



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**UNIDAD CUAJIMALPA**

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BLOQUES DE  
CONSTRUCCIÓN DINUCLEARES Y TRINUCLEARES DE  
ORGANOESTAÑO(IV) Y DE ACIDO CARBOXÍLICO PARA LA  
POSIBLE GENERACIÓN DE MACROCICLOS, CAJAS Y  
POLÍMEROS DE COORDINACIÓN

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**DOCTORA EN CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA**

P R E S E N T A:

**M. en C. GELEN GÓMEZ JAIMES**

DIRECTOR DE TESIS:

**DR. HIRÁM ISAAC BELTRÁN CONDE**

CO-DIRECTOR DE TESIS:

**DR. HERBERT HÖPFL BACHNER**



CUAJIMALPA DE MORELOS, CDMX

2022



**POSGRADO**  
**EN**  
**CIENCIAS**  
**NATURALES**  
**INGENIERÍA**  
ESPECIALIZACIÓN MAESTRÍA DOCTORADO

Esta idónea comunicación de resultados fue realizada dentro del Programa de Doctorado del **Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería** de la División de Ciencias Naturales e Ingeniería (DCNI) de la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Cuajimalpa. El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Química, Farmacología y Materiales bajo la dirección del Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde y asesoramiento del Dr. Ernesto Rivera Becerril; así como en el Laboratorio de Química Inorgánica y Supramolecular del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos bajo la dirección del Dr. Herbert Höpfl Bachner y el asesoramiento del Dr. Irán Rojas León.

Durante la realización del trabajo, la M. en C. Gelen Gómez Jaimes recibió los siguientes apoyos:

- Beca por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, en el periodo comprendido de abril de 2014 a marzo de 2018.
- Beca para participar en Eventos de Difusión y de Investigación en Ciencia y Tecnología en noviembre de 2017.
- Beca otorgada por el Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde en septiembre 2018, proyecto Ciencia Básica SEP-CONACyT.
- Beca por el Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología, en el periodo comprendido del año 2018 al año 2019.

Así mismo, del contenido desarrollado para este proyecto de investigación se generaron las siguientes publicaciones:

- **“Dinuclear organotin building blocks and their conversion into a tetranuclear macrocycle containing Sn–O–Sn linkages”**, en Revista Internacional *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2021**, 22, 2148-2162. DOI: 10.1002/ejic.202100186.
- **“Molecular Cage Assembly by Sn-O-Sn Bridging of Di-, Tri- and Tetranuclear Organotin Tectons: Extending the Spacing in Double Ladder Structures”**, en Revista Internacional *Chemistry - A European Journal*, **2021**, 27, 12276-12283. DOI: doi.org/10.1002/chem.202101055, publicación que fue elegida para ser portada de la revista.



## DECLARACIÓN DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D. F. el día 2 del mes de marzo del año 2021, la que suscribe M. en C. **Gelen Gómez Jaimes**, alumna del Programa de Doctorado en Ciencias Naturales e Ingeniería de la División de Ciencias Naturales e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Cuajimalpa, manifiesta que es autora intelectual de la presente idónea comunicación de resultados intitulada; **“Diseño, síntesis y caracterización de bloques de construcción dinucleares y trinucleares de organoestaño(IV) y de ácido carboxílico para la posible generación de macrociclos, cajas y polímeros de coordinación”** realizada bajo la dirección del Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde y co-dirección del Dr. Herbert Höpfl Bachner, y cede los derechos de este trabajo a la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráfico o de datos del trabajo, sin el permiso expreso de los directores del trabajo como representantes de la UAM y del CIQ. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: [hbc@azc.uam.mx](mailto:hbc@azc.uam.mx) como representante de la UAM y [hhopfl@uaem.mx](mailto:hhopfl@uaem.mx) como representante del CIQ.

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

M. en C. Gelen Gómez Jaimes



## DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

“La que suscribe M. en C. Gelen Gómez Jaimes, alumna del Programa de Doctorado en Ciencias Naturales e Ingeniería declara que los resultados reportados en esta idónea comunicación de resultados, son producto de mi trabajo con el apoyo permitido de terceros en cuanto a su concepción y análisis. Así mismo, declaro que hasta donde es de mi conocimiento no contiene material previamente publicado o escrito por otras personas, excepto donde se reconoce como tal a través de citas y que este fue usado con propósitos exclusivos de ilustración o comparación. En este sentido, afirmo que cualquier información sin citar a un tercero es de mi propia autoría. Declaro, finalmente, que la redacción de este trabajo es producto de mi propia labor con la dirección y el apoyo de mi director y co-director y de mi comité tutorial, en cuanto a la concepción del proyecto, al estilo de la presentación y a la expresión escrita.”

---

M. en C. Gelen Gómez Jaimes



## DECLARACIÓN DE NO LUCRO

La que suscribe M. en C. Gelen Gómez Jaimes, alumna del Programa de Doctorado en Ciencias Naturales e Ingeniería, manifiesta su compromiso de no utilizar con fines de difusión, publicación, protección legal por cualquier medio, licenciamiento, venta, cesión de derechos parcial o total o de proporcionar ventajas comerciales o lucrativas a terceros, con respecto a los materiales, datos analíticos o información de toda índole, relacionada con las actividades e intercambios de información derivados de la relación de investigación académica y tecnológica desarrollada entre la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) y M. en C. Gelen Gómez Jaimes.

---

M. en C. Gelen Gómez Jaimes



## DEDICATORIAS

*Dedico estas líneas al Dr. Rojas León quien me ayudó en todo momento. De él aprendí muchas técnicas de síntesis y a desarrollar habilidades dentro el laboratorio, que solo una persona involucrada en proyectos de síntesis orgánica, inorgánica, organometálica y supramolecular posee, gracias a sus conocimientos, consejos y dirección, tanto en el trabajo experimental como teórico, este proyecto de doctorado no hubiera generado la cantidad de resultados aquí plasmados. La fuerza y coraje que día a día observaba en él, me impulsó a continuar y a no desistir. No me resta más que decirle gracias por TODO: su apoyo, ideas, sugerencias, confianza, respeto, ánimo y porque no mencionar también, regaños y llamadas de atención que sin duda me fortalecieron y me formaron como Doctora, porque cuando nadie creyó en mí, él lo hizo y vio este potencial que ni yo misma era capaz de ver, por todo eso y más GRACIAS!!*

*Especialmente a mi mamá Teresa Jaimes Corona y a mi hermana Sury Adaid Gómez Jaimes, porque no existen palabras para expresar todo el agradecimiento que siento por el apoyo absoluto y el cariño que me han dado toda la vida, pues sin ustedes y su entusiasmo esta etapa hubiese sido aún más difícil. Muchas gracias por cuidarme con tanto cariño en los días grises que debido al dolor no me era posible levantarme y claro sin su ayuda no hubiese tenido “mi día especial”.*

*A mi papá Efraín Gómez Bernal porque sin dudarlo me tendió su mano y me brindó su apoyo incondicional cuando más lo necesitaba. Gracias por esas comidas y platicas que me hicieron fuerte al final de esta etapa y puedo decirlo que literal me salvaron. ¿Recuerda esa salsa picante que quedamos en regresar para volver a disfrutar juntos? Next Stop 😊!!*

*愛 A mi esposo, que se ha convertido en un pilar de mi vida. Gracias por acompañarme y apoyarme incondicionalmente en todo momento desde hace tantos años. Quiero decirte que te admiro y te respeto 頑張れ.*



## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a **Dios** por haberme dado la oportunidad de terminar esta etapa de mi vida, a pesar de todas las adversidades que actualmente acontecen en el mundo: una dura pandemia por el virus COVID-19 que no tiene precedentes y que aún seguimos en la lucha.

Quiero agradecer a **quienes hoy no pueden estar conmigo** compartiendo de este logro, porque están en el paraíso de Dios; con mucho cariño para ustedes **Papá Raúl Jaimes García y mamá Jovita Corona Alpizar** por todo lo que me dieron a manos llenas, incluida una infancia única y feliz, mis ojos se llenan de lágrimas al pensar en que ustedes se sentirían muy orgullosos de su nieta GGJ, -jamás los defraudaré papás!!-. Para ti hermano **Edson Efraín Gómez Jaimes** que fuiste un símbolo de fortaleza no solo para mí, sino para todos aquí en la casa, desde lo alto cuídame en esta nueva etapa. Este mayo 2021 te uniste al reino celestial **tío Homero** mis triunfos también serán para usted, un abrazo hasta el cielo y para ti primo **Elhí Jamín J. S.** con cariño.

Quiero agradecer a toda mi **Familia JAIMES y GÓMEZ**: tías y tíos, primos y primas, sobrinos y sobrinas por la ayuda y todo el ánimo para culminar con éxito este posgrado.

Quiero agradecer a mi **hermosa familia de Cuernavaca** quienes me abrieron las puertas de su casa y corazón y siempre me apoyaron sin juzgarme, gracias cuñadas, estimada suegra y sobrinas por su apoyo. Somos un gran equipo y nunca olvidaré cada gesto de atención hacia mi persona.

Quiero agradecer a mis **PADRINITOS: Raúl Elhí Escobar Vázquez y Juan Pablo Escobar Vázquez** que han tenido paciencia durante todo este proceso y también a sus papás por haber aceptado apadrinarme.

Quiero agradecer a mi **familia de Cuajimalpa** quienes me cuidaron y protegieron, gané dos hermanos a quienes quiero mucho, así como también gané dos madres: doña Mary mil gracias por apapacharme y consentirme con esas comidas tan deliciosas. A todos ustedes gracias.

Quiero agradecer a mis primos **Ariel de Jesús** por todo su apoyo, licenciado en informática, que estuvo dispuesto a prender de química con el único objetivo de ayudarme y también a mi primo **José Antonio**, licenciado en terapia física, porque sin sus recomendaciones y videos de cómo realizar mis ejercicios de rehabilitación, el dolor en mi muñeca derecha no hubiese disminuido.

Quiero agradecer a mis directores de tesis **Dr. Hiram I. Beltrán Conde y Dr. Herbert Höpfl Bachner** y a mi asesor **Ernesto Rivera Becerril** por su apoyo durante este proyecto de investigación, por su confianza para trabajar en sus laboratorios y adentrarme en cada una de sus respectivas líneas de investigación, por su comprensión y respeto.

Quiero agradecer a mis sinodales del predoctoral y revisores de Tesis:

- \* **Dra. Dra. Leticia Lomas Romero**
- \* **Dr. Juan Manuel German Acacio**
- \* **Dr. Melchor Martínez Herrera**
- \* **Dr. Cuauhtemoc Pérez González**
- \* **Dr. Ernesto Rivera Becerril**

Quiero agradecer mis amigos de la UAM por su tiempo:

Fernando y Karla	Eduardo	Miguel	Jonhy
Ma. Luz	Victoria	Jorge	Bethsy
Lisseth	Daniel	Ruben	Apolinar

Quiero agradecer mis compañeros de laboratorio del CIQ por su apoyo:

- \*- **Christian Rodríguez Ruiz**
- \*- **Pedro Montes Tolentino**
- \*- **María G. Vásquez Ríos**
- \*- **Rodolfo Martínez Romero**





## INDICE GENERAL

Abreviaturas	I
Índice de Figuras	II
Índice de Esquemas	III
Índice de Tablas	IV
Tabla de compuestos	V
Resumen	VI
Summary	VII
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	26
<b>2. ANTECEDENTES</b>	32
<b>3. JUSTIFICACIÓN</b>	58
<b>4. HIPOTESIS</b>	60
<b>5. OBJETIVO GENERAL</b>	60
<b>5.1 Objetivos Específicos</b>	60
<b>6. METODOLOGÍA DE SINTESIS</b>	61
<b>7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	64
<b>7.1 Bloques organoestaño dinucleares</b>	64
<b>7.1.1 Caracterización espectroscópica de RMN de <b>BD1-BD6</b></b>	66
<b>7.1.2 Análisis de la estructura molecular y supramolecular de <b>BD2</b> por DRXMC</b>	69
<b>7.2 Bloques organoestaño trinucleares</b>	73
<b>7.2.1 Caracterización espectroscópica de RMN de <b>BT1-BT3</b></b>	76
<b>7.3 Formación de compuesto tipo macrocíclico generado a partir del uso de un bloque organoestaño dinuclear</b>	96
<b>7.3.1 Análisis de la conformación molecular de <b>M1</b> mediante cálculos DFT</b>	99





<b>7.4</b> Compuesto tipo caja formado a partir de un bloque organoestaño trinuclear, <b>C1</b>	106
<b>7.5</b> Formación de redes metalorgánicas mediante la coordinación del ligando tricarboxílico <b>G1-O</b> y el centro metálico del lantánido tulio	110
<b>7.5.1</b> Redes metalorgánicas tipo LOF	110
<b>7.5.2</b> Síntesis del bloque trinuclear <b>G1-O</b>	115
<b>7.5.3</b> Síntesis de <b>LOFTm</b>	117
<b>8. CONCLUSIONES</b>	125
<b>9. PERSPECTIVAS</b>	127
<b>10. BIBLIOGRAFÍA</b>	130
<b>11. PARTE EXPERIMENTAL</b>	137
<b>11.1</b> Reactivos y disolventes	137
<b>11.2</b> Equipos	138
<b>11.3</b> Caracterizaciones generales	139
<b>12. INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA</b>	151
<b>13. PUBLICACIONES EN REVISTAS INDIZADAS</b>	187



## I. ABREVIATURAS

<b>ppm</b>	Partes por millón	<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Nitrato de cobre
<b>SOCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de tionilo	<b>TEM</b>	Microscopia Electrónica de Transmisión
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio	<b>SEM</b>	Microscopia Electrónica de Barrido
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Agua	<b>HT</b>	Alto rendimiento
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear	<b>Tb</b>	Terbio
<b>EtOH</b>	Etanol	<b>Pr</b>	Praseodimio
<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	Óxido de plata	<b>Eu</b>	Europio
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano	<b>LOF</b>	Lanthanide-Organic Framework
<b>MOF</b>	Metal-Organic Framework	<b>DFT</b>	Teoría de Funcionales de la Densidad
<b>COSY</b>	Correlated Spectroscopy	<b>n.c.</b>	Número de coordinación
<b>DOSY</b>	Diffusion Ordered Spectroscopy	<b>TNT</b>	Trinitrotolueno
<b>HSQC</b>	Heteronuclear Single Quantum Coherence	<b>Hz</b>	Hertz
<b>HMBC</b>	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Nitrato de cobre
<b>DEPT</b>	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	<b>TEM</b>	Microscopia electrónica de transmisión
<b>FAB</b>	Fast Atom Bombardment	<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>EI</b>	Electronic Impact	<b>BTC</b>	Ácido bencentricarboxílico (ácido trimésico)
<b>ESI</b>	ElectroSpray Ionization	<b>TA</b>	Temperatura ambiente
<b>Py-d<sub>5</sub></b>	Piridina deuterada	<b>MW</b>	Microondas
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	Dimetilsulfóxido deuterado	<b>ST</b>	Solvotérmica
<b>MeOD-d<sub>4</sub></b>	Metanol deuterado	<b>F.Q.</b>	Fórmula química
<b>MHz</b>	Mega Hertz	<b>P.M.</b>	Peso molecular
<b>D<sub>2</sub>O</b>	Agua deuterada	<b>M. E.</b>	Masa exacta
<b>NO<sub>3</sub><sup>-1</sup></b>	Anión Nitrato	<b>B.C.</b>	Bloque de construcción
<b>Pd</b>	Paladio	<b>Mtl.</b>	Metal
<b>Sn</b>	Estaño	<b>Fc</b>	Ferrocenilo
<b>Si</b>	Silicio	<b>Me</b>	Metilo
<b>DRXMC</b>	Difracción de Rayos X de Monocristal	<b>Hs</b>	Hidrógenos cuando hablamos de acoplamientos o integración
<b>DRXP</b>	Difracción de Rayos X de Polvos	<b>PRE-IFePh</b>	Ph[CpFe(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnI
<b>G1-O</b>	Ligando BTB	<b>PRE-PhFePh</b>	Ph <sub>2</sub> [CpFe(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sn



## II. INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Formación de estructuras tipo macrociclo y tipo caja a partir de halogenuros di-ó tri-nucleares de estaño.
- Figura 2.** Representación esquemática del proceso de autoensamblaje entre compuestos de diferentes angularidades para generar estructuras tipo macrociclo o tipo caja.
- Figura 3.** Interacciones no-covalentes relevantes en la química supramolecular y precursores de autoensamble.
- Figura 4.** Interacciones aromáticas: a) cara-cara y b) forma de T.
- Figura 5.** Geometrías de coordinación más frecuentes en iones metálicos involucrados en la formación de compuestos químicos supramoleculares.
- Figura 6.** Diferentes tipos de coordinación de ligandos carboxilato.
- Figura 7.** Victor Grignard (lado izquierdo) recibió el premio Nobel de Química en 1912 por el descubrimiento de los reactivos Grignard y sus reacciones (lado derecho) que se ilustra en este caso para la formación de enlaces carbono-heteroátomo (Sn).
- Figura 8.** Macrociclo de organoestaño con grupos ferroceno (Fc).
- Figura 9.** Síntesis de compuestos dinucleares de estaño por el grupo de Pannel.
- Figura 10.** Interacciones intermoleculares  $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$  entre bloques dinucleares de organoestaño con grupos  $\text{Ph}_2\text{ClSn}$ - en orientación *anti*
- Figura 11.** Estructura macrocíclica del compuesto  $[(\text{R}_2\text{SnO})_3(\text{RSnOH})_2(\text{CO}_3)]_2$  formado entre dos bloques tipo escalera basados en estanoxanos (parte o el total de los grupos benzilo en el estaño fueron omitidos para una mayor claridad)
- Figura 12.** Estructura tipo caja preparada por el grupo Dehnen, donde se observan átomos de azufre como puente entre átomos de estaño que a su vez están coordinados a un ligando orgánico derivado de naftaleno. La parte inorgánica que genera la conectividad entre los grupos conectores orgánicos está constituida por un cúmulo  $[\text{Sn}_6\text{S}_{10}]$ .
- Figura 13.** Caja ensamblada a partir de un tris-ditiocarbamato y  $\text{Ph}_2\text{Sn}$  (los sustituyentes en los átomos de N fueron omitidos para una mayor claridad)
- Figura 14.** Caja tipo organoestanoxano hexanuclear con simetría  $\text{C}_3$  formada a partir de seis ligandos **HFC** y seis fragmentos *n*-butilestaño(IV).
- Figura 15.** Empaquetamiento de la caja tipo organoestannoxano hexanuclear que se muestra en la Figura 14 (en color verde se muestran las moléculas huésped de agua y fenol).
- Figura 16.** Ejemplos de una caja molecular basada en unidades bis(tetraorganodiestanoxano) puenteados con grupos butileno (se omitieron los sustituyentes de grupos R' para una mayor claridad).
- Figura 17.** Estructura tipo jaula con doble escalera de estanoxanos y grupos *meta*- $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$ - como espaciadores entre los átomos de estaño (los



- sustituyentes  $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  en los átomos de estaño endocíclicos fueron omitidos para mejor claridad en la estructura de DRXMC).
- Figura 18.** Estructura tipo jaula con doble escalera de estanoxanos y grupos *meta*- $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$  como espaciadores entre los átomos de estaño (los sustituyentes  $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  en los átomos de estaño endocíclicos fueron omitidos para mejor claridad en la estructura de DRXMC).
- Figura 19.** Macrociclos de 21 y 22 miembros preparados en una estequiometría 1:1, a partir de la combinación de los ligandos: 2,5pdc = 2,5-piridindicarboxilato, bis-dtc = bis-ditiocarbamato de piperazina y 3,5pdc = 3,5-piridindicarboxilato con un conector dinuclear de organoestaño.
- Figura 20.** Jerarquía tentativa de polímeros de coordinación y redes metalorgánicas (MOF).
- Figura 21.** Unidades estructurales presente en los materiales tipo MOF.
- Figura 22.** Potenciales ligandos para la generación de MOF: Espaciador orgánico con (a) dos grupos carboxílicos con disposición lineal, (b) y (c) con tres grupos carboxílicos con disposición triangular, (d) y (e) con cuatro grupos carboxílicos con disposición tetraédrica y (f) con cuatro grupos carboxílicos con disposición cuadrada
- Figura 23.** Aplicaciones de redes metalorgánicas (MOF).
- Figura 24.** Diagrama que ilustra los fenómenos de fotofísica de lantánidos: el estado singulete  $S_1$  puede generar fluorescencia, el estado triplete  $T_1$  puede generar fosforescencia y el estado excitado del lantánido  $f^*$  puede generar luminiscencia.
- Figura 25.** a) Red metalorgánica MIL-103 formada entre el metal Tb y el ligando orgánico BTB con moléculas no coordinadas de ciclohexanol y b) tamaño de poro de 10 Å de la MIL-103.
- Figura 26.** Tectones dinucleares con grupos tri- y di-fenil-estaño **BD7-BD9** previamente reportados.
- Figura 27.** Comparación de la región alifática en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para a) **BD1-BD3** y b) **BD4-BD6**.
- Figura 28.** Fragmentos de la estructura cristalina del compuesto **BD2**, que muestran a) la estructura molecular del bloque de construcción dinuclear y el entorno de coordinación de los átomos de estaño, y, b) el ensamblaje supramolecular macrocíclico [1+1] dentro de las hebras moleculares formadas a través de interacciones  $\text{Cl} \rightarrow \text{Sn}$  junto con una perspectiva de Van der Waals del polímero de coordinación 1D [**BD2**]<sub>n</sub>.
- Figura 29.** Espectro de masas y espectro DOSY para el bloque dinuclear **BD2**.
- Figura 30.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BT1** en  $\text{CDCl}_3$  (399.5 MHz, 298 K)
- Figura 31.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BT1** en  $\text{CDCl}_3$  (100.4 MHz, 298 K).
- Figura 32.** Espectro de RMN DEPT para **BT1** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).
- Figura 33.** Fragmentos del espectro de RMN en 2D HSQC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  de **BT1** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).
- Figura 34.** Fragmentos del espectro de RMN en 2D HMBC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  de **BT1** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).



- Figura 35.** Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y  $^{29}\text{Si}$  para el bloque **BT1** en  $\text{CDCl}_3$  (148.9 y 99.3 MHz, 298 K).
- Figura 36.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BT2** en  $\text{CDCl}_3$  (199.9 MHz, 298 K).
- Figura 37.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BT2** en  $\text{CDCl}_3$  (50.2 MHz, 298 K).
- Figura 38.** Fragmentos del espectro de RMN en 2D HSQC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  del bloque **BT2** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).
- Figura 39.** Fragmentos del espectro de RMN en 2D HMBC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  del bloque **BT2** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).
- Figura 40.** Espectros de RMN de a)  $^{119}\text{Sn}$  y de b)  $^{29}\text{Si}$  para el bloque **BT2** en  $\text{CDCl}_3$  (186.5 y 99.3 MHz, 298 K).
- Figura 41.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BT3** en  $\text{CDCl}_3$  (199.9 MHz, 298 K).
- Figura 42.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BT3** en  $\text{CDCl}_3$  (125.7 MHz, 298 K).
- Figura 43.** Secciones del espectro de RMN en 2D HSQC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  del bloque **BT3** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).
- Figura 44.** Fragmentos del espectro de RMN en 2D HMBC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  del bloque **BT3** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).
- Figura 45.** Espectros de RMN de a)  $^{119}\text{Sn}$  y de b)  $^{29}\text{Si}$  para el bloque **BT3** en  $\text{CDCl}_3$  (186.5 y 99.3 MHz, 298 K).
- Figura 46.** Comparación de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$  entre el bloque de construcción **BD2** y el macrociclo **M1**.
- Figura 47.** Espectro de masas de **M1** (en  $\text{CHCl}_3$ -MeOH, 5:1, v/v) registrado usando la técnica de *paperspray* que muestra un pico para  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (abundancia relativa: 29%). Nota: Los picos en  $m/z \geq 1900$  se atribuyen a reacciones con el disolvente, ya que no se observan en el experimento DART.
- Figura 48.** Diferencias estructurales entre la conectividad de los grupos  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  Bifenilo- $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  para **M1<sub>SYN</sub>** y **M1<sub>ANTI</sub>**.
- Figura 49.** Estructuras moleculares para las orientaciones **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>** calculadas por DFT nivel B3LYP usando un conjunto de bases pequeño (SB = def2-svp) y grande (LB = 6-31G\*/LANL2DZ(Sn)).
- Figura 50.** Modelos de llenado de espacio de las estructuras moleculares calculadas para las orientaciones **M1-3<sub>SYN</sub>** (**LB**) y **M1-2<sub>ANTI</sub>** (**LB**).
- Figura 51.** Estructura molecular del compuesto **BB4** (izquierda) y fragmento dimérico formado en la red cristalina del bloque **BB4** (derecha).
- Figura 52.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  integrado de **C1** (numeración de la región alifática: 1,  $\text{SiMe}_2$ ; 2,  $\text{CH}_2\text{-SiMe}_2$ ; 3,  $\text{SiMe}_3$ ; 4,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ; numeración de la región aromática: 2' y 3', grupo  $\text{C}_6\text{H}_4$ ; 6', grupo  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). b) Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$ . c) Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . d) Espectro DOSY. e) Espectro  $\text{ESI}^+$  de **C1**, indicando el fragmento  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .
- Figura 53.** Geometría optimizada por cálculos DFT (B3LYP/def2-SVP) de la estructura molecular en fase gas para **C1'**.



- Figura 54.** Espectro de infrarrojo para el compuesto **G1**.
- Figura 55.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto **G1** en  $\text{CDCl}_3$  (60 MHz, 298K).
- Figura 56.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto **G1** en  $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz, 298K.
- Figura 57.** Espectro de masas para el compuesto **G1** utilizando la técnica de  $\text{EI}^+$ .
- Figura 58.** Espectros FTIR para el ligando **G1-O**, en comparación con el espectro de **G1**.
- Figura 59.** Espectro de masas del compuesto **G1-O** utilizando la técnica de  $\text{EI}^+$
- Figura 60.** Unidad asimétrica de **LOFTm**.
- Figura 61.** Perspectiva lateral del ligando **G1-O** en la estructura **LOFTm**.
- Figura 62.** a) Ambiente de coordinación del ligando tricarboxílico en **LOFTm** y b) modos de enlace de los grupos carboxilato a los iones metálicos.
- Figura 63.** a) Esfera de coordinación mostrando nueve átomos de oxígeno coordinados al centro metálico de **Tm**, b) Geometría de coordinación de prisma trigonal triapicado (tricapado) alrededor del **Tm**. c) Unidad de construcción secundaria (SBU) formada entre dos átomos de **Tm** y 2 grupos carboxilato con dos O con coordinación puenteada. d) Ambiente de coordinación completo en la SBU.
- Figura 64.** Fragmentos de la cadena 1D.
- Figura 65.** Macrociclo de 32 miembros de **LOFTm** conectado a través de dos SBU.
- Figura 66.** a) Vista de la red cristalina de **LOFTm** en modo “space-filling” (radios de Van der Waals) vista a lo largo del eje c. b) Vista mostrando los canales disponibles a lo largo de la estructura de **LOFTm**.



