 17

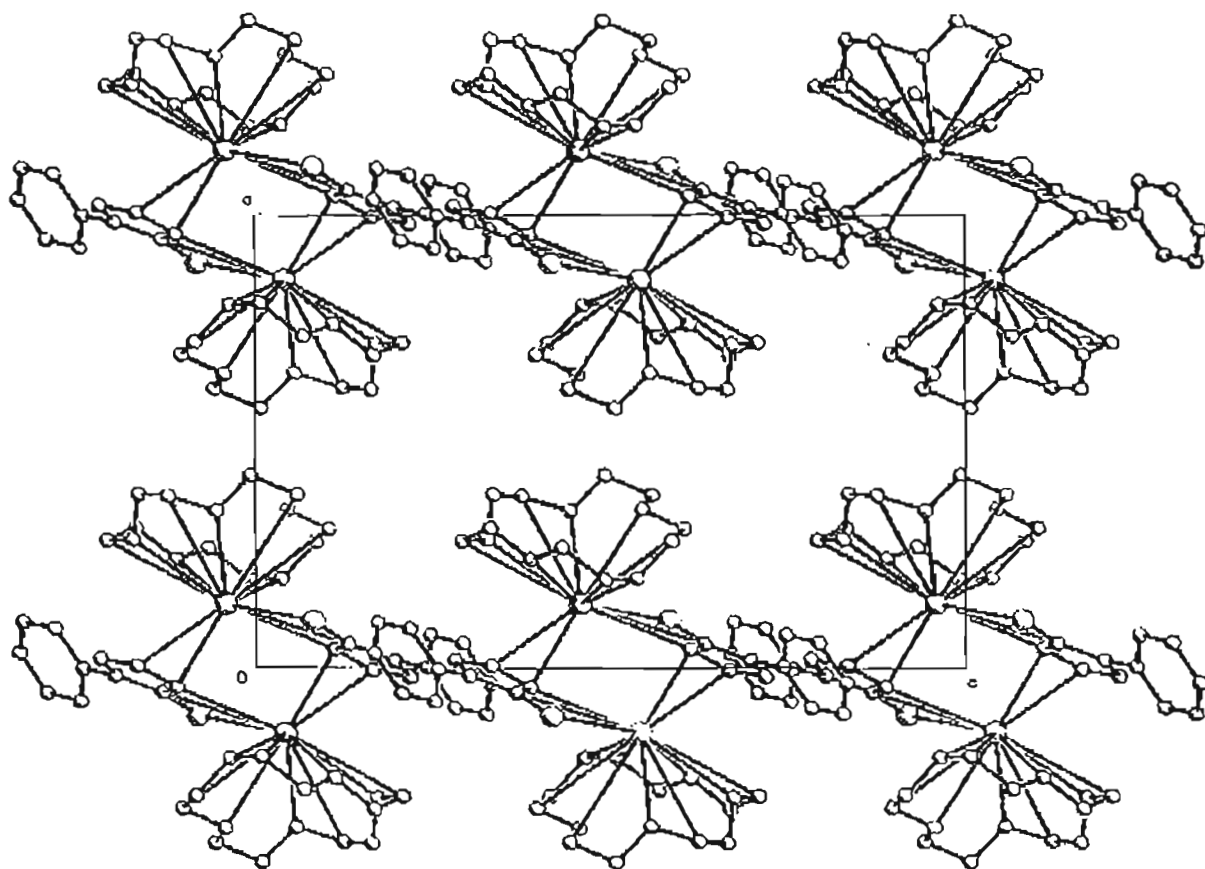


Figura 34. Celda unitaria del compuesto
 Bis-[1-pheniltetrazol-5-tiolato de cesio (15-corona-5)], $[Cs(15C5)\phi Tz]_2$ 17

3.3.6 Estructura cristalina del compuesto 1-fenil-tetrazol-5-tiolato de cesio 18-corona-6, [Cs(18C6)][ϕ Tz], 18

La estructura cristalina del compuesto **18**, se muestra en la Figura 35 y su celda unitaria en la Figura 36. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 21 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 15. El compuesto **18** es un polímero en zig-zag formado por interacciones Cs–N, Figura 35. El número de coordinación del Cs⁺ es de 9 como en el compuesto **17**. El Cs⁺ interactúa con los seis O de la corona (3.05–3.33 Å) y con dos aniones tetrazolato. El anión actúa es un puente entre dos entidades Cs(18C6), como en el compuesto **17**, sin embargo en **18** se comporta como un ligante bidentado triconectivo, se coordina de forma monodentada a través del N(2) y bidentada a través de N(4) y N(3) formando un anillo de tres miembros (CsN₂), dando como resultado una cadena en forma de zigzag con los átomos de S apuntando hacia direcciones opuestas, Figura 35. La distancia Cs–N con el anión monodentado es más corta que las distancias en el anillo de tres miembros, sin embargo el Cs⁺ se encuentra menos desplazado del plano del tetrazol con el anión bidentado (1.1343(4) ?) lo cual podría deberse a una interacción más fuerte con el anión en su forma bidentada. Si comparamos la desviación del Cs⁺ del plano del tetrazol (anillo de tres miembros) entre los compuestos **17** y **18** (2.2152(5) y 1.1343(4) ?), se puede apreciar que la interacción Cs–N con el anión es más fuerte en **18**. Los ángulos diedros entre los anillos tetrazol y fenilo en los compuestos **17** y **18** muestran un aumento en el impedimento estérico al aumentar el tamaño de la corona (37.0(6) y 42.0(4)° respectivamente). El compuesto con el anión NCS⁻, presenta una estructura dimerica [Cs(SCN)(18C6)]₂,^{91,103} en donde el Cs⁺ se encuentra desplazado del plano de los O de la cavidad de la corona por 1.48 Å, mientras que en el compuesto **18** la desviación es de 1.44 Å, además la distancia Cs–N (monodentada) en **18** (3.28 Å) es menor que la del compuesto con NCS⁻ (promedio 3.31 Å), estas pequeñas diferencias pueden ser atribuidas a una mayor interacción Cs–N con el anión ϕ Tz que con el anión NCS⁻.

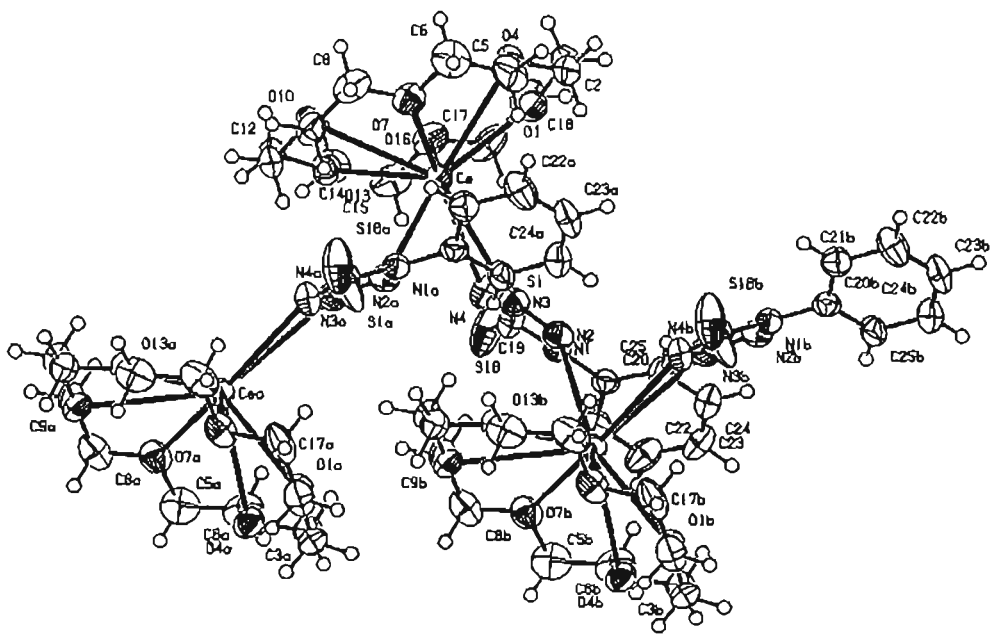


Figura 35. Estructura cristalina del compuesto
1-feniltetrazol-5-tiolato de cesio (18-corona-6), [Cs(18C6)][φTz], 18

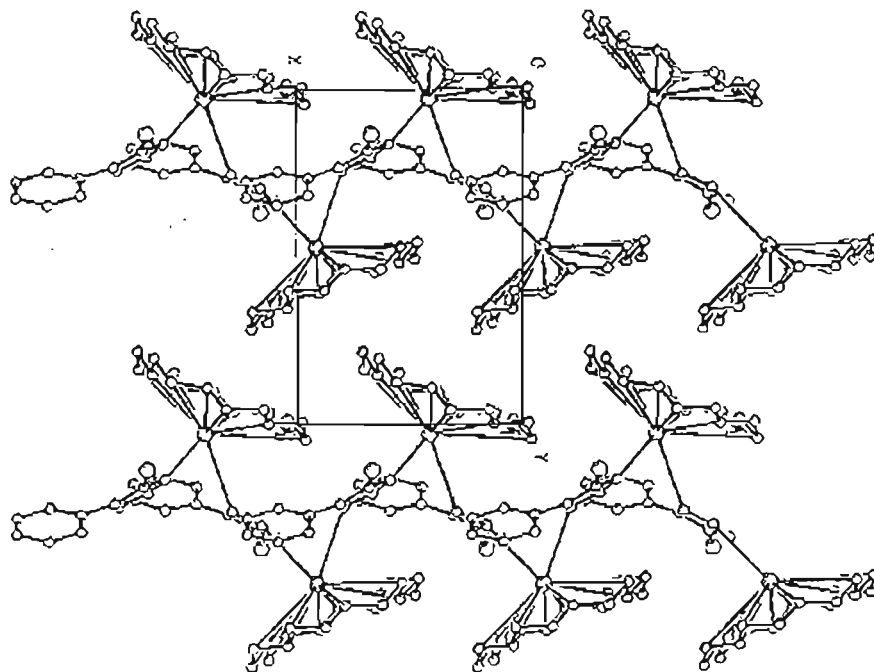


Figura 36. Celda unitaria del compuesto 1-fenil-tetrazol-5-tiolato
de cesio (18-corona-6), [Cs(18C6)][φTz], 18, mostrando la estructura polimérica

3.3.7 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5tiolato de cesio dibenzo-24-corona-8, [Cs(DB24C8)](ϕTz), 20

La estructura cristalina del compuesto **20**, es monomérica, la cual se muestra en la Figura 37 y su celda unitaria en la Figura 38. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 21 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 15. El Cs⁺ en **20** presenta un número de coordinación de 10, Figura 37, se encuentra coordinado con el S y N(4) del ϕTz, formando un anillo de cuatro miembros [CsSCN(4)] y se coordina con los ocho átomos de O del éter corona (Cs–O 3.098-3.688 Å). La cavidad de la corona es mayor al tamaño del catión, por lo que se esperaba que completará la esfera de coordinación logrando la separación del par iónico, de hecho para que se den el mayor número de interacciones posibles con el catión, la corona tiene que cambiar su conformación (los fenilos de la corona quedan cis) y envolver al catión para ajustarse a su tamaño, Figura 39, esta es la razón de que las distancias Cs–O se dividan en dos grupos, 3.098–3.348 y 3.457–3.688 Å (promedio 3.394 Å, observado en los complejos de cesio con etéres coronas),^{59, 96, 103} dos átomos de O se encuentran desviados del plano de la cavidad por 1.24 y 1.195 Å mostrando la deformación del anillo, mientras que el Cs se encuentra prácticamente en el mismo plano (0.38 Å) que los seis O restantes del anillo, el hecho de que no se logrará la separación del par iónico con el uso de una corona de cavidad mayor al tamaño del catión,⁶⁰ se puede atribuir a la fuerte interacción entre el par iónico tal como sucedió con el compuesto **7**. Las distancias Cs–N y Cs–S y la desviación del Cs⁺ del plano del anillo de cuatro miembros para el compuesto **20** son más cortas que para el compuesto **17**, indicando una mayor interacción con el anión en el compuesto **20**. Las distancias Cs–N y Cs–S son ligeramente mayores que los encontrados en la sal implicando la poca separación del par iónico, que el éter corona logra.

La variación del tamaño de la cavidad relativo al tamaño del Cs⁺ y la fuerte interacción del par iónico, modifican el patrón de coordinación del cesio con el anión ϕTz, dando lugar a la formación de diferentes tipos de estructuras: monómero, dímero y polímero.

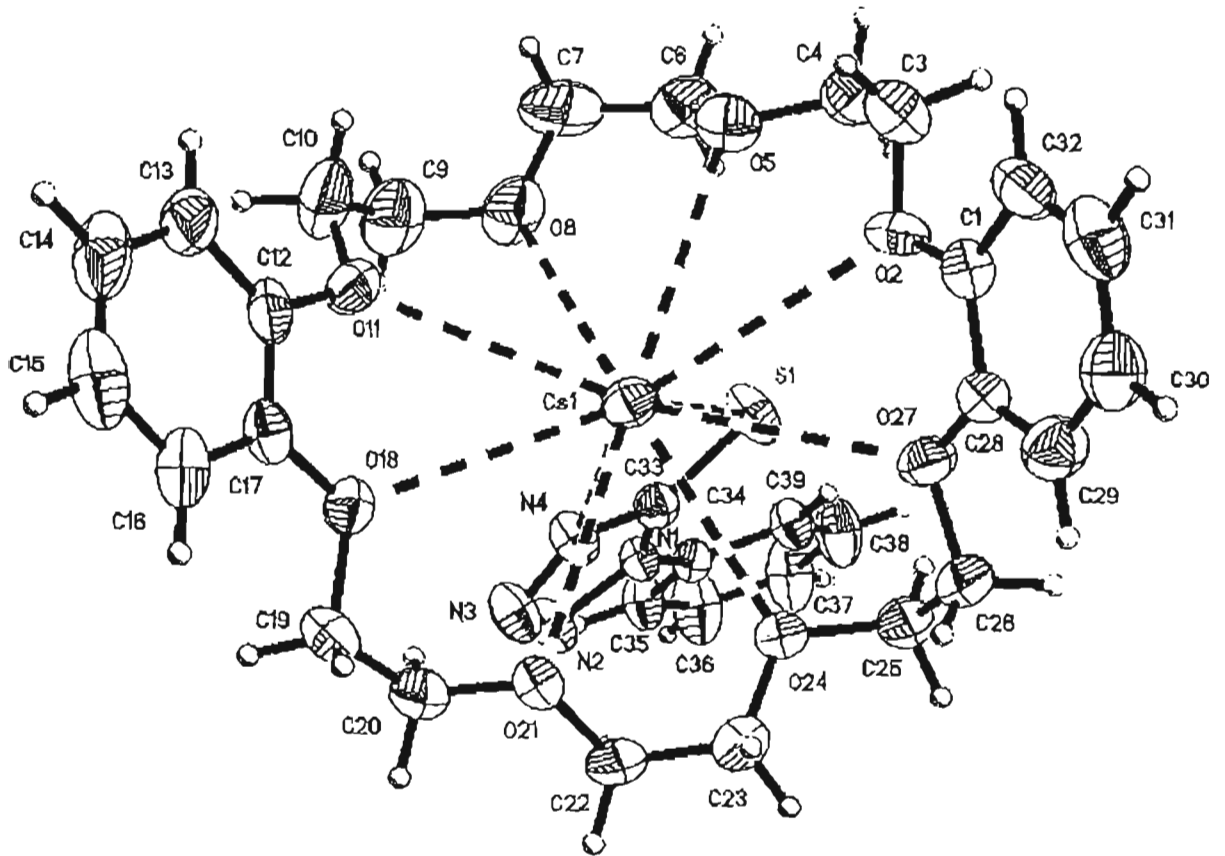


Figura 37. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-5-iolato de cesio (DB-24-corona-8), $[\text{Cs}(\text{DB}24\text{C}8)][\phi\text{Tz}]$, 20