### III. INDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b>	Procedimientos sintéticos para la funcionalización de <b>PRE</b> para obtener <b>BD1</b> y <b>BD4</b> que posteriormente se transformaron en las especies bis(monohalogenadas) <b>BD2- BD3</b> y <b>BD5-BD6</b>
<b>Esquema 2.</b>	Secuencia de síntesis del bloque trinuclear <b>BT1</b>
<b>Esquema 3.</b>	Procedimientos sintéticos para la funcionalización de <b>BT1</b> y así obtener <b>BT2</b> y <b>BT3</b>
<b>Esquema 4.</b>	Preparación del macrociclo <b>M1</b> en una reacción [2+2] a partir del bloque de construcción <b>BD2</b>
<b>Esquema 5.</b>	Método de síntesis para la formación del compuesto tipo caja <b>C1</b> , partiendo del bloque <b>BB4</b> y $\text{Ag}_2\text{O}$ .
<b>Esquema 6.</b>	Síntesis de los compuestos <b>G1</b> , a partir de la condensación de la 4-metilacetofenona.
<b>Esquema 7.</b>	Síntesis del compuesto <b>G1-O</b> , a partir del compuesto 1,3,5-tris(4-metilfenil)benceno.
<b>Esquema 8.</b>	Propuestas de síntesis para compuestos tipo macrociclo a partir de bloques dinucleares de estaño usado para el acoplamiento de reactivos inorgánicos alternos al óxido u orgánicos, por ejemplo, $\text{X-R-X}$ con $\text{X} = \text{S}^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , etc. $\text{R} =$ grupos alifáticos o aromáticos.
<b>Esquema 9.</b>	Propuestas de síntesis para compuestos tipo caja a partir de bloques organoestaño dinucleares y ligandos orgánicos tri- y tetranucleares.
<b>Esquema 10.</b>	Potenciales aplicaciones para redes metalorgánicas de tipo <b>LOFTm</b> .



#### IV. INDICE DE TABLAS

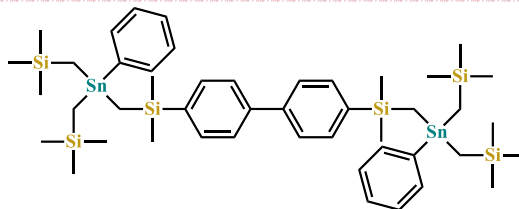
<b>Tabla 1.</b>	Comparación de datos espectroscópicos de RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ y $^{119}\text{Sn}$ seleccionados para <b>BD1-BD9</b> (ppm, $\text{CDCl}_3$ ).
<b>Tabla 2.</b>	Distancias de enlace [ $\text{Å}$ ], ángulos de enlace y ángulos de torsión [ $^\circ$ ] seleccionados para el compuesto <b>BD2</b> .
<b>Tabla 3.</b>	Desplazamientos químicos de RMN de $^1\text{H}$ de los bloques <b>BT1</b> , <b>BT2</b> y <b>BT3</b> (ppm, Hz).
<b>Tabla 4.</b>	Desplazamientos químicos de RMN de $^{13}\text{C}$ de los bloques <b>BT1</b> , <b>BT2</b> y <b>BT3</b> (ppm, Hz).
<b>Tabla 5.</b>	Desplazamientos químicos en RMN de $^{119}\text{Sn}$ para los bloques <b>BT1</b> , <b>BT2</b> y <b>BT3</b> .
<b>Tabla 6.</b>	Comparación de datos espectroscópicos de RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ y $^{119}\text{Sn}$ seleccionados para <b>BD2</b> y <b>M1</b> (ppm, $\text{CDCl}_3$ ).
<b>Tabla 7.</b>	Energías y diferencias de energía relativa determinadas por cálculos teóricos DFT para las estructuras <i>syn</i> y <i>anti</i> de <b>M1</b> en los niveles de teoría y conjunto de bases B3LYP-6-31G*/LanL2DZ(Sn) y B3LYP/def2-svp <sup>[a]</sup> .
<b>Tabla 8.</b>	Distancias de enlace seleccionadas [ $\text{Å}$ ], ángulos de enlace y ángulos de torsión [ $^\circ$ ] para <b>M1-3<sub>SYN</sub></b> y <b>M1-2<sub>ANTI</sub></b> . <sup>[a]</sup>
<b>Tabla 9.</b>	Datos utilizados para el análisis de las dimensiones moleculares de <b>M1-3<sub>SYN</sub></b> y <b>M1-2<sub>ANTI</sub></b> . <sup>[a]</sup>
<b>Tabla 10.</b>	Datos de RMN de $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$ y $^{119}\text{Sn}$ para los compuestos <b>BB4</b> y <b>C1</b> .
<b>Tabla 11.</b>	Desplazamientos químicos de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ del bloque trinuclear <b>G1-O</b> en $\text{dmsd}-d_6$
<b>Tabla 12.</b>	Resumen de los datos cristalográficos del compuesto <b>LOFTm</b> .
<b>Tabla 13.</b>	Ángulos de torsión [ $^\circ$ ] del compuesto <b>LOFTm</b> .
<b>Tabla 14.</b>	Distancias de enlace C–O [ $\text{Å}$ ] del compuesto <b>LOFTm</b> .
<b>Tabla 15.</b>	Distancias de enlace Tm–O [ $\text{Å}$ ] del compuesto <b>LOFTm</b> .
<b>Tabla 16.</b>	Ángulos de enlace O–Tm–O [ $^\circ$ ] del compuesto <b>LOFTm</b> .
<b>Tabla 17.</b>	Propiedades físicas de las materias primas.
<b>Tabla 18.</b>	Propiedades físicas de los disolventes.
<b>Tabla 19.</b>	Propiedades físicas de las materias primas utilizadas en la síntesis de los bloques de construcción.
<b>Tabla 20.</b>	Propiedades físicas de los disolventes utilizados en la síntesis y purificación de los bloques de construcción





## V. TABLA DE COMPUESTOS

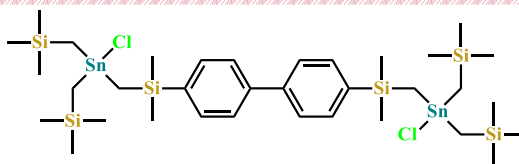
En los siguientes cuadros se ha colocado la lista de los compuestos sintetizados, junto con algunos datos que se consideran importantes de resaltar, como su nombre para este trabajo, fórmula química (F.Q.), peso molecular (P.M. en g/mol), Mtl (metal) y B.C. (bloque de construcción):



**BD1:** 4,4'-bis{[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnPh(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>

F.Q. = C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>

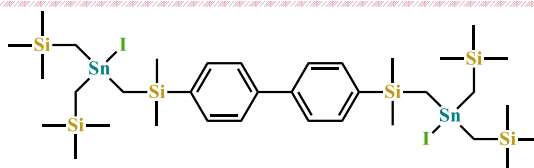
P.M. = 1037.4



**BD2:** 4,4'-bis{[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnCl(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>

F.Q. = C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>

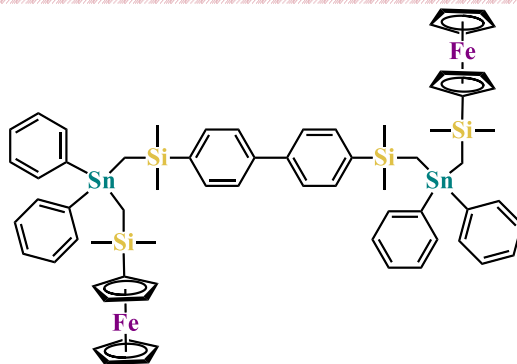
P.M. = 953.7



**BD3:** 1,4'-bis{[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnI(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>

F.Q. = C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>I<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>

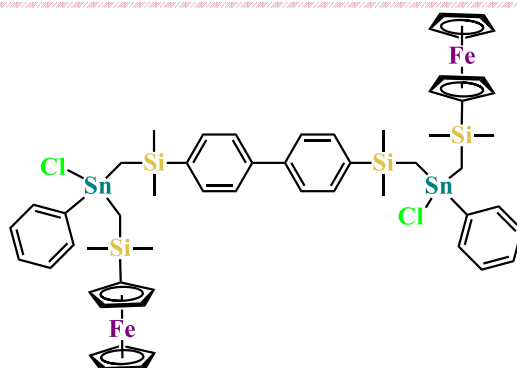
P.M. = 1136.6



**BD4:** 4,4'-bis{[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Sn(Ph)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CpFeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>))]}C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>

F.Q. = C<sub>68</sub>H<sub>78</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>

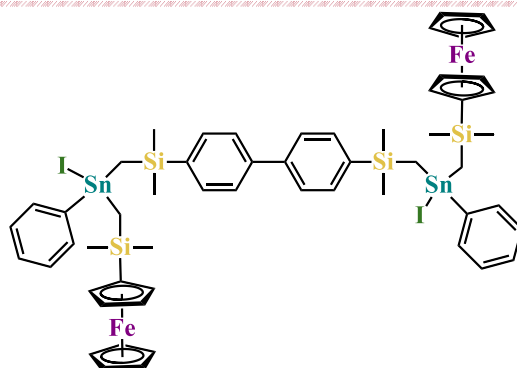
P.M. = 1356.8



**BD5:** 4,4'-bis{[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnPhCl(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CpFeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>))]}C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>

F.Q. = C<sub>56</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>

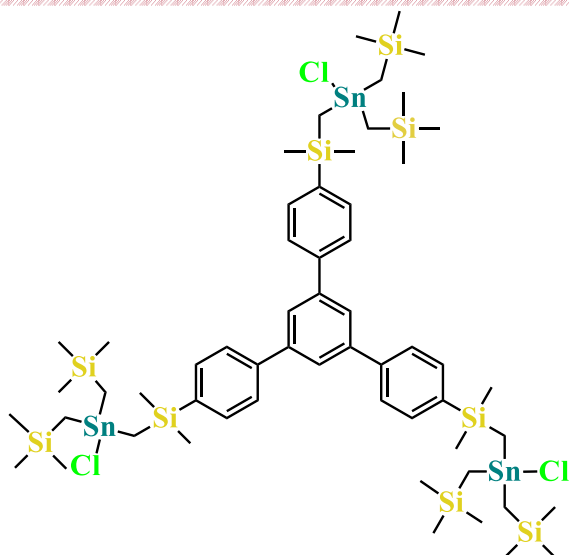
P.M. = 1273.5



**BD6:** 4,4'-bis{[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnPhI(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CpFeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>))]}C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>

F.Q. = C<sub>56</sub>H<sub>68</sub>Fe<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>

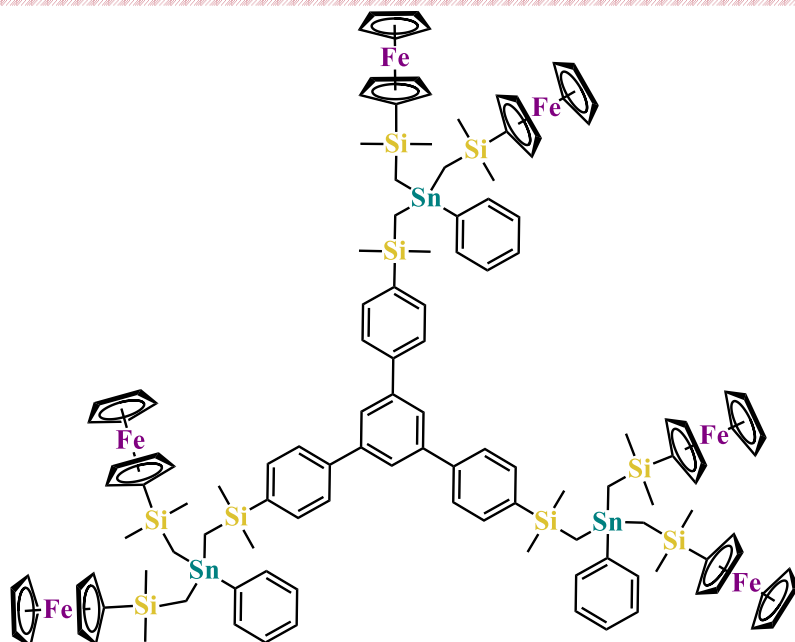
P.M. = 1456.4



**BB4:** 1,3,5-tris(4'-[Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SnCl(CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]fenil)benceno

F.Q. = C<sub>57</sub>H<sub>105</sub>Cl<sub>3</sub>Si<sub>9</sub>Sn

P.M. = 1505.7

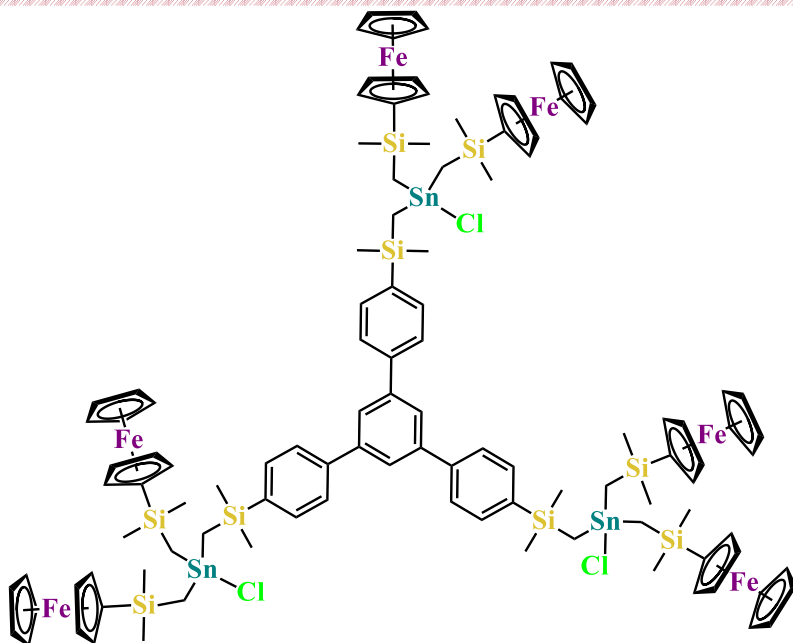


**BT1:** 1,3,5-tris(4'-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnPh(CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CpFeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]fenil)benceno

F.Q. = C<sub>129</sub>H<sub>156</sub>Fe<sub>6</sub>Si<sub>9</sub>Sn<sub>3</sub>

M.E. = 2652.3

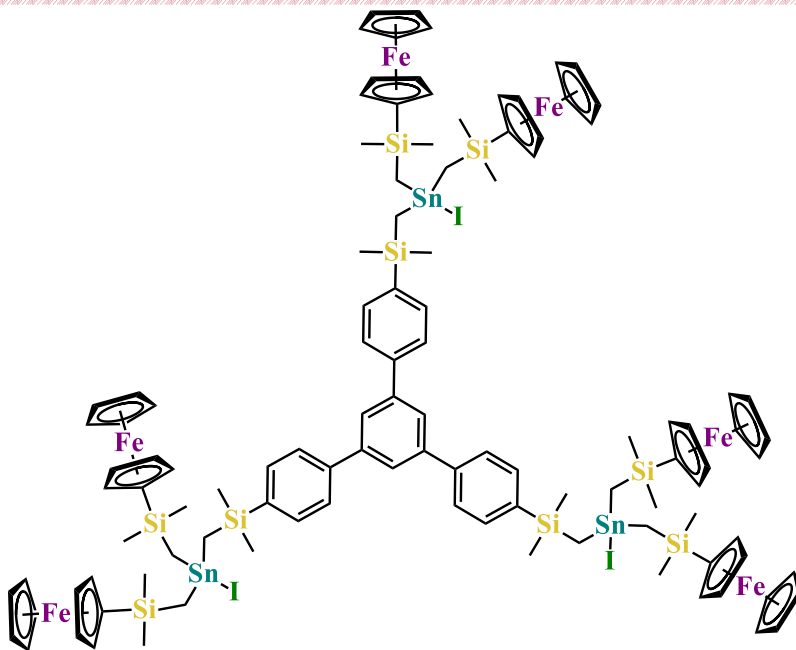
P.M. = 2650.6



**BT2:** 1,3,5-tris(4'-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnCl(CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CpFeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]fenil)benceno

F.Q. = C<sub>111</sub>H<sub>141</sub>Cl<sub>3</sub>Fe<sub>6</sub>Si<sub>9</sub>Sn<sub>3</sub>

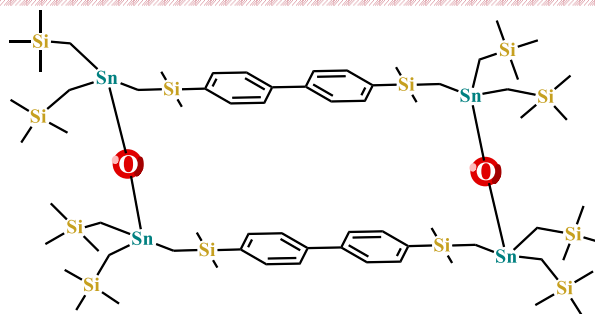
P.M. = 2525.6



**BT3:** 1,3,5-tris(4'-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnI(CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CpFeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]fenil)benceno

F.Q. = C<sub>111</sub>H<sub>141</sub>Fe<sub>6</sub>I<sub>3</sub>Si<sub>9</sub>Sn<sub>3</sub>

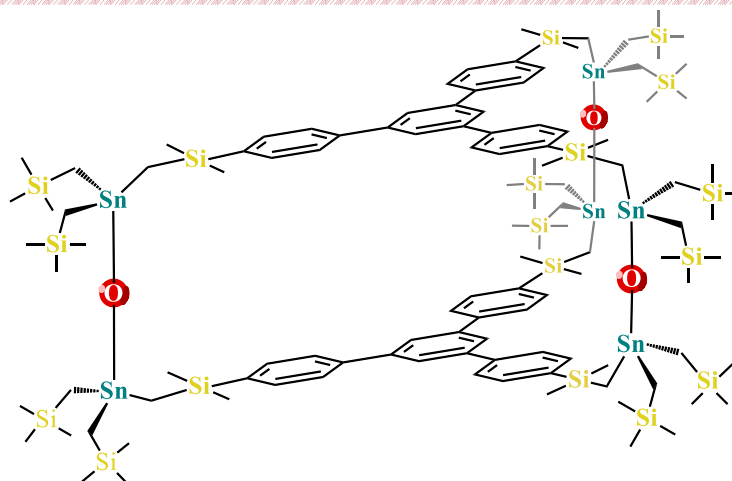
P.M. = 2800.0



**M1**

F.Q. =  $C_{68}H_{136}O_2Si_{12}Sn_4$

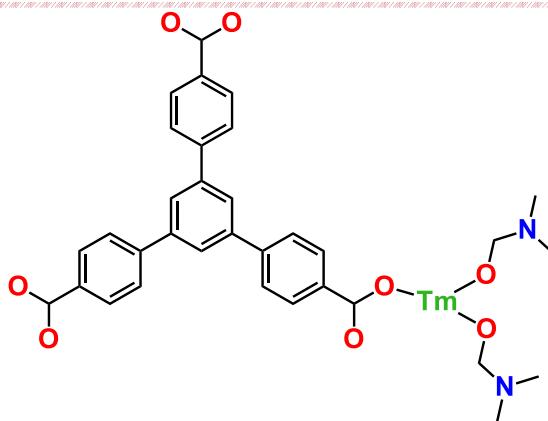
P.M. = 1797.6



**C1**

F.Q. =  $C_{114}H_{210}O_3Si_{18}Sn_6$

P.M. = 2846.7



**LOFTm** (Red metalorgánica con tulio, unidad asimétrica)

Mtl = Tulio (Tm)

**G1-O** = 1,3,5-tris(4'-carboxifenil)benceno, BTB.



## VI. RESUMEN

En este proyecto de investigación a nivel doctoral se sintetizaron dos series de bloques de construcción dinucleares y una serie trinuclear empleando compuestos organoestaño, así como una estructura tipo macrociclo y una estructura tipo caja; también se obtuvo una red metalorgánica con el ion metálico tulio.

La primera parte de este trabajo de tesis fue constituida por la síntesis y caracterización estructural de los bloques organoestaño dinucleares: tres de ellos con sustituyentes  $CH_2Si(CH_3)_3$  (**BD1**, **BD2** y **BD3**) y otros tres bloques con sustituyentes  $(CpFeC_5H_4)Si(Me)_2CH_2$  (**BD4**, **BD5** y **BD6**), cuyas estructuras fueron elucidadas a través del análisis de sus espectros por resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{13}C$ , así como por experimentos RMN en 2D como HSQC y HMBC a un enlace y dos-tres enlaces, respectivamente, y comprobándose su pureza mediante análisis elemental. Mediante reacciones con HCl, se obtuvieron los compuestos **BD2** y **BD5** con enlaces estaño-cloro; **BD3** y **BD6** con yodo como sustituyentes en el átomo de estaño se formaron con yodo elemental. El bloque **BD2** fue caracterizado además por difracción de rayos X de monocristal, donde se observaron interacciones intermoleculares Sn–Cl...Sn. Adicionalmente, para algunos de estos bloques se obtuvieron los espectros por espectrometría de masas utilizando la técnica de FAB<sup>+</sup>, observándose un pico perteneciente al ion molecular del compuesto (**BD4**, [M]<sup>+</sup>, m/z = 1356; **BD6**, [M]<sup>+</sup>, m/z = 1457), ó un pico correspondiente al peso del compuesto menos la pérdida de un átomo de halógeno (**BD2**, [M-Cl]<sup>+</sup>, m/z = 917).

En relación a los compuestos trinucleares se sintetizó siguiendo rutas de síntesis previamente establecidas, primero, el precursor *1,3,5-tris(4-bromofenil)benceno* mediante una reacción de ciclocondensación usando SOCl<sub>2</sub> y consecutivamente se agregó una solución de *cloro(clorometil)dimetilsilano* para generar el compuesto *1,3,5-tris{4'-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>Cl]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>* requerido para la formación de una serie de bloques organoestaño trinucleares **BT1-BT3**, empleando el mismo sustituyente en los átomos de estaño que en la serie **BD3-BD6**, con la fórmula general *1,3,5-tris(4'-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Sn(X)(R)<sub>2</sub>]fenil)benceno*, con los grupos R =  $(CpFeC_5H_4)Si(Me)_2CH_2$  y X = Ph, Cl o I. El bloque trinuclear **BT1** con sustituyentes  $(CpFeC_5H_4)Si(Me)_2CH_2$  y Ph en los átomos de estaño después fue halogenado con HCl para sintetizar **BT2** y con I<sub>2</sub> para **BT3**. **BT1-BT3** fueron caracterizados y analizados por resonancia magnética nuclear en una dimensión ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  y  $^{119}Sn$ ) y DEPT para el caso de **BT1**, así como por resonancia magnética nuclear bidimensional HSQC y HMBC que ayudó en la asignación de las señales. Mediante análisis elemental, se comprobó la pureza de los bloques. Para el compuesto **BT2** se obtuvo el espectro DOSY que indicó la formación de un solo compuesto.

Para el compuesto dinuclear **BD2** se reveló la formación de cadenas a través de contactos intermoleculares Cl→Sn en el estado sólido. Este polímero de coordinación 1D, [BD2]<sub>n</sub>, comprende anillos macrocíclicos de composición [BD2]<sub>2</sub> que motivaron la generación de una estructura molecular macrocíclica, obteniéndose entonces la formación de una estructura tipo macrociclo **M1** con la composición {[R<sub>2</sub>SnCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-bifenilo-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SnR<sub>2</sub>](μ-O)}<sub>2</sub>. A partir del bloque **BD2** con Ag<sub>2</sub>O, en **M1** dos bloques de construcción dinucleares **BD2** están unidos a través de puentes covalentes de tipo Sn–O–Sn (oxo puente), como fue deducido empleando espectroscopía de infrarrojo,



espectroscopía de masas usando la técnica de *paperspray*, que mostró un pico para  $[M+H]^+$  ( $m/z = 1797$ ), así como por la técnica DART con un pico correspondiente al ion molecular del macrociclo, y resonancia magnética nuclear DOSY que permitió determinar la existencia de una sola especie con un peso molecular calculado de 1798 g/mol. El análisis mediante cálculos de teoría de funcionales de la densidad (DFT) en los niveles B3LYP/def2svp (conjunto de base pequeña, SB) y B3LYP/6-31G\*(C,H,O,Si)/LanL2DZ(Sn) (conjunto de base grande, LB) proporcionó mínimos de energía para estructuras moleculares de **M1** que llevan los conectores Sn–O–Sn y bifenilo en orientación *syn* o *anti*. La orientación *syn* fue más estable por 2.32(LB)/1.95(SB) kcal/mol, aunque la orientación *anti* está relacionada geoméricamente con la conformación establecida para **[BD2]<sub>2</sub>** en la estructura cristalina del compuesto **BD2**. En fase gaseosa, las estructuras moleculares de **M1<sub>SYN/ANTI</sub>** son similares en tamaño y carecen de cavidades debido a contactos intramoleculares de tipo  $Si(CH_3)_3 \cdots (CH_3)_3Si$  y contactos  $C-H \cdots \pi$ .

Utilizando la misma estrategia sintética que se usó para la formación de **M1**, una estructura tipo caja (**C1**) fue obtenida a partir del bloque  $1,3,5\text{-tris}\{4'\text{-}[(CH_3)_2SiCH_2SnCl(CH_2Si(CH_3)_3)_2]C_6H_4\}C_6H_3$  (previamente sintetizado por nuestro grupo de trabajo, **BB4<sup>14</sup>**) y  $Ag_2O$ . **C1** se caracterizó y analizó mediante técnicas espectroscópicas incluyendo resonancia magnética nuclear en 1D ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{119}Sn$ ) y en 2D, que permitieron evidenciar la formación de los nuevos enlaces Sn–O–Sn que conectan a los bloques trinucleares. Por medio de espectrometría de masas, usando la técnica  $ESI^+$ , se observó el pico correspondiente al ion molecular protonado  $[M+H]^+$ . A través de cálculos teóricos tipo DFT (B3LYP/def2-SVP) se analizó la estructura molecular de **C1** (cambiando los sustituyentes  $CH_2Si(CH_3)_3$  en los átomos de estaño por grupos metilo, **C1'**).