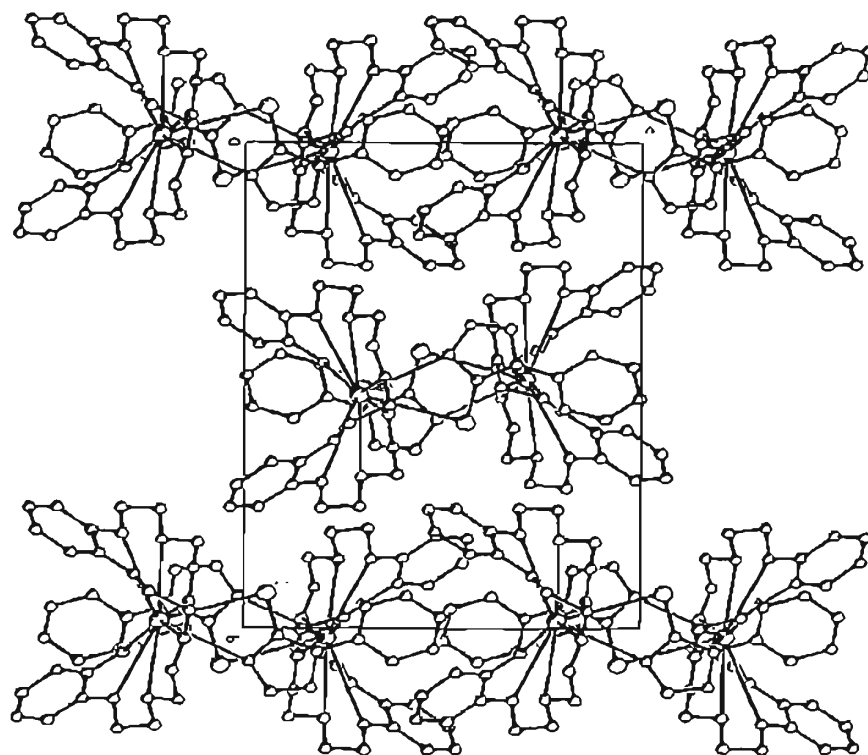


Figura 38. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazol-Stiolato de cesio (DB-24-corona-8), $[\text{Cs}(\text{DB24C8})][\phi\text{Tz}] \cdot 20$

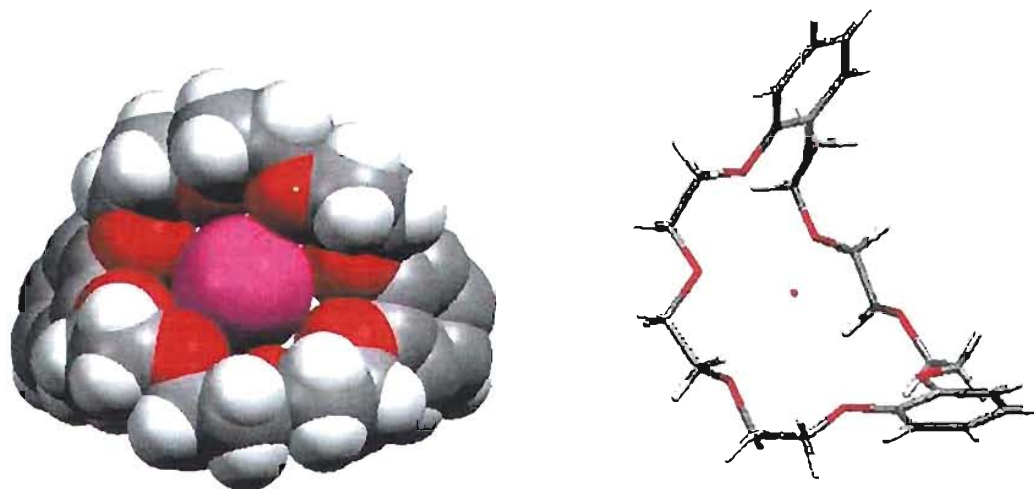


Figura 39. a) DB-24-corona-8 con Cs^+ , mostrando las interacciones entre el Cs^+ y los O de la cavidad, b) DB-24-corona-8 con Cs^+ , mostrando como la corona envuelve al catión.

3.3.8 Comparación de las estructuras cristalinas de los compuestos 1-feniltetrazol-5tiolato con metales alcalinos y éteres corona, [M(C)][ϕ Tz] [M = Li, C = 15C5 (7); M = Na, C = 15C5 (9); M = K, C = 18C6 (11); M = Rb, C = 18C6 (14); M = Cs, C = 15C5 (17), 18C6 (18), DB24C8 (20)]

Sólo los compuestos [Li(15C5)][ϕ Tz] y [Cs(18C6)][ϕ Tz] se coordinan exclusivamente a través de los átomos de N del ligante, en los demás compuestos se observa la coordinación tanto al N como al S, con la formación de anillos de cuatro miembros [MSCN(4)], para el Na, K, Rb y Cs. Las distancias M-O_(corona) aumentan al aumentar el radio iónico al igual que las distancias M-N y M-S, mientras que los ángulos de enlace N(4)-M-S y el ángulo diedro (C₆H₅-CN₄) entre los anillos fenilo y tetrazol disminuye si se compara entre los compuestos con la misma corona se puede observar que hay un decremento al pasar de Li a Na con la corona 15C5 (54.1 a 43 °), y de K a Cs con la 18C6 (46.7 a 42°), Tabla 21. El número de coordinación cuando se emplea la misma corona varía al aumentar el radio iónico de 6 para Li con la corona 15C5 a 7 para sodio con la misma corona, el K y Rb tienen el mismo número de coordinación de 8 con la corona 18C6, mientras que el Cs tiene un número de coordinación 9.

Las distancias C-N, C-S, y N-N se encuentran entre los valores de enlace sencillo y doble.³ El anión ϕ Tz exhibe considerable deslocalización electrónica π en el anillo, la cual se extiende al enlace exocíclico C-S. Las distancias N-N siguen el patrón de dos largas y una corta reportadas para complejos metálicos tanto transicionales como representativos, excepto para el compuesto 11 donde las tres son similares. Si comparamos los compuestos con corona con sus respectivas sales se pueden apreciar cambios en las distancias de enlace dentro del anillo las distancias C-S y N(1)-C(6) son mayores en la sal, mientras que las distancias N(4)-C(5) y N(1)-N(2) son mayores en los compuestos con corona, esto implicaría que la deslocalización electrónica dentro del anillo disminuye con la presencia de la corona, excepto para el compuesto 11 donde la deslocalización es de tipo uniforme. La disminución de los ángulos de enlace N(4)-M-S es mayor en los compuestos con corona que en las respectivas sales. El ángulo diedro (C₆H₅-CN₄) de los compuestos con corona es menor que el de la sal correspondiente, debido al impedimento estérico que la corona proporciona.

La formación del anillo de cuatro miembros (MSCN(4)) para casi todos los compuestos indica que la deslocalización electrónica es mayor en el fragmento N(4)CS. El anillo de cuatro miembros presente en la red iónica de las sales con los metales pesados (K, Rb y Cs) prevalece aún con la presencia del éter corona en las moléculas, esto implicaría que la interacción entre el catión y el anión en su forma bidentada, a través de S y N(4), es más fuerte que la interacción con el anión en forma monodentada a pesar del alto grado de tensión sobre el anillo de cuatro miembros.

Tabla 21. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para los compuestos feniltiotetrazolato de metales alcalinos con éteres corona [M(C)][ϕ Tz], [M = Li, C = 15C5 (7); M = Na, C = 15C5 (9); M = K, C = 18C6 (11); M = Rb, C = 18C6 (14); M = Cs, C = 15C5 (17), 18C6 (18), DB24C8 (20)]

	7	9	11	14	17	18	20
M-O _(corona)	2.134-2.274	2.408-2.493	2.835-3.015	2.902-3.079	3.106-3.242	3.050-3.336	3.098-3.688
M-N(4)	2.071(18)	2.418(5)	2.950(8)	3.063(6)	3.238(8) 3.405(9) #1	3.330(7)	3.192(4)
M-N(3)	-	-	-	-	3.280(9) #1	3.385(7)	-
M-N(2)	-	-	-	-	-	3.279(7) #1	-
M-S	-	3.286(3)	3.365(3)	3.452(2)	3.624(3)	-	3.5183(15)
C(5)-S	1.679(14)	1.688(6)	1.711(9)	1.697(7)	1.683(10)	av. 1.697	1.674(5)
N(1)-C(5)	1.374(11)	1.352(7)	1.386(10)	1.374(8)	1.367(12)	1.356(10)	1.374(5)
N(1)-C(6)	1.423(14)	1.426(7)	1.417(12)	1.429(8)	1.420(13)	1.433(10)	1.416(6)
N(4)-C(5)	1.339(15)	1.342(7)	1.305(11)	1.339(8)	1.357(13)	1.336(10)	1.345(5)
N(1)-N(2)	1.334(15)	1.367(6)	1.329(11)	1.372(7)	1.370(11)	1.378(9)	1.380(5)
N(2)-N(3)	1.298(14)	1.283(7)	1.317(12)	1.284(8)	1.296(11)	1.268(9)	1.291(5)
N(3)-N(4)	1.358(13)	1.346(7)	1.356(11)	1.355(8)	1.359(12)	1.360(9)	1.342(5)
M-O _(plano del anillo)	0.638(16)	0.896(2)	0.8474(18)	0.9947(7)	2.045(6)	1.4881(4)	0.3839(4)
M-CN ₄ S	-	0.035(2)	0.7107(17)	0.8696(7)	0.1570(5)	-	0.1288(3)
M-CN ₄	0.057(13)	-	-	-	2.2152(5)	1.1343(4) ^b 1.9494(4) ^m	-
N(4)-M-S	-	54.06(12)	50.12(14)	48.80(11)	46.08(18)	-	46.87(8)
N(4)-M-N(3)	-	-	-	-	23.4(2)*	23.36(15)	-
Angulo diedro CN ₄ -C ₆ H ₅	54.1	43.0	46.7	45.8	37.0	42.0	17.6

* Angulo entre N(4)#1-Cs-N(3)#1

b. ligante coordinado de manera bidentada formando un anillo de 3 miembros CsN₂

m. ligante coordinado de manera monodentada.

El anión ϕ Tz, muestra en los compuestos 7, 9, 11, 14, 17, 18 y 20 su gran gama de patrones de coordinación: a) bidentado a través de S y N(4) con la formación del anillo de cuatro miembros (MSCN(4)), compuestos 9, 11, 14, 17 y 20. b) bidentado a través de N(4) y N(3) con la formación de un anillo de tres miembros MN₂, en los compuestos 17 y 18. c) monodentado a través del átomo de N(4), en los compuestos 7 y 18.

3.4. Estructuras cristalinas de los compuestos 1-feniltetrazolín-Solatos de metales alcalinos con éteres corona, $[M(C)][\phi Tzona]$, (M = Na (34), C = 15C5; M = K (37), Rb (40), Cs (44a y 44b), C = 18C6)

3.4.1 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolín-Solato de sodio 15-corona-5, $[Na(15C5)][\phi Tzona]$, 34

La estructura cristalina del compuesto 34, es monomérica y se muestra en la Figura 40, su celda unitaria se muestra en la Figura 41. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 23 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 16. El Na^+ presenta un número de coordinación de siete, se encuentra enlazado a los cinco átomos de O del éter corona (Na-O 2.418–2.559 Å) y a los átomos de N(4) y O del $\phi Tzona$, formando un anillo de cuatro miembros $[NaOCN(4)]$. La distancia Na-O con el O del anión es ligeramente mayor (2.577(2) Å) a las distancias encontradas con la corona, esto implica que la interacción con el O del $\phi Tzona$ es débil. La estructura monomérica que presenta 34 es similar a la encontrada en el compuesto análogo con ϕTz , 9, ambos presentan un número de coordinación de siete alrededor del Na^+ , forman un anillo de cuatro miembros $[MXCN(4)]$ y la interacción con el átomo exocíclico (S ó O) es débil. El Na^+ se encuentra desviado del plano de los O de la cavidad por 0.9 Å, a pesar de que el tamaño del Na^+ se ajusta perfectamente a la cavidad de la corona 15C5, Tabla 1, la desviación del plano de la cavidad de la corona es prácticamente la misma que para el compuesto análogo de S, sin embargo al parecer la interacción con el anión ϕTz es mayor debido a que el Na^+ está prácticamente en el mismo plano que el ligante tiotetrazol 0.035(2) Å, mientras que en 34 se encuentra ligeramente desviado 0.5202(9) Å, en 34 hay un menor impedimento estérico del anillo fenilo unido al N(1), el ángulo diedro (CN₄-C₆H₅) es de 26.77° y en 9 es de 46.7°, posiblemente debido a la diferencia de tamaño entre O y S.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

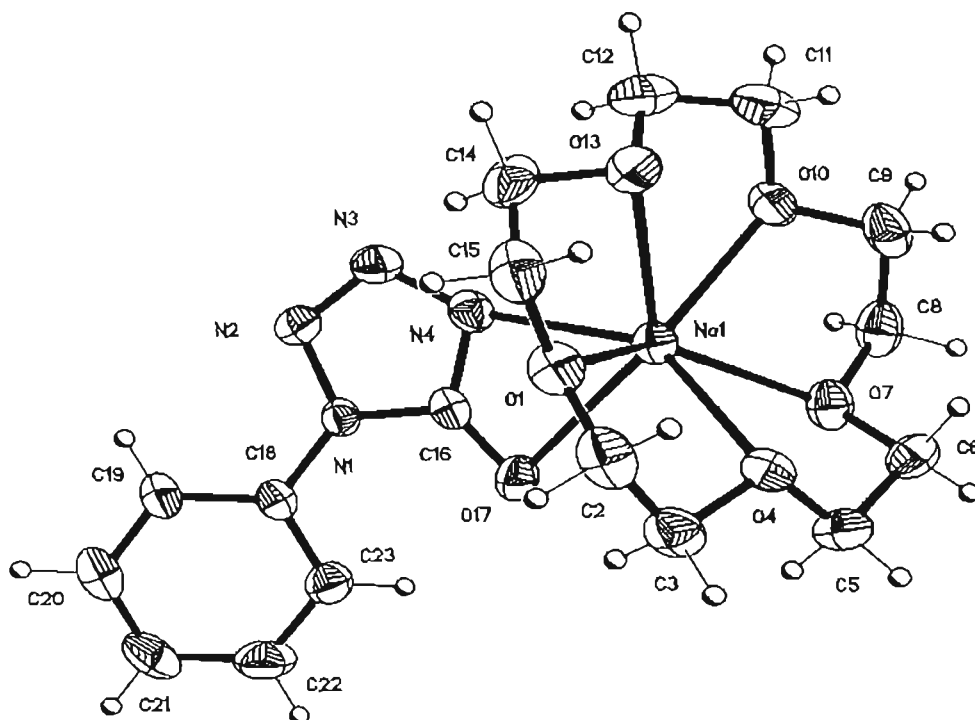


Figura 40. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de sodio (15-corona-5), $[Na(15C5)][\phi Tzona]$, 34

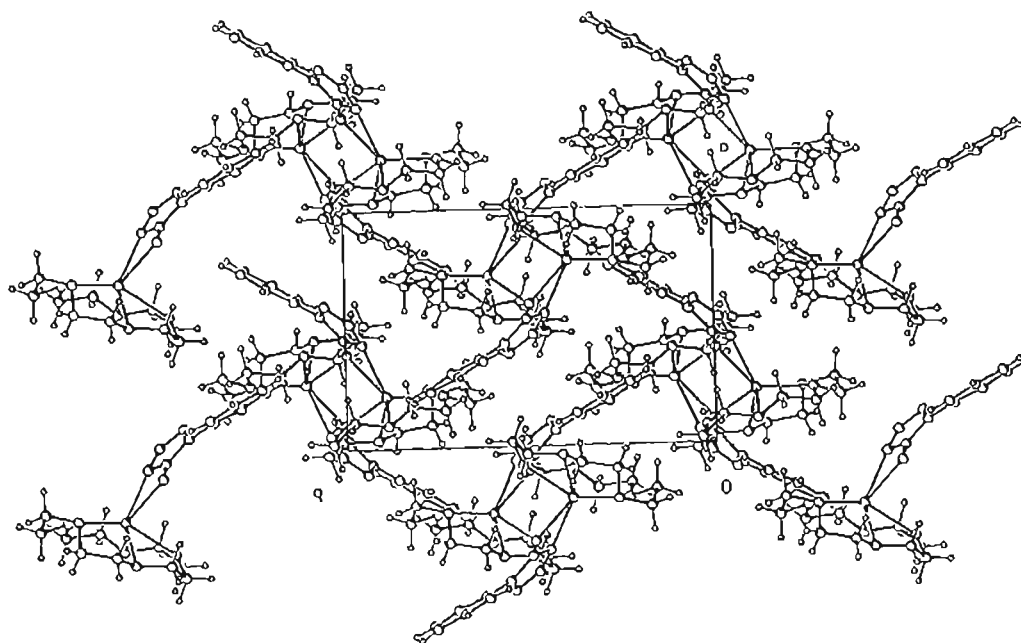


Figura 41. Celda unitaria para el compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de sodio (15-corona-5), $[Na(15C5)][\phi Tzona]$, 34

3.4.2 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolín-5olato de potasio 18-corona-6, [K(18C6)](ϕTzona), 37

La estructura cristalina del compuesto 37, se muestra en la Figura 42 y su celda unitaria en la Figura 43. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 23 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 16. El K^+ presenta un número de coordinación 9, se encuentra coordinado a los seis átomos de O del éter corona ($K-O$ 2.8245-2.9897 Å), al O y N(4) del ligante formando un anillo de cuatro miembros [KOCN(4)], la distancia $K-O$ (2.8637(13) Å) es similar al de las distancias $K-O$ encontradas en la cavidad de la corona. La esfera de coordinación del K^+ es completada por el O de una molécula de H_2O ($K-O$ 3.4025(4) Å), la cual forma un puente entre dos átomos de K de moléculas vecinas ($K-O-K$ 180°) dando como resultado una estructura dimerica. La distancia $K-O$ con el anión 2.8637(13) Å es ligeramente menor a la distancia $K-N(4)$ 2.9324(17), lo cual implica una interacción más fuerte con O que con N del anión ϕTzona, esto es como consecuencia de la fuerte oxofilia de los metales alcalinos. El K^+ se encuentra desplazado 0.7688(4) Å del plano de los O de la cavidad, esto indica la fuerte interacción entre el par-iónico, puesto que el K^+ es del tamaño adecuado para ajustarse a la cavidad del éter corona 18C6.⁹¹ Al parecer la interacción entre el K^+ y el anión es mayor en el compuesto con S, la desviación del plano de los O de la cavidad es de 0.8474(18) Å y la desviación con el plano del anión (0.7107 Å) es menor que la que se da en el compuesto 37 (0.8929(4) Å). El compuesto 9 también presenta una molécula de agua en la celda cristalina figura 13, pero a diferencia de 37 está no forma parte de la esfera de coordinación del K^+ .