La segunda parte de esta tesis se enfoca en la síntesis y caracterización de una nueva red metalorgánica con lantánido, obtenida a partir del ligando trinuclear  $1,3,5\text{-tris}(4'\text{-carboxifenil})benceno$  **G1-O** y el nitrato hidratado de Tm(III) en DMF. Para caracterizar la red metalorgánica **LOFTm** se empleó difracción de rayos X de monocristal (DRXMC), usando monocristales que fueron obtenidos por la evaporación de *DMF* a  $80\text{ }^\circ C$  dentro de un horno y por un lapso de tiempo de 72 h. En la estructura cristalina se observó una esfera de coordinación con nueve átomos de oxígeno alrededor del centro metálico de **Tm**. La geometría de coordinación alrededor del átomo de Tm es un prisma trigonal triapicado (tricapado) y se observó una unidad de construcción secundaria (SBU) formada entre dos átomos de tulio y dos grupos carboxilato con dos átomos de oxígeno con coordinación puenteada. Además, se encontró que la estructura en 3D resulta de la conexión a través de tres de estos SBU. Debido a su naturaleza estructural, es posible que dicha red, nombrada como **LOFTm**, es potencialmente un buen candidato para interactuar con distintas especies químicas como pequeñas moléculas con grupos básicos que puedan actuar sobre los sitios no coordinantes del átomo de Tulio. Por ello, este compuesto podrá emplearse para la detección de moléculas contaminantes (como por ejemplo el naranja de metilo que es empleado como colorante en la industria textil).



## VII. SUMMARY

In this research project at the doctoral level, series of di- and trinuclear building blocks were synthesized using organotin compounds, which derived in the formation of a macrocyclic structure and a cage-type structure. In addition, a metal-organic framework was obtained with the metal ion thulium.

The first part of this thesis project describes the synthesis and structural characterization of two series of dinuclear organotin building blocks: three blocks with  $CH_2Si(CH_3)_3$  substituents (**BD1**, **BD2** and **BD3**) and another three blocks with  $(CpFeC_5H_4)Si(Me)_2CH_2$  as substituent (**BD4**, **BD5** and **BD6**), whose structures were elucidated through analysis of their  $^1H$  and  $^{13}C$  nuclear magnetic resonance spectra, as well as by 2D NMR experiments such as HSQC and HMBC. Purity was verified by elemental analysis. Compounds **BD2** and **BD5** with single Sn–Cl bonds at each tin atom were obtained by reaction with hydrogen chloride; **BD3** and **BD6** with iodine substituents at the tin atoms were formed with elemental iodine. Building block **BD2** was further characterized by single crystal X-ray diffraction, where intermolecular Sn–Cl...Sn interactions were observed. Additionally, for some of the building blocks mass spectra were obtained using the FAB<sup>+</sup> technique, observing a peak belonging to the molecular ion of the compound (**BD4**, [M]<sup>+</sup>, m/z = 1356; **BD6**, [M]<sup>+</sup>, m/z = 1457), or a peak corresponding to the weight of the compound minus the loss of a halogen atom (**BD2**, [M–Cl]<sup>+</sup>, m/z = 917).

Concerning the trinuclear compounds, the first precursor *1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene* was synthesized by means of a cyclocondensation reaction using SOCl<sub>2</sub> following a previously established synthetic routes. Reaction of *1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene* with  $ClSi(Me)_2CH_2Cl$  gave compound *1,3,5-tris{4'-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>Cl]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>* which was required as precursor for the formation of a series of trinuclear organotin building blocks **BT1–BT3**, having the same substituents at the tin atoms as in the series **BD3–BD6**, with the general formula *1,3,5-tris(4'-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Sn(X)(R)<sub>2</sub>]phenyl)benzene*, where  $R = (CpFeC_5H_4)Si(Me)_2CH_2$  and  $X = Ph, Cl$  or  $I$ . The trinuclear block **BT1** with substituents  $(CpFeC_5H_4)Si(Me)_2CH_2$  and  $Ph$  at the tin atoms was then halogenated with HCl to synthesize **BT2** and with I<sub>2</sub> to obtain **BT3**. These compounds were characterized and analyzed by nuclear magnetic resonance in one dimension ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$ ,  $^{119}Sn$ ) and DEPT for the case of **BT1**, as well as by the two-dimensional nuclear magnetic resonance experiments HSQC and HMBC that enabled the full assignment of the signals. By elemental analysis, the purity of the blocks was verified. For compound **BT2**, a DOSY spectrum was obtained, which indicated the formation of a single compound.

For compound **BD2** revealed the formation of chains through intermolecular Cl→Sn contacts in the solid state. This 1D coordination polymer,  $[BD2]_n$ , comprises macrocyclic rings of composition  $[BD2]_2$  that subsequently inspired the proposal of the formation of a macrocyclic molecular structure, thus obtaining macrocycle type structure **M1** with composition  $\{[R_2SnCH_2Si(CH_3)_2-bifenilo-(CH_3)_2SiCH_2SnR_2](\mu-O)\}_2$  from the **BD2** block in reaction with Ag<sub>2</sub>O. In **M1**, two dinuclear building blocks **BD2** are linked through covalent bridges of the Sn–O–Sn (oxo bridge) type, as deduced from infrared spectroscopy, mass spectroscopy using the paperspray technique, which showed a peak for





$[M+H]^+$  ( $m/z = 1797$ ), as well as using the DART technique with a peak corresponding to the molecular ion of the macrocycle, and DOSY NMR that allowed determining the existence of a single species with a calculated molecular weight of 1798 g/mol. Density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/def2svp (small base set, SB) and B3LYP/6-31G\*(C, H, O, Si)/LanL2DZ (Sn) (large base set, LB) levels, revealed energy minima for **M1** corresponding to molecular structures that carry Sn–O–Sn and biphenyl linkers in *syn* or *anti* orientation. The *syn*-orientation was more stable by 2.32 (LB)/1.95 (SB) kcal/mol, although the *anti*-orientation is geometrically related to the conformation established for [**BD2**]<sub>2</sub> in the crystal structure of compound **BD2**. In the gas phase, the molecular structures of **M1**<sub>SYN/ANTI</sub> are similar in size and lack cavities due to intramolecular contacts of the Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>⋯(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si and C–H⋯π type.

Using the same synthetic strategy employed for the formation of **M1**, the cage like structure **C1** was obtained from the *1,3,5-tris*{4'-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SnCl(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> building block previously synthesized by our working group (**BB4**<sup>14</sup>) and Ag<sub>2</sub>O. **C1** was characterized and analyzed using spectroscopic techniques including nuclear magnetic resonance in 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn) and 2D that allowed to evidence the formation of the Sn–O–Sn bonds that connect the trinuclear blocks. Using mass spectrometry in the ESI<sup>+</sup> mode, a peak corresponding to the protonated molecular ion  $[M+H]^+$  was observed. The molecular structure of **C1** was analyzed by DFT calculations (B3LYP/def2-SVP), (exchanging the CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> substituents on the tin atoms for methyl groups, **C1'**).

The second part of this thesis focuses on the synthesis and characterization of a new metal-organic framework with lanthanide, which was obtained by reaction of the trinuclear ligand *1,3,5-tris*(4'-*carboxyphenyl*)benzene **G1-O** with the hydrate of Tm(III) nitrate in DMF. Single crystal X-ray diffraction (SCXRD) was used to characterize the metal-organic framework **LOFTm**, for which single crystals were obtained by evaporation of DMF in an oven at 80 °C over for a time period of 72 h. In the crystal structure a coordination sphere with nine oxygen atoms was observed around the Tm metal center. The coordination geometry consists of a triapicated (tricapped) trigonal prism around the Tm atom and a secondary building unit (SBU) is formed between two thulium atoms and two carboxylate groups with two coordination-bridged oxygen atoms. The 3D structure results from the connection through three of these SBU. Due to its structural composition, this network, named **LOFTm**, is potentially a good candidate to interact with different chemical species such as small molecules with basic groups that can bind to the non-coordinating sites of the thulium atoms. Because of this the compound might be used for the detection of polluting molecules (such as methyl orange, which is used as dye in the textile industry).



## 1. INTRODUCCIÓN

Hablar de QUÍMICA es hablar de las transformaciones de la materia, y con ello encontramos que, dentro de esta gran ciencia, existe un área de estudio particular llamada *química supramolecular* que ha recibido gran interés en las últimas décadas por varios grupos de investigación como Stang,<sup>1a-1c</sup> Fujita,<sup>2a-2e</sup> Raymond,<sup>3a-3c</sup> Beer,<sup>4a,4b</sup> Lawrence,<sup>5a,5b</sup> Stoddart,<sup>6a,6b</sup> Moore<sup>7a,7b</sup> entre otros. La importancia de la química supramolecular es muy amplia ya que trasciende las fronteras de la química, por ejemplo incide en la formación de compuestos huésped-anfitrión<sup>8a</sup> y la formación de estructuras secundarias y terciarias de proteínas,<sup>8b</sup> la construcción de compuestos supramoleculares a través de la unión de moléculas por enlaces no covalentes, como son enlaces de coordinación, puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals y otras interacciones débiles, y en general es una parte fundamental en la estrategia de construcción *bottom-up* (de abajo hacia arriba). También, estas *interacciones intermoleculares* son importantes para la *ingeniería de cristales*, por lo que es importante entender la direccionalidad y la geometría molecular en estos procesos,<sup>8c</sup> la ingeniería de cristales y el autoensamblaje constituyen actualmente campos de investigación de vanguardia que son implementados en el diseño y síntesis de nano-objetos y nano-dispositivos como son los frascos o recipientes moleculares,<sup>9a</sup> sensores,<sup>9b,9c</sup> cristales líquidos,<sup>9d,9e</sup> cables rectificadores,<sup>9f-9h</sup> etc.

Por consiguiente, uno de los métodos más vanguardistas, cuando se trata de la formación de nuevas estructuras, es el *método de autoensamblaje*, que en conjunto con la química organometálica serán las bases para el desarrollo de este proyecto de investigación. Para ello, es importante mencionar que dicho método posee varias ventajas sobre los métodos de síntesis tradicionales, como se enlista a continuación:<sup>10a</sup>

1.\* Creación de subunidades, que en este trabajo llamaremos tectones moleculares o bloques de construcción, con arquitectura simple o compleja para llevar a cabo procesos de construcción de agregados discretos e infinitos, vía la formación de enlaces reversibles (coordinados), que son capaces de corregir errores en el ensamblaje, gracias a su capacidad de coordinar dos componentes y reacomodarlos si es necesario.<sup>10a</sup>

2.\* Las reacciones generalmente llevan a un solo producto, el termodinámicamente más estable.

El autoensamblaje de bloques de construcción da lugar a la síntesis de un sin fin de estructuras, las cuales pueden tener forma específica, por ejemplo, pueden existir en forma de macrociclos,<sup>10b</sup> cajas,<sup>10c</sup> esferas,<sup>10d</sup> escaleras, polímeros de coordinación.<sup>10e-10g</sup> En este trabajo de investigación se estudió la formación de estructuras tipo macrociclo, tipo caja y redes metal-orgánicas utilizando bloques organoestaño di- y tri-nucleares que debido al tipo de metales con los que coordinan, son capaces de la construcción de este tipo de estructuras ya mencionadas anteriormente.

Las dimensiones y la topología de las estructuras ensambladas por enlaces metal-ligando son controladas por un lado a través del centro metálico y los sitios de coordinación disponibles en su esfera de coordinación y, por consiguiente, se deben tener en cuenta ciertas características del *metal* a utilizar como son:<sup>10a</sup>



- El tamaño, el número de coordinación, la carga, el estado de oxidación y la configuración electrónica.

Por otro lado, el segundo componente que influye sobre la estructura del ensamblaje consiste en el *ligando* conector y se debe considerar:<sup>10a</sup>

- El tipo de grupo funcional coordinante, la longitud o tamaño del conector entre los grupos funcionales coordinantes, la flexibilidad molecular y la simetría.

El autoensamblaje impulsado por la coordinación de metales tiene muchas facetas y es uno de los campos más explorados en la química moderna y dentro del panorama de compuestos organometálicos que pueden ser logrado mediante este método, los macrociclos y las cajas<sup>10b,10c</sup> son objetivos importantes debido a posibles aplicaciones en reconocimiento molecular, separación de gases, almacenamiento de energía, transporte, catálisis, entre otros.<sup>8a,9a</sup>

Específicamente, en esta tesis uno de los enfoques será la exploración de bloques de construcción con átomos de estaño, que es un elemento metálico perteneciente al grupo 14 dentro del bloque *p* de la tabla periódica y tiene el número atómico de 50. Estaño metálico es un metal maleable y dúctil que se encuentra presente a una concentración de 2.2 partes por millón (ppm) en la corteza terrestre y su principal fuente en la naturaleza es la casiterita (mineral con un 79% de contenido de estaño y 21% de oxígeno, hierro, niobio y tántalo). Por otro lado, en cuanto a sus propiedades químicas este elemento forma compuestos “estanosos” cuando se encuentra en estado de oxidación 2+, Sn(II), mientras que cuando se presenta con estado de oxidación 4+, Sn(IV), da lugar a derivados “estánicos”; los cuales fácilmente pueden expandir su capa de valencia utilizando orbitales *d* ( $\text{Sn}=[\text{Kr}]_{36}4d^{10}5s^25p^2$ ). Esta posibilidad le permite ser hipervalente teniendo más de cuatro pares de electrones en la capa de valencia, dando lugar a compuestos con gran diversidad estructural cuya geometría alrededor del estaño depende tanto del número de coordinación, como de la naturaleza del ligando, el cual puede ser aniónico o neutro, monodentado o polidentado y también se indica que puede ser duro o blando.<sup>10h</sup>

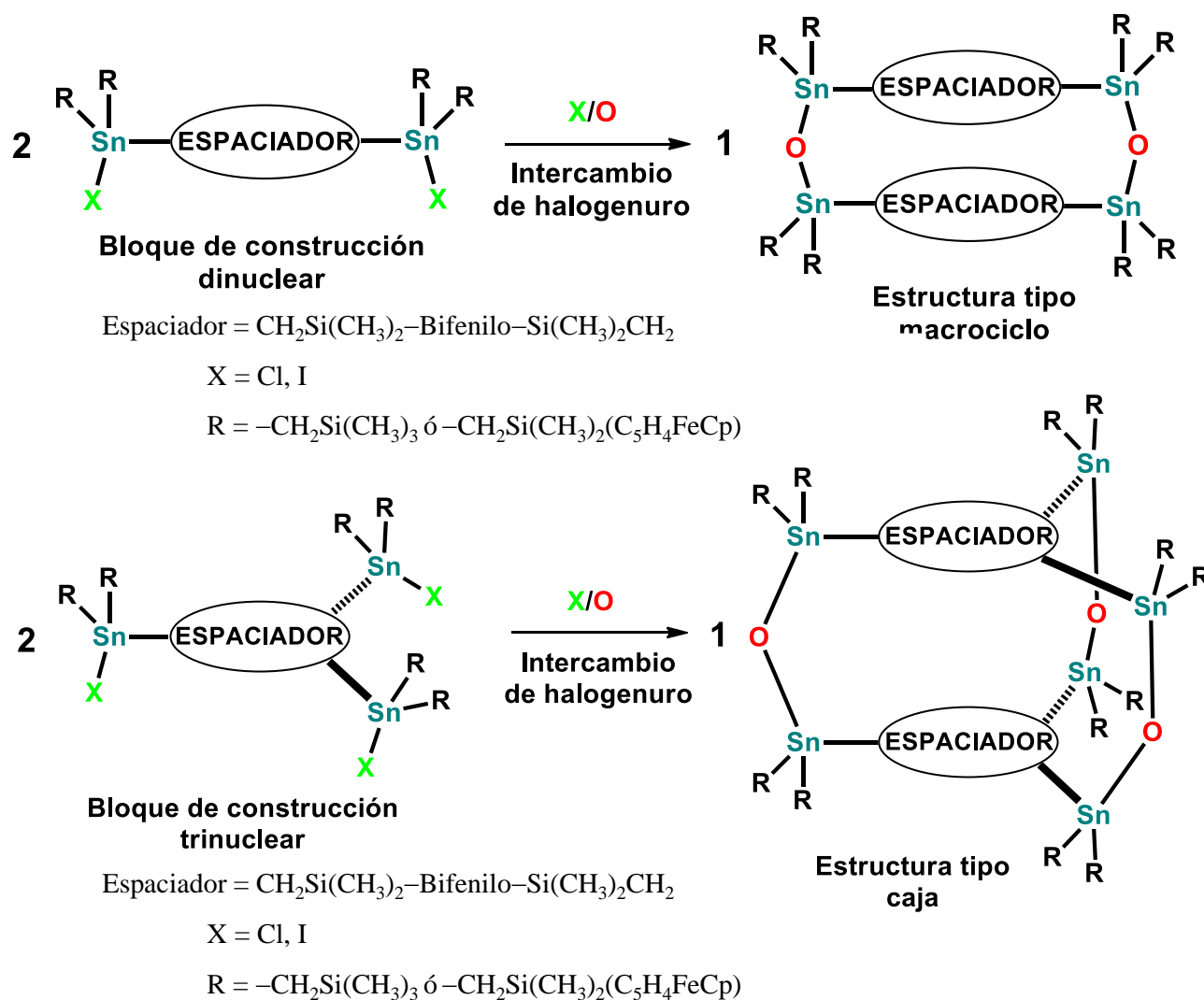
Por estas razones, aquellos compuestos con átomos de estaño en su estructura, ya sea en una constitución mono-, di-, tri- ó tetra-nuclear, suelen presentar alto potencial como bloques de construcción para la formación de agregados autoensamblados. Compuestos de organoestaño se obtienen por ejemplo mediante la síntesis a través de un reactivo de Grignard con halogenuro de estaño por ejemplo: la síntesis de tetraetilestaño:  $4 \text{EtMgBr} + \text{SnCl}_4 \rightarrow \text{Et}_4\text{Sn} + 4\text{MgClBr}$ . Usando di- tri- ó tetrahalogenuros orgánicos, a través de estas reacciones se pueden generar bloques con 2, 3 ó 4 átomos de estaño. Los compuestos de organoestaño exhiben enlaces metal-carbono relativamente fuertes y son generalmente estables en el ambiente. Precisamente en este punto vale la pena enfatizar que los compuestos organoestaño pueden ser transformados en halogenuros de organoestaño, los cuales son susceptibles a la formación de puentes de tipo Sn–O–Sn (oxo puentes) (**Figura 1**).<sup>11a</sup> Por consiguiente, si los átomos de estaño en los bloques de construcción organoestaño di- ó tri-nucleares que se observan



en la **Figura 1**, se conectan por enlaces Sn-O-Sn podrían lograrse conjuntos complejos que tengan estructuras macrocíclicas, tipo jaula o inclusive infinitas de tipo polímero de coordinación.

En otras palabras, la transformación hidrolítica de halogenuros de estaño organometálicos en los óxidos organilestaño(IV) correspondientes constituye una ruta conveniente para la generación de compuestos con este tipo de estructuras que debido a las características estructurales son susceptibles de ser estudiadas para fines de confinamiento molecular, como reactores moleculares, como sistemas de reconocimiento iónico o molecular, etc.<sup>11b</sup>

Hasta el momento, hay pocos bloques de origen organometálico, debido a la inestabilidad de muchos enlaces M-H.



**Figura 1.** Formación de estructuras tipo macrociclo y tipo caja a partir de halogenuros di- ó trinucleares de estaño.



Una segunda parte de este trabajo de tesis se centró en MOF generadas a partir del ligando 1,3,5-tris(4'-carboxifenil)benzeno y el metal Tm de la familia de los lantánidos, los cuales al ser empleados durante la síntesis de nuevas redes metalorgánicas, son llamadas LOF (por sus siglas en inglés *lanthanide-organic frameworks*). El ligando tricarboxílico fue preparado a partir de la misma materia prima que fue empleada para la obtención de los bloques organoestaño trinucleares, de manera que fue utilizado para ambos fines: la formación de los compuestos organoestaño trinucleares, y la formación del ligando empleado para la obtención de la MOF con tulio.

A diferencia de las redes metalorgánicas generadas a partir de metales de transición, las redes metalorgánicas con iones lantánidos (LOF) pueden incrementar su esfera de coordinación, debido a que consiguen números de coordinación altos, desde 6 hasta 12, permitiendo que las estructuras finales posean topologías interesantes.<sup>12a,12b</sup> Los elementos de la serie lantánida, debido a la pertenencia de electrones en los orbitales 4f, muestran propiedades luminiscentes<sup>12c,12d</sup> y magnéticas.<sup>12e,12f</sup> En los LOF los iones lantánidos a menudo coordinan moléculas de disolvente, para cubrir sitios de coordinación vacantes, lo que al mismo tiempo permite reducir el impedimento estérico de las moléculas de ligandos orgánicos. Al remover posteriormente las moléculas de disolvente coordinadas al metal, se generan sitios libres en los centros metálicos por lo que estas LOF post-tratados potencialmente pueden emplearse como sistemas de almacenamiento de gases, sensores, catalizadores o como adsorbentes.<sup>12g-12j</sup>

Se empleó el metal tulio que ocupa la posición número 13 en la serie de los lantánidos o tierras raras, los cuales tienen propiedades químicas extraordinariamente parecidas entre sí, puesto que los electrones situados en los orbitales *f* son poco importantes en los enlaces que forman. A pesar del nombre de tierras raras, la abundancia de estos elementos en la corteza terrestre es relativamente alta, y las nuevas fuentes encontradas hacen suponer que la abundancia del tulio puede ser similar a la de la plata, el oro o el cadmio. Tiene un número atómico de 69, un peso molecular de 168.934 g/mol y una densidad (en estado sólido) de 9.32 g/cm<sup>3</sup>. El número de electrones por capa es de 2, 8, 18, 31, 8 y 2, respectivamente, y sus estados de oxidación son +2 y +3, siendo este último valor el más común. En su forma metálica más pura tiene un color gris plata, siendo bastante maleable, blando y dúctil. Además, es muy buen conductor del calor y de la electricidad.

El tulio nunca se encuentra en la naturaleza en su forma más pura, sino en pequeñas cantidades en minerales y en combinación con otras tierras raras, siendo el menos abundante de los lantánidos después del prometio (Pm). Se extrae principalmente de la monacita, la xenotima y la euxenita. En un principio, los costos originales de extracción limitaron sus potenciales aplicaciones; entre 1959 y 1998 el precio de un kilogramo de Tm osciló entre 4600 y 13300 dólares. Actualmente, los procesos de extracción han mejorado bastante, lo que ha reducido su costo. Este elemento se extrae principalmente en China, aunque algunos otros países como Australia, Brasil, EUA, entre otros pocos, tienen reservas importantes. En cuanto a su abundancia isotópica, es decir, la fracción de átomos de un determinado isótopo en una muestra de un elemento, el Tm está compuesto por un isótopo estable, el Tm-169, que representa el 100% de su abundancia natural. Además, se han caracterizado treinta y cuatro



radioisótopos, siendo los más estables el Tm-171, Tm-170, Tm-168 y el Tm-167, con vidas medias de 1.92 años, 128.6 días, 93.1 días y 9.25 días, respectivamente. El Tulio-170 es un radioisótopo muy interesante, primero por su vida media que lo hace muy práctico en aplicaciones clínicas y, segundo, porque su energía de rayos X promedio es inferior a la producida por otros elementos, lo que permitiría diseñar mejores blindajes para este tipo de radiación.

Desde el punto de vista magnético, el tulio presenta 5 fases distintas: ferromagnética, ferrimagnética, paramagnética, fase modulada en dirección del eje principal (c-axis modulated o CAM) y fase A. En la fase ferromagnética todos los momentos magnéticos están alineados paralelamente al eje principal, c-axis (en cristalografía el eje principal se denomina de esta forma, y hace referencia a un eje cristalino orientado verticalmente) y en el mismo sentido. En la fase ferrimagnética todos los momentos magnéticos están alineados paralelamente al eje principal, pero con sentidos diferentes. En la paramagnética hay una orientación desordenada de los momentos magnéticos. La fase CAM es una estructura magnética en la cual todos los momentos apuntan paralelamente a la dirección del eje principal, pero cada momento varía en magnitud sinusoidal, de una posición a otra dentro de la celda magnética unitaria. Finalmente, la naturaleza de la fase A es indeterminada hasta el día de hoy.

El tulio se utiliza, al igual que otros elementos de tierras raras, en la fabricación de materiales cerámicos magnéticos, muy empleados en la construcción de equipos de microondas, al igual que en la fabricación de algunos materiales superconductores de alta temperatura. De igual forma, debido a que este elemento presenta fluorescencia con brillo azul cuando es expuesto a una fuente de luz ultravioleta, se usa en la fabricación de billetes europeos en un intento de combatir su falsificación. No obstante, una de las aplicaciones más interesantes, y que hoy en día está cobrando mucha fuerza, es en la fabricación de dispositivos láser de temperatura ambiente.<sup>13</sup>

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de seis bloques organoestaño dinucleares con fórmula general  $RR'R''SnCH_2Si(CH_3)_2$ -Bifenilo- $Si(CH_3)_2CH_2SnR''R'R$ :

**BD1:** con  $R, R' = -CH_2Si(CH_3)_3, R'' = Ph$

**BD2:** con  $R, R' = -CH_2Si(CH_3)_3, R'' = Cl$

**BD3:** con  $R, R' = -CH_2Si(CH_3)_3, R'' = I$

**BD4:** con  $R = -CH_2Si(CH_3)_2(C_5H_4FeCp), R', R'' = Ph$

**BD5:** con  $R = -CH_2Si(CH_3)_2(C_5H_4FeCp), R' = Ph, R'' = Cl$

**BD6:** con  $R = -CH_2Si(CH_3)_2(C_5H_4FeCp), R' = Ph, R'' = I$

Tres bloques organoestaño trinucleares con fórmula general 1,3,5-tris(4'-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Sn(X)(R)<sub>2</sub>]fenil)benceno:

**BT1:** con  $R = (CpFeC_5H_4)Si(Me)_2CH_2$  y  $X = Ph$

**BT2:** con  $R = (CpFeC_5H_4)Si(Me)_2CH_2$  y  $X = Cl$

**BT3:** con  $R = (CpFeC_5H_4)Si(Me)_2CH_2$  y  $X = I$ .



Así como un macrociclo **M1** partir del bloque dinuclear **BD2**, una caja **C1** a partir del bloque trinuclear **BB4**<sup>14</sup> mediante la formación de oxo puentes covalentes Sn–O–Sn y finalmente, la formación de una red metalorgánica o polímero de coordinación LOFTm a partir del ligando 1,3,5-tris(4'-carboxifenil)benceno con el lantánido Tm(III).



## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 La Química Supramolecular en nuestros días y su historia

En la actualidad, uno de los campos de investigación más innovadores y que parece ofrecer mayores posibilidades de aplicación práctica es la *Química Supramolecular*, que se ha descrito en la literatura como “la química más allá de las moléculas”,<sup>15a</sup> su estudio consiste en analizar estructuras altamente organizadas y con gran complejidad, puesto que son el resultado de la asociación de dos o más moléculas mediante diferentes tipos de interacciones (no covalentes). Históricamente el término de “Química Supramolecular” (del latín *supra* “más allá, o “por encima de”) fue introducido por J. M. Lehn, a quien se le otorgó el premio nobel de química en el 1987, señalando que, así como existe la química basada en el enlace covalente, existe otra química basada en la unión entre moléculas a través de enlaces intermoleculares de naturaleza no covalente.<sup>15b</sup> Uno de los conceptos bajo el cual estará dirigido este estudio, es el *Autoensamblaje Molecular*, definido también por Lehn como el proceso de asociación espontánea de moléculas para conformar estructuras de mayor tamaño, llamadas supramoléculas, mediante un camino preciso y reversible.<sup>15c</sup>

Todas las estructuras formadas a través de este tipo de asociaciones están constituidas por un número considerable de subunidades de igual o distinta naturaleza molecular,<sup>15d</sup> por lo que es sumamente importante tener en consideración las propiedades químicas de sus componentes, por ejemplo; el tipo de metal utilizado y el tipo de bloques empleados durante su diseño para que el resultado sea estructuralmente viable. Por lo tanto, la angularidad y complementariedad de ambas partes, favorecerá el proceso de autoensamblaje (**Figura 2**).<sup>15e</sup>

Por otro lado, en un intento de clasificar un autoensamblaje, se pueden encontrar estas 7 clases:

1. Autoensamblaje estricto, se reafirma la hipótesis de la teoría termodinámica de Afinison: que engloba todos los procesos que se ensamblan de forma reversible, por ejemplo, en caso de haber disociación de algunas de las partes de ese ensamblaje, por cambios de pH, temperatura ó incluso presión; una vez que las condiciones correctas se alcancen de nuevo, las subunidades se reensamblan espontáneamente generando nuevamente la estructura original.<sup>16</sup>
2. Autoensamblaje irreversible, controlado por procesos o controles cinéticos. Se debe tener cuidado de alinear y ubicar bien los componentes iniciales.
3. Autoensamblaje seguido de modificación del precursor, involucra la síntesis de precursores que posteriormente se modifican estructuralmente. Por ejemplo, la síntesis de colágeno que se da mediante la generación de precursores que posteriormente reaccionan para dar la molécula final y así evitar la agregación de moléculas procolágeno en el cuerpo de mamíferos.
4. Autoensamblaje con post-modificación, en este caso, el proceso de autoensamblaje precede a las modificaciones finales que conducen a la arquitectura destino. Con esta poderosa metodología, las estructuras autoensambladas pueden bloquearse irreversiblemente en cierta posición. En química





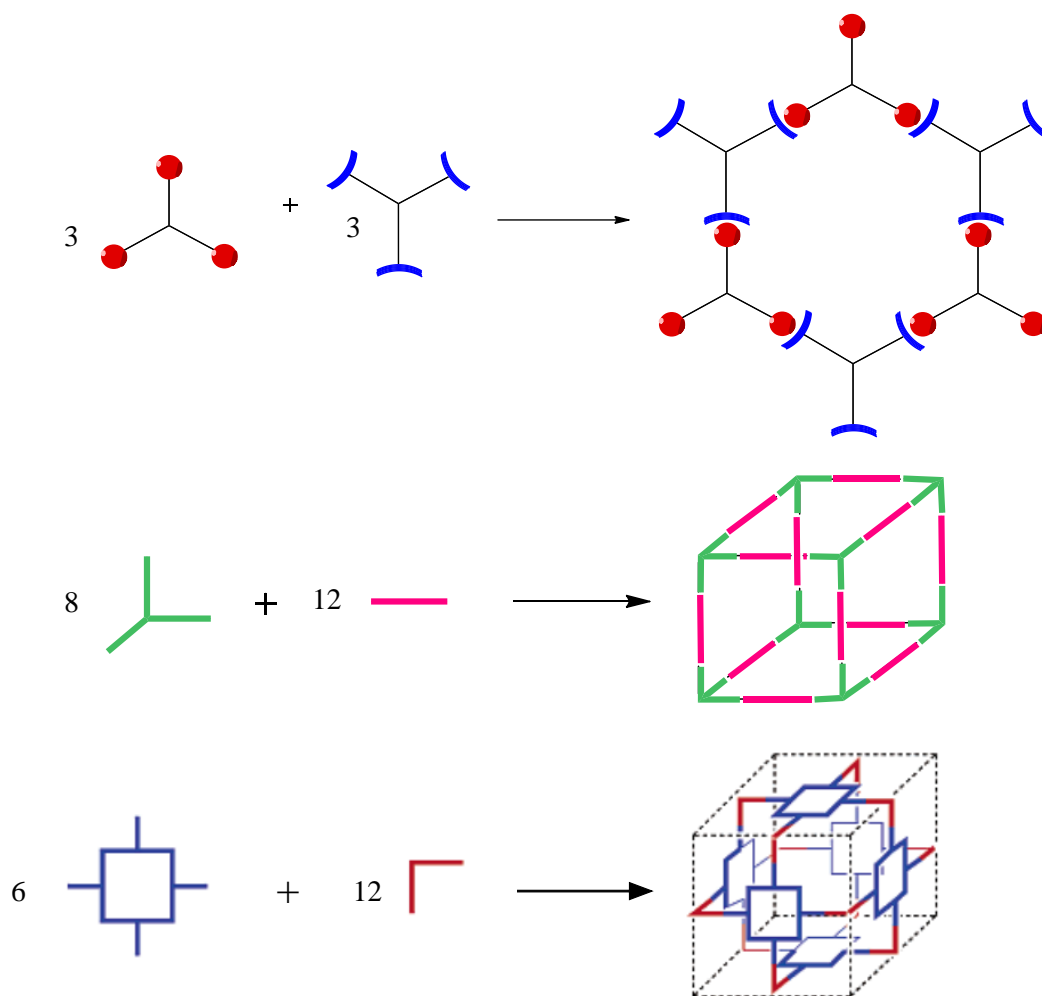
supramolecular este tipo de estrategia se emplea con mayor frecuencia en la síntesis de rotaxanos o catenanos.

5. Autoensamblaje asistido, en este tipo de autoensamblaje existen factores externos que no forman parte del montaje final y que median el proceso de autoensamblaje, conocidas como “chaperonas moleculares”, acompañantes que ayudan, pero no afectan la termodinámica del proceso, pero si influyen en la cinética del proceso.

6. Autoensamblaje dirigido, esta clase incluye procesos en los que una plantilla participa como estructura de hormado, pero que no necesariamente aparece en el resultado final, es decir en la arquitectura ensamblada final. En química supramolecular, se le llama autoensamble al proceso basado en una plantilla que reúne componentes moleculares, incluso si esta mezcla o plantilla es parte de la estructura final.

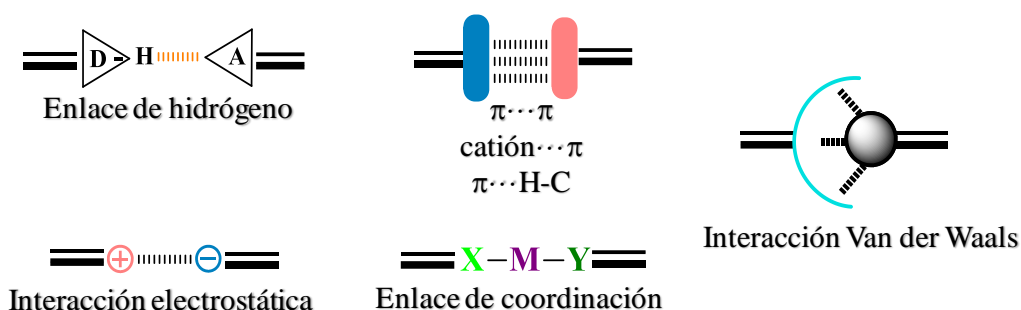
7. Autoensamblaje con procesamiento intermitente, esta última clase incluye todos los procesos anteriores; son fases secuenciales de autoensamblajes y modificaciones irreversibles. Procesos complejos que siguen siendo dominio de la biología.

Con excepción de los procesos de autoensamblaje irreversible, los demás tipos suelen verse impulsados por pasos claves que involucran interacciones termodinámicas en función del estado entrópico y entálpico del proceso (definiendo *entalpía* (H), mide la cantidad total de energía interna del sistema, mientras que la *entropía* (S), mide el grado de organización o de desorden del sistema). Por esta razón, una estructura cíclica con N componentes se favorecerá entálpicamente sobre una estructura abierta con N componentes.<sup>16</sup>



**Figura 2.** Representación esquemática del proceso de autoensamblaje entre compuestos de diferentes angularidades para generar estructuras tipo macrociclo o tipo caja.<sup>15e</sup>

Los autoensamblajes moleculares son el resultado de diferentes tipos de *Interacciones Intermoleculares*, dentro de este campo, el área de ingeniería de cristales se ha enfocado con gran interés a la formación de estructuras supramoleculares altamente complejas y organizadas, resultado de la asociación de dos a más especies relativamente sencillas estructuralmente, unidas por este tipo de interacciones, de las cuales se pueden diferenciar varios tipos: enlace de hidrógeno, enlace de coordinación, interacciones electrostáticas, interacciones de tipo Van der Waals o bien interacciones  $\pi \cdots \pi$ , catión  $\cdots \pi$ ,  $\text{CH} \cdots \pi$  y enlace de halogeno (**Figura 3**).<sup>17a</sup>



**Figura 3.** Interacciones no-covalentes relevantes en la química supramolecular y precursores de autoensamble.<sup>17a</sup>

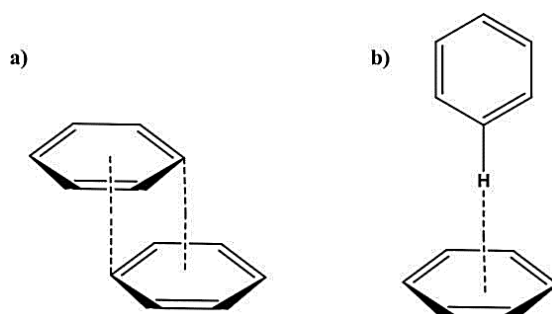
Estas interacciones son indispensables en reconocimiento iónico y molecular (química huésped-anfitrión),<sup>17b</sup> en la formación de clatratos estables o bien en procesos de co-cristalización.<sup>17c</sup>

La interacción de mayor importancia es la formación de estructuras supramoleculares a través de enlaces de hidrógeno ( $X-H\cdots Y-Z$ ), definido como “la interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno proveniente de una molécula  $X-H$ , en donde  $X$  es más electronegativo que  $H$ , y un átomo o grupo de átomos electronegativos o de carga positiva (+) en la misma o entre moléculas diferentes”.<sup>17d</sup>

Algunas consideraciones para la formación de enlaces de hidrógeno son:

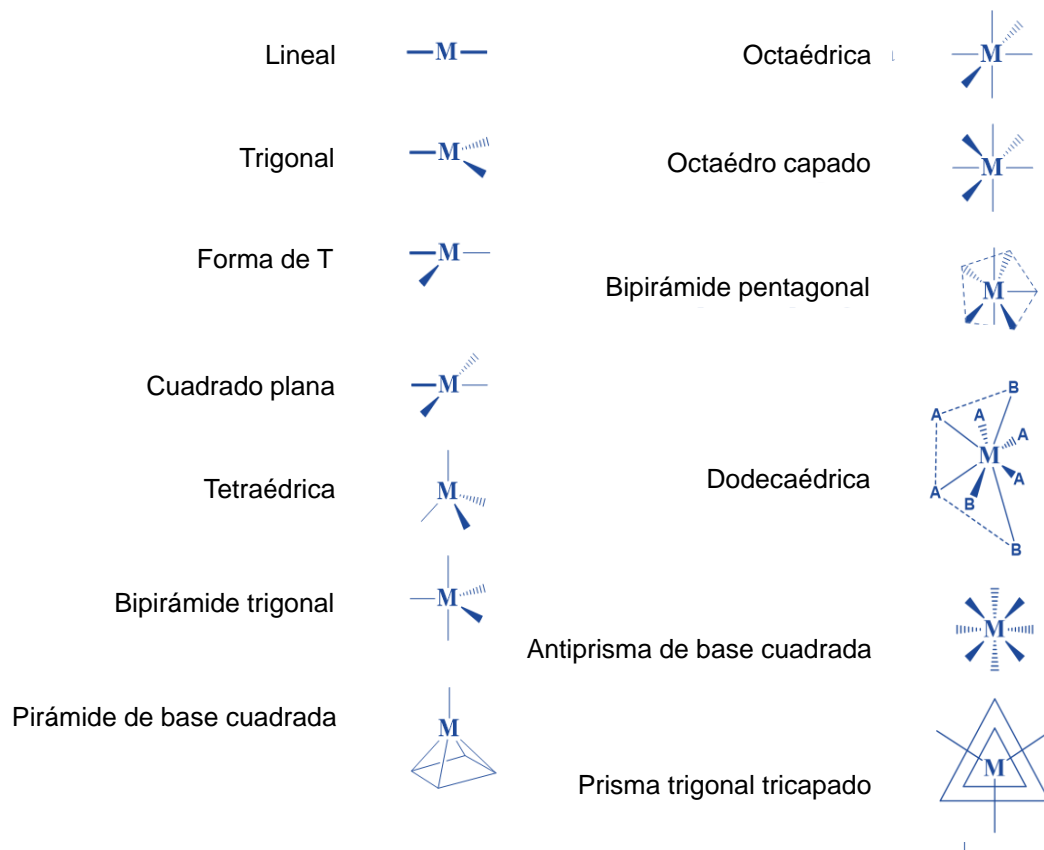
- \* Las energías involucradas en su formación incluyen las de origen electrostático, donador-aceptor y de dispersión de London.
- \* El enlace  $X-H$  es covalente y se encuentra polarizado.
- \* La energía de la interacción  $H\cdots Y$  es proporcional a la electronegatividad del átomo  $X$ .
- \* El ángulo  $X-H\cdots Y$  tiende a  $180^\circ$  para reducir la repulsión entre los átomos de  $X$  y  $Y$ , y cuanto más se acerque a este valor, indica que su fuerza de enlace es mayor y la distancia  $H\cdots Y$  es menor.<sup>17e</sup>

Las interacciones  $\pi$  constituyen otra clase de interacciones no covalentes importante y se dividen en diferentes tipos ( $\pi-\pi$ , catión- $\pi$ , anión- $\pi$   $C-H/\pi$ );<sup>17f,17g</sup> quizá las más descritas son las del tipo  $C-H/\pi$ , ya que muchas estructuras con compuestos aromáticos presentan este tipo interacción, encontrando dos modalidades: cara a cara o en forma de T (**Figura 4**).<sup>17h</sup>

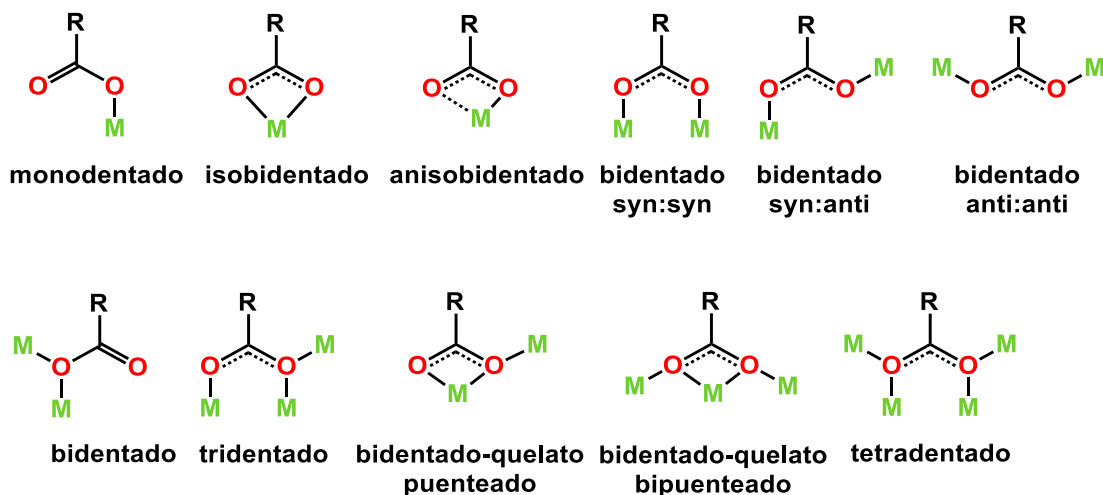


**Figura 4.** Interacciones aromáticas: a) cara-cara y b) forma de T.<sup>17h</sup>

Al igual que las interacciones intermoleculares es necesario describir las características geométricas de los componentes moleculares involucrados en la formación de estructuras tipo macrociclo o tipo caja, por ejemplo, en relación a iones metálicos es necesario tomar en cuenta su tamaño, número de coordinación y estado de oxidación (**Figura 5**),<sup>10a</sup> mientras que para los ligandos se debe considerar su longitud, tamaño, simetría, flexibilidad molecular y modos de coordinación al metal; como ejemplo, algunos tipos de coordinación de ligandos carboxilato que son de relevancia para esta tesis, están representados en la **Figura 6**.<sup>10a</sup>



**Figura 5.** Geometrías de coordinación más frecuentes en iones metálicos involucrados en la formación de compuestos químicos supramoleculares.<sup>10a</sup>

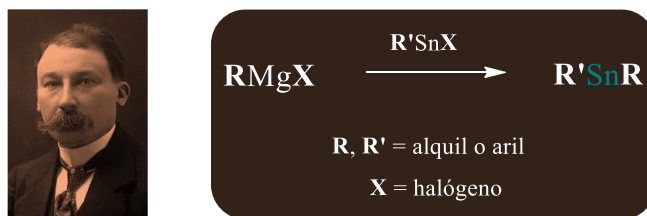


**Figura 6.** Diferentes tipos de coordinación de ligandos carboxilato.<sup>10a</sup>

## 2.2 Formación de compuestos organoestaño mono- y dinucleares

Los compuestos organoestaño(IV) de composición  $R_{4-n}SnX_n$  (con  $n = 1-4$ ) se caracterizan por la presencia de uno ó más enlaces covalentes Sn–C y se clasifican como derivados tipo mono-, di-, tri- y tetra- organoestaño dependiendo del número de sustituyentes alquilo o arilo unidos al metal. A pesar de ser reactivos organometálicos, los compuestos de organoestaño muchas veces pueden manipularse en condiciones atmosféricas.<sup>17h</sup> Vale la pena recalcar que un gran avance en la evolución de los métodos sintéticos para la preparación a gran escala de compuestos organoestaño se alcanzó con el desarrollo de los reactivos de Grignard, que son los halogenuros de organomagnesio, esto a principios del siglo XX. Desde entonces, el uso de reactivos de Grignard para la formación de enlaces estaño-carbono (Sn–C) ha sido una estrategia clave en la química de los compuestos organoestaño sintéticos.<sup>18a</sup>

Generalmente se preparan compuestos organoestaño que llevan uno ó dos sustituyentes orgánicos empleando reacciones de alquilación de Grignard, (**Figura 7**).<sup>18b</sup>



**Figura 7.** Victor Grignard (lado izquierdo) recibió el premio Nobel de Química en 1912 por el descubrimiento de los reactivos Grignard y sus reacciones (lado derecho) que se ilustra en este caso para la formación de enlaces carbono-heteroátomo (Sn).<sup>18c</sup>



Dependiendo de la naturaleza y el número de sustituyentes unidos al átomo de estaño en los complejos de organoestaño con diversos ligandos orgánicos e inorgánicos, se logra la formación de arquitecturas moleculares específicas y frecuentemente complejas,<sup>18d,18e</sup> incluidos los metala-macrociclos,<sup>11a,18f-18h</sup> conjuntos de tipo jaula<sup>18i-18l</sup> y estructuras metal-orgánicas (MOF).<sup>18m-18p</sup>

No obstante, ensamblajes supramoleculares derivados de di-, tri- y otros precursores organoestaño están casi inexplorados. Hasta el momento, hay reportes de una serie de jaulas del tipo bis(tetraorganodiostanoxano) basados en bloques de construcción organoestaño dinucleares, con una cantidad de tamaño variable en dependencia del espaciador orgánico entre los átomos de estaño.<sup>18q</sup>

Algunas características que deben tener estos compuestos de estaño adecuados para autoensamble son: en primer lugar, bloques de construcción organometálicos deben tener enlaces metal-carbono estables desde el punto de vista cinético y termodinámico. En segundo lugar, como se mencionó anteriormente, las entidades organometálicas deben tener un centro metálico lo suficiente grande para enlazarse a ligandos con grupos funcionales di- o multidentados que le permitan autoensamblarse de forma eficiente y tener una mayor direccionalidad.<sup>18q</sup> Otro detalle muy importante a considerar en el desarrollo de compuestos organoestaño con utilidad en la formación de estructuras tipo macrociclo y tipo caja es que los cambios en el patrón de sustitución en los átomos de estaño modifican la acidez de Lewis y el impedimento estérico, los cuales pueden ser requisitos importantes para la formación exitosa de este tipo de estructuras.<sup>11a,18q,19a-19c</sup> Por ejemplo, los compuestos de estaño tetracoordinados cuentan con la posibilidad de un aumento del número de coordinación, lo que permite enlazarlos con otros compuestos, por ejemplo, moléculas de disolvente, ligandos de diversos tipos o moléculas huéspedes.<sup>19d</sup> Los números de coordinación alrededor de cada ion metálico forman diferentes geometrías de coordinación en los compuestos organoestaño, que dependerá en su gran medida de la cantidad de ligandos y sus ángulos, ya que con esas variables los responsables para llevar a cabo la formación de los vértices ó caras en las geometrías resultantes, por ejemplo; una geometría del tipo lineal solo será posible si el ángulo formado entre las especies ligando-metal-ligando es de 180°.

Por otro lado, la síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos organoestaño que llevan diferentes sustituyentes orgánicos está poco explorada. Wardell y colaboradores informaron sobre compuestos tetraorganoestaño del tipo  $(R)_2R^1R^2Sn$  ( $R=Me$ ,  $R^1=nBu$ ,  $R^2=nPe$  ó  $Ph$ ;  $R=nBu$ ,  $R^1=nPe$ ,  $R^2=Me$  o  $Ph$  ( $nBu=n$ -butil,  $nPe=n$ -pentil)).<sup>20a</sup> Los derivados racémicos y ópticamente activos de tetraorganoestaño ( $R^1R^2R^3R^4Sn$ ) fueron descritos en un enfoque clásico por el grupo de Gielen, usando como material de partida al compuesto  $Me_4Sn$ , en donde tres de los cuatro grupos metilo fueron reemplazados por sustituyentes ciclohexilo, isopropilo y etilo en etapas sucesivas de escisión del grupo metilo por bromo seguido de la alquilación con el reactivo de Grignard apropiado.<sup>20b</sup> El enlace  $Sn-X$  en compuestos organoestaño contiene frecuentemente un componente aniónico tal como un halogenuro, óxido, hidróxido, sulfuro, carboxilato, ditiocarbamato, entre otros, de los cuales particularmente los halogenuros son usados en reacciones de funcionalización subsecuentes.<sup>20c</sup> Halogenuros de organoestaño se preparan de manera elegante, con altos rendimientos y alta pureza,

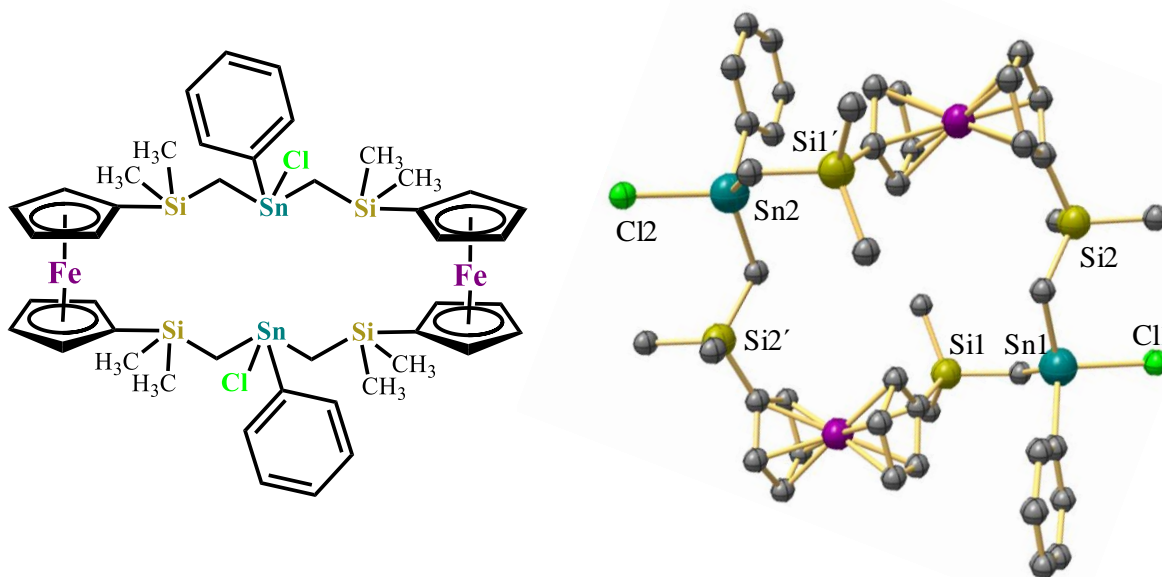


mediante la ruptura selectiva de enlaces estaño-carbono a través de reacciones de oxidación con dihalógenos ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  o  $\text{I}_2$ ) o reacciones con halogenuro de hidrógeno.<sup>20d</sup>

Debido a todos estos atributos, se han desarrollado compuestos organoestaño con propiedades interesantes en relación a reacciones de trans-esterificación catalíticas y reacciones de acoplamiento C-C,<sup>19e,19f</sup> reconocimiento aniónico y molecular,<sup>18q,19g-19j</sup> química de materiales<sup>19k,18q,19l</sup> o actividad biológica.<sup>18q,19m-19ñ</sup>

En relación a la formación de compuestos de organoestaño con más de un solo átomo metálico, el grupo de Newcomb exploró una serie de macrociclos y jaulas de organoestaño basados en bloques de construcción de composición  $\text{BrPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_n-\text{SnPh}_2\text{Br}$  ( $n = 4, 5, 6, 8, 10$  y  $12$ ) con el objetivo principal de estudiar sus propiedades de reconocimiento para aniones halogenuro.<sup>21</sup>