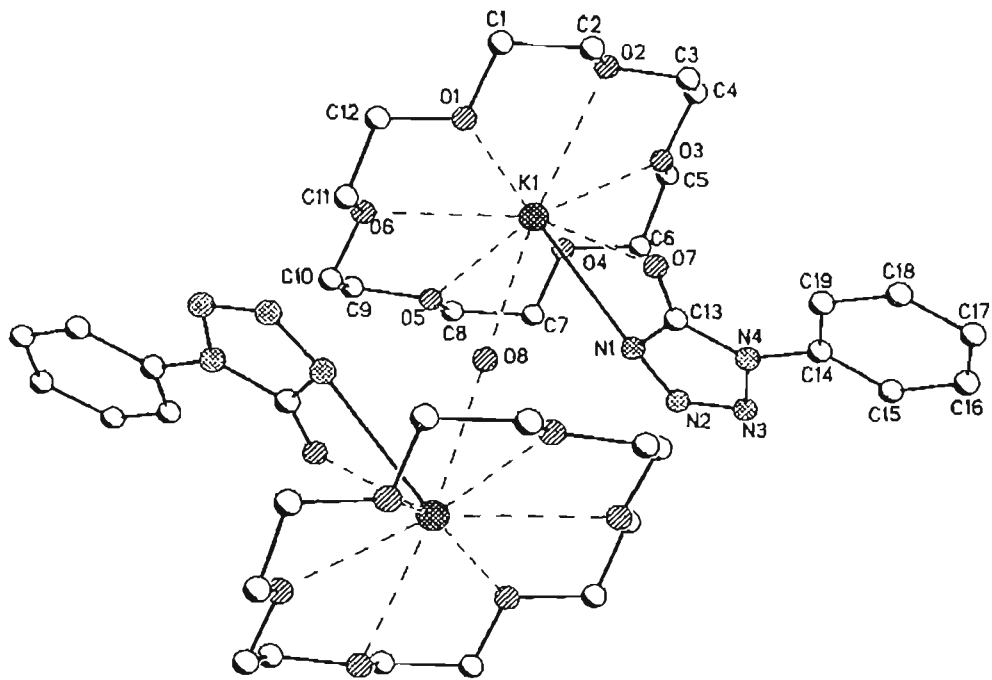


Figura 42. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazol-Solato de potasio (18-corona-6), $[K(18C6)][\phi Tzona]$, 37

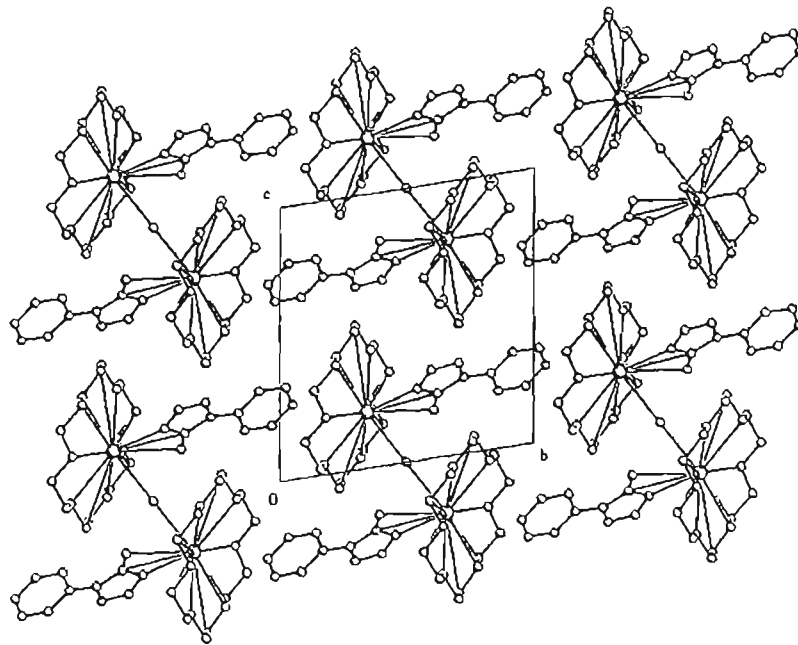


Figura 43. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazolin-Solato, de potasio (18-corona-6), $[K(18C6)][\phi Tzona]$, 37

3.4.3 Estructura cristalina del compuesto 1-fenil-tetrazolin-5-olato de rubidio 18-corona-6, [Rb(18C6)][ϕ Tzona], 40

La estructura cristalina del compuesto **40**, se muestra en la Figura 45 y su celda unitaria en la Figura 45. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 23 y los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 16. El compuesto **40** es isoestructural con el compuesto **37**, ambos presentan el sistema cristalino triclinico y grupo espacial $P-1$. El Rb^+ tiene un número de coordinación de 9, esta coordinado a los seis átomos de O del éter corona ($\text{Rb}-\text{O}$ 2.8803-3.0472 Å), al O y N(4) del ligante formando un anillo de cuatro miembros [$\text{RbOCN}(4)$], la distancia $\text{Rb}-\text{O}$ con el anión (2.950(2) Å) se encuentra en el intervalo de las distancias $\text{Rb}-\text{O}$ encontradas en la cavidad de la corona. La esfera de coordinación del Rb^+ es completada por el O de una molécula de H_2O ($\text{Rb}-\text{O}$ 3.2829(3) Å) la cual forma un puente entre dos átomos de Rb de moléculas vecinas ($\text{Rb}-\text{O}-\text{Rb}$ 180°) dando como resultado una estructura dimérica, al igual que en el compuesto **37**, la distancia $\text{Rb}-\text{O}$ con el anión 2.950(2) Å es ligeramente menor a la distancia $\text{Rb}-\text{N}(4)$ 3.058(3) Å. La interacción con el ligante con S es mayor que su análogo de O esto se ve reflejado en las distancias del Rb^+ al plano del ligante y a la desviación del plano de los O de la cavidad del éter corona (0.8696(7), 0.9947(7) y 0.9121(3), 0.9342(3) Å respectivamente). El compuesto **16**, también presenta una molécula de agua en la celda cristalina figura 16, pero a diferencia de **40**, está no forma parte de la esfera de coordinación del Rb^+ . De hecho en los dos compuestos de rubidio se forman dímeros debido a las moléculas de H_2O que hay en la red cristalina, pero el primero se da como resultado de los puentes de H entre la molécula de H_2O y los N(3) de dos moléculas vecinas y el segundo se da por la formación de un puente de O entre dos Rb.

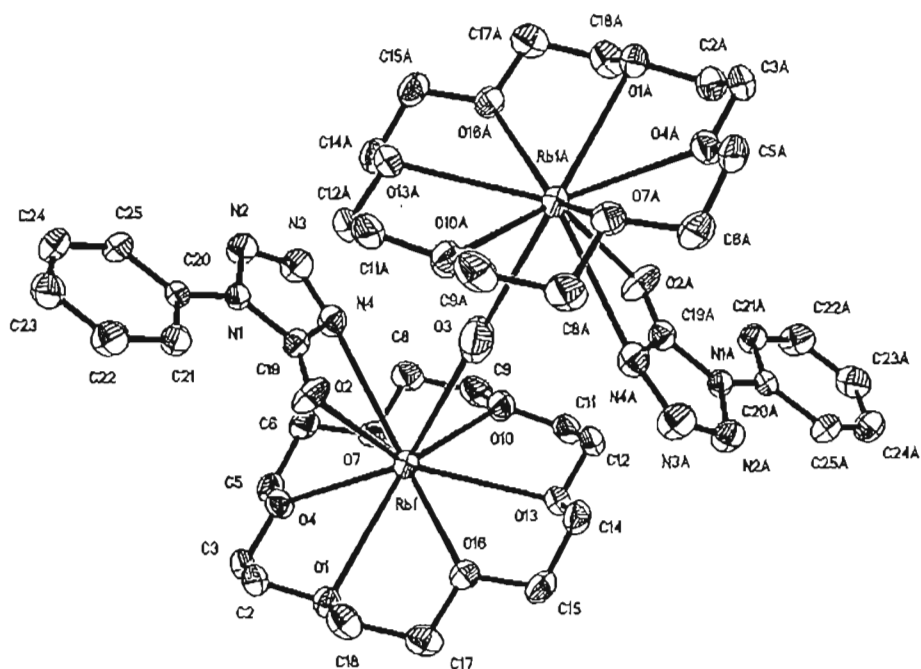


Figura 44. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-Solato de rubidio (18-corona-6), $[Rb(18C6)][\phi Tzona]$, 40

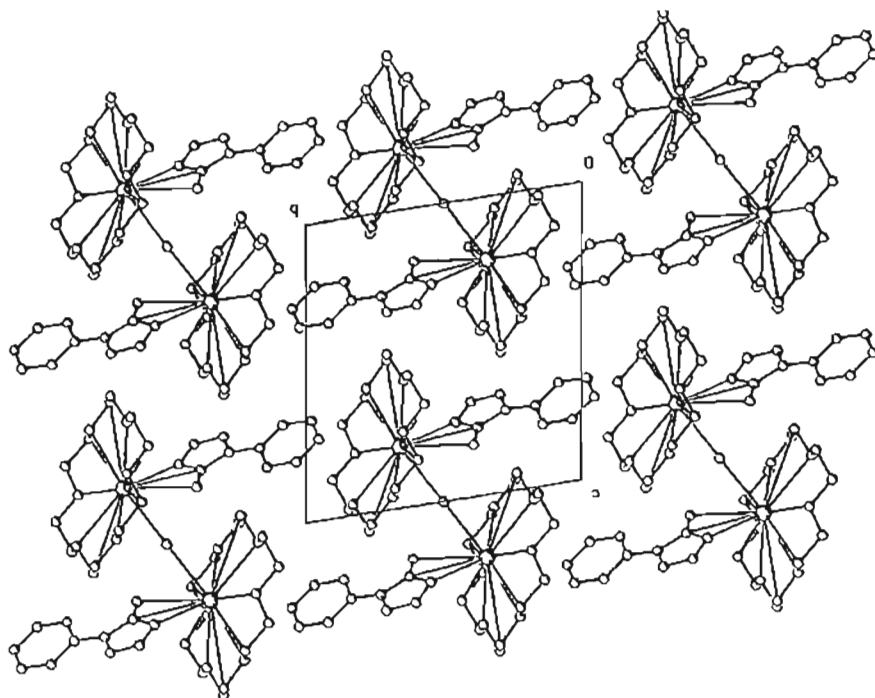


Figura 45. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazolin-Solato de rubidio (18-corona-6), $[Rb(18C6)][\phi Tzona]$, 40

3.4.4 Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de cesio 18-corona-6, [Cs(18C6)](ϕTzona), 44

Del compuesto 44 se obtuvieron dos tipos de cristales, con estructuras diferentes. Los datos cristalográficos se reportan en la Tabla 16. Distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la Tabla 23. La estructura 44a es de tipo dímérica, [Cs(18C6)(ϕTzona)·H₂O]₂, Figura 46, la celda unitaria se muestra en la Figura 47. Cada Cs⁺ presenta un número de coordinación de 11, esta coordinado a los seis átomos de la corona (Cs–O 3.056-3.221 Å), al átomo de O y al N(4) formando un anillo de cuatro miembros [CsOCN(4)] con el anión y a una molécula de H₂O. El anión forma un puente entre los dos Cs⁺ y esta coordinado de manera simétrica (los dos aniones se coordinan de manera bidentada a través de los átomos de O y N(4)) actuando como un ligante bimetalico tetraconectivo. La distancia Cs–O (3.664(3) Å) con el anión es más larga que las distancias Cs–O que se dan en la cavidad de la corona, lo que implica que la interacción con el primero es menor. Las distancias Cs–O y Cs–N(4) en los dos anillos son ligeramente diferentes 3.664(3) y 3.413(4) en el primero y 3.765(3) y 3.558(3) Å en el segundo. Las moléculas de H₂O en el dímero forman enlaces de H con el N(4) de un anión y con átomo exocíclico del otro anión. Estos enlaces de H forman un anillo de doce miembros [OHNCOH]₂ dentro del dímero. Las distancias y los ángulos del enlace de H están reportados en la Tabla 24, aparentemente estos enlaces de H son los responsables del alargamiento de las distancias Cs–O con el anión.

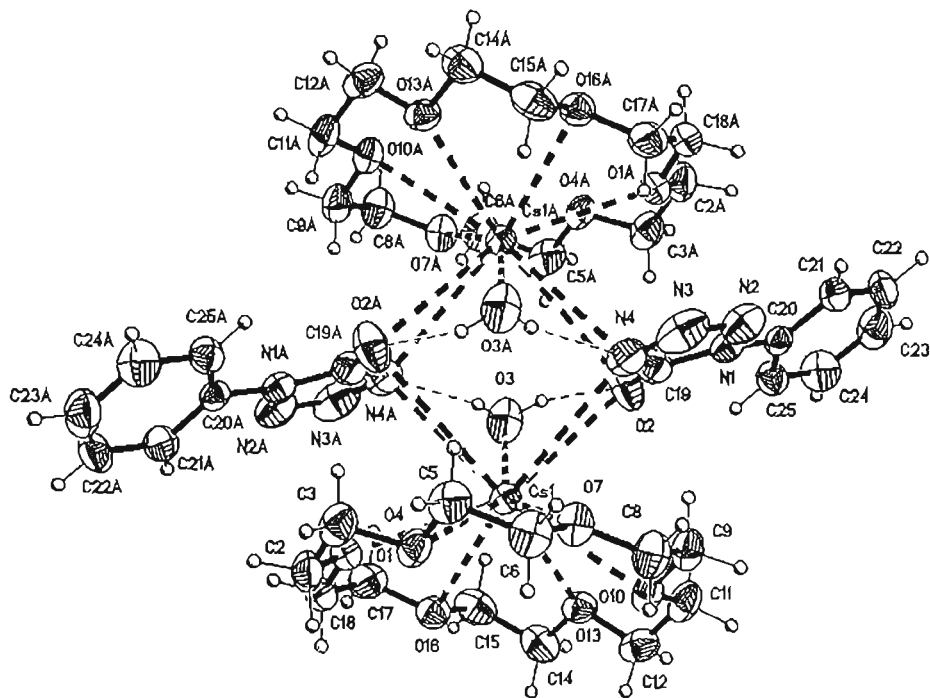


Figura 46. Estructura cristalina del compuesto bis(acuo-1-fenil-tetrazolin-5-olato de cesio (18-corona-6)), $[\text{Cs}(18\text{C}6)(\phi\text{Tzona})\cdot\text{H}_2\text{O}]_2$, **44a**

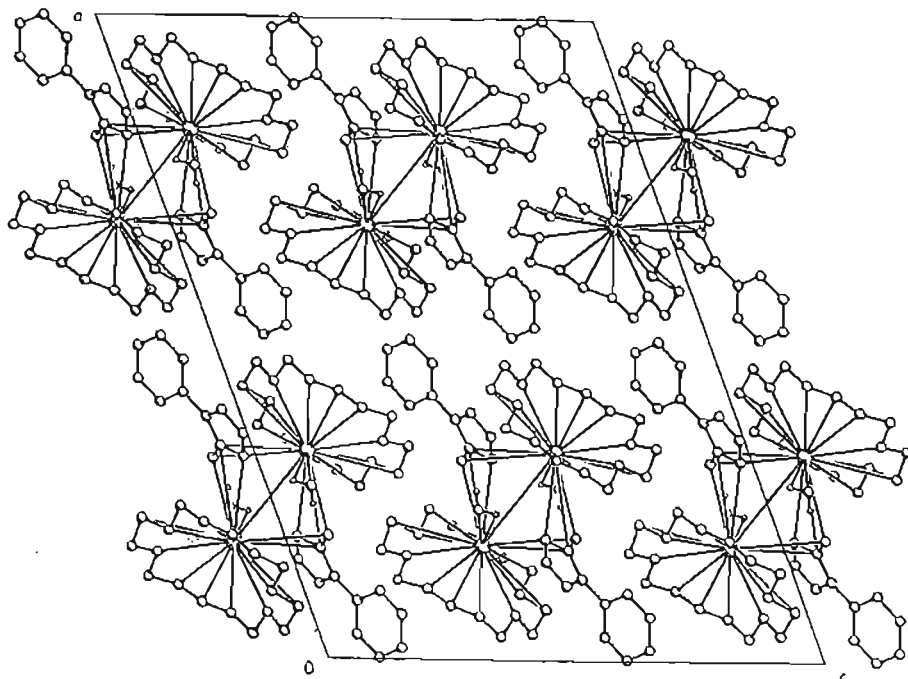


Figura 47. Celda unitaria del compuesto bis(acuo-1-fenil-tetrazolin-5-olato de cesio (18-corona-6)), $[\text{Cs}(18\text{C}6)(\phi\text{Tzona})\cdot\text{H}_2\text{O}]_2$, **44a**

El segundo cristal **44b** presenta dos entidades cristalográficamente independientes, una es un dímero pero a diferencia de **44a** no presenta moléculas de H₂O, la otra es un polímero formado por interacciones intermoleculares entre el Cs y el O de una molécula de corona de una molécula adyacente, la celda unidad muestra las dos entidades, que forman una especie de sándwich en el cual el polímero se encuentra en medio de dos capas de dímeros, Figura 48.

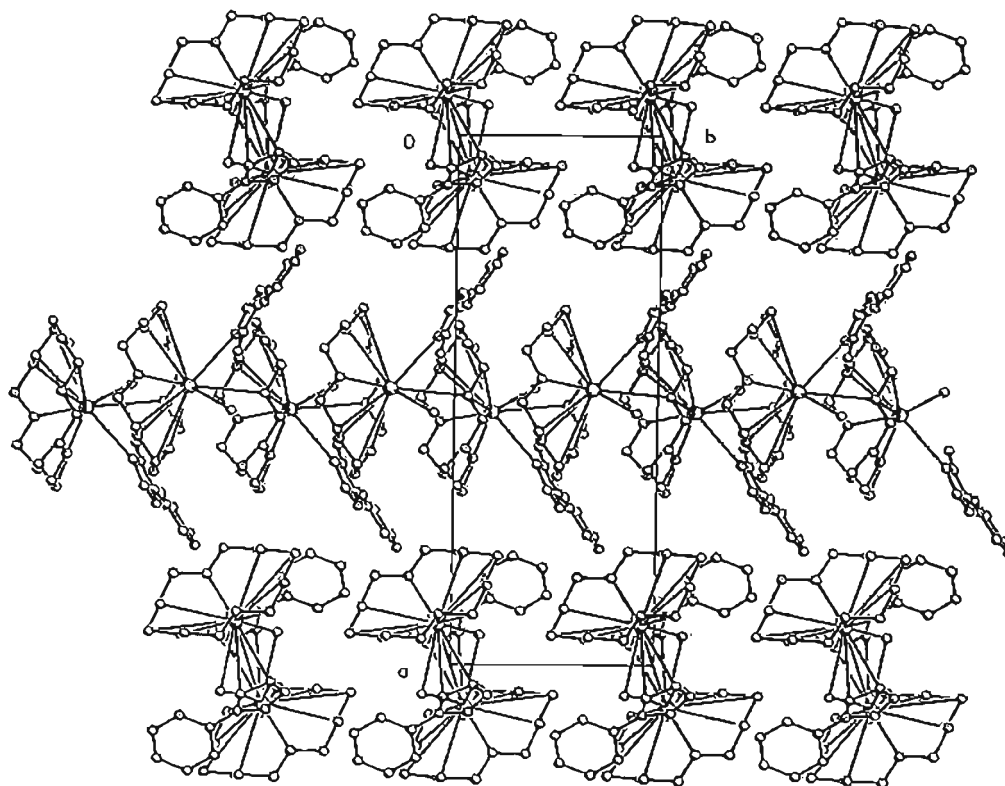


Figura 48. Celda unitaria del compuesto 1-feniltetrazolin-Solato de cesio (18-corona-6), [Cs(18C6)][φTzona], **44b**

En el dímero **44b** el Cs⁺ presenta un número de coordinación de 10, Figura 49, las distancias Cs–O 3.085-3.384 Å en la cavidad son ligeramente mayores que las encontradas en el dímero con H₂O, mientras que las distancias Cs–O y Cs–N(4) en los dos anillos de cuatro miembros son menores en **44b** 3.202(4), 3.243(6) en un anillo y 3.130(4), 3.6684(7) Å en el otro, lo cual confirma que el alargamiento de las distancias en **44a** es debido a la formación de los enlaces de H. El anión está actuando como un ligante puente, bimetálico tetraconectivo., las distancias Cs–O son menores que las distancias Cs–N(4) lo que implica que hay una mayor interacción con el O que con el N(4),

de hecho la interacción con el anión es más fuerte en el dímero **44b** debido a que la desviación del plano del tetrazol es menor 1.8612(2) Å que en el dímero **44a** 2.224(4) Å.

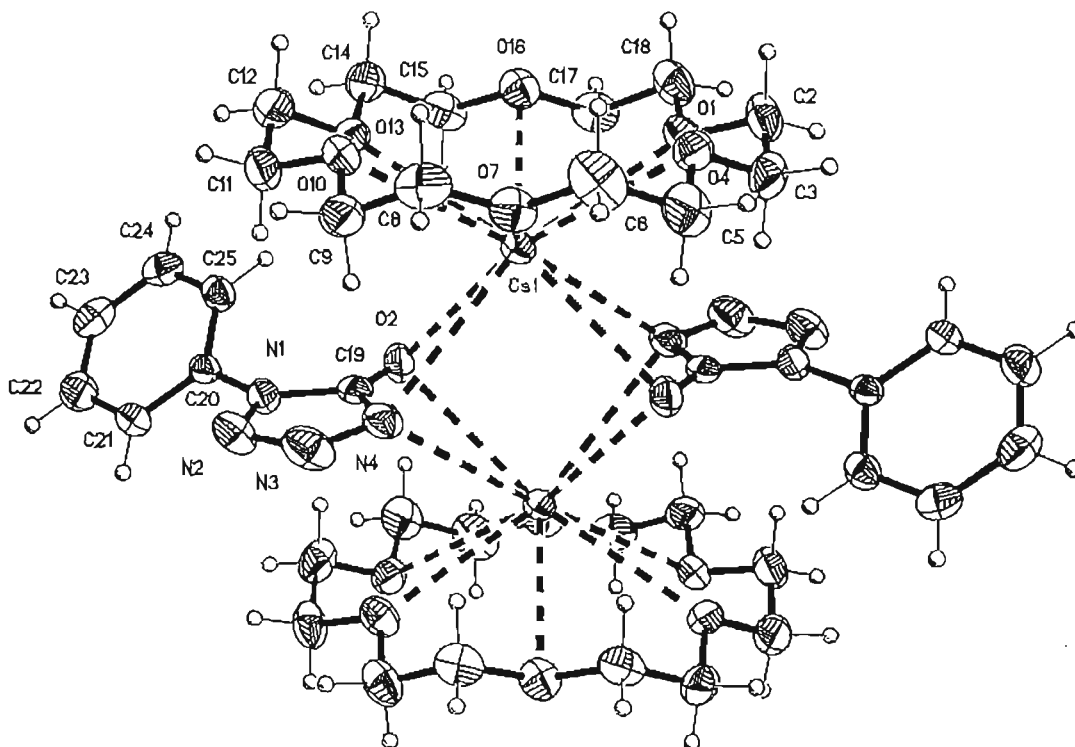


Figura 49. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de cesio (18-corona-6), [Cs(18C6)][φTzona], **44b**

La segunda entidad **44b'** es un extraordinario polímero supramolecular formado por interacciones Cs-O intermoleculares con una corona vecina (Cs-O(26)#1 3.500(4) Å), Figura 48. La esfera de coordinación del Cs⁺ es de 10, se coordina con los seis átomos de O del éter corona (3.065-3.277 Å), el átomo de N(4) del anión (3.350(6) Å) y una molécula de H₂O. Un factor sobresaliente de la estructura es que los H de la molécula de H₂O forman enlaces de H con el O exocíclico de dos diferentes aniones, dando como resultado anillos de seis [HOCNCsO] y ocho miembros [OHOH]₂ a lo largo de la cadena polimérica, Figura 49. Las distancias H...O no son iguales [H(5D)...O(3)#1 1.93(11) y H(5C)...O(3) 2.23 (5) Å]. El Cs⁺ está prácticamente en el mismo plano que el ligante monodentado 0.056(5) Å. El ángulo diedro entre el anillo fenilo y el tetrazol (CN₄-C₆H₅) es de 8.2(4)°, es decir estos anillos son casi coplanares.

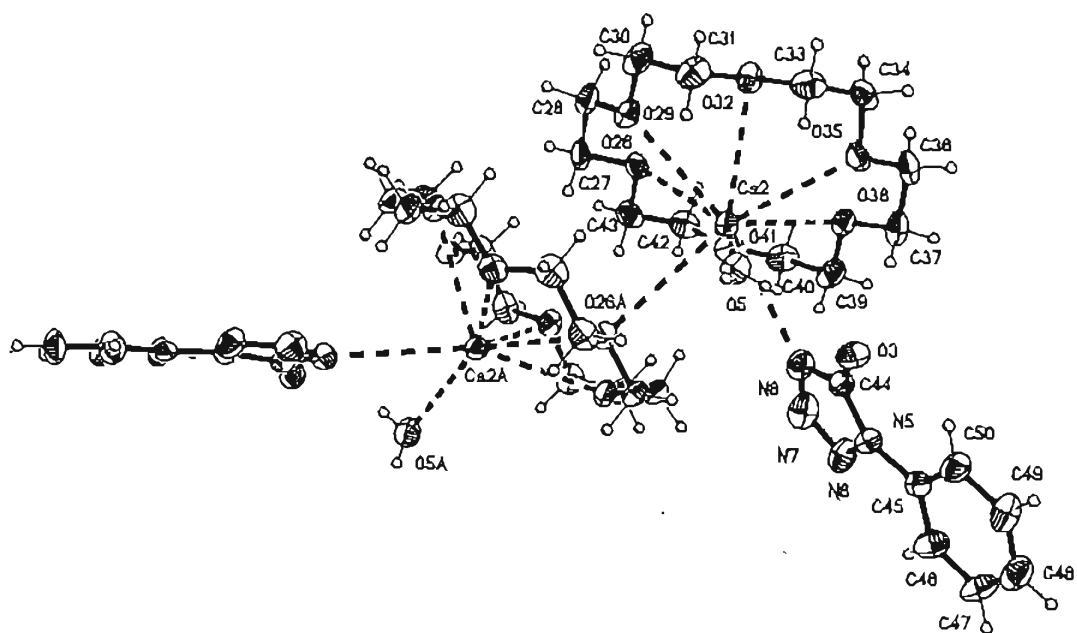


Figura 50. Estructura cristalina del compuesto 1-feniltetrazolin-5olato de cesio (18-corona-6) monohidratado, $[\text{Cs}(18\text{C}6)\cdot\text{H}_2\text{O}][\phi\text{Tz}^-]$, **44b'** mostrando el polímero supramolecular

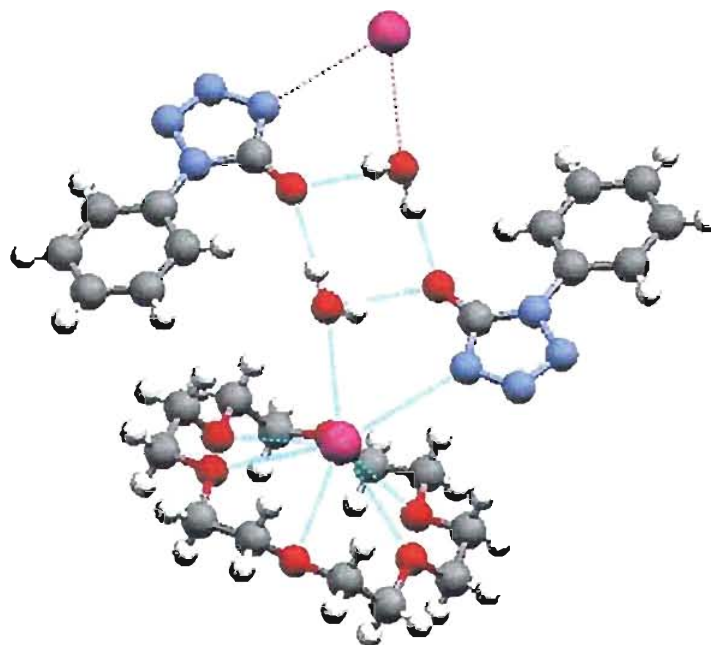


Figura 51. Anillos de 6 y 8 miembros del compuesto **44b'**

Tabla 24. Enlaces de H (Å y °), para los compuestos 1-feniltetrazol-5olato de cesio (18-corona-6), [Cs(18C6)][ϕ Tzona], **44a** y **44b'**

Compuesto	D-H...A	d(D-H)	d(H..A)	d(D...A)	\angle (DHA)
44a	O(3)-H(3C)...O(2)	0.90(3)	1.87(3)	2.743(4)	163(4)
	O(3)-H(3D)... N4#1	0.76(4)	2.24(4)	2.987(4)	167(5)
44b'	O(5)-H(5D)...O(3)#1	0.92(11)	1.93(11)	2.839(8)	168(10)
	O(5)-H(5C)...O(3)	0.73(5)	2.23(5)	2.939(8)	162(6)

El hecho de que ambos dímeros exhiban anillos de cuatro miembros [CsOCN(4)], sugiere que la formación del anillo es la favorecida para el compuesto **44**. Las estructuras obtenidas para el compuesto de cesio con el ligante ϕ Tzona son diferentes a las obtenidas con el análogo de S. En el compuesto **18** la estructura polimérica se da por la interacción del Cs con el N(2), en donde el anión ϕ Tz actúa como un ligante bimetalico triconectivo, ambas estructuras poliméricas tienen algo en común, el átomo de Cs⁺ no presenta interacción con el átomo exocíclico del anión (S y O). Mientras que la estructura dímica que se presenta en los compuestos de cesio con el ligante ϕ Tz se da con la corona 15C5, en donde los dos aniones están coordinados de manera diferente al catión con la formación de anillos de tres [CsN(4)N(3)] y cuatro miembros [CsSCN(4)]. Al parecer la presencia de la molécula de H₂O en los compuestos con ϕ Tzona es la responsable de estas diferencias estructurales.

3.4.5 Comparación de las estructuras cristalinas de los compuestos con corona [M(C)](ϕTzona), (M = Na (34), c = 15C5; M = K (37), Rb (40), Cs (44a y 44b), c = 18C6)

Todos los compuestos [M(C)](ϕTzona) presentan un anillo de cuatro miembros [MOC(5)N(4)]. Los compuestos con los metales pesados K, Rb y Cs se encuentran hidratados, pero no existe una tendencia en la distancia entre el M y el O de la molécula de agua al cambiar el tamaño iónico. Las distancias M-O_(corona) aumentan al aumentar el radio iónico, al igual que las distancias M-N y M-O, mientras que el ángulo de enlace N(4)-M-O disminuye, el ángulo diedro (C₆H₅-CN₄) entre los anillos fenilo y tetrazol, no sigue una tendencia clara, Tabla 23, como se observó para los compuestos análogos con S. No hay cambios significativos en el patrón de distancias encontradas dentro del anillo al variar el catión

Tabla 23. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para los compuestos 1-feniltetrazolin-Solatos de metales alcalinos con éteres corona [M(c)](ϕTzona) (M = Na (34), c = 15C5; M = K (37), Rb (40), Cs (44a, 44b y 44b'), c = 18C6).