En el 2000 Jurkschat y colaboradores sintetizaron una variedad de compuestos organoestaño que contienen ferroceno y fueron diseñados empleando a los grupos (dimetilsilil)metileno y  $-\text{Me}_2\text{SiCH}_2-$  como espaciador entre las unidades de ferroceno y el átomo de estaño, mediante una reacción de Grignard.<sup>22a</sup> A través de análisis por difracción de rayos X de monocristal se determinaron las distancias intermoleculares  $\text{Sn1} \cdots \text{Sn2}$  de  $8.718(6)$  Å,  $\text{Si1} \cdots \text{Si1}'$  de  $8.684(2)$  Å y  $\text{Si2} \cdots \text{Si2}'$  de  $7.539(2)$  Å. Adicionalmente, esta estructura muestra un centro de inversión, y los átomos de estaño y silicio se encuentran tetracoordinados, lo que puede corroborarse por los ángulos y distancias de enlace esperados para compuestos tetraédricos (**Figura 8**). Estudiaron también la actividad huésped-anfitrión del compuesto que se muestra en la Figura 16, encontrándose la opción de uso en el reconocimiento con aniones.<sup>22b</sup>

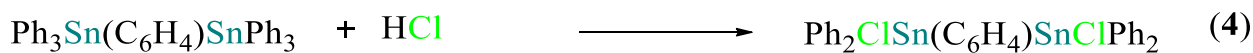
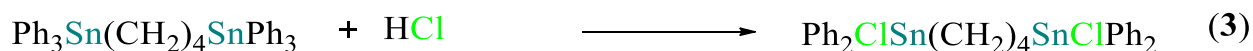
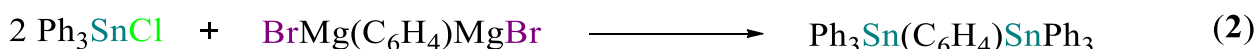
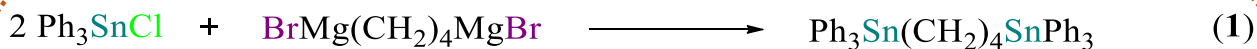


**Figura 8.** Macrociclo de organoestaño con grupos ferroceno (Fc).<sup>22b</sup>



Jurkschat y colaboradores también prepararon en colaboración con Dakternieks, un número significativo de jaulas de tamaños variables a base de bis(tetraorganodistannoxano), que se derivaron de diferentes tetrahalogenuros de organoestaño dinucleares de composición  $X_2R\text{Sn}-Y-\text{Sn}RX_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}, \text{OTf}$ ;  $R = \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{CHMe}_2, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{Ph}$ ;  $Y =$  grupo espaciador orgánico).<sup>23c</sup>

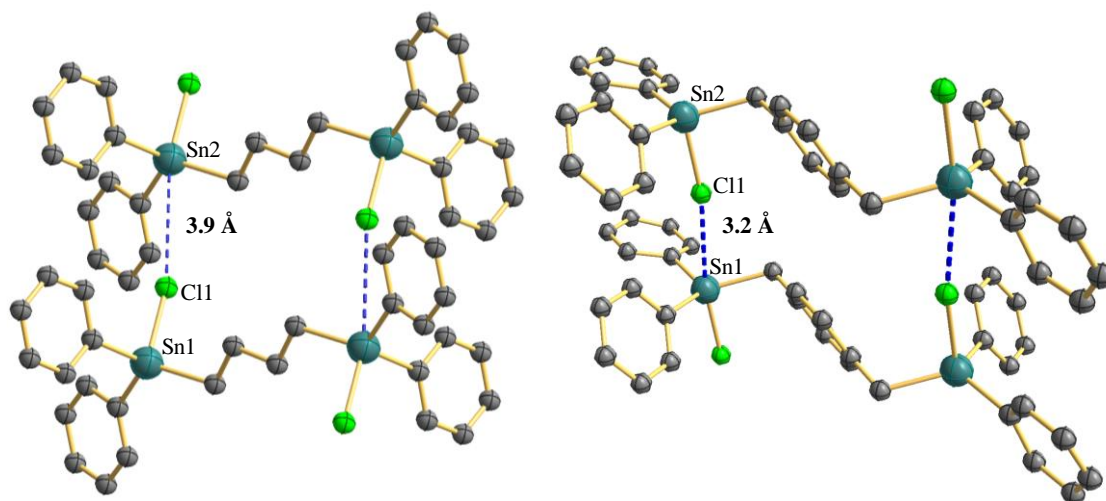
Más recientemente, en 2006 el grupo de Pannel<sup>24a</sup> reportó compuestos organometálicos dinucleares de estaño que fueron sintetizados mediante reacciones de Grignard, así como sus derivados dihalogenados, los cuales se obtuvieron con buenos rendimientos de reacción (**Figura 9**).



**Figura 9.** Síntesis de compuestos dinucleares de estaño por el grupo de Pannel.<sup>24a</sup>

Por medio de difracción de rayos X de monocristal (DRXMC) se encontró para los compuestos **3** y **4** dihalogenados que ambos átomos de estaño presentan una geometría tetracoordinada distorsionada, con ángulos C–Sn–Cl de 103.39(1)° y 101.85(1)°, respectivamente; esto debido a interacciones intermoleculares entre los átomos de estaño de una molécula y los átomos de cloro de otra (Sn⋯Cl de 3.9886 Å para **3** y 3.2521 Å para **4**), formando un macrociclo y una cadena polimérica con unidades repetitivas. También se observó en el arreglo estructural que los átomos de cloro se encuentran en posición *anti* (**Figura 10**).



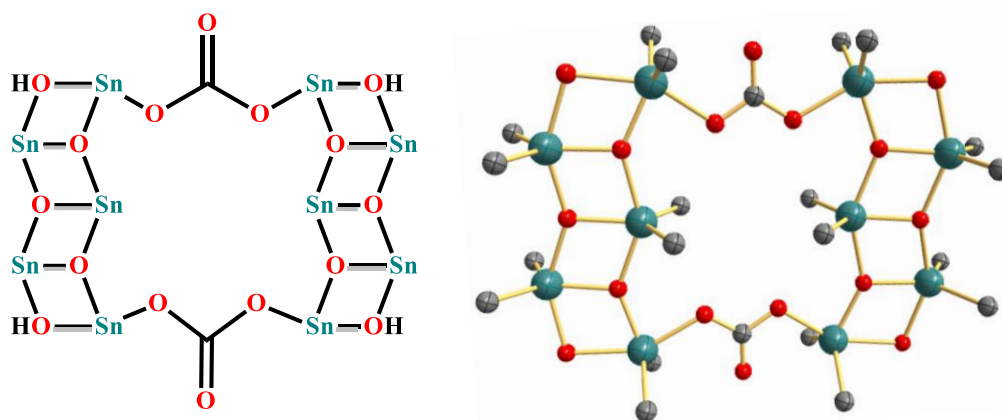


**Figura 10.** Interacciones intermoleculares Sn...Cl entre bloques dinucleares de organoestaño con grupos Ph<sub>2</sub>ClSn- en orientación *anti*.<sup>24a</sup>

### 2.3 Uso de compuestos organoestaño mononucleares en procesos de autoensamblaje

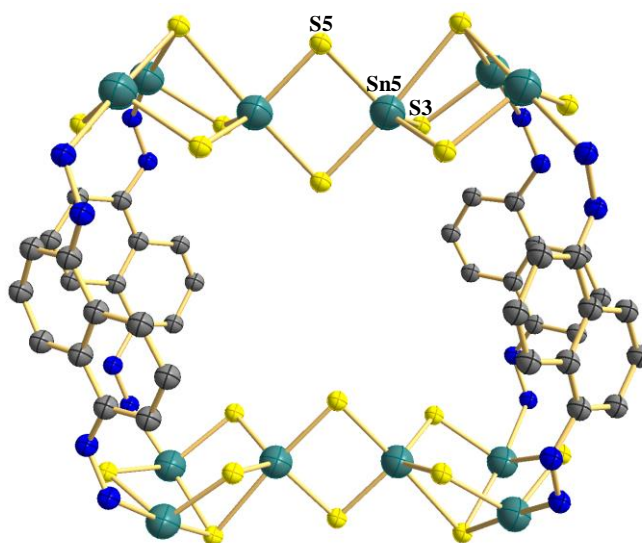
Partiendo de compuestos de organoestaño mononucleares, se pueden formar macrociclos y cajas usando diversas estrategias y ligandos, por ejemplo, en 2004 el grupo de Jian-Fang Ma reportó estructuras supramoleculares que fueron obtenidas a partir de la hidrólisis de diclorofenilestaño en etanol para dar óxidos de organoestaño (estanoxanos) con estructura de escalera puenteados con aniones carbonato, generando una estructura macrocíclica.<sup>24b</sup>

La estructura macrocíclica consiste de dos escaleras Sn<sub>5</sub>O<sub>5</sub> conectadas por dos iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Cada escalera está compuesta por cinco centros de estaño unidos por tres átomos de oxígeno que tengan componente  $\mu_3$  y dos grupos de  $\mu_2$ -OH que unen los átomos de estaño en los extremos. Todos los átomos de estaño están pentacoordinados por dos grupos bencilo y tres átomos de oxígeno, resultando un ambiente de coordinación de bipirámide trigonal, maximizando los ángulos de separación, y por lo tanto minimizando la energía para un número de coordinación de cinco. En los poliedros, dos grupos bencilo y un átomo de oxígeno ocupan las posiciones ecuatoriales separados idealmente por ángulos de 120°, las posiciones apicales ocupan los átomos de oxígeno remanentes y el rango de los ángulos O<sub>ax</sub>-Sn-O<sub>ax</sub> va desde 146.92(9) a 152.79(9)° (**Figura 11**).<sup>24b</sup> Jian-Fang encontró que el espaciador inorgánico, [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, puede ser reemplazado por espaciadores orgánicos más largos, para generar cavidades de gran tamaño que puede potencialmente emplearse en química huésped-anfitrión.<sup>24b</sup>



**Figura 11.** Estructura macrocíclica del compuesto  $[(R_2SnO)_3(RSnOH)_2(CO_3)]_2$  formado entre dos bloques tipo escalera basados en estanoxanos (parte o el total de los grupos benzilo en el estaño fueron omitidos para una mayor claridad).<sup>24b</sup>

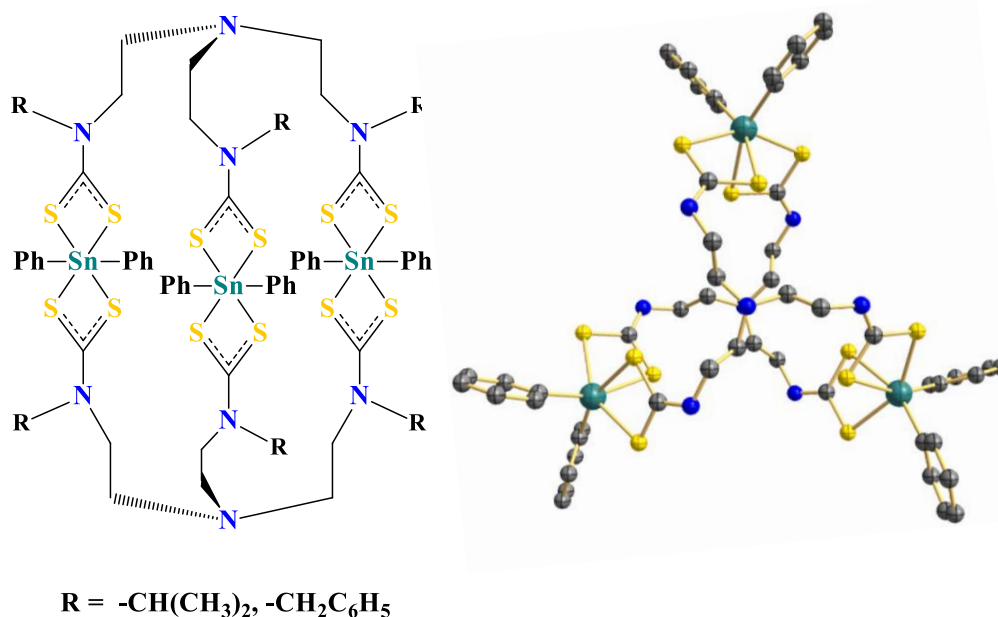
Dehnen y colaboradores reportaron la formación de cajas de sulfuro de organoestaño, ensamblada a partir de ligandos orgánicos y complejos estaño-azufre. Una de las estructuras caracterizada por DRXMC y análisis espectroscópicos se muestra en la **Figura 12**; el componente inorgánico está basado en unidades de construcción  $[Sn_3S_5]$  que por un lado están unidas por los espaciadores orgánicos derivados de naftaleno, y por el otro se dimerizan para dar lugar a un cúmulo  $[Sn_6S_{10}]$  con un anillo central de  $Sn_2S_2$  (**Figura 11**).<sup>24c</sup>



**Figura 12.** Estructura tipo caja preparada por el grupo Dehnen, donde se observan átomos de azufre como puente entre átomos de estaño que a su vez están coordinados a un ligando orgánico derivado de naftaleno. La parte inorgánica que genera la conectividad entre los grupos conectores orgánicos está constituida por un cúmulo  $[Sn_6S_{10}]$ .<sup>24c</sup>



Por otro lado, como parte del análisis del comportamiento de sistemas macrocíclicos o tipo caja conteniendo átomos de estaño, en 2008 Tlahuext, Cardoso y colaboradores reportaron la síntesis de compuestos tipo caja ensamblados a partir de ligandos tris-ditiocarbamato y difenilestaño(IV). Para estos compuestos los grupos ditiocarbamato están coordinados a los átomos de estaño de una manera anisobidentada, confirmando dicha coordinación mediante las distancias de enlace covalente S-Sn entre 2.437(3) y 2.5813(1) Å y las interacciones secundarias entre 2.667(2) y 2.7081(1) Å. Los átomos de estaño se encuentran hexacoordinados con una geometría de coordinación de octaedro distorsionado, la cual fue comprobada también mediante RMN de  $^{119}\text{Sn}$  con valores desde  $\delta = -512$  a  $-514$  ppm, dentro del intervalo que indica que los átomos de estaño son hexacoordinados (**Figura 13**).<sup>24d</sup>

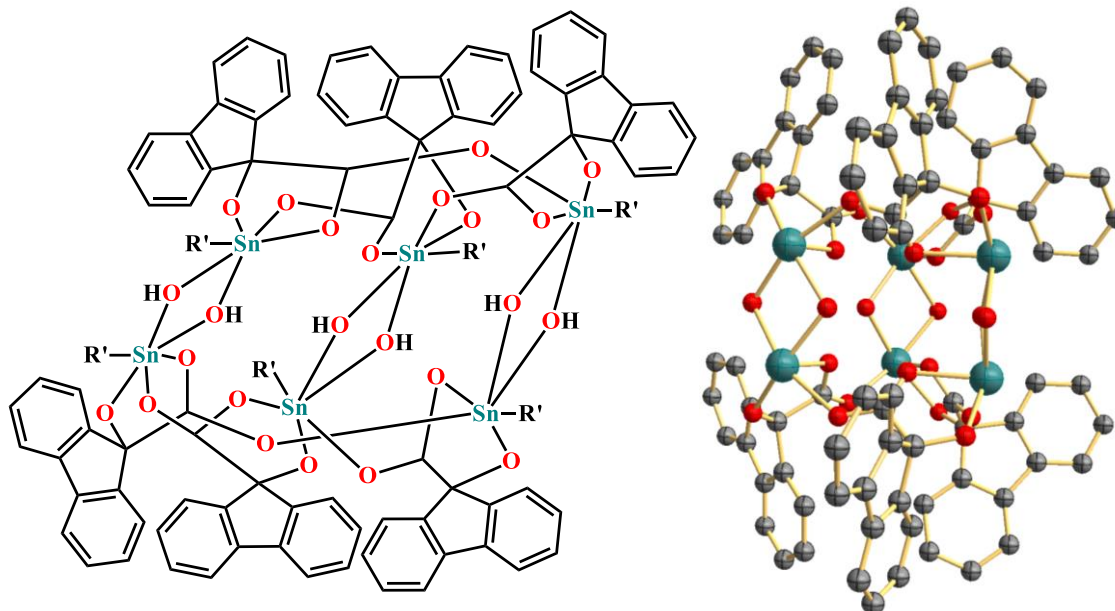


**Figura 13.** Caja ensamblada a partir de un tris-ditiocarbamato y  $\text{Ph}_2\text{Sn}$  (los sustituyentes en los átomos de N fueron omitidos para una mayor claridad).<sup>24d</sup>

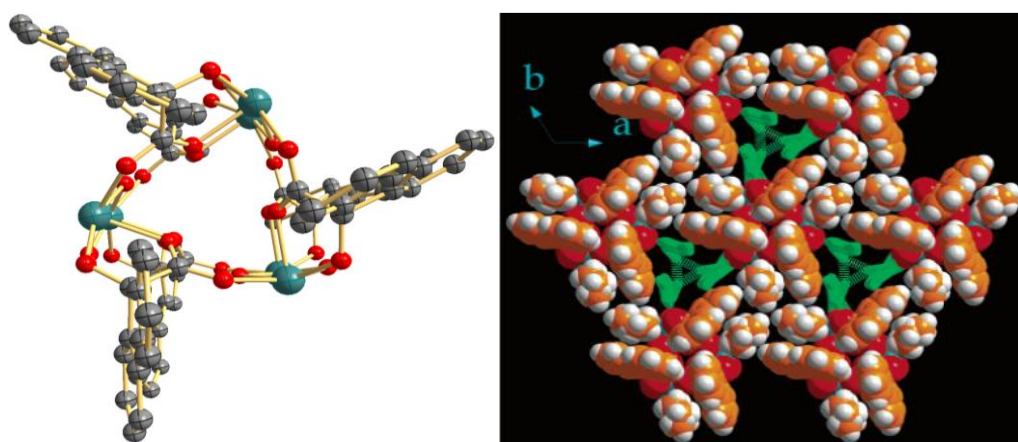
Otro ejemplo es una caja tipo organoestannoxano hexanuclear que fue sintetizada por el grupo de Chandrasekhar mediante la reacción de  $n\text{BuSn}(\text{O})\text{OH}$  con el ácido 9-hidroxi-9-fluorencarboxílico (**HFC**). La estructura se autoensambla a través de seis enlaces de coordinación de tipo  $\text{Sn}-(\text{H})\text{O} \rightarrow \text{Sn}$  denominados puentes hidroxilo. Esta estructura tiene forma de doble corona, donde cada una de estas coronas es el resultado de la trimerización *in situ* de tres ligandos HFC y tres grupos butilestaño. Fue a partir de la dimerización de estas coronas trinucleares por medio de los enlaces  $\text{Sn}-\text{O}(\text{H})-\text{Sn}$  que se genera la caja hexanuclear; la estructura molecular de la caja tiene simetría  $\text{C}_3$ . En la red cristalina esta estructura mostró canales regulares con partes hidrofóbicas e hidrofílicas alternadas que atrapan selectivamente diferentes tipos de moléculas huésped tales como agua y fenol. Una característica que se hace notar al visualizar la estructura es el ambiente de coordinación del átomo de estaño, que consiste de cinco átomos de oxígeno y un átomo de carbono; por lo tanto, la geometría de coordinación



alrededor de los átomos de estaño fue descrita como octaedro distorsionado. Los parámetros de enlace encontrados en el análisis de DRXMC son consistentes con los encontrados en otras cajas formadas por la coordinación de átomos de oxígeno al estaño (**Figura 14**).<sup>24e</sup> Como resultado de las interacciones de puente de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de una molécula fenol como huésped y parte de los oxígenos de los grupos carboxilato, así como entre los átomos de oxígeno de moléculas de agua y parte de las unidades Sn-OH del núcleo de estanoxano, se observa el empaquetamiento que ilustra la **Figura 15**.<sup>24e</sup>



**Figura 14.** Caja tipo organoestanoxano hexanuclear con simetría  $C_3$  formada a partir de seis ligandos HFC y seis fragmentos *n*-butilestano(IV).<sup>24e</sup>



**Figura 15.** Empaquetamiento de la caja tipo organoestanoxano hexanuclear que se muestra en la **Figura 12** (en color verde se muestran las moléculas huésped de agua y fenol).<sup>24e</sup>



## 2.4 Formación de estructuras discretas mediante ensamble metalosupramolecular usando tectones di- ó oligonucleares de organoestaño

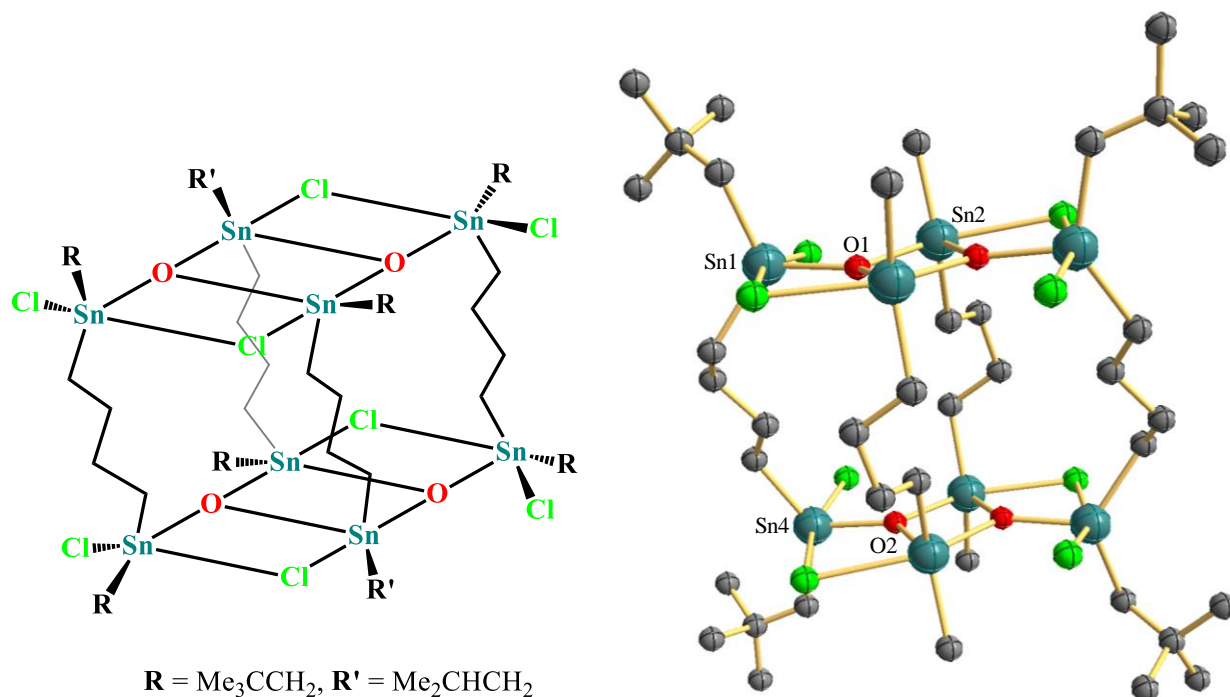
En el contexto de la química metalomacroscópica y supramolecular con estaño, generalmente son compuestos de estaño mononucleares que se han combinado con ligandos orgánicos o inorgánicos.<sup>25a-25j</sup> Se conocen diversas estructuras de organoestaño di- y trinucleares desde hace más de 80 años, los cuales son de fácil acceso;<sup>25k</sup> no obstante, su aplicación para la formación de ensamblajes metalosupramoleculares sigue estando poco desarrollada. Esto, a pesar del hecho de que se han logrado resultados bastante prometedores a partir de agregados de calcogenuros de estaño<sup>18k-25l</sup> o tectones<sup>25m,25n</sup> con un espaciador orgánico que sirve como conector entre los átomos de metal.<sup>24b,11a,18i,18l,25ñ-25u</sup>

Como se mostró en la sección anterior, hasta ahora compuestos tipo caja basados en centros metálicos de estaño, Sn(II) y Sn(IV), se han explorado poco<sup>26a,26b</sup> y hay sólo unos pocos informes sobre compuestos relacionados que utilizan componentes de organoestaño (IV).<sup>26c-26e</sup> Ensamblajes tipo jaula con unidades de construcción di- o oligonucleares de estaño también son conocidas y se pueden dividir en dos categorías. En la primera categoría, los tectones son bloques de construcción secundario basados en complejos oligonucleares inorgánicos como óxidos, sulfuros y seleniuros de organoestaño (como el ejemplo de Dehnen que se describió en la Figura 11),<sup>26f-26h</sup> que luego están interconectados por diversos ligandos inorgánicos y orgánicos.<sup>26i-26l</sup> En la segunda categoría que se detallará en esta sección, hay compuestos organoestánicos con dos ó más centros de estaño en un solo bloque de construcción y vinculados a través de un espaciador orgánico que se utilizan para una posterior conexión con ligandos.<sup>26m-26ñ,14</sup>

Como se ejemplificó anteriormente, los halogenuros de organoestaño son susceptibles a la formación de puentes Sn–O–Sn y en consecuencia, si se emplean los tectones de organoestaño di- u oligonucleares, pueden lograrse a través de la formación de estas estructuras más complejas como macrociclos o cajas.<sup>26a,26b</sup> En otras palabras, la transformación por hidrólisis de halogenuros de organoestaño oligonucleares en el correspondiente óxido de organoestaño es una ruta conveniente para la generación de compuestos tipo caja. Partiendo de tectones diorganoestaño di-, tri y tetranucleares y bajo condiciones de hidrólisis completa de los enlaces Sn-halógeno, se obtendrán compuestos tipo caja o polímeros de coordinación infinitos. Por otro lado, las reacciones de hidrólisis incompletas de los dihalogenuros de diorganoestaño dan tetraorganodiestannoxanos que generalmente son diméricos,  $[R_2XSnOSnX'R_2]_2$  (X = halógeno; X' = halógeno u OH), en solución y en estado sólido se obtienen estructuras tipo escalera. El grupo de Jurkschat y colaboradores reportaron estructuras mixtas de tetraorganodiestannoxanos con doble escalera, que contienen dos diferentes grupos R y R'. Por ejemplo, la estructura  $[R(Cl)Sn(CH_2)_4Sn(Cl)R][R'(Cl)Sn(CH_2)_4Sn(Cl)R']O_2$  (R = Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>, R' = Me<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>), es una molécula simétrica en donde dos unidades de escalera Sn<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> son unidas a través de cuatro puentes de butileno para dar la caja de doble escalera. Cada átomo de estaño tiene una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, corroborada mediante análisis por difracción de monocristal, donde también observaron que, para los átomos de estaño exocíclicos, las posiciones ecuatoriales son ocupadas por dos átomos de carbono y uno de oxígeno; las posiciones axiales son ocupadas por dos átomos de cloro.