	34	37*	40**	44a	44b	44b' ***
M-O _(corona)	2.418-2.559	2.8245-2.9897	2.8803-3.0472	3.056-3.221	3.085-3.384	3.065-3.295
M-N(4)	2.475(2)	2.9324(17)	3.058(3)	3.413(4) 3.558(3) #1	3.243(6) 3.684(7) #1	3.350(6)
M-O	2.577(2)	2.8637(13)	2.950(2)	3.664(3) 3.765(3) #1	3.130(4) #1 3.202(4)	-
M-O _(H₂O)	-	3.4025(4)	3.2829(3)	3.488(3)	-	3.106(6)
C(5)-O	1.249(3)	1.243(2)	1.237(3)	1.201(4)	1.234(7)	1.244(8)
N(1)-C(5)	1.379(3)	1.383(2)	1.379(3)	1.384(4)	1.374(7)	1.375(8)
N(1)-C(6)	1.408(3)	1.408(2)	1.400(3)	1.414(4)	1.420(7)	1.426(7)
N(4)-C(5)	1.340(3)	1.343(2)	1.343(3)	1.335(4)	1.351(7)	1.345(8)
N(1)-N(2)	1.380(3)	1.344(2)	1.361(2)	1.377(3)	1.363(7)	1.362(6)
N(2)-N(3)	1.297(3)	1.284(2)	1.275(3)	1.262(4)	1.291(7)	1.272(7)
N(3)-N(4)	1.346(3)	1.3659(18)	1.341(3)	1.370(4)	1.337(7)	1.353(7)
M-O _(plano del anillo)	0.9002(9)	0.7688(4)	0.9342(3)	1.4330(2)	1.5609(4)	1.5061(4)
M-CN ₄ O	0.5202(9)	0.8929(4)	0.921(3)	1.8612(2)	2.2951(4) 2.2666(4)	-
M-CN ₄	-	-	-	-	-	0.4856(4)
N(4)-M-O	54.58(6)	47.21(4)	45.36(6)	37.61(8) (#1) 36.36(7)	42.47(13) (#1) 39.02(12)	-
Angulo diedro CN ₄ -C ₆ H ₅	26.77(14)	8.80(10)	8.70(15)	23.3(2)	41.3(4)	8.2(4)

*ángulo K-O_(H₂O)-K = 180.00 (12)°

**ángulo Rb-O_(H₂O)-Rb = 180.00°

*** tiene un contacto con un oxígeno de una corona vecina Cs-O(26)#1 = 3.500(4)Å

Las distancias de enlace en el anillo para los compuestos alcalinos con éteres corona siguen el patrón reportado, de cuatro distancias de enlace largas [C-N(4), C-N(1), N(3)-N(4), N(2)-N(1)], las cuales se encuentran intermedias entre los valores para enlace doble y sencillo, y una distancia corta N(3)-N(2) que es muy cercana a un enlace doble (1.25 Å), lo que indica una extensa deslocalización electrónica que no es uniforme sobre el anillo tetrazol. Sin embargo, el valor de la distancia C(5)-O [promedio 1.23 Å] es muy cercano al valor de un doble enlace C=O [1.21 Å],^{43,44} por tanto se debe considerar que existe muy poca deslocalización electrónica de parte del anillo hacia el átomo exocíclico, a diferencia del ligante con S donde la deslocalización es extensiva. Es por esta razón que la interacción de los cationes con el anión es menor que con el anión ϕ Tz donde la deslocalización es mayor. El ángulo diedro entre el anillo fenilo y el anillo tetrazol (CN₄-C₆H₅) es menor que el de los compuestos análogos con S esto indica que con el ligante ϕ Tz hay un menor impedimento estérico por parte del fenilo en la molécula y en algunos casos como los compuestos 37, 40 y 44' la conjugación interanular no debe ser descartada del todo.

3.5 Cálculos Teóricos

Para obtener información sobre la distribución de la densidad electrónica de los anillos tetrazol en los ligantes ϕ Tz y ϕ Tzona coordinados con metales alcalinos, y la influencia que tiene el éter corona sobre la misma, se realizaron cálculos *ab initio* a nivel de RHF (con bases y pseudopotenciales de Hay y Wadt,¹⁰⁴ con el programa Gaussian98¹⁰⁵ en su revisión A.11.3) de los compuestos de [K(18C6)][ϕ Tz], 11 y [K(18C6)][ϕ Tzona], 37.

Las coordenadas de las estructuras obtenidas por difracción de Rayos X de los compuestos 11 y 37 fueron optimizadas y de ahí se obtuvieron las distancias de enlace y las cargas de Mulliken. De las estructuras optimizadas se eliminó la corona para dejar la sal, la cual se optimizó nuevamente. Se realizó un barrido de posiciones del K⁺ alrededor del anión para obtener las coordinaciones energéticamente favorables, se obtuvo la carga de Mulliken en cada caso y las distancias de enlace.

Tabla 25. Distancias de enlace (Å) comparación entre experimentales (E) y calculadas (C)

	11 (C)	11 (E)	3 (C)	3 (E)	37 (C)	37 (E)	28 (C)
K-O	2.864-3.0275	2.835-3.015	-	-	2.824-3.069	2.824-3.402	-
K-N4	2.889	2.950	2.653	2.897	2.889	2.932	2.663
K-X	3.452	3.365	3.171	3.337	2.921	2.863	2.632
C-X	1.769	1.711	1.775	1.708	1.268	1.243	1.275
C-N1	1.367	1.386	1.359	1.350	1.377	1.383	1.365
C-N4	1.341	1.305	1.345	1.337	1.356	1.343	1.358
N1-N2	1.380	1.329	1.383	1.358	1.392	1.365	1.394
N2-N3	1.273	1.317	1.271	1.289	1.272	1.284	1.270
N3-N4	1.365	1.356	1.366	1.351	1.362	1.344	1.364
N1-Ci	1.424	1.417	1.427	1.433	1.414	1.408	1.418

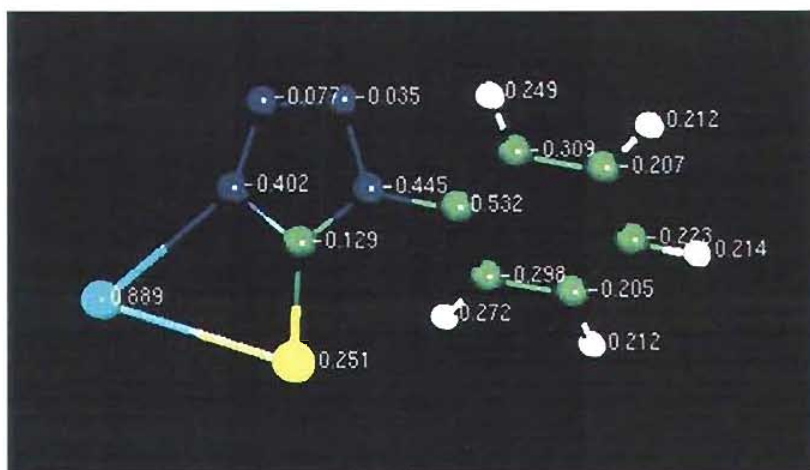
Los compuestos con corona después de la optimización muestran al ligante coordinado de manera bidentada a través de los átomos de N(4) y X, formando un anillo de cuatro miembros. El ángulo de torsión C(1)C(2)N(1)C(5) es de 36.34° para el compuesto 11 y 2.76° para el compuesto 37, mostrando que los anillos fenilo y tetrazol en el compuesto con O son casi coplanares, lo cual

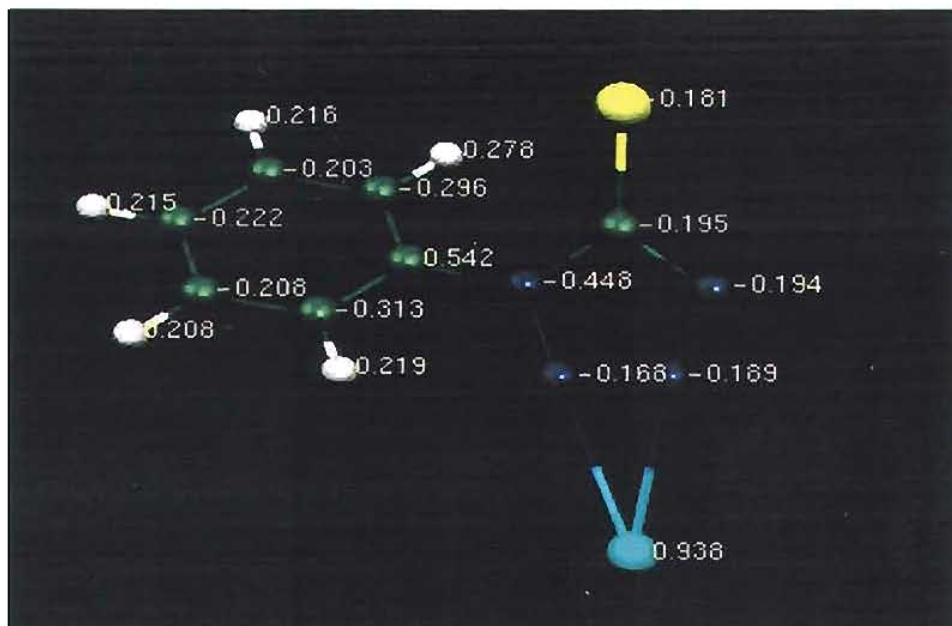
podría permitir la conjugación interanular. El átomo de K se encuentra más cercano al átomo más electronegativo al N(4) en los compuestos con S y al O en el caso de los compuestos con O como átomo exocíclico. Los valores de las distancias calculadas son muy cercanos al valor de las experimentales.

Posiciones iniciales del K⁺ en el barrido

1. Coordinado al átomo exocíclico X (X = O ó S)
2. Coordinado a los átomos de X y N(4)
3. Coordinado al átomo de N(4)
4. Coordinado a los átomos de N(4) y N(3)
5. Coordinado al átomo de N(3)
6. Coordinado a los átomos de N(3) y N(2)
7. Coordinado al átomo de N(2)

Para el caso de la sal con el ligante con S, K(ϕ Tz), de la optimización de las posiciones 1, 2, 3, 4 y 5, se obtuvo que la coordinación del anión es bidentada a través de los átomos de N(4) y S formando un anillo de cuatro miembros [KSCN(4)] con una energía de -328 418.40 kcal/mol. La optimización de las posiciones 6 y 7 dio como resultado una coordinación bidentada a través de los átomos de N(2) y N(3) formando un anillo de tres miembros [KN(2)N(3)] con una energía de -328 394.99 kcal/mol. Esto implica que la coordinación bidentada es favorecida sobre la monodentada a pesar de la tensión de los anillos formados, y que el anillo de cuatro miembros es más estable que el de tres aunque la diferencia de energías entre ambos anillos no es pequeña (23.41 kcal/mol). Las cargas de Mulliken para ambas coordinaciones se encuentran en la Tabla 26 y en la Figura 52. Los átomos de S, C(5), N(4) y N(1) son los más cargados, mientras que el N(3) y el N(2) son casi neutros. Esto sugiere que la distribución electrónica es mayor sobre el fragmento SCN(4). El catión K⁺ modifica la carga de los átomos con los que se encuentra coordinado.





b

Figura 52. Cargas de Mulliken para la sal de $K(\phi Tz)$. a) Coordinación bidentada a través de N(4) y S. b) Coordinación bidentada a través de N(3) y N(2)

Tablas 26. Cargas de Mulliken para las coordinaciones bidentadas del compuesto 3

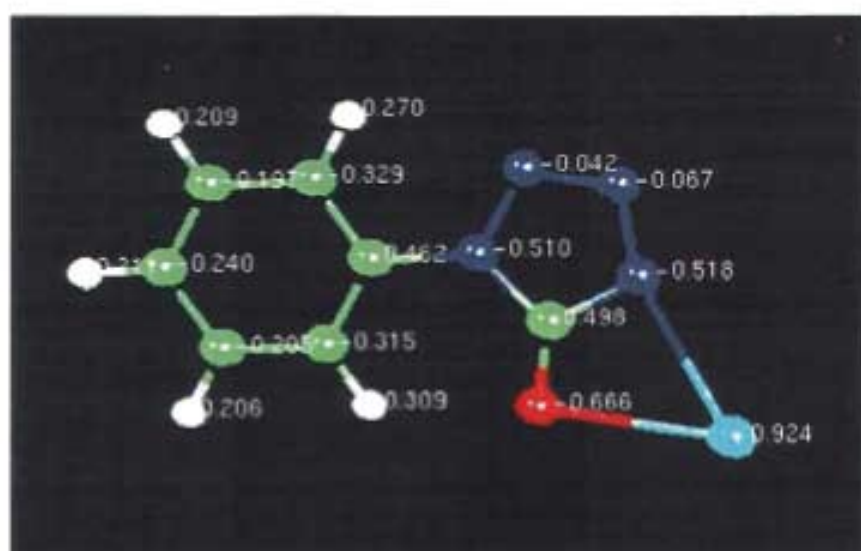
Átomo	Carga de Mulliken	
	Bidentada [N(4) y S]	Bidentada [N(3) y N(2)]
K	0.889	0.938
S	-0.251	-0.181
C(5)	-0.129	-0.195
N(4)	-0.402	-0.194
N(3)	-0.077	-0.189
N(2)	-0.035	-0.168
N(1)	-0.445	-0.448
C(6)	0.532	0.542

Para la sal $K(\phi Tz)$, de la optimización de las posiciones 1, 2 y 3 la coordinación preferente es la bidentada a través de los átomos de O y N(4) formando un anillo de cuatro miembros [KOCN(4)] con una energía de $-369\ 180.27$ kcal/mol. De la optimización de las posiciones 4 y 5 la coordinación preferente es la bidentada a través de los átomos de N(4) y N(3) formando un anillo de

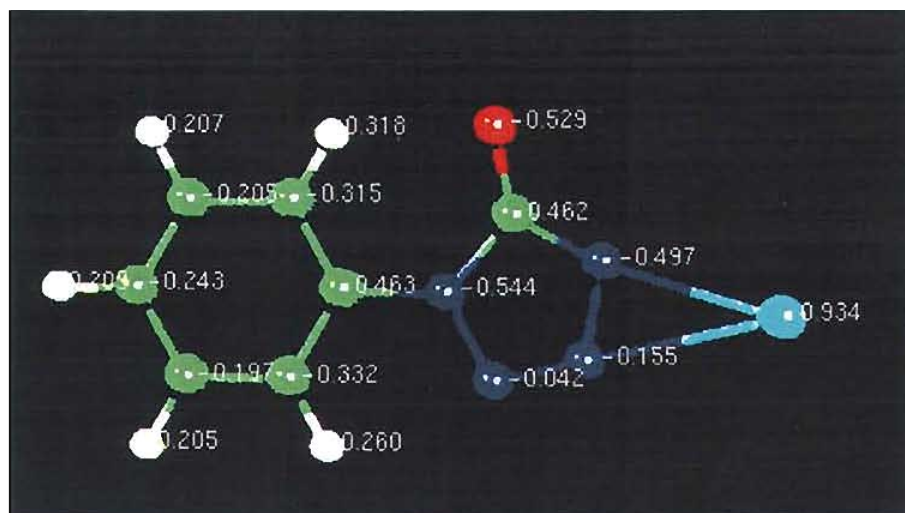
tres miembros [KN(4)N(3)] con una energía de $-369\ 170.97$ kcal/mol. La optimización de las posiciones 6 y 7 muestra que la coordinación preferente es la bidentada a través de los átomos de N(2) y N(3) formando un anillo de tres miembros [KN(2)N(3)] con una energía de $-369\ 159.13$ kcal/mol. La coordinación bidentada es favorable sobre la monodentada, y la formación del anillo de cuatro miembros es la más estable, aunque la diferencia energética con las otras coordinaciones (anillos de tres miembros) no es muy grande de 9.3 y 21.14 kcal/mol. En la Tabla 27 y en la Figura 53 se muestran las cargas de Mulliken para las diferentes coordinaciones.