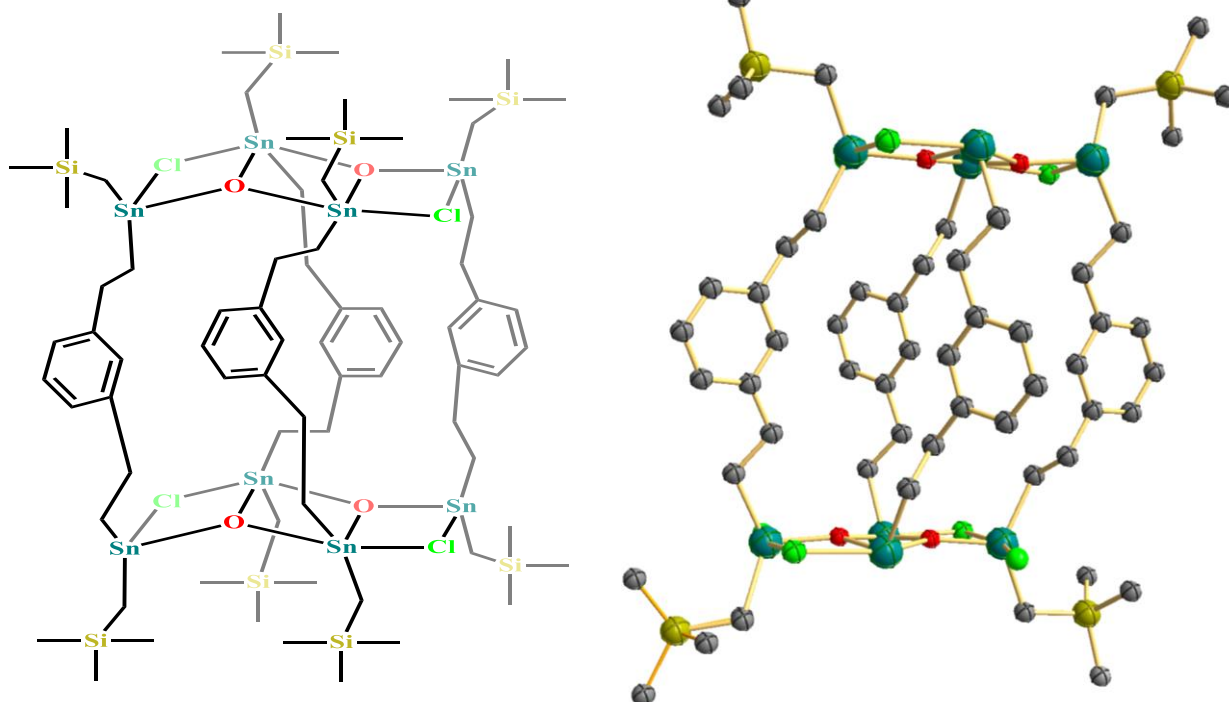


Mientras que, para los átomos de estaño endocíclicos las posiciones ecuatoriales están conformadas por dos átomos de carbono y uno de oxígeno y las posiciones axiales por un átomo de oxígeno y uno de cloro, generando distancias Sn(1)-O(1) y Sn(4)-O(2) de 2.020(5) y 2.017(5) Å. Este tipo de compuestos dio paso hacia el diseño de nuevos catalizadores tipo estanoxano donde los átomos metálicos están puenteados con diferentes grupos espaciadores (**Figura 16**).<sup>25v</sup>



**Figura 16.** Ejemplos de una caja molecular basada en unidades bis(tetraorganodiestanoxano) puenteados con grupos butileno (se omitieron los sustituyentes de grupos R' para una mayor claridad).<sup>25v</sup>

En la **Figura 17** se muestra la formación de otra estructura tipo escalera interesante y atractiva dentro de la química huésped-anfitrión, puesto que la estructura empleada conlleva al diseño de sistemas con cavidades mayores; para este diseño, el grupo de Tiekink y colaboradores usaron como espaciador orgánico entre los átomos de estaño al grupo *meta*-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-. En la estructura de DRXMC se observa que los grupos -CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> se encuentran orientados hacia afuera de la cavidad, minimizando las repulsiones entre todos los grupos sustituyentes. Las distancias Sn(1)-O(1) y Sn(1)-O(2) de 2.053(3) y 2.151(2) Å, respectivamente, son ligeramente más largas que la escalera previamente sintetizada por Jurkschat.<sup>25w</sup> Por resonancia magnética nuclear de <sup>119</sup>Sn se observan dos señales con desplazamientos en  $\delta = -79.1$  y  $\delta = -141.5$  ppm, en acuerdo con la estructura propuesta. Por sus características estructurales, estas cajas tienen potencial aplicación en la química huésped-anfitrión.<sup>25w</sup>



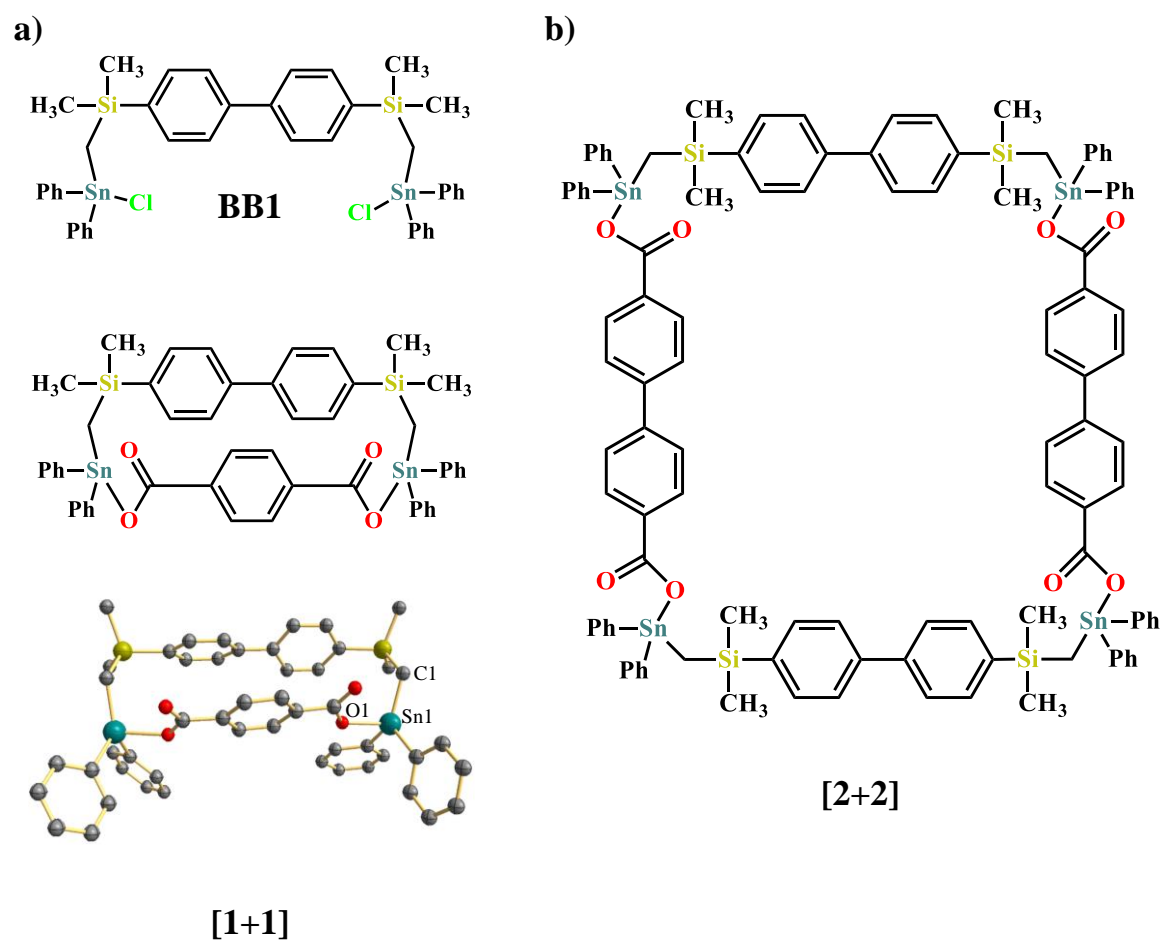
**Figura 17.** Estructura tipo jaula con doble escalera de estanoxanos y grupos *meta*-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- como espaciadores entre los átomos de estaño (los sustituyentes -CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> en los átomos de estaño endocíclicos fueron omitidos para mejor claridad en la estructura de DRXMC).<sup>25w</sup>

Muy recientemente, Jurkschat y colaboradores demostraron que un bloque de construcción consistiendo en un simple trípode con halogenuros de diorganoestaño en los extremos, MeSi(CH<sub>2</sub>SnRI<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (R = Ph, Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>), es también un excelente precursor para la síntesis de nuevos óxidos de diorganoestaño moleculares con estructura tipo jaula.<sup>27</sup>

Por otro lado, la interconexión de tectones de organoestaño di- o oligonucleares a través de ligandos ditópicos como carboxilatos, ditiocarbamatos, fosfatos, etc., constituye un camino elegante hacia ensamblajes metalosupramoleculares.<sup>28a,28b</sup> Por ejemplo, en el 2018 este tipo de tectones moleculares generó una ruta de síntesis a estructuras del tipo macrociclo y caja, mediante el proceso de autoensamblaje en combinación con ligandos orgánicos.<sup>14</sup> A partir de la reacción del tectón organometálico dinuclear **BB1** con ácido tereftálico en presencia de base se obtuvo un macrociclo [1:1] de 22 miembros (**Figura 18**); la resonancia magnética nuclear de <sup>119</sup>Sn mostró un desplazamiento típico para átomos de estaño tetracoordinados (en δ = -34 ppm), mientras que la estructura en estado sólido, determinada por DRXMC, se encontró una geometría pentacoordinada debido a la coordinación de una molécula de disolvente a cada estaño. Se encontraron distancias Sn...Sn de 11.057(1) Å y Si...Si de 10.901(1) Å. También se pudo apreciar el carácter de ácido de Lewis del átomo de estaño tras la interacción con diferentes disolventes coordinantes (MeOD-d<sub>4</sub> en δ = -118 ppm, DMSO-d<sub>6</sub> en δ = -168 ppm y Py-d<sub>5</sub> en δ = -135 ppm), desplazando la señal de resonancia



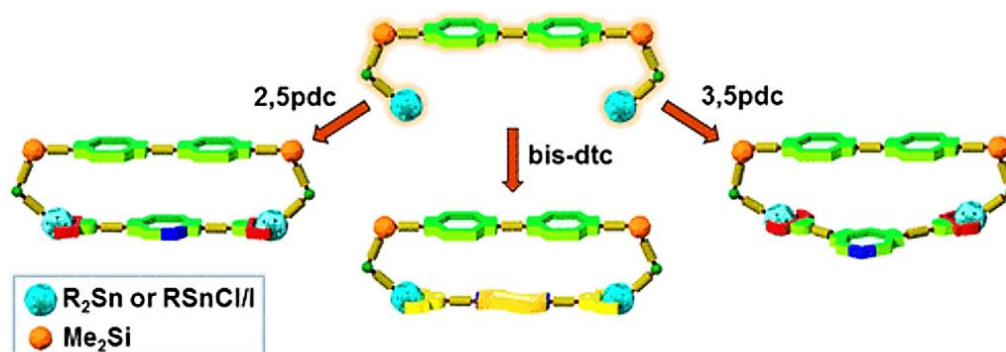
magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  a campo alto. Adicionalmente, empleando el tectón organometálico dinuclear **BB1** en una reacción con un conector más largo, 4,4'-bifenildicarboxilato, se llevó a cabo el autoensamblaje de un macrociclo [2+2], que fue caracterizado combinando estudios de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) y análisis por cálculos teóricos, indicando la formación de un ensamble con geometría de coordinación alrededor del átomo de Sn similares al macrociclo [1+1]; este macrociclo de 52 miembros mostró un desplazamiento en resonancia magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  de  $\delta = -27$  ppm (**Figura 18**).



**Figura 18.** a) Macrociclo [1+1] formado entre **BB1** y la sal de potasio del ácido tereftálico y su estructura de DRXMC, b) Macrociclo [2+2] con 4,4'-bifenildicarboxilato como conector.<sup>14</sup>

En 2019 se llevó a cabo una colaboración de nuestro grupo de investigación con el grupo del profesor Jurkschat, en la cual se descubrió que halogenuros de organoestaño dinucleares son también adecuados para la formación de macrociclos de 21 y 22 miembros (**Figura 19**), resultado de la reacción con ligandos orgánicos tipo dicarboxilato y bis-ditiocarbamato. En solución los macrociclos demostraron estar en equilibrio conformacional y configuracional.<sup>28b</sup>





**Figura 19.** Macrociclos de 21 y 22 miembros preparados en una estequiometría 1:1, a partir de la combinación de los ligandos: 2,5pdc = 2,5-piridindicarboxilato, bis-dtc = bis-dithiocarbamato de piperazina y 3,5pdc = 3,5-piridindicarboxilato con un conector dinuclear de organoestaño.<sup>28b</sup>

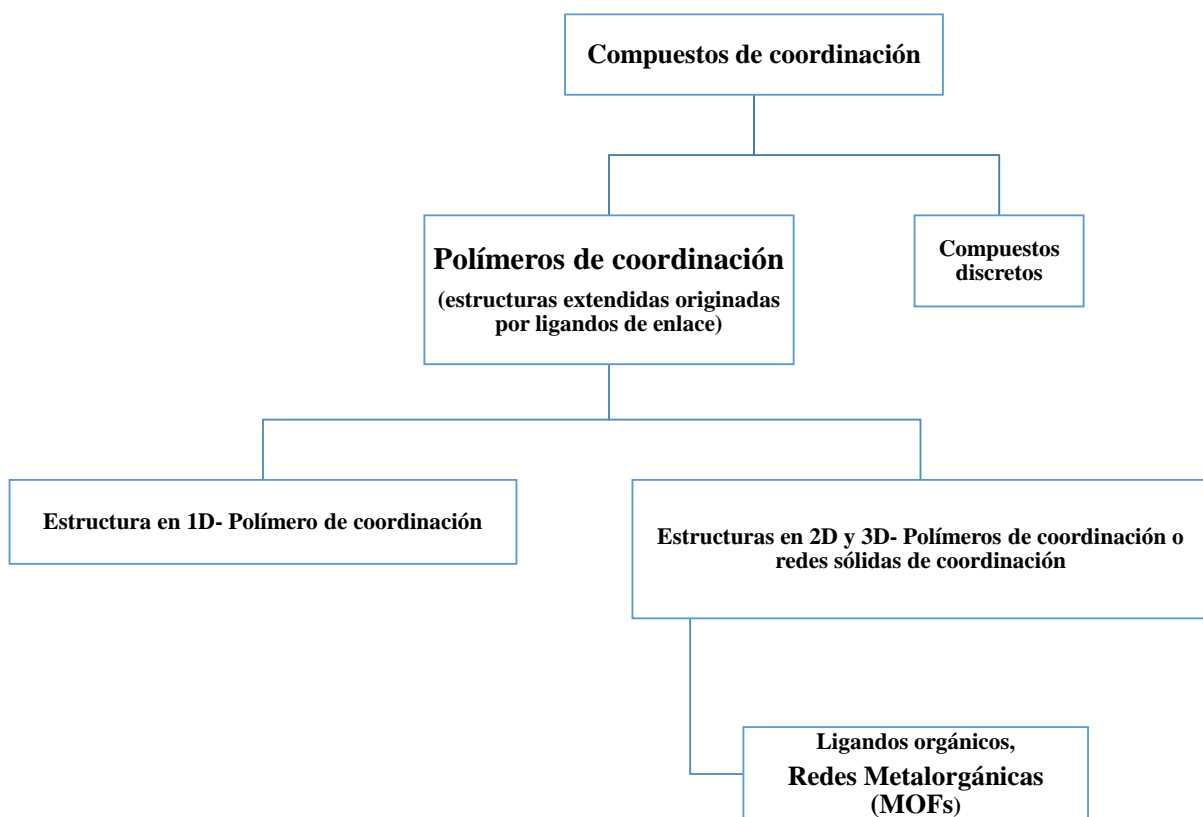
Lo anterior demuestran el potencial y la viabilidad de compuestos organoestaño conteniendo halogenuros en la formación de ensamblajes supramoleculares.

## 2.5 Polímeros de coordinación y redes metalorgánicas

Dado los logros en la síntesis orgánica de bloques de construcción para la generación de estructuras tipo macrociclo y tipo caja, nuestro interés también radicó en la formación de redes metalorgánicas bidimensionales y tridimensionales (MOF), que se describirá en la segunda parte de resultados de esta tesis.

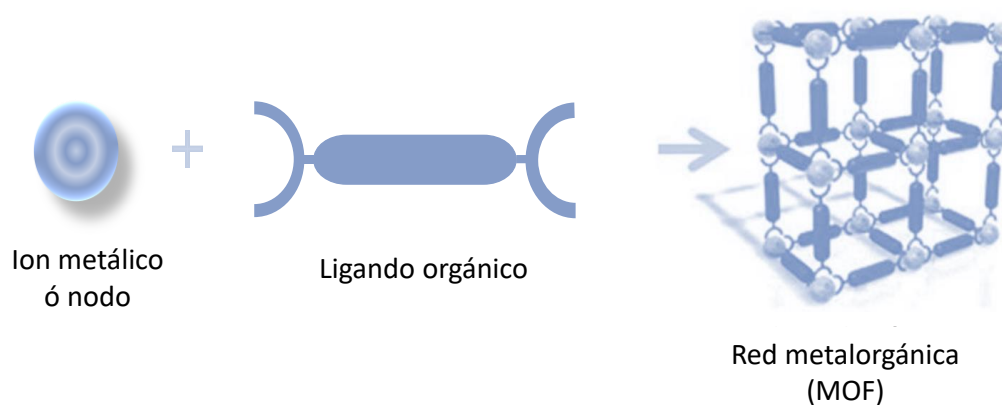
### 2.5.1 Historia, clasificación y definición de MOF

Desde hace 15 años, de acuerdo a la IUPAC, los polímeros de coordinación constituyen una subdivisión de los compuestos de coordinación, que comprende únicamente a cadenas poliméricas en 1D y no a compuestos en 2D y 3D.<sup>29</sup> Sin embargo, científicos asociados a revistas como Dalton Transactions, CrystEngComm y Crystal Growth&Design consideran polímeros de coordinación también a aquellos en 2D y 3D. Dentro de la clasificación de polímeros de coordinación en 2D y 3D, si los ligandos que unen a los átomos metálicos son orgánicos, entonces se emplea el término de redes metalorgánicas (**Figura 20**),<sup>30</sup> las cuales por sus siglas en inglés metalorganic frameworks (MOF). Los MOF han atraído gran atención, y han brindado a diversos grupos de investigación conceptos para establecer una definición general para este tipo de compuestos, estableciendo finalmente que una red metalorgánica es un material extendido, compuesto por ligandos orgánicos coordinados hacia un centro metálico.<sup>31</sup>



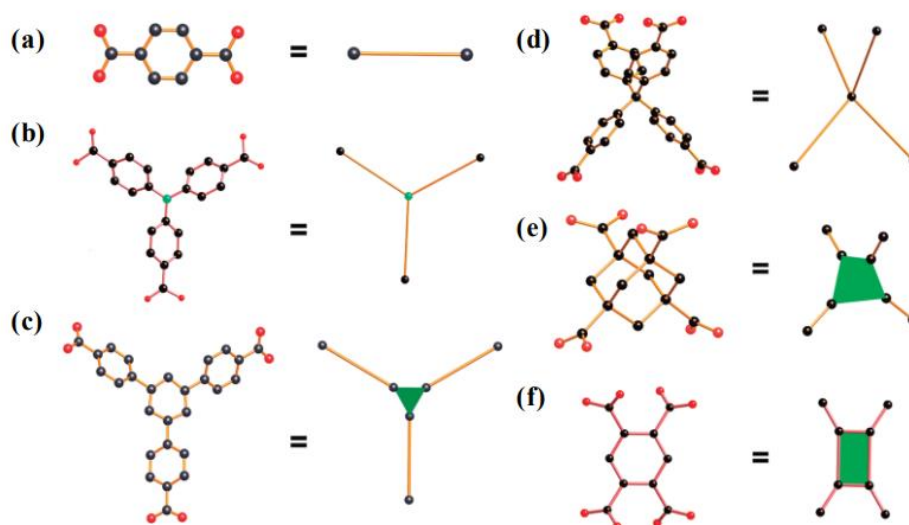
**Figura 20.** Jerarquía tentativa de polímeros de coordinación y redes metalorgánicas (MOF)<sup>31</sup>

Los MOF se estructuran mediante la combinación de bloques inorgánicos de naturaleza metálica (iones metálicos discretos o conjunto de iones metálicos en forma de una unidad de construcción secundaria o considerando sus siglas en inglés "Secondary Building Unit" (SBU)) y de espaciadores orgánicos, que actúan normalmente como ligandos mono o bidentados, y se coordinan con las unidades inorgánicas. Los primeros actúan como nodos, los cuales se unen entre sí a través de los ligandos o espaciadores orgánicos, pudiendo generar estructuras cristalinas mono-, bi- o tridimensionales (**Figura 21**). Estos dos tipos de unidades son de naturaleza físico-química muy diferentes y tienen un papel totalmente distinto en el diseño y proceso de síntesis. La elección de un determinado metal y ligando orgánico, junto con las apropiadas condiciones de síntesis, puede dar lugar a la generación de un material tipo MOF con una determinada topología, estructura cristalina y porosidad interna. La consideración geométrica y los atributos químicos de los nodos metálicos SBU y los ligandos permiten predecir la topología de la red, y diseñar nuevas clases de materiales porosos con estructuras robustas y alta porosidad.<sup>29</sup>



**Figura 21.** Unidades estructurales presente en los materiales tipo MOF.<sup>29</sup>

Con respecto a la parte inorgánica (cationes metálicos o SBU) se han podido incorporar con éxito, una gran variedad de átomos metálicos en estados de oxidación estables de diversa naturaleza, por ejemplo: metales alcalinos, alcalino-térreos, y otros metales de los grupos principales, metales de transición y tierras raras. Las SBU presentan formas y composiciones particulares debido a los diferentes puntos de conexión que establecen con los espaciadores orgánicos, desde algunas más simples a otras muy complejas.<sup>32a</sup> Respecto a los ligandos orgánicos, la mayor parte de los estudios recientes se han concentrado en el análisis del tipo de conectividad que se establece a través de los átomos de oxígeno en un ligando con grupos carboxílicos terminales (**Figura 22**).<sup>32b-32d</sup> Un ejemplo del uso de los ácidos carboxílicos, es el ácido tereftálico, que se ha revelado como entre los más versátiles ligandos en la preparación de MOF.<sup>32e</sup> No obstante, también se han usado ácidos monocarboxílicos para formar materiales híbridos tipo MOF, como es el caso del ácido fórmico o acético.<sup>32f</sup> Es importante mencionar que la formación de MOF no está limitada al uso de ácidos carboxílicos sino que también pueden formar materiales híbridos los ácidos fosfónicos y fenólicos, entre otros.<sup>32g</sup>



**Figura 22.** Potenciales ligandos para la generación de MOF: Espaciador orgánico con (a) dos grupos carboxílicos con disposición lineal, (b) y (c) con tres grupos carboxílicos con disposición triangular, (d) y (e) con cuatro grupos carboxílicos con disposición tetraédrica y (f) con cuatro grupos carboxílicos con disposición cuadrada.<sup>32c</sup>

El desarrollo de los MOF constituye un nuevo campo en la ciencia, que aun en nuestros días, continúa creciendo con más de 70,000 redes metalorgánicas descritas hasta el año 2017 que fueron obtenidas experimentalmente mediante distintas metodologías.<sup>33</sup>

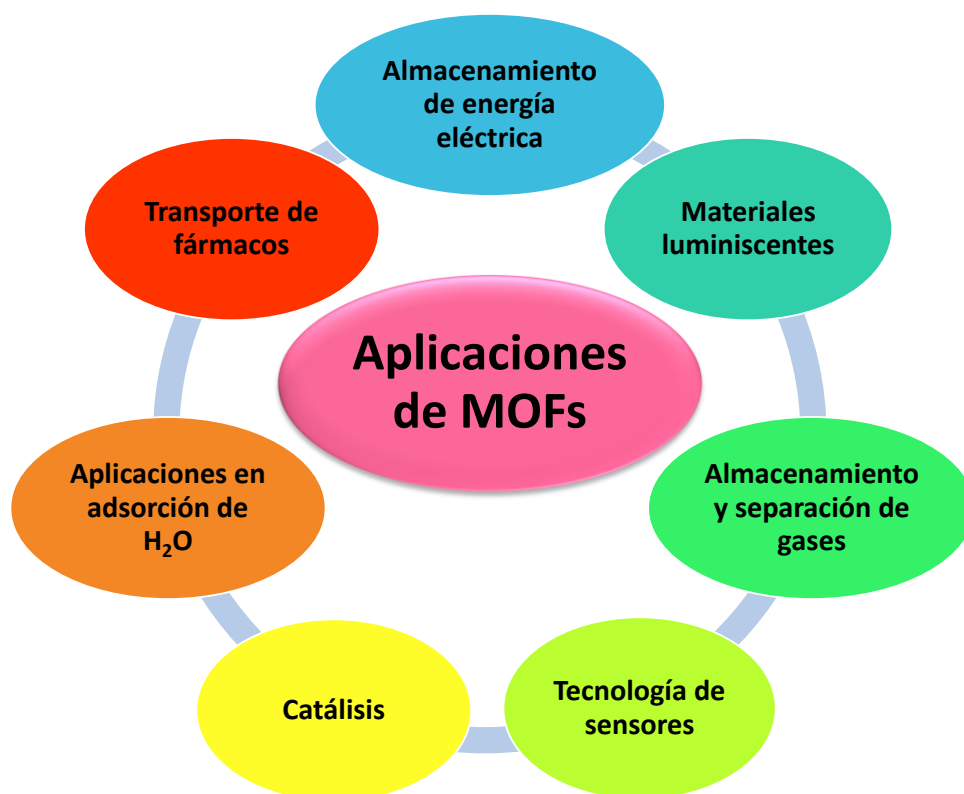
### 2.5.2 Metodologías de síntesis para la obtención de Redes Metalorgánicas (MOF)

En realidad, no existe un método general único para la síntesis de redes metalorgánicas, puesto que normalmente se elige de acuerdo a las condiciones con que cuente el laboratorio o bien de acuerdo a los objetivos relacionados con las características deseadas del material final. La metodología puede tener efecto en el resultado de la morfología, tamaño de partícula, tamaño de cristal e incluso en algunas de las propiedades del material.<sup>33b-33d</sup> Probablemente la metodología de “síntesis solvotérmica” sea la más usada y se puede describir como una técnica en la que la mezcla de reacción se calienta dentro de un contenedor sellado, de tal manera que, comúnmente se alcanzan temperaturas por arriba del punto de ebullición del disolvente utilizado.<sup>33e,33f</sup> Se usa ampliamente para la síntesis de redes metalorgánicas, donde el ligando orgánico y una sal metálica en presencia de disolventes polares como agua, alcoholes, dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), entre otros, reaccionan por largo tiempo, demostrado que es efectiva para obtener cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal (DRXMC) y es una de sus principales ventajas;<sup>33e,33f</sup> obtener un cristal adecuado es de suma importancia, pues de esta manera es posible hacer la determinación estructural completa del nuevo material. Entre sus desventajas se encuentra que es un proceso lento y se consideran condiciones extremas (no es química suave), en el cual las reacciones pueden demorar desde varias horas hasta días, y que muchas veces es necesario emplear disolventes que pueden ser



nocivos para la salud. Además, por lo general, las reacciones se llevan a cabo en recipientes de acero sellados (celdas), por lo que es difícil monitorearlas; no es posible observar los cambios ocurridos con el tiempo, ni seguir el avance de la reacción a menos que ésta se detenga y se abra el recipiente, por lo que se utiliza la variación de condiciones de reacción hasta encontrar las condiciones más adecuadas (tiempo, temperatura, estequiometría, concentración, etc.), en las que se producen cristales adecuados del material deseado.<sup>33e,33f</sup> Por ello, otras metodologías de síntesis se han explorado con el fin de encontrar procedimientos que tengan menor impacto al medio ambiente (química verde) y cuyas condiciones sean más suaves; por ejemplo, evitar el uso de disolventes o largos tiempos de reacción, así como altas temperaturas o presiones.<sup>33b,33g,33h</sup> De esta forma, se han desarrollado métodos de síntesis basados en el uso de microondas, un equipo de molienda mecánica, empleo de catalizadores reutilizables, etc.

Aunado al crecimiento exponencial de la derivación de nuevos MOF, cabe destacar que estos polímeros de coordinación 2D ó 3D poseen propiedades únicas, tales como alta porosidad, diversidad estructural y alta estabilidad para ser utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, en catálisis,<sup>34a,34b</sup> almacenamiento y separación de gases,<sup>34c,34d</sup> transporte de fármacos<sup>34e,34f</sup> y tecnología de sensores (**Figura 23**).<sup>34g,34h</sup> La adsorción de gases es una de las aplicaciones más exploradas de las redes metalorgánicas, siendo de gran interés la adsorción de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, principalmente por cuestiones energéticas y medioambientales.<sup>34i-34k</sup>



**Figura 23.** Aplicaciones de redes metalorgánicas (MOF).<sup>34a-34k</sup>



### 2.5.3 Características en la formación de redes metalorgánicas con metales lantánidos (LOF)

En este trabajo de tesis, el interés radica en la obtención de redes metalorgánicas no clásicas, es decir, redes metalorgánicas construidas con lantánidos (LOF) que se pueden considerar como una subfamilia de los MOF, ya que comparten muchas de las características de las redes metalorgánicas construidas con los metales de transición (redes clásicas), y además cuentan con características propias de los lantánidos, tales como propiedades electrónicas, magnéticas y de emisión.<sup>35a-35f</sup>

La serie de lantánidos está conformada por un grupo de elementos que siguen al lantano ( $Z=57$ ) hasta llegar al lutecio ( $Z=71$ ), se caracterizan por ocupar el subnivel electrónico “4f”, su reactividad es alta y su principal característica es que son altamente electropositivos, identificados por el ion  $\text{Ln}^{3+}$  o  $\text{M}^{3+}$  como su estado de oxidación principal. El radio de este grupo de iones disminuye con el aumento del número atómico a partir del elemento lantano debido a que la carga nuclear efectiva tiene un aumento a lo largo de toda la serie, esto constituye la denominada contracción lantánida; dicha contracción da a los lantánidos la propiedad de carácter duro, y es esto lo que explica la tendencia a unirse a átomos donadores fuertes como el oxígeno, nitrógeno, flúor, etc.<sup>36</sup>

Actualmente, hay un gran interés en el desarrollo de materiales con propiedades como catalizadores, magnetismo y fluorescencia, y la atención se ha enfocado en elementos lantánidos, que poseen la característica de tener una gran diferencia en el número de electrones y en sus radios atómicos, lo cual puede favorecer a diferentes tipos de materiales en los que se puede variar de manera significativa sus propiedades magnéticas.<sup>36</sup>

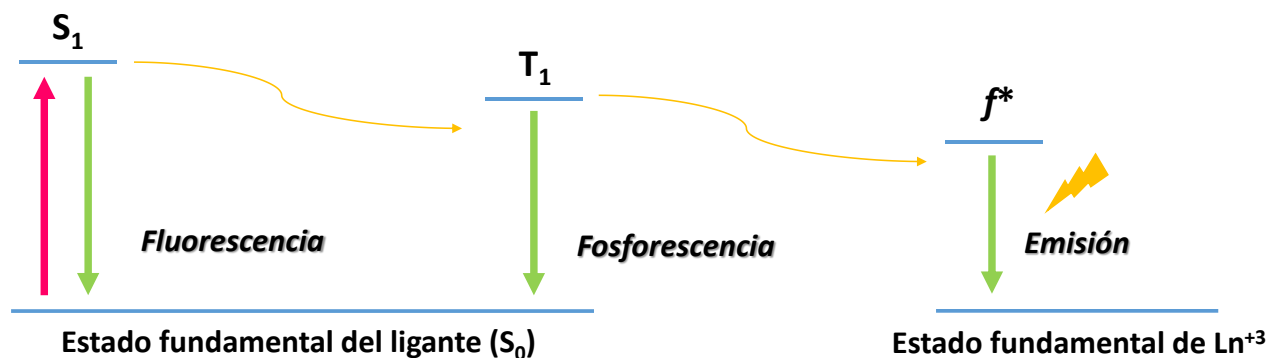
No obstante, el diseño controlado de LOF es mucho más complejo que el de redes derivadas de metales de transición, quizá por causa de la esfera de coordinación de los lantánidos (variabilidad de su número de coordinación, entre 6 y 9 o más, dependiendo del ligando), ya que es más difícil de “controlar” por la falta de direccionalidad en los enlaces de los lantánidos.<sup>37</sup>

Estas características hacen atractivos el uso de los metales lantánidos para la formación de MOF, pues tales características de coordinación permiten la obtención de nuevas estructuras, comúnmente familias isoestructurales, que serían complicadas de obtener con los metales de transición, pues no es común que los metales de transición alcancen números de coordinación tan altos. Además, es importante resaltar que los materiales construidos con lantánidos han mostrado contar con buena estabilidad térmica y química a pesar de la variabilidad de números de coordinación.<sup>37</sup>

La luminiscencia es una de las características más atractivas e interesantes de estudiar en redes LOF (**Figura 24**). Por lo general está relacionada al tipo de ion, siendo los LOF de Eu y Tb las redes mayormente descritas por sus emisiones características en el espectro visible (en el rojo y verde, respectivamente), cuando son excitadas con luz UV.<sup>35b, 35d, 38a-38c</sup> Aunque otras LOF no dejan de ser interesantes ya que muestran emisión principalmente en el infrarrojo cercano.<sup>38d, 38e</sup> Desafortunadamente, esto hace menos popular su estudio porque los fluorómetros convencionales no



alcanzan tales intervalos de medición. La luminiscencia en los LOF normalmente está originada por un proceso de transferencia de carga del ligando al metal (ligand-to-metal-charge-transfer, LMCT), proceso conocido como efecto antena<sup>38f</sup> el cual puede darse a través de los enlaces del sistema o a través del espacio. El ligando funciona como antena, al absorber luz, se excita al estado singulete que después por entrecruzamiento de sistema genera el estado triplete. La energía se transfiere usualmente al lantánido desde el estado triplete, para después liberar la energía en forma de luz.<sup>39a,39b</sup>



**Figura 24.** Diagrama que ilustra los fenómenos de fotofísica de lantánidos: el estado singulete  $S_1$  puede generar fluorescencia, el estado triplete  $T_1$  puede generar fosforescencia y el estado excitado del lantánido  $f^*$  puede generar luminiscencia.<sup>38f</sup>

Las propiedades de emisión son afectadas por la presencia (o ausencia) de distintas moléculas coordinadas a los metales, o que se encuentran dentro de las cavidades de los MOF. Estudios previos de LOF con lantánidos han usado este principio de efecto antena, como el material sintetizado por Reineke y colaboradores en 1999,<sup>39c</sup> con el cual se sentaron las bases del uso de LOF como sensores. Las redes metalorgánicas de lantánidos aplicadas como sensores se han usado para detectar moléculas orgánicas pequeñas,<sup>39d</sup> cationes,<sup>39e</sup> aniones,<sup>39f</sup> así como vapores de diversas sustancias.<sup>39g</sup>

La idea de usar MOF como sensores parte de un principio sencillo: medir el cambio en alguna de las propiedades fisicoquímicas de la red metalorgánica al interactuar con algún huésped, sea de tipo atómico, molecular, neutro o iónico.<sup>39g</sup> Para el caso de los LOF, que pueden emitir luz, se miden los cambios de la intensidad de emisión al interactuar con diferentes especies químicas.<sup>39g</sup> Un aspecto fundamental en el uso de estos materiales como sensores radica en la presencia de sitios metálicos insaturados (open metal sites, exposed metal centres, unsaturated metal sites, o coordinatively unsaturated metal sites). Comúnmente, a los centros metálicos de estas redes metalorgánicas se encuentran coordinadas moléculas de disolvente, que pueden ser removidas mediante algún proceso de activación. Los sitios vacantes generados al remover dichas moléculas son los sitios metálicos insaturados. En el caso de los LOF, que alcanzan altos números de coordinación por su tamaño de radio es muy común encontrar varias moléculas de disolvente en la esfera de coordinación que pueden removerse y generar los ya mencionados sitios metálicos insaturados, por lo que es posible polímeros



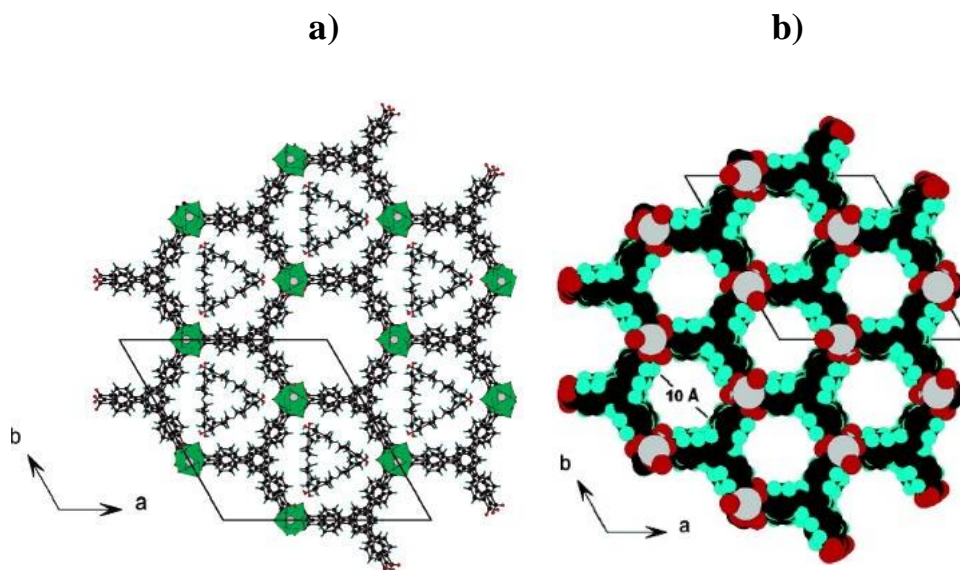
de coordinación con sitios adecuados para enlazar moléculas ubicadas en los poros sin alterar la estructura del material.<sup>39h</sup>

Las redes metalorgánicas poseen algunas ventajas sobre otros sensores, tales como tamaño y forma de poros definidos que pueden otorgar selectividad en el tipo de compuestos que se detectarán, así como mejorar la interacción entre el material y el analito; lo que se traduce en mayor concentración de éste, y por lo tanto mayor sensibilidad, así como la posibilidad de diseñar la estructura metalorgánica acorde a lo que se requiera detectar.<sup>40</sup> La adsorción de moléculas en los LOF normalmente es reversible, por lo que existe la posibilidad de remover el analito y entonces reusar/reciclar el sensor.<sup>38a,38c</sup>

Este tipo de materiales se han usado incluso para detectar explosivos, como fue el caso descrito por Ning He y colaboradores en 2019, en donde la red metalorgánica construida con átomos de Eu y ácido tereftálico con fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Eu}_3(\mu_3\text{-OH})(1,4\text{-BDC})_3(\text{HCOO})_3]$  es capaz de detectar trinitrotolueno, ácido pícrico y 2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramina en una suspensión en etanol. El método de detección es el apagamiento de la emisión de la red metalorgánica en la presencia de los compuestos mencionados y la posibilidad poder reusarse varias veces con tan solo lavarla con etanol.<sup>38c</sup>

Existen otros ejemplos de estudios previos de LOF formados con metales lantánidos, como la MIL-103 sintetizada por Férey y colaboradores, la cual es una LOF que denota una estructura de gran área superficial y porosidad permanente, debido al tamaño del ligando orgánico 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno (BTB, G1-O) que se encuentra coordinado al metal Terbio. MIL-103 fue sintetizado mediante una reacción solvotérmica y por DRXMC se determinó que cristaliza en un grupo espacial trigonal, donde cada átomo de Tb está coordinado a 9 átomos de oxígeno, de los cuales 8 son provenientes de grupos carboxilato y uno de una molécula de agua. El poliedro  $[\text{TbO}_9]$  forma cadenas en dirección del eje c que son conectados por ligandos tricarboxílico generando poros hexagonales en 1D que contienen moléculas no coordinadas de ciclohexanol (**Figura 25a**). Cuando las moléculas huésped del disolvente son retiradas, se generan cavidades cilíndricas con un diámetro de poro de 10 Å (**Figura 25b**).<sup>41</sup>





**Figura 25.** a) Red metalorgánica MIL-103 formada entre el metal Tb y el ligando orgánico BTB con moléculas no coordinadas de ciclohexanol y b) tamaño de poro de 10 Å de la MIL-103.<sup>41</sup>

No obstante, algunos de los lantánidos como el metal tulio han sido poco explorados en la formación de redes metalorgánicas con el ligando BTB, principalmente cuando se trata de su caracterización a través de la formación de monocristales para su caracterización mediante DRXMC (difracción de rayos X de monocristal).<sup>41</sup>



### 3. JUSTIFICACIÓN

La motivación y justificación de este trabajo de investigación se centra en el establecimiento de razones específicas, por las cuales se decidió desarrollar cada una de las partes del contenido aquí descrito, de acuerdo a lo que se estipula a continuación:

Compuestos di- y tri-nucleares de organoestaño:

- ✚ La formación de halogenuros de organoestaño como una síntesis elegante, con altos rendimientos y pureza debido a la reacción selectiva en los enlaces Sn–C originada por el proceso de halogenación, permite también la formación de compuestos organoestaño di- y tri-nucleares que son poco estudiados hasta el momento.
- ✚ Dependiendo de la naturaleza y el número de sustituyentes unidos a los átomos de estaño en los complejos de organoestaño con diversos ligandos orgánicos e inorgánicos, se logró la formación de arquitecturas moleculares específicas y frecuentemente complejas, incluidos macrociclos y conjuntos tipo caja.
- ✚ Los cambios de los sustituyentes en los átomos de estaño modifican la acidez de Lewis, lo que puede ser un requisito importante para la formación exitosa de estructuras macrocíclicas o tipo caja.
- ✚ Los compuestos de estaño tetracoordinados cuentan con la posibilidad de un aumento del número de coordinación, lo que permite formar enlaces con otros compuestos, por ejemplo, el disolvente o moléculas huésped.

Diseño y construcción de un polímero de coordinación con un lantánido:

- ✚ La selección de un lantánido como centro metálico en la formación de polímeros de coordinación, se debe a sus altos números de coordinación, lo cual puede generar un gran número de geometrías diferentes, permitiendo la formación de muchos tipos de estructuras, con posibles aplicaciones diferentes.
- ✚ El metal tulio Tm, al igual que los demás elementos de la serie de lantánidos tiene una variabilidad en su número de coordinación, generalmente 6-12, permitiendo que el metal lantánido se pueda coordinar con moléculas de agua o con halógenos, para después estos enlaces sean comúnmente utilizados como sitios activos en la catálisis o intercambio iónico.
- ✚ Algunas redes metalorgánicas forman estructuras inestables térmicamente, es decir, donde los ligandos pueden ser fácilmente reemplazados por otros ligandos con un aumento de temperatura.



- ✦ Las redes metalorgánicas presentan una mayor estabilidad con ligandos aniónicos o con átomos donadores, como el oxígeno, de alta electronegatividad; por esta razón se decidió utilizar un ligando tricarboxílico, el cual contiene un centro rígido de cuatro anillos aromáticos que puede coordinarse hacia centros metálicos de tulio, obtenido mediante la reacción de ciclocondensación de la 4-metilacetofenona y después su correspondiente oxidación.
- ✦ El uso del metal tulio, de la serie de los lantánidos, en la cristalización de la red metalorgánica 3D tipo LOF no ha sido reportada hasta el momento, en comparación con sus vecinos La, Pr, Nd, Pm, Eu y Tb. Redes del tipo LOF no solo poseen las características propias de MOF, tales como la presencia de canales, sino pueden exhibir además propiedades adicionales derivadas de las propiedades intrínsecas de estos metales, generando un compuesto multifuncional.
- ✦ Explorar la síntesis de LOF resulta desafiante, porque es necesario obtenerlos en forma de monocristales para lograr la determinación estructural completa y su caracterización estructural inequívoca; de otra forma es difícil deducir la estructura resultante y analizar el tamaño de los poros.
- ✦ El átomo de tulio como elemento presenta fluorescencia con brillo azul cuando es expuesto a una fuente de luz ultravioleta, se usa en la fabricación de billetes europeos en un intento de combatir su falsificación. No obstante, una de las aplicaciones más interesantes, y que hoy en día está cobrando mucha fuerza, es en la fabricación de dispositivos láser de temperatura ambiente (proceso de dopaje).
- ✦ La incorporación del metal tulio da origen a la fabricación de materiales cerámicos magnéticos, muy empleados en la construcción de equipos de microondas, al igual que en la fabricación de algunos materiales superconductores de alta temperatura.
- ✦ Con base en las propiedades del ligando BTB y el metal Tm se pueden esperar propiedades estructurales adicionales de índole luminiscente y magnética.



## 4. HIPOTESIS

Si se diseñan y sintetizan bloques de construcción di- y tri-nucleares que incorporen grupos funcionales que puedan reaccionar con reactivos inter-conectores, en nuestro caso un ligando inorgánico (óxido) o un ion lantánido por medio del autoensamblaje, entonces es posible generar con ellos diversos compuestos/estructuras con propiedades emergentes derivadas de la formación de compuestos tipo macrociclo, estructuras tipo caja o polímeros de coordinación, dependiendo de la modalidad del bloque de construcción y la estequiometría utilizada.

## 5. OBJETIVO GENERAL

Diseñar, sintetizar y caracterizar bloques de construcción de constitución dinuclear y trinuclear para la generación de macrociclos, cajas moleculares o polímeros de coordinación con estaño o tulio, elementos poco explorados en este contexto hasta el momento.

### 5.1 Objetivos específicos

1. Establecer condiciones de reacción para la síntesis de bloques de construcción di- y tri-nucleares que poseen grupos funcionales para una posterior transformación a estructuras por medio del autoensamblaje. Para ello, el enfoque se centrará en bloques con grupos organoestaño y de ácido carboxílico.
2. Desarrollar estrategias de síntesis para interconectar las entidades di- y tri-nucleares, para la formación de estructuras tipo macrociclo, tipo caja o polímeros de coordinación.
3. Caracterizar los bloques de construcción di- y tri-nucleares, y sus respectivos ensamblajes tipo macrociclo, tipo caja o polímero de coordinación por medio de técnicas espectroscópicas según sea el caso (IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , HSQC, HMBC, DOSY), espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.
4. Discutir y analizar las estructuras y propiedades físicas de los productos en el contexto de la literatura actual.



## 6. METODOLOGIA DE SINTESIS

### 6.1 Síntesis de la serie de bloques organoestaño dinucleares BD1-BD3.

#### Síntesis del compuesto **BD1**

Se solubilizaron en 100 mL de THF seco los compuestos: **PRE** (1,4'-bis[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl]Bifenilo, 1.55 g, 4.22 mmol) y un exceso de Mg (2.05 g, 84.36 mmol), bajo atmósfera de nitrógeno y seguido del calentamiento de la mezcla a temperatura de ebullición durante 6 h. Después de enfriar la solución a temperatura ambiente, fue adicionada gota a gota una solución de Ph[(CH<sub>3</sub>)SiCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SnI (4.19 g, 8.44 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en agitación toda la noche y después se hidrolizó con agua destilada; la fase orgánica se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se secó con MgSO<sub>4</sub>. Finalmente, después de la filtración, el disolvente se eliminó al vacío. El sólido resultante se lavó con etanol y se secó al vacío. El producto **BD1** (3.52 g, 3.39 mmol) de color amarillo mostró una solubilidad en cloroformo y diclorometano, con un rendimiento del 80%.

#### Síntesis del compuesto **BD2**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD1** (1.00 g, 0.96 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y posteriormente durante un período de tiempo de una hora, se agregó gota a gota una solución 2 M de cloruro de hidrógeno en éter dietílico (0.96 mL, 1.92 mmol) diluido en 30 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Consecutivamente, se evaporó el disolvente y el sólido se secó bajo vacío para dar el producto **BD2** (0.89 g, 0.93 mmol) en forma de un sólido color amarillo con un rendimiento del 97 %.

#### Síntesis del compuesto **BD3**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD1** (1.00 g, 0.96 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y después se añadió yodo elemental (0.49 g, 1.93 mmol) en pequeñas porciones durante 120 min. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Posteriormente, el disolvente y el subproducto (yodobenceno) fueron removidos al vacío, para finalmente dar lugar al producto **BD3** (1.07 g, 0.94 mmol) de color amarillo con un rendimiento del 98 %.

### 6.2 Síntesis de la serie de bloques organoestaño dinucleares BD4-BD6.

#### Síntesis del compuesto **BD4**

Se solubilizaron en 100 mL de THF seco los compuestos: **PRE** (1,4'-bis[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl]Bifenilo, 1.41 g, 3.84 mmol) y un exceso de Mg (1.87 g, 76.95 mmol), bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción fue calentada a temperatura de ebullición durante 6 h. Después de enfriar la solución a temperatura ambiente, fue adicionada gota a gota una solución de Ph<sub>2</sub>[CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)]SnI (5.04 g, 6.67 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en agitación toda la noche y después se hidrolizó con agua destilada; la fase orgánica se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se secó con MgSO<sub>4</sub>.



Finalmente, después de la filtración, el disolvente se removió a presión reducida (rotaevaporador) y el sólido restante fue purificado por cromatografía en columna usando como eluyente una mezcla de disolventes de hexano y éter dietílico (20:1, v/v). La posterior eliminación del disolvente a presión reducida dio resultado al producto **BD4** (3.80 g, 2.80 mmol), como un sólido amarillo con una solubilidad en cloroformo y diclorometano y un rendimiento del 73%.

#### Síntesis del compuesto **BD5**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD4** (1.00 g, 0.74 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y posteriormente durante un período de tiempo de una hora, se agregó gota a gota una solución 2 M de cloruro de hidrógeno en éter dietílico (0.74 mL, 1.48 mmol) diluido en 30 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Consecutivamente, se evaporó el disolvente y el sólido se secó bajo vacío para dar el producto **BD5** (0.91 g, 0.71 mmol) en forma de un sólido color amarillo y con un rendimiento del 96 %.

#### Síntesis del compuesto **BD6**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD4** (1.00 g, 0.74 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y después se añadió yodo elemental (0.37 g, 1.47 mmol) en pequeñas porciones durante 120 min. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Posteriormente, el disolvente y el subproducto (yodobenceno) fueron removidos al vacío, para finalmente dar lugar al producto **BD6** (1.05 g, 0.72 mmol) de color amarillo con un rendimiento del 97 %.

### 6.3 Síntesis de la serie de bloques organoestaño trinucleares **BT1-BT3**.

#### Síntesis del compuesto **BT1**

Se solubilizaron en 100 mL de THF seco los compuestos: 1,3,5-tris(4'-(Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>Cl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (1 g, 1.59 mmol) y un exceso de Mg (0.23 g, 9.58 mmol), bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción fue calentada a temperatura de ebullición durante 6 h. Después de enfriar la solución a temperatura ambiente, fue adicionada gota a gota una solución de **PRE-IFePh** (Ph[CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnI, 4.0 g, 4.79 mmol) en 30 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en agitación toda la noche y después se hidrolizó con agua destilada; la fase orgánica se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se secó con MgSO<sub>4</sub>. Finalmente, después de la filtración, el disolvente se removió a presión reducida (rotaevaporador) y el sólido restante fue purificado por cromatografía en columna usando como eluyente una mezcla de disolventes de hexano y éter dietílico (20:1, v/v). La posterior eliminación del disolvente a presión reducida dio resultado al producto **BT1** como un sólido amarillo y con una solubilidad en cloroformo y diclorometano y un rendimiento del 80%.

#### Síntesis del compuesto **BT2**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó 1 equivalente de **BT1** y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y a continuación durante un período de tiempo



de una hora, se agregaron 3 equivalentes, gota a gota de una solución 2 M de cloruro de hidrógeno en éter dietílico diluido en 15 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Posteriormente, se evaporó el disolvente y el sólido se secó bajo vacío para dar el producto **BT2** en forma de un sólido color amarillo y con un rendimiento del 98 %.

#### Síntesis del compuesto **BT3**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BT1** y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y después se añadieron 3 equivalentes de yodo elemental en pequeñas porciones durante 120 min. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Posteriormente, el disolvente y el subproducto (yodobenceno) fueron removidos al vacío, para finalmente dar lugar al producto **BT3** como un sólido viscoso de color amarillo y un rendimiento del 97 %.

### 6.4 Síntesis del compuesto tipo macrociclo **M1** y del compuesto tipo caja **C1**.

#### Síntesis del compuesto **M1**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD2** y 50 mL de diclorometano, después se añadió óxido de plata sólido ( $\text{Ag}_2\text{O}$ , 0.15 g, 0.63 mmol). La mezcla de reacción se agitó toda la noche y luego se filtró para remover el cloruro de plata. El disolvente se eliminó por evaporación bajo presión reducida, obteniendo el producto **M1** (0.51 g, 0.28 mmol) como un sólido incoloro con un rendimiento del 89 %

#### Síntesis del compuesto **C1**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó una solución del compuesto previamente sintetizado **BB4** (1,3,5-Tris{4'- $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SiCH}_3)_2\text{Cl}]C_6H_4$ }C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 0.1 g, 0.066 mmol) y 50 mL de diclorometano, después se añadió óxido de plata sólido ( $\text{Ag}_2\text{O}$ , 0.05 g, 0.20 mmol). La mezcla de reacción se agitó toda la noche y luego se filtró para remover el cloruro de plata. El disolvente se eliminó por evaporación bajo presión reducida, obteniendo el producto **C1** (0.09 g, 0.032 mmol) como un sólido incoloro viscoso con un rendimiento del 96 %.