Tabla 27. Cargas de Mulliken para las coordinaciones bidentadas del compuesto 28

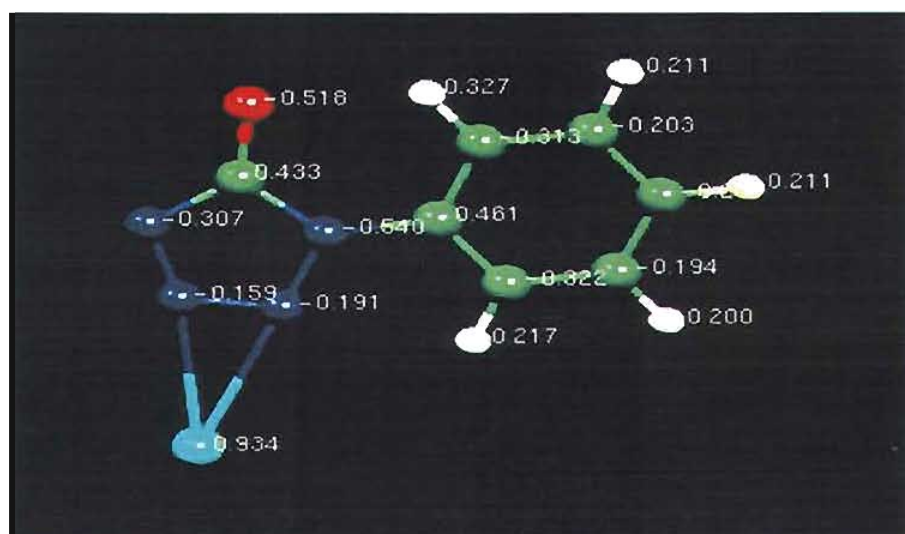
Cargas de Mulliken	Bidentada N(4) y S	Bidentada N(4) y N(3)	Bidentada N(3) y N(2)
K	0.924	0.934	0.934
O	-0.666	-0.529	-0.518
C(5)	0.498	0.462	0.433
N(4)	-0.518	-0.497	-0.307
N(3)	-0.067	-0.155	-0.159
N(2)	-0.042	-0.042	-0.191
N(1)	-0.510	-0.544	-0.540
C(6)	0.462	0.463	0.461



a



b

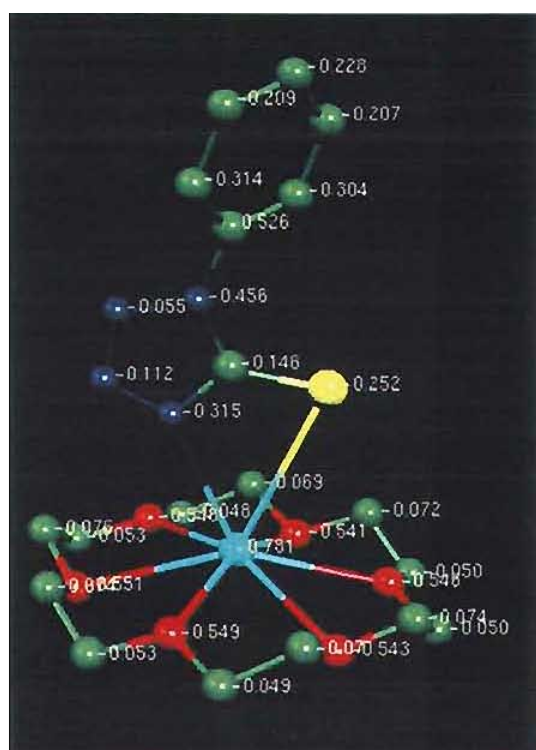


c

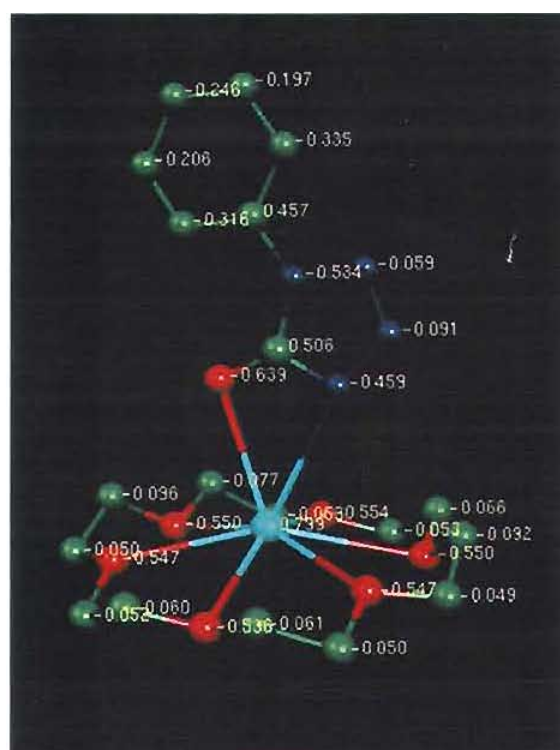
Figura 53. Cargas de Mulliken para la sal de $K(\phi Tzona)$. a) Coordinación bidentada a través de N(4) y O. b) Coordinación bidentada a través de N(3) y N(4) c) Coordinación bidentada a través de N(2) y N(3)

Los átomos de O, N(4) y N(1) son los más cargados. El O, por ser muy electronegativo, desprovee de carga al C(5) por lo cual este último queda con carga positiva. La carga sobre el N(4) es mayor en los compuestos con O que en el compuesto con S. La distribución de la carga es más uniforme sobre el ligante ϕTz que sobre el ligante $\phi Tzona$ la cual se interrumpe sobre el átomo de C(5).

En la Tabla 28 se comparan las cargas de Mulliken entre las sales con coordinación bidentada formando el anillo de cuatro miembros y los compuestos con corona, Figura 54.



a



b

Figura 54. Cargas de Mulliken. a) Compuesto $[K(18C6)](\phi Tz)$, 11. b) Compuesto $[K(18C6)](\phi Tz_{zona})$, 37.

Tabla 28. Cargas de Mulliken para los compuestos 3, 11, 28 y 37.

	3	11	28	37
K	0.89	0.78	0.92	0.8
X	-0.25	-0.25	-0.67	-0.64
C(5)	-0.13	-0.15	0.5	0.51
N(4)	-0.4	-0.32	-0.52	-0.46
N(3)	-0.08	-0.11	-0.07	-0.09
N(2)	-0.03	-0.06	-0.04	-0.06
N(1)	-0.44	-0.46	-0.51	-0.53
C(6)	0.53	0.53	0.46	0.46

La presencia de la corona afecta la carga electrostática del K el cual se ve protegido por la densidad electrónica de los O en la cavidad del éter corona. La coordinación bidentada a través de los átomos de N(4) y X (átomo exocíclico), que es la más favorecida en las sales, prevalece con la presencia de la corona lo cual sugiere que la interacción del par iónico es fuerte.

5. CONCLUSIONES

En las sales alcalinas con el ligante 1-feniltetrazol-5tiona, los metales alcalinos pesados K, Rb y Cs no tienen preferencia por la coordinación entre el N ó S del ligante en la red iónica.

El patrón de coordinación del anión es muy variado se da de manera monodentada a través de los átomos de N ó S exocíclico y bidentada a través de los átomos de N(4) y S dando como resultado la formación de un anillo de 4 miembros, [MSC(5)N(4)], para los metales pesados K, Rb y Cs.

El número de aniones que se coordinan a los cationes pesados (K, Rb y Cs) permanece constante con el cambio de catión, sin embargo el número de coordinación aumenta con el aumento del radio iónico por la presencia de contactos Rb-C y Cs-C, con los C del fenilo unido al N(1).

Al cambiar el entorno químico mediante el empleo de éteres corona, la coordinación que permanece es la bidentada con la formación del anillo de 4 miembros [MSC(5)N(4)] en la mayoría de los casos, esto implica que esta sería la interacción más fuerte.

El uso de una corona con cavidad grande o ideal para el catión no es útil para separar al catión del anión, debido a la fuerte interacción del catión con el anión. El empleo de una corona pequeña da la posibilidad de formar diferentes tipos de estructuras cristalinas desde dímeros, hasta novedosos polímeros.

Las distancias de enlace dentro del anillo tetrazol no presentan cambios significativos con la presencia de la corona.

No se obtuvo la estructura cristalina tipo sándwich (2:1 corona/catión) en el compuesto [Cs(15C5)][ϕ Tz] como se esperaba, debido a que la fuerte interacción del par-iónico, impide que se forme este tipo de estructura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los compuestos $[\text{Li}(15\text{C}5)][\phi\text{Tz}]$ y $[\text{Cs}(18\text{C}6)][\phi\text{Tz}]$ son los primeros ejemplos de estructuras cristalinas donde el anión 1-feniltetrazol-5tiolato se une exclusivamente a través de átomos de N.

Las estructuras cristalinas de los compuestos con el ligante ϕTz ona y éteres corona, muestran un anillo de cuatro miembros $[\text{MOC}(5)\text{N}(4)]$.

La interacción entre los cationes alcalinos y el anión ϕTz es más fuerte que la interacción con el anión ϕTz ona en los compuestos análogos.

La deslocalización electrónica en los compuestos ϕTz se extiende hacia el átomo exocíclico S. En los compuestos con ϕTz ona el enlace C–O permanece prácticamente como un enlace doble, por lo que no participa en la deslocalización electrónica del anillo tetrazol. La conjugación anular entre los anillos del tetrazol y fenilo en los compuestos con el ligante ϕTz , es nula, mientras que en los compuestos con el ligante ϕTz ona es casi nula.

En disolución la coordinación de los cationes con el ligante ϕTz se da a través del átomo de N(4) y en el caso del ligante ϕTz ona la coordinación es a través del átomo de O exocíclico.

En los compuestos con la corona 18C6Sn en disolución, el anión prefiere la coordinación con el catión alcalino más que con el átomo de Sn, sin importar el tamaño de la corona.

La coordinación energéticamente favorecida en las sales de K en estado gaseoso es la bidentada a través de X (S o O) y N(4), la cual prevalece en los compuestos con el éter corona, tal como ocurre en el estado sólido.

La relación tamaño de la cavidad-catión-anión juega un papel muy importante en la estructura del cristal, lo cual podría ser útil como herramienta en el diseño de cristales.

REFERENCIAS

1. R. N. Buttler, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* **1984**, Pergamon Press, Oxford, 5, 791; G. B. Ansell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1973**, 2036.
2. E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 61, 115.
3. R. Cea-Olivares, O. Jiménez-Sandoval, S. Hernández-Ortega, M. Sánchez, R. A. Toscano y I. Haiduc, *Heteroatom Chem.* **1995**, 6, 89.
4. E. Bojarska-Olejnik, L. Stefaniak, M. Witanowski y G. A. Webb, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 3263.
5. J. E. Huheey, *Química Inorgánica*, 4a edición, Harla, México D. F., **1997**.
6. M. Green: *Bonding in Nitrogen Compounds, Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, vol. 1, pág. 9, **1966**.
7. G. B. Ansell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1973**, 2036. las referencias se encuentran aquí.
8. Y. Kushi, Q. Fernando, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1965.
9. O. Jiménez-Sandoval, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega y I. Silaghi-Dumitrescu, *Heteroatom Chemistry* **1997**, 8, 351.
10. C. E. Moore y T. A. Robinson, *Anal. Chim. Acta* **1960**, 23, 533; A.N. Chechneva, A. V. Radushev, *Zh. Anal. Khim.* **1968**, 23, 1059, *Chem. Abstr.* **1968**, 69, 92675z; A. V. Radushev A. N. Chechneva, *Zh. Anal. Khim.* **1971**, 26, 2410, *Chem. Abstr.* **1972**, 76, 80577a; A. V. Radushev, L. A. Statina, *Zh. Anal. Khim.* **1972**, 27, 1344, *Chem. Abstr.* **1972**, 77, 159755m;
11. D. B. Stevancevic, *Bull. Boris Kidrich Inst. Nucl. Sci.* **1963**, 14, 67, *Chem. Abstr.* **1963**, 59, 10748b; D. B. Stevancevic, *Bull. Boris Kidrich Inst. Nucl. Sci.* **1962**, 13, 47, *Chem. Abstr.* **1962**, 58, 3091f.
12. D. B. Stevancevic y V. G. Antonijevic, *Bull. Boris Kidrich Inst. Nucl. Sci.* **1961**, 12, 109, *Chem. Abstr.* **1961**, 57, 4019f.
13. D. B. Stevancevic y O. Blagojevic, *Bull. Boris Kidrich Inst. Nucl. Sci.* **1961**, 12, 115, *Chem. Abstr.* **1961**, 57, 4019g.
14. Y. B. Chetkov, V. N. Zrellov, V. M. Shchagin, *Khim. Seraorg. Soedineniy* **1959**, 1957, 284, *Chem. Abstr.* **1960**, 55, 7819b.
15. J. M. Grasshoff, J. L. Reid, L. D. Taylor, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 2403.
16. U. Agarwala y B. Singh, *Indian J. Chem.* **1969**, 7, 726.
17. U. Agarwala, V. A. Narayan y F. K. Dikshit, *Can J. Chem.* **1967**, 45, 1057; U. Agarwala y F. K. Dikshit, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 30, 1245; A. C. Fabretti, G. Peyronel y G. C.

- Franchini, *J. Coord. Chem.* **1976**, *6*, 47; G. Peyronel y A. C. Fabretti, *J. Coord. Chem.* **1977**, *7*, 119; A. C. Fabretti, G. Peyronel y G. C. Franchini, *Spectrochim. Acta* **1977**, Sect. A *33*, 7; V. J. Ram, L. Mishra y H. N. Pandey, *Transition Met. Chem.* **1979**, *4*, 237; O. F. Z. Khan y P. O' Brien, *Polyhedron* **1991**, *10*, 325.
18. U. Agarwala, B. Singh, *J Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 2515;
 19. A. V. Radushev, A. N. Chechneva y I. I. Mudrestsova, *Zh. Anal. Khim.* **1971**, *26*, 796, *Chem. Abstr.* **1971**, *75*, 26054u.
 20. B. Singh y R. D. Singh, *Indian J. Chem.* **1982**, *21A*, 648; U. Agarwala y B. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 598; O. P. Pandey, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *118*, 105; B. Singh y R. D. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 25; B. Singh, U. S. P. Sharma y D. K. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.* **1980**, *57*, 1066; L. Busetto, A. Palazzi y R. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, 233; F. Sato, M. Etoh y M. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 101; P. H. Kreutzer, J. C. Wris, H. Bock, J. Erbe y W. Beck, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2691; R. Singh y S. K. Dikshit, *Polyhedron* **1993**, *12*, 759; O. P. Pandey, *Transition Met. Chem.* **1987**, *12*, 521; P. Paul, S. Chakladar y K. Nag, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *170*, 27.
 21. L. Agarwala y U. Agarwala, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2255.
 22. W. Beck, K. Burger y M. Keubler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 173.
 23. T. N. Srivastava, R. C. Srivastava y K. Singhal, *Indian J. Chem.* **1980**, *19A*, 480.
 24. P. Dunn y D. Oldfield, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 645.
 25. S. N. Bhattacharya y P. Raj, *Indian J. Chem.* **1978**, *16A*, 337.
 26. S. N. Bhattacharya, A. K. Saxena y P. Raj, *Indian J. Chem.* **1982**, *21A*, 141.
 27. P. Raj, K. Singhal y R. Rastogi, *Polyhedron* **1986**, *5*, 677.
 28. P. Raj, a. Ranjan, K. Singhal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1984**, *14*, 477.
 29. H. Nöth, W. Beck y K. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 93.
 30. K. C. Molloy, M. F. Mahon y M. C. Barret, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 555.
 31. U. Abram, J. Mack, K. Ortner y M. Müller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1011.
 32. Y-J Kim, J-T Han, S. Kang, W. S. Han y S. W. Lee, *Dalton Trans.* **2003**, 3357.
 33. U. Abram y J. R. Dilworth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 609.
 34. R. Cea-Olivares, O. Jiménez-Sandoval, G. Espinosa-Pérez y C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 33.
 35. C. V. Rodarte de Moura, A. P. G. De Sousa, R. M. Silva, A. Abras, M. Hörner, A. J. Bortoluzzi, C. A. L. Filgueiras y J. L. Wardell, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2961.

36. S. Bhandari, M. F. Mahon, J. G. McGinley, K. C. Molloy y C. E. E. Roper, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3425.
37. O. Jiménez-Sandoval, R. Cea Olivares y S. Hernández-Ortega, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4129; O. Jiménez-Sandoval, R. Cea-Olivares, I. Haiduc, C. Silvestru y G. Espinosa-Pérez, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1994**, *93-94*, 387.
38. J. Bravo, M. B. Cordero, J. S. Casas, A. Sánchez, J. Sordo, E. E. Castellano y J. Zukerman-Schpector, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 147.
39. R. J. Deeth, K. C. Molloy, M. F. Mahon y S. Whittaker, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 25; R. Cea-Olivares, O. Jiménez-Sandoval, G. Espinosa-Pérez y C. Silvestru, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2809.
40. M. Barret, S. Bhandari, M. F. Mahon y K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 101.
41. F. A. Banbury, M. G. Davidson, A. Martín, P.R. Raithby, R. Snaith, K. L. Verhorevoort, D. S. Wrought, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1152.
42. J. P. Horwitz, B. E. Fisher y A. J. Tomasewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3076.
43. Y. Ohno, Y. Akutsu, M. Arai, M. Tamura, T. Matsunaga, M. Iida, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1160.
44. T. J. King, P. N. Preston, J. S. Suffolk y K. Turnbull, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1979**, 1751.
45. A. Z. Lu, T. Q. Hu, D. A. Osmond, B. O. Patrick y B. R. James, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1201.
46. Y. Iitaka, S. Uchiyama y Z. Tamura, *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, *20*, 1972.
47. A. F. Brigas, W. Clegg, R. A. W. Johnstone y R. F. Mendonca, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 778.
48. J. A. C. Alves, J. V. Barkley, A. F. Brigas, R. A. W. Johnstone, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1997**, 669.
49. J. M. Vandensavel, G. Smetes y G. L'abbé, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 675; G. Denecker, G. Smets y G. L'abbé, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 765.
50. R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Revs.* **1985**, *85*, 129.
51. J. A. C. Alves, J. V. Barkley, A. F. Brigas y R. A. W. Johnstone, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1997**, 669.
52. B. J. Hussey, R. A. W. Johnstone y I. D. Entwistle, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3775; D. Bethell, R. A. W. Johnstone y P. J. Price, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 303; W. J. Musliner, J. W. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4271.
53. R. A. W. Johnstone y W. N. McLean, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5553.
54. D. J. Chadwick, R. A. W. Johnstone, P. J. Price, *Acta Cryst.* **1988**, *C44*, 367.

54. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*:26, 7017; C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*:2, 386; C. J. Pedersen, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021.
55. C. J. Pedersen y H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1972**, *11*, 16.
56. E. Weber, J. L. Toner, I. Goldberg, F. Vögtle y colaboradores, *Crown Ethers and Analogs*, John Wiley and Sons, New York, **1989**.
57. D. E. Fenton, *Comprehensive Coord Chem., The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, Pergamon Press, U. K., vol 3. **1987**.
57. A. V. Bajaj y N. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *87*, 55.
58. M. Hernández-Arganis, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, V. García-Montalvo y R. Ceal-Olivares, *Chem. Commun.* **2004**, 310.
59. M. Kemmer, L. Ghys, M. Gielen, M. Biesemans, E. R. T. Tiekink y R. Willem, *J Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 195.
60. M. Kemmer, M. Biesemans, M. Gielen, J. C. Martins, V. Gramlich y R. Willem, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4686.
61. E. Lieber y J. Ramachandran, *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 101.
62. N. W. Rokke, J. J. Worman y W. S. Wadsworth, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 1031.
63. C. N. R. Rao y R. Venkataraghavan, *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 541; N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E. Wiberley: *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* **1990**, Academic Press, San Diego.
64. M. Begtrup, *Acta Scand.* **1973**, *B27*, 3101; M. Begtrup, *Acta Scand.* **1974**, *B28*, 61.
65. M. Nadvornik, J. Holecek, K. Handlir y A. Lycka, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *275*, 43.
66. G. L'abbé, S. Toppet, G. Verhelst, C. Martens, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3770.
67. J. R. Bartels- Keith, M. T. Burgess y J. M. Stevenson, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3725.
68. G. L'abbé, G. Vermuelen, J. Flémal, y S. Toppet, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1875.
69. G. Stájer, J. Pintye, F. Klivényi y A. E. Szabó, *Acta Chim.* **1974**, *80*, 89.
70. A. M. Brodie, H. D. Holden, J. Lewis y J.M. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 633.
71. G. J. Palenik, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 596.
72. E. Weiss y H. Köster, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 717; E. Weiss, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
73. C. Lambert y P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129.
74. D. Hoffmann, W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, U. Pieper y D Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193.

75. S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 17.
76. U. Couhorn y R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2554.
77. R. E. Dinnebier, M. Pink, J. Sieler y D. W. Stephens, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3398; R. E. Dinnebier, M. Pink, J. Sieler, P. Norby, P. W. Stephens, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4996.
78. A. Steiner, D. Stake, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1997.
79. C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169
80. J. J. Mooji, A. A. K. Klaasen, E. de Boer, H. M. L. Degens, T. E. M. van den Hark, J. H. Noordik, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6801; J. H. Noordik, H. M. L. Degens, J. J. Mooji, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 2144.
81. R. E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen y P. W. Stephens, *Acta Cryst.* **1997**, B53, 153.
82. K. Gregory, M. Bremer, P. von Ragué Schleyer, P. A. A. Klusener y L. Brandsma, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1224; J. L. Atwood, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, 3, 113.
83. R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1979**, 9, 45; R. E. Marsh, *J. Cryst. Mol. Struct.* 1980, 10, 163.
84. O. Zhou, J. E. Fischer y N. Coustel, *Nature* **1991**, 351, 462.
85. R. E. Dinnebier, F. Olrich y G. M. Véndele, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 699.
86. S. Harder y M. H. Prosenc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 97.
87. P. R. Mallison, *J. Chem. Soc. Trans II* **1975**, 261.
88. J. Yang, J. E. Drake, S. Hernández-Ortega, R. Rösler, C. Silvestru, *Polyhedron* **1997**, 16, 4061.
89. J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler y R. P. Phizackerley, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2733
90. M. Dobler, J. D. Dunitz y P. Séller, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2741.
91. C. Riche y C. Pascard-Billy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 183.
92. P. Seiler, M. Dobler y J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2744.
93. M. Dobler y R. P. Phizackerley, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2746.
94. N. Poonia y A. V. Bajaj, *Chem. Revs.* **1979**, 79, 389.
95. N. S. Poonia, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1012; H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 600.
96. M. Dobler, R. P. Phizackerley, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2748.
97. A. J. Layton, P. R. Mallinson, D. G. Parsons, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 694.
100. P. R. Mallinson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1975**, 261.
101. M. G. Davlieva, J-M Lü, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4557.

102. I. Heldt, T. Borrmann, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1980.
103. J. L. Vidal, R. C. Schoening, J. M. Troup, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 227.
104. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270; W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284; P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
105. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J.M.Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzales, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, GAUSSIAN 98, Revision A.11.3, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **2002**.
106. G. M. Scheldrick, Bruker AXS Inc. **2000**, Madison Wisconsin, USA.

APENDICE

Todos los reactivos comerciales fueron adquiridos de Aldrich Chemical Co., Inc. (Milwaukee, E.U.A.) y se usaron sin previa purificación.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet FT-IR Magna 750 en el intervalo 4000-200 cm^{-1} , como pastillas de KBr. Los espectros de RMN ^1H (300 MHz), ^{13}C (75 MHz) fueron obtenidos en un espectrometro Jeol Eclipse +300 Delta, los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente y usando como referencia externa TMS. En el caso de la RMN de ^{23}Na (132 MHz) y ^{119}Sn (111.86 MHz) se usaron como referencias externas NaCl en D_2O y SnMe_4 respectivamente. El espectrometría de masas fue hecha con la técnica de (bombardeo de átomos rápidos) (FAB^+) y fue obtenida por medio de un espectrometro Jeol JMS-SX 102A (operado a un voltaje de 10 Kv, con átomos de Xe de 6 Kev), se empleó una matriz de alcohol 3-nitrobencílico. Los análisis elementales (C y H) fueron determinados por Galbraith Laboratories, Inc. (Knoxville, TN, E.U.A.).

Para los estudios de difracción de rayos-X se obtuvieron monocristales, a partir de la técnica de difusión de disolventes con CH_2Cl_2 /hexano. Las determinaciones de los compuestos **2**, **3**, **4**, **5**, **20**, **34**, **37**, **40** y **44** se realizaron en un difractómetro Bruker Smart Apex CCD Siemens, mientras que para los compuestos **7**, **9**, **11**, **14**, **17** y **18** las determinaciones fueron realizadas en un difractómetro Siemens P4/PC, empleando grafito como monocromador y una radiación $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente. El paquete SHELXTL (versión 6.10)¹⁰⁶ fue empleado para la solución (métodos directos) y refinamiento (diagonalización de mínimos cuadrados) de todas las estructuras. Los átomos de H fueron calculados en sus posiciones ideales, con factores de temperatura fijos. Las correcciones por absorción empleadas se muestran en las Tablas 14, 15 y 16. Los datos cristalográficos de las estructuras fueron depositados en Cambridge Crystallographic Data Center, con los siguientes números de depósito.

236573- compuesto **2**

236574- compuesto **3**

236575- compuesto **4**

236576- compuesto **5**

251205- compuesto **7**

251206- compuesto **9**

251207- compuesto **11**

251208- compuesto **14**

251209- compuesto **17**

251210- compuesto **18**

251211- compuesto **20**

Por otra parte los cálculos *ab initio* a nivel de RHF (con bases y pseudopotenciales de Hay y Wadt¹⁰⁵) se efectuaron mediante el uso del paquete de programas Gaussian 98¹⁰⁶ en su revisión A.11.3.

Structural Study of Alkaline 1-Phenyl-1H-1,2,3,4-tetrazole-5-thiolate Salts: An Example of Periodicity in Alkaline Cations

Michelle Hernández-Arganis, Rubén A. Toscano, Mónica Moya-Cabrera, Verónica García-Montalvo, and Raymundo Cea-Olivares*

Mexico, Institute of Chemistry of National Autonomous University of Mexico

Received May 24th, 2004.

Abstract. The alkaline 1-phenyl-1H-1, 2, 3, 4-tetrazole-5-thiolate salts, $M[C_6H_5N_4CS]$ ($M = Li$ (1), Na (2), K (3), Rb (4) and Cs (5)) were obtained and characterized by means of mass spectrometry (FAB⁺) and NMR (¹H; ¹³C) spectroscopy. The structures of Na (2), K (3), Rb (4) and Cs (5) compounds were determined by X-ray diffraction methods. The ligand shows a rich variety of coordination patterns with the alkaline cations. The formation of a four-

membered ring MSCN in the compounds with heavier alkali cations (K, Rb and Cs) is shown. In all the cations the coordination number around it increases with the ionic radius. Compounds with Cs⁺ and Rb⁺ exhibited the formation of Cs-C and Rb-C interactions with the phenyl group.

Keywords: Alkali metals; Phenylthiotetrazol; Crystal structure.

Strukturuntersuchungen an Alkali-1-Phenyl-1H-1,2,3,4-tetrazol-5-thiolat-Salzen: Ein Beispiel der Periodizität von Alkalimetallionen

Inhaltsübersicht. Die Alkali-1-phenyl-1H-1,2,3,4-tetrazol-5-thiolat-Salze $M[C_6H_5N_4CS]$ ($M = Li$ (1), Na (2), K (3), Rb (4) und Cs (5)) wurden hergestellt und durch Massenspektrometrie (FAB⁺) und NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C) charakterisiert. Die Strukturen von 2, 3, 4 und 5 wurden röntgenographisch ermittelt. Die Ligandionen zeigen eine reichhaltige Variation des Koordinationsverhal-

tens mit den Alkalimetallionen. In den Verbindungen mit den Kationen K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ liegen viergliedrige Ringe MSCN vor. Die Koordinationszahl an den Kationen steigt mit der Größe des Ionenradius an. Die Verbindungen mit Rb⁺ und Cs⁺ weisen Rb...C- und Cs...C-Kontakte mit der Phenylgruppe auf.

Introduction

1-Organyl-tetrazol-5-thiones are interesting ligands from a structural point of view since they can display a wide range of coordination patterns with metal ions. Due to a variety of potential coordination sites, they can act as monodentate (–S or –N) or bidentate (–N, N or –N, S) ligands, forming polymers or interacting with metal ions through their π -electron density.

Literature concerning metallic complexes structures with this type of ligands is scarce [1–7] and invariably shows the ligand coordinated through the exocyclic S atom. In a few cases, some weak intermolecular interactions with N can be observed as well [1–2]. No true ionic lattices are reported in literature, so using hard cations such as alkaline metals could yield a different coordination pattern from the one where the metal cation is bound to sulfur atom.

In spite of the importance of alkaline derivatives as precursors in many inorganic and organic syntheses, little at-

ention has been paid to their structural chemistry especially to that of heavier alkali metals Rb and Cs.

It has been reported [5, 7] that in the structures of the $[K(18C6)][SCN_4CH_3]$ and $[Na(18C6)][SCN_4C_6H_5]$ no ionic lattices are present. In the former case, the crown ether prevents the formation of the ionic lattice and limits the interaction to one anion. In the latter, there are no direct interactions between the cation and the anion.

In this work, the 1-phenyl-tetrazol-5-thiolates salts of the alkaline cations Li, Na, K, Rb and Cs were synthesized in order to study the coordination pattern in which the hard cation binds to the 1-phenyl-tetrazol-5-thiolate anion and search for periodic properties within the family. The X-ray structures of Na (2), K (3), Rb (4) and Cs (5) compounds were obtained; it was observed that the coordination number around the cation increases with the ionic radius.

Results and Discussion

All the alkaline compounds reported herein are white solids, air stable, and soluble in polar solvents (water, methanol, ethanol) but insoluble in acetone and dichloromethane. The molecular ion in mass spectra was observable for all compounds. The ¹H and ¹³C NMR spectra exhibited the signals expected. The melting points along with some spectroscopy data are reported in Table 1.

* Dr. Raymundo Cea-Olivares
Institute of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Circuito Exterior Ciudad Universitaria
México 045510, D.F. México
Tel. 0052(55) 5624505, Fax: 0052 (55) 56162217.
E-mail: cea@servidor.unam.mx

Table 1 Data of $M[C_6H_5N_4CS]$, $M = Li$ to Cs .

Compound	Melting point °C	M^+ m/z, (%)	1H -NMR ppm	^{13}C -NMR ppm
1	Decompose 259-260	184 (15)	5.78 (m, H9) 5.83 (m, H8/10) 6.17 (m, H7/11)	122.95 (s, C7/11) 126.55 (s, C9) 127.07 (s, C8/10) 134.64 (s, C6) 164.81 (s, C5) 122.90 (s, C7/11)
2	Melting with decomposition 224-225	200 (25)	5.78 (m, H12) 5.86 (m, H10/14) 6.18 (d, H11/13)	126.57 (s, C9) 126.89 (s, C8/10) 134.81 (s, C6) 164.71 (s, C5) 122.89 (s, C7/11)
3	Melting with Decomposition 230	216 (15)	5.82 (m, H9) 5.90 (m, H8/10) 6.24 (d, H7/11)	126.42 (s, C9) 127.04 (s, C8/10) 135.13 (s, C6) 164.98 (s, C5)
4	Melting with Decomposition 233-235	262 (10)	5.87 (m, H9) 5.95 (m, H8/10) 6.30 (d, H7/11)	123.01 (s, C7/11) 126.63 (s, C9) 126.97 (s, C8/10) 134.00 (s, C6)
5	215-216	310 (8)	5.83 (m, H9) 5.89 (m, H8/10) 6.23 (d, H7/11)	124.54 (s, C7/11) 128.09 (s, C9) 128.64 (s, C8/10) 136.48 (s, C6) 166.40 (s, C5)

Table 2 Selected bond lengths /Å and angles /degrees, standard deviations are in parenthesis.

	2	3	4	5
M-N(4)	2.449(2) 2.476(2)	2.8978(15)	3.002(2)	3.159(3)
M-N(2)	—	2.9315(15)	3.094(2)	3.252(3)
M-N(3)	—	2.8745(14) 3.2998(6)	3.045(2) 3.4138(10)	3.282(3) 3.5663(10)
M-S	2.9212(11)	3.3370(7) 3.4169(8)	3.4437(10) 3.4501(8)	3.6109(10) 3.6169(10)
M-C	—	—	3.618(3)	3.648(3) 3.720(3)
C(5)-S	1.706(2) 1.720(2)	1.7081(15)	1.706(3)	1.707(3)
C(5)-N(4)	1.333(3) 1.334(3)	1.3371(19)	1.338(3)	1.337(4)
C(5)-N(1)	1.352(3) 1.344(3)	1.350(2)	1.359(3)	1.354(4)
C(6)-N(1)	1.438(3) 1.436(3)	1.4332(19)	1.427(3)	1.431(4)
N(1)-N(2)	1.356(3) 1.361(2)	1.3581(18)	1.362(3)	1.365(3)
N(2)-N(3)	1.289(3) 1.283(3)	1.2897(19)	1.294(3)	1.296(4)
N(3)-N(4)	1.358(3)	1.351(2)	1.364(4)	1.365(3)
N(4)-M-S(1)	—	51.39(3)	49.88(5)	47.33(5)
C(5)-N(1)- C(6)-C(7)	69.0	67.3	62.6	56.7

The structures for the alkali 1-phenyl-tetrazol-5-thiolate salts, $M[C_6H_5N_4CS]$ ($M = Na$ (2), K (3), Rb (4) and Cs (5)) were obtained by means of X-ray diffraction methods. A comparison of distances and angles is reported in Table 2.

The structure in solid state of 2 is a dimeric polymer $[Na(C_6H_5N_4CS) \cdot 2H_2O]_2$ and shows two different Na^+

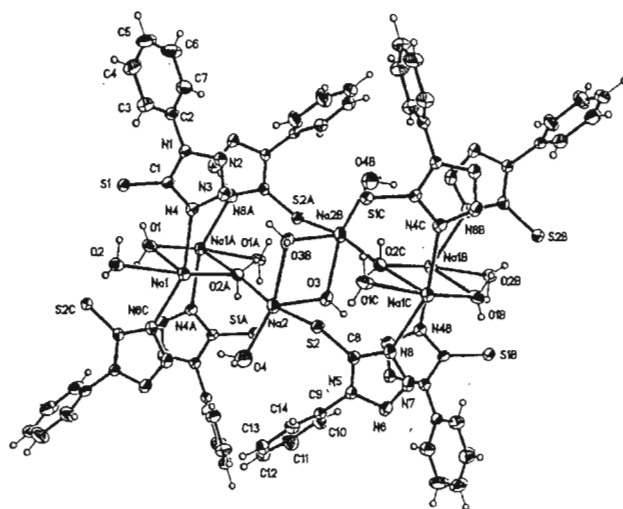
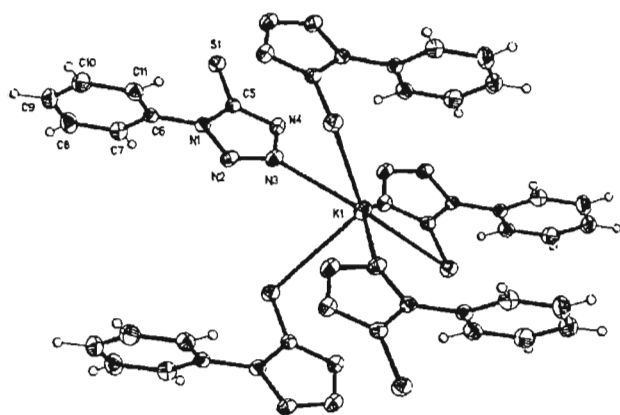
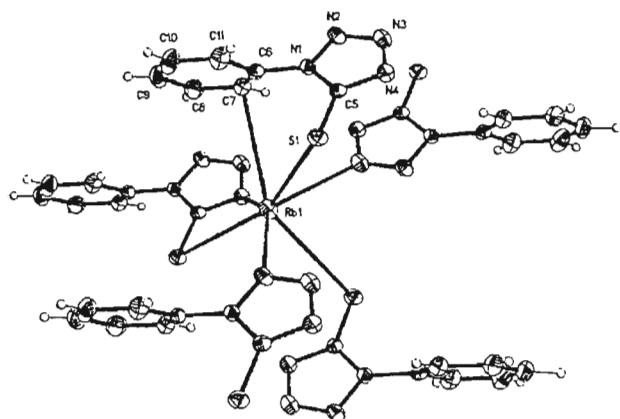


Figure 1 Structure of compound 2.

(Fig. 1) bound to each other through a H_2O molecule. Both present a five-coordination number. One of them is coordinated by four H_2O molecules and by one S atom from 1-phenyl-tetrazol-5-thiolate anion. The other one is surrounded by three H_2O molecules and two N(4) atoms. The Na-N(4) distances are 2.449 (2) and 2.476 (2) Å and for Na-S 2.9212 (11) Å. The Na^+ is a small, polarizing cation, because of this, the coordination with small H_2O molecules present in the solvent is favored over the coordination with more 1-phenyl-tetrazol-5-thiolate anions when completing its coordination sphere. Moreover, the H_2O molecules form hydrogen bonds with S and N atoms of neighboring anions since these atoms cannot interact with the Na^+ ion. In the unit cell this compound presents a bidentate anion which creates a Na(1)-N(8) and a Na(2)-S(2) bonds. Two $[Na(1)-N(8)-C(8)-S(2)-Na(2)]$ entities joined by two O(2) atoms formed a twelve-membered ring, containing a four-membered ring $[Na(2)O(3)]_2$ inside.

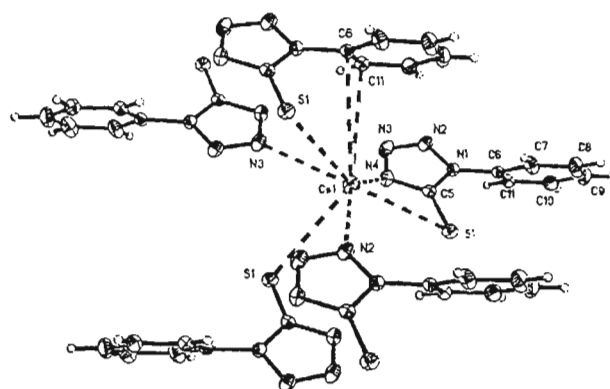
The structure of 3 shows an ionic lattice, where each K^+ ion displays coordination number of six, Figure 2, where K^+ is surrounded by five 1-phenyl-tetrazol-5-thiolate anions: two are bound through the exocyclic S atom and other two through the N(2) and N(3) atoms, respectively, the last one is bound in a bidentate fashion through N(4) and S resulting in the formation of a four-membered ring $KSCN$. K-N interactions range between 2.8745(14)-2.9315(15) Å and K-S 3.2998(6)-3.4169(8) Å.

In 4, Rb^+ is also surrounded by five 1-phenyl-tetrazol-5-thiolate anions in the same way K^+ is in 3, Figure 3. However, the coordination number increases to 7 due to a weak interaction with the ortho C(7) atom of the phenyl group of one anion, forming a six-membered ring $MSCNC_2$. C-Rb length, 3.618(3) Å, is close to those found in the range 3.16-3.68 Å obtained for other rubidium compounds [8, 9]. It is known that Rb cations exhibit coordination numbers

Figure 2 Coordination sphere around K^+ in compound 3.Figure 3 Coordination sphere around Rb^+ in compound 4.

ranging from 6 to 14 being 8 the most common [10]. In 4, the coordination number of Rb^+ is 7. The Rb-N interactions range between 3.002(2)-3.094(2) Å and the Rb-S range between 3.413(10)-3.4501(8) Å. The S and N(4) forming the ring are the atoms closer to the Rb^+ .

Compound 5 is isostructural with 4. Both are monoclinic with a space group $P2_1/c$ and it also exhibits five 1-phenyl-tetrazol-5-thiolate anions around the cation, where four are bound in a monodentate and one in a bidentate fashion, Figure 4. However, Cs^+ completes its common coordination number of 8 with *ipso* C(6) and *ortho* C(11) interactions within the phenyl group of the anion. The Cs-C lengths 3.720(3) and 3.648(3) Å are in the range 3.23-3.82 Å, found for Cs-C bonds in other cesium compounds [8, 11]. These interactions may be described as M- π with the C=C bond in the aromatic ring. The Cs-N interactions range between 3.159(3)-3.282(3) Å and the Rb-S range be-

Figure 4 Coordination sphere around Cs^+ in compound 5.

tween 3.5663(10)-3.6169(10) Å. The S and N(4) forming the ring have the shorter distances closer to the Cs^+ ion.

All compounds reported herein show an example of periodicity since the coordination number around the cation increases with its ionic radius from 5 for Na^+ , 6 for K^+ , 7 for Rb^+ and 8 for Cs^+ . Furthermore, the bond distances with S, N and C atoms increase with the ionic radius.

It is difficult to explain why Rb^+ and Cs^+ interact with aromatic C atoms, instead of another 1-phenyl-tetrazol-5-thiolate anion or with solvent molecules (MeOH). One possible explanation is that the cation cannot accept the entrance of another anion due to the steric hindrance of the five anions already present in the molecule. This steric factor may also account for the absence of solvent molecules in the coordination sphere. Another possibility is that the packing forces in the crystal lattice get the C atoms of phenyl rings close enough to contribute to the coordination sphere of the cation.

The K^+ , Rb^+ , and Cs^+ cations bind to three N atoms [N(4), N(3) and N(2)] and three S atoms so apparently no preference exists between the coordination through the S or N atoms of the anion. Only in 2 does the Na^+ cation prefer the coordination with more harder atoms, such as N(4) and O atoms, but still binds with the soft S atom. The coordination pattern is complex, because the anion binds through three different N atoms and the exocyclic S atom even though the alkaline cations were expected to bind only to the hard N atoms. For the heavier alkaline salts, a four-membered ring MSCN is observed although these kinds of rings are rare because of the high strain. The S-M-N angles vary from 51.36(5)° for 3 to 47.33(5)° for 5. This four-membered ring has only been observed previously for the $Ba[NaphthylN_4CS]_2 \cdot 3HMPA$ compound, the Ba^+ ion of which is coordinated by two anions [6].

It is noteworthy that only in the alkaline and the alkaline earth metal ions [Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ and Ba^{2+}] coordination both through the S atom as well as the N atom is present. On the other hand, with other main group metal ions the coordination through S atom is favored, with weak

Table 3 Crystallographic data for 2, 3, 4, and 5.

	2	3	4	5
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₈ N ₈ Na ₂ O ₈ S ₂	C ₇ H ₈ KN ₂ S	C ₇ H ₈ N ₈ RbS	C ₇ H ₈ CsN ₂ S
Formula weight /g mol ⁻¹	472.46	216.31	262.68	310.12
Temperature/ K	293	293	293	293
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	C 2/c	P1̄	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a/Å	36.025(3)	6.491(1)	6.671(1)	7.004(1)
b/Å	7.099(1)	7.081(1)	20.708(2)	20.525(2)
c/Å	18.717(1)	10.961(1)	7.220(1)	7.364(1)
α°		99.786(1)		
β°	115.153(1)	102.391(1)	111.567(2)	110.912(2)
γ°		112.590(1)		
Volume/ Å ³	4332.8(7)	436.2(1)	927.6(2)	988.9(2)
Z	8	2	4	4
Density (calculated) Mg/m ³	1.449	1.647	1.881	2.083
F(000)	1952	220	512	584
μ/mm ⁻¹	0.324	0.800	5.517	3.913
Crystal size/mm	0.570/0.154/0.070	0.400/0.178/0.086	0.480/0.044/0.042	0.256/0.194/0.130
2θ range/°	1.25–32.54	1.98–25.02	1.97–25	1.98–32.54
Index ranges	–53 ≤ h ≤ 54, –10 ≤ k ≤ 10, –28 ≤ l ≤ 28	–7 ≤ h ≤ 7 –8 ≤ k ≤ 8 –12 ≤ l ≤ 13	–7 ≤ h ≤ 7 –24 ≤ k ≤ 24 –8 ≤ l ≤ 8	–10 ≤ h ≤ 10, –31 ≤ k ≤ 31 –11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	28997	5195	7486	13569
Independent reflections [R(int)]	7852 [0.0769]	1537 [0.0273]	1630 [0.042]	3582 [0.0596]
Final R indices	R1 = 0.0546	R1 = 0.0254	R1 = 0.0237	R1 = 0.0402
[I > 2σ(I)]	wR2 = 0.0965	wR2 = 0.0661	wR2 = 0.0391	wR2 = 0.0475
R indices (all data)	R1 = 0.1505	R1 = 0.0277	R1 = 0.0352	R1 = 0.0849
	wR2 = 0.1341	wR2 = 0.0672	wR2 = 0.0403	wR2 = 0.0543

Crystallographic data for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center on quoting the depository numbers CCDC: 236573 (Na[C₅H₆N₄CS]·H₂O)₂ (2), CCDC: 236574 K[C₅H₆N₄CS] (3), CCDC: 236575 Rb[C₅H₆N₄CS] (4) and CCDC: 236576 Cs[C₅H₆N₄CS] (5). Copies of the data can be obtained free of charge on application to The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK. (Fax: int.code + (1223)336-033; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.ac.uk; e-mail for deposition: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

intermolecular interactions through the N atoms [1, 2]. In the case of transition metal complexes, coordination is carried out exclusively through the S atom [3, 4]. This phenomenon can be attributed to the hardness of the cations belonging to families one and two that can polarize the electronic density of the anion through the CNS fragment, whereas soft cations such as transitional metal ions prefer the coordination with the soft sulfur atom. Perhaps with Li⁺, which is one of the hardest monovalent cations, we could obtain a compound bound only through N atoms. Unfortunately we were not able to obtain an adequate crystal for such compound.

The bond lengths within the tetrazole ring exhibit the expected pattern of four long bonds (C(5)–N(1), C(5)–N(4), N(3)–N(4), N(1)–N(2)) and a short one (N(2)–N(3)) [7]. The first ones have values that are intermediate between single and double bond lengths. The N(2)–N(3) distances for all three compounds are nearly that of a double bond (1.25 Å). The C–S bond lengths are also intermediate between the values of a double and a single bond. These interatomic distances suggest that extensive, but not uniform π electron delocalization is present in the rings and extends over the exocyclic C–S bond. However, no interannular conjugation between the phenyl and azole rings is found. This is confirmed by means of the dihedral angle between the two ring planes C(5)–N(1)–C(6)–C(7) [69 (2), 67.3 (3), 62.6 (4) and 56.7° (5)] and the value of the N(1)–C(6) bond length [1.437(3) (2), 1.4332(19) (3), 1.427(3) (4) and 1.431 (4) Å

(5)], which are close to the value of a single bond (1.47 Å). The ¹³C NMR spectra also confirm the lack of interannular conjugation in solution, from the δC_{meta}–δC_{ortho} values ranging from 3.96 to 4.12 ppm, which is in the range, δC_{meta}–δC_{ortho} 3.3–4.6, where the interannular conjugation is impeded [12].

The alkaline cations in 1-phenyl-tetrazol-5-thiolate compounds show complex patterns of coordination with the anion, and the periodicity properties with respect the ionic radius and the coordination number in family one were observed.

Experimental Section

All chemicals were reagent grade and were used without further purification. ¹H (300 MHz) and ¹³C (75 MHz) NMR spectra were obtained for CH₃OD solutions on a Jeol Eclipse + 300 Delta spectrometer. The experiments were carried out at room temperature and TMS was used as an internal reference. The Mass Spectrometry FAB⁺ were obtained in Jeol JMS-SX 102A (10 keV with Xe atoms of 6 keV), the samples were dissolved in CH₃OH and 3-nitrobenzyl alcohol matrix was employed. The crystal data for 2–5 structures are presented in Table 3. All data were collected at room temperature on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer with a graphite monochromator and Mo-Kα (λ = 0.071073 Å) radiation. The structures were solved by direct methods and refined by the full-matrix least-squares on F² technique, employing a SHELX-TL (version 6.10) program [13]. The absorption correction was made by Analytical: face-indexed for all the structures.

Synthesis of the alkaline salts of 1-phenyl-1H-1, 2, 3, 4-tetrazole-5-thiol

1-phenyl-1H-1, 2, 3, 4-tetrazole-5-thiol was obtained according to the procedure described in literature [14]. 1-phenyl-1H-1, 2, 3, 4-tetrazole-5-thiol was dissolved in 40 mL of methanol and a 1:1 molar proportion of MOH (M = Li, Na, K, Rb and Cs) in solid state was added. After stirring for 2 hr. at room temperature the volume of the solution was reduced under vacuum, until a solid began to precipitate. The solid was filtered and air-dried. Single crystals suitable for X-Ray diffraction for compounds 2, 3, 4, and 5 were obtained by slow evaporation of methanol.

References

- [1] R.J. Deeth, K.C. Molloy, M.F. Mahon, S. Whittaker, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 25; R. Cea-Olivares, O. Jiménez-Sandoval, G. Espinosa-Pérez, C. Silvestru, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2809; R. Cea-Olivares, O. Jiménez-Sandoval, G. Espinosa-Pérez, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 33; J. Bravo, M. B. Cordero, J. S. Casas, A. Sánchez, J. Sordo, E. E. Castellano, J. Zukerman-Schpector, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 147.
- [2] M. Barret, S. Bhandari, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 101.
- [3] H. Nöth, W. Beck, K. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 93.
- [4] Y. Joo Kim, J. Taek Han, S. Kung, W. S. Han, S. W. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3357.
- [5] R. Cea-Olivares, O. Jiménez-Sandoval, S. Hernández-Ortega, Mónica Sánchez, R. A. Toscano, I. Haiduc, *Heteroatom Chem.* **1995**, *6*, 89.
- [6] F. A. Banbury, M. G. Davidson, A. Martin, P.R. Raithby, R. Snaith, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1152.
- [7] R. Cea-Olivares, O. Jiménez-Sandoval, S. Hernández-Ortega, I. Silaghi-Dumitrescu, *Heteroatom Chemistry* **1997**, *8*, 351.
- [8] E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 717; D. Hoffmann, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193; U. Couhorn, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2554.
- [9] C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169; J. J. Mooji, A. A. K. Klaasen, E. de Bøer, H. M. L. Degens, T. E. M. van den Hark, J. H. Noordik, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6801; J. H. Noordik, H. M. L. Degens; J. J. Mooji, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 2144.
- [10] D. E. Fenton in: *Comprehensive Coordination Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, Vol. 3. Sir Geoffrey Wilkinson, Pergamon Press, U.K. **1987**, p. 3.
- [11] K. Gregory, M. Bremer, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1224; J.L. Atwood, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, *3*, 113; R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1979**, *9*, 45; R. E. Marsh, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1980**, *10*, 163.
- [12] M. Begtrup, *Acta Chem. Scand.* **1974**, *B28*, 61; M. Begtrup, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3101.
- [13] G. M. Scheldrick, Bruker AXS Inc. **2000**, Madison Wisconsin, USA.
- [14] E. Lieber, J. Ramachandran, *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 101.