### 6.5 Síntesis de la red metalorgánica de lantánido **LOFTm**.

#### Síntesis del compuesto **LOFTm**

En un vial de 15 mL se disolvió 1 equivalente del ligando G1-O (BTB, (1,3,5-Tris{4'-carboxifenil}benceno) y 1 equivalente del compuesto **Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O** (sal hidratada del nitrato de tulio) y se agregó 1 mL de DMF. Posteriormente se colocó el vial dentro de un horno precalentado a 80 °C y se mantuvo a esa temperatura por un lapso de tiempo de 72 h. Después, se apagó el horno y la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los monocristales obtenidos se pasaron por DMF nuevo para lavarlos y finalmente, los cristales fueron protegidos en el vial con tapa y cubiertos de papel aluminio.



## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La organización de este trabajo se presenta desde la síntesis de compuestos con estructura dinuclear hasta la síntesis del polímero de coordinación. En la primera parte se encuentra la sección de la síntesis de bloques organoestaño, de los cuales se reportó una serie dinuclear **BD1-BD6** y una serie trinuclear con sustituyentes ferrocenilo **BT1-BT3** los cuales potencialmente podrían emplearse para la síntesis de estructuras tipo caja con propiedades electrónicas y susceptibles a estudios por espectroscopia Mössbauer. Después la estructura tipo macrociclo **M1**, obtenida a partir de **BD2** y posteriormente, se describe la formación de un compuesto tipo caja nombrado **C1**, a partir de un bloque trinuclear previamente reportado y siguiendo la metodología de síntesis del macrociclo **M1**. Por último, se encuentran los resultados correspondientes a la red metalorgánica **LOFTm**, derivada de la combinación del ligando G1-O con el metal lantánido Tm.

### 7.1 Bloques organoestaño dinucleares

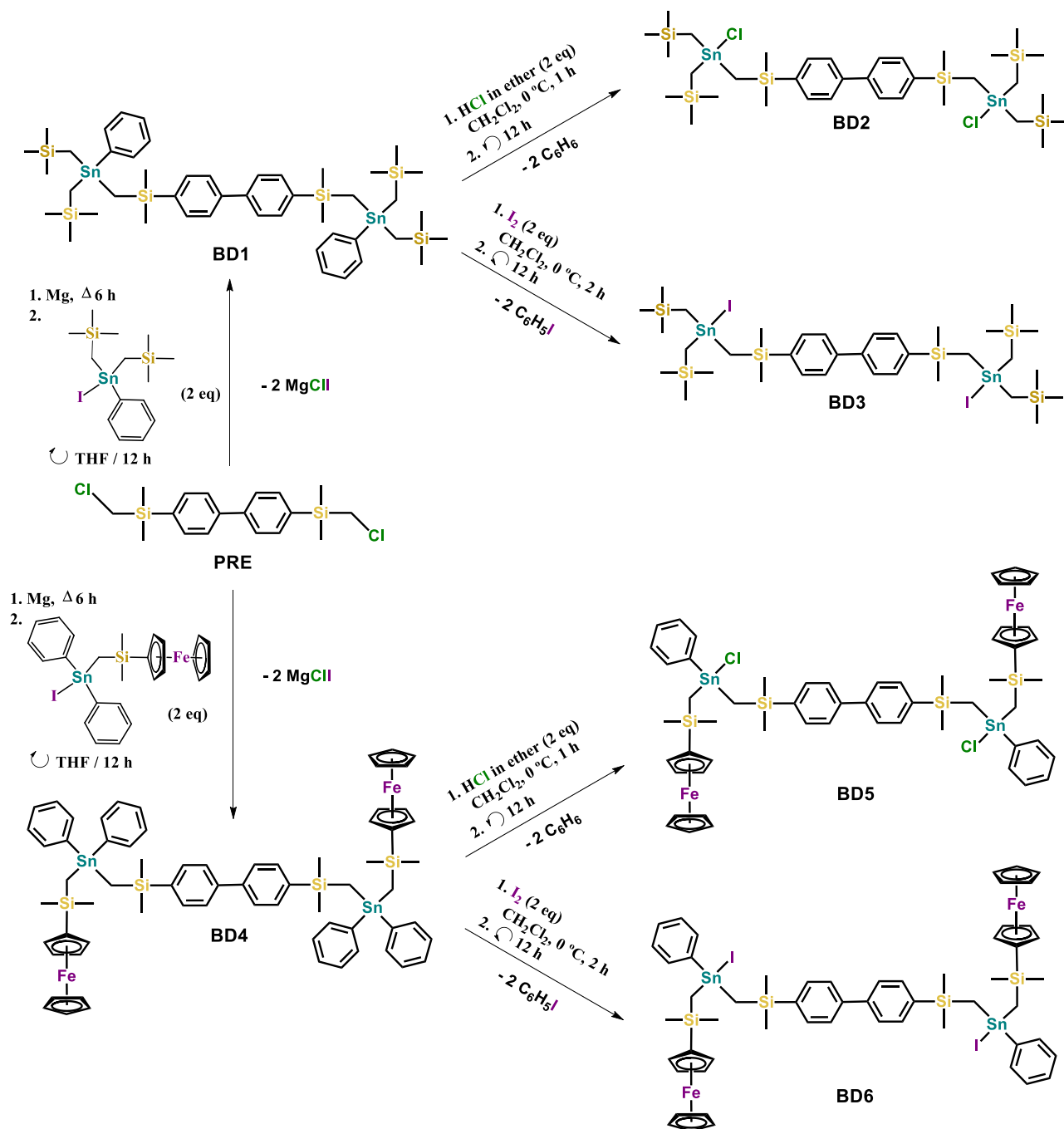
La conversión subsecuente de grupos Sn-Ph en grupos reactivos Sn-X (X = Cl, I) es con frecuencia un desafío mayor debido a problemas de ruptura de otros enlaces Sn-C o C-C tras el tratamiento con cloruro de hidrógeno u oxidación con yodo. Sin embargo, estudios anteriores del grupo de investigación han demostrado que la reacción procede de manera deseada cuando se introducen segmentos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  entre el fragmento  $\text{SnPh}_x\text{R}_{2-x}$  y el grupo espaciador orgánico en los sustratos di- u oligonucleares de organoestaño.<sup>23a,25q,28a,28b</sup> El tratamiento de **BD1** con HCl y yodo ( $\text{I}_2$ ) generó los análogos halogenados **BD2**, **BD3**, de la misma manera el tratamiento de **BD4** con HCl y yodo ( $\text{I}_2$ ) generó los análogos halogenados **BD5** y **BD6** con un rendimiento prácticamente cuantitativo (**Esquema 1**). Además, existieron retos para la obtención de cada uno de los productos, ya que, aunque la mayoría fueron sólidos de color amarillo, evidentemente hubo largos procesos de secado al vacío, en el que se puede resaltar la apariencia física de sólidos viscosos para los bloques derivados de yodo. Adicionalmente, para los derivados de ferroceno existieron eventualmente retos en el proceso de purificación, por ejemplo, **BD4** fue purificado a través de cromatografía en columna, procedimiento que necesitó tiempos extensos de trabajo, así como el monitoreo de la pureza del producto a través de cromatografía en capa fina (TLC), con el objetivo de obtener una muestra lo suficientemente pura para posteriormente realizar las halogenaciones correspondientes y así obtener **BD3**, **BD4**, **BD5** y **BD6**.

La metodología sintética ilustrada en el **Esquema 1** se apoya en investigaciones anteriores por parte del grupo de trabajo sobre tectones dinucleares relacionados **BD7-BD9**<sup>14</sup> con grupos tri y di-fenil-estaño (**Figura 22**),<sup>28a,28b</sup> constituyendo así una ruta elegante hacia diversos compuestos organoestaño bis-funcionalizados que contienen como sustituyentes en el metal a grupos alifáticos, aromáticos y ferrocenilo. En este contexto, también es importante tener en cuenta que los compuestos **BD5** y **BD6** llevan cuatro sustituyentes diferentes en cada átomo de estaño, dando lugar a centros estereogénicos. Como ya se mencionó en la introducción, los informes sobre halogenuros de tri-organoestaño de composición  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SnX}$  son todavía escasos.

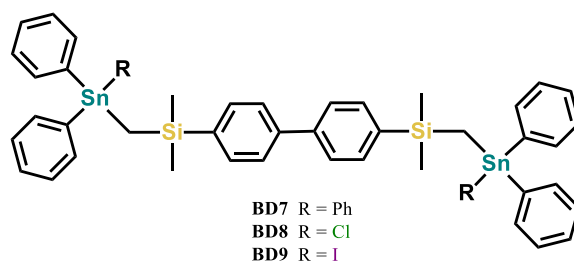




Los compuestos organoestaño dinucleares **BD1-BD6** se caracterizaron mediante análisis elemental, FTIR, RMN multinuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$ ) y Espectrometría de masas. Después de la evaporación lenta del disolvente de una solución de **BD2** en  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (8:2, v/v) se obtuvieron monocristales adecuados para el análisis de DRXMC para este compuesto.



**Esquema 1.** Procedimientos sintéticos para la funcionalización de **PRE** para obtener **BD1** y **BD4** que posteriormente se transformaron en las especies bis(monohalogenadas) **BD2- BD3** y **BD5-BD6**.

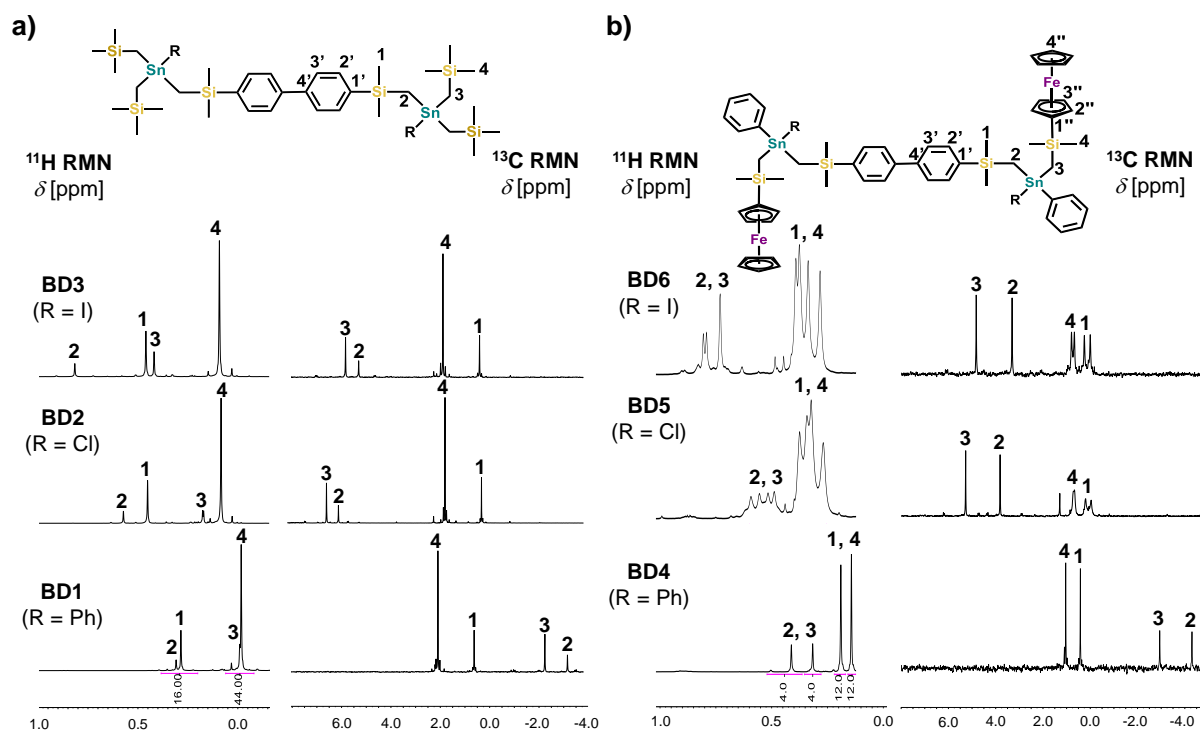


**Figura 22.** Tectones dinucleares con grupos tri- y di-fenil-estaño **BD7-BD9** previamente reportados.  
14

### 7.1.1 Caracterización espectroscópica de RMN de **BD1-BD6**

La asignación completa de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **BD1-BD6** se logró mediante experimentos bidimensionales de resonancia magnética nuclear COSY, HSQC y HMBC y al comparar los espectros con aquellos de los análogos descritos anteriormente **BD7-BD9**.<sup>14,28b</sup> El análisis espectroscópico de RMN muestra rasgos característicos de las dos series de productos y se describen a continuación de una manera comparativa.

La **Figura 23a** ilustra las regiones alifáticas de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los derivados de bis[(trimetilsilil)metil]estannilo **BD1-BD3**, mostrando cambios característicos tras el intercambio de los sustituyentes Sn-Ph por átomos de halógeno. En la región alifática, cada espectro de RMN de  $^1\text{H}$  exhibe cuatro señales con intensidades relativas de 1: 2: 3: 9 para los átomos de hidrógeno de los grupos Si-CH<sub>2</sub>- (H2 y H3) y los grupos Si-CH<sub>3</sub> (H1 y H4). Como era de esperarse, los átomos de hidrógeno que pertenecen al grupo Bifenilo-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (H1 y H2) se desplazan hacia frecuencias más altas en comparación con los átomos de hidrógeno -CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (H3 y H4) debido a su naturaleza aromática. A partir de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  se observa claramente que el proceso de halogenación indujo un desplazamiento significativo hacia frecuencia alta, el cual es mayor para el derivado con yodo **BD3**, en comparación con el análogo con cloro **BD2**. La mayor diferencia de desplazamiento químico ocurre para H2 seguido de H1, H3 y H4 (**Tabla 1**).



**Figura 23.** Comparación de la región alifática en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para a) **BD1-BD3** y b) **BD4-BD6**.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **BD1** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ), los átomos de carbono de  $\text{Si}-\text{CH}_2$  están protegidos en comparación con  $\text{Me}_4\text{Si}$ , lo que indica un efecto de protección anisotrópico de los átomos de estaño. Una vez llevado a cabo el proceso de halogenación, estas señales se desplazan significativamente a frecuencias más altas, con un delta de desplazamiento calculado de  $\Delta\delta \approx 8\text{-}9$  ppm. Como se ve en la **Figura 23a**, en relación con **BD1** la diferencia de desplazamiento químico es ahora ligeramente menor para el derivado con yodo **BD3** que para el análogo con cloro **BD2** (**Tabla 1**).

Los espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para **BD1-BD3** medidos en  $\text{CDCl}_3$  mostraron señales a  $\delta = -14$ ,  $+173$  y  $+39$  ppm, correspondientes a compuestos organoestaño con geometrías tetraédricas.<sup>42</sup> A modo de comparación, los desplazamientos químicos de  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  y  $\text{Me}_3\text{SnI}$  en 0.0,  $+164.0$  y  $+38.6$  ppm, respectivamente.<sup>42</sup> Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  mostraron núcleos de silicio no equivalentes con señales en el intervalo de  $-2.6$  a  $-2.0$  ppm para Bifenilo- $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ - y en el intervalo de  $+2.3$  a  $+2.9$  ppm para los átomos de silicio de los grupos  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . El efecto de protección en el átomo de silicio unido al conector aromático Bifenilo se confirma en comparación con los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los análogos **BD4-BD6** sustituidos con  $\text{CpFe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]$ , para los cuales los desplazamientos químicos son a frecuencias menores ( $-2.5$  a  $-1.3$  ppm) en comparación con  $\text{Me}_4\text{Si}$ . Lo mismo ocurre con los compuestos **BD7-BD9** (**Tabla 1**).<sup>14</sup>



Para **BD1-BD3**, las regiones aromáticas en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  mostraron un sistema AB característico en aproximadamente  $\delta = 7.5\text{-}7.6$  ppm para los átomos de hidrógeno C–H del espaciador Bifenilo.

**Tabla 1.** Comparación de datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  seleccionados para **BD1-BD9** (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ).

	$^1\text{H}$				$^{13}\text{C}$				$^{29}\text{Si}$	$^{119}\text{Sn}$	Referencia
	H1	H2	H3	H4	C1	C2	C3	C4			
<b>BD1</b>	0.30, s	0.32, s	0.04, s	-0.01, s	0.6	-3.1	-2.2	2.1	-2.0, 2.4	-14	Este trabajo
<b>BD2</b>	0.45, s	0.57, s	0.17, s	0.08, s	0.3	6.1	6.6	1.8	-2.6, 2.3	+173	Este trabajo
<b>BD3</b>	0.46, s	0.82, s	0.42, s	0.09, s	0.4	5.3	5.8	1.9	-2.1, 2.9	+39	Este trabajo
<b>BD4</b>	0.19, s	0.41, s	0.31, s	0.14, s	0.4	-4.3	-2.9	1.0	-1.8, -1.3	-51	Este trabajo
<b>BD5</b>	0.32, s	0.55, s	0.49, s	0.27, s	0.0	3.9	5.3	0.7	-2.5, -2.0	+98	Este trabajo
<b>BD6</b>	0.33, s	0.79, s	0.73, s	0.28, s	0.1	3.4	4.9	0.7	-2.0, -1.5	-13	Este trabajo
	0.39, s	0.81, s		0.37, s	0.3			0.9			
<b>BD7</b>	0.15, s	0.64, s	-	-	0.4	-5.3	-	-	-1.6	-90	14
<b>BD8</b>	0.41, s	1.01, s	-	-	0.1	2.4	-	-	-2.2	+26	14
<b>BD9</b>	0.15, s	0.96, s	-	-	0.2	2.7	-	-	-1.8	-64	14

A primera vista, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos de tetra-organoestaño **BD1** y **BD4** son similares; sin embargo, una inspección más cercana mostró algunas diferencias importantes, que evidencian algunas particularidades en las características electrónicas de la serie. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , los grupos Si–CH<sub>3</sub> (H1) unidos al conector Bifenilo en **BD4** están más protegidos que en **BD1**, dando un cambio químico similar a los grupos Si–CH<sub>3</sub> (H4) cerca del sustituyente ferrocenilo. Dado que el desplazamiento campo alto en **BD4** afecta solo a los átomos de hidrógeno de metilo H1 y no a los átomos de hidrógeno de metileno H2, este cambio puede atribuirse a un efecto de protección anisotrópica de uno de los grupos Sn–Ph. Esto también queda ilustrado de alguna manera por las estructuras moleculares de los compuestos relacionados **BD7-BD9**, de los que se informó recientemente, que son todos indicativos de un contacto intramolecular (Si)CH<sub>3</sub>... $\pi$ .<sup>14</sup> Además, la comparación de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **BD1** y **BD4** muestra un mayor efecto de protección para todas las señales alifáticas en **BD4** (Figura 23b, Tabla 1).

La bis(monohalogenación) de **BD4** generó derivados moleculares con 2 átomos de estaño quirales (**BD5-BD6**), lo cual se refleja muy bien en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , mostrando señales diastereotópicas en la región alifática correspondiente a los átomos de hidrógeno y carbono en posiciones equivalentes (H1, H2, H3, H4, C1 y C4 en la Figura 20b). De estos, la única señal sin división aparente es la que se originó de los átomos de hidrógeno del grupo metileno H3 en el compuesto **BD6**. Debido a su ubicación en la periferia de la molécula, las diferencias de desplazamiento químico para las señales de RMN de  $^1\text{H}$  diastereotópicas son mayores para los átomos

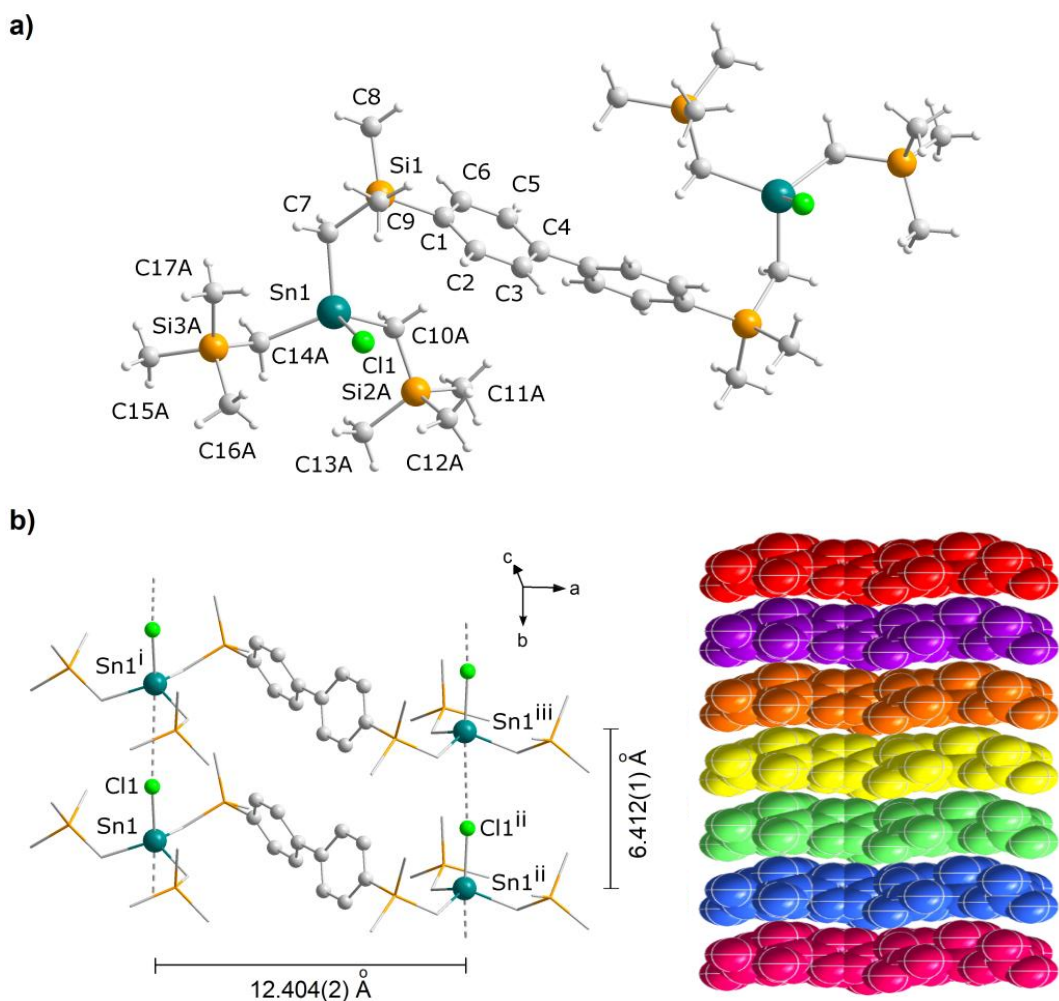


de hidrógeno de grupos Si-CH<sub>3</sub> (H1 y H4) en comparación con los análogos Si-CH<sub>2</sub> (H2 y H3). El mayor efecto diastereotópico de los átomos de hidrógeno Si-CH<sub>2</sub> en **BD5** en comparación con **BD6** se puede atribuir a la menor distancia del enlace Sn-Cl, lo que acerca el sustituyente cloro a los núcleos H2/H2' y H3/H3' (**Tabla 1**). Aunque las tendencias generales para las variaciones de desplazamiento químico en la región alifática de la serie **BD4-BD6** son similares a las observadas para **BD1-BD3**, para los grupos Si-CH<sub>2</sub>-Sn la mayoría de las señales de RMN de <sup>1</sup>H en **BD4-BD6** se desplazan a frecuencias más altas, de acuerdo con el efecto inductivo electroattractor de los grupos Sn-Ph (**Tabla 1**). Sin embargo, los núcleos de carbono y estaño correspondientes están protegidos, lo que refleja el conocido efecto de protección anisotrópica de los grupos fenilo en Sn-Ph.<sup>42</sup> Las diferencias de desplazamiento químico para las señales de RMN de <sup>119</sup>Sn entre las series **BD1-BD3** y **BD4-BD6** están en el intervalo de  $\Delta\delta = 37-75$  ppm (**Tabla 1**). Estos desplazamientos coinciden con las tendencias observadas para los análogos con SnPh<sub>2</sub> y SnPh<sub>3</sub>, **BD7-BD9**, para los cuales los efectos de protección descritos anteriormente son aún más evidentes.<sup>14</sup> Interessantemente, para las señales de RMN de <sup>119</sup>Sn, las diferencias de desplazamiento químico entre las series **BD4-BD6** y **BD7-BD9** son muy similares ( $\Delta\delta = 49-72$  ppm) a las detectadas entre las series **BD1-BD3** y **BD4-BD6** (**Tabla 1**).

Con respecto a su caracterización por espectroscopía de masas, se obtuvieron espectros mediante la técnica FAB<sup>+</sup> que juega un papel importante en la producción de iones para el estudio de especies de elevado peso molecular. Encontrando para **BD2** m/z= 917 (92%) correspondiente a [M-Cl]<sup>+</sup>, **BD4** m/z= 1356 (83%) correspondiente a [M]<sup>+</sup> y **BD6** m/z= 1457 (35%) correspondiente a [M]<sup>+</sup>, corroborando su caracterización por técnicas espectroscópicas ya analizadas previamente.

### 7.1.2 Análisis de la estructura molecular y supramolecular de **BD2** por DRXMC

Afortunadamente, para uno de los cuatro compuestos dinucleares de organoestaño halogenados, en este caso **BD2**, se obtuvieron monocristales adecuados a partir de una mezcla del compuesto **BD2** en CHCl<sub>3</sub>/MeOH (8:2, v/v) para el análisis de difracción de rayos X de monocristal. Los datos cristalográficos más representativos se resumen en la Tabla S9. Los parámetros geométricos relevantes se dan en la **Tabla 2**. En la **Figura 24a** se muestra una perspectiva de la estructura molecular de **BD2**.



**Figura 24.** Fragmentos de la estructura cristalina del compuesto **BD2**, que muestran a) la estructura molecular del bloque de construcción dinuclear y el entorno de coordinación de los átomos de estaño, y, b) el ensamblaje supramolecular macrocíclico [1+1] dentro de las hebras moleculares formadas a través de interacciones Cl→Sn junto con una perspectiva de Van der Waals del polímero de coordinación 1D **[BD2]<sub>n</sub>**.

La estructura molecular de **BD2** mostró tener simetría cristalográfica 2. En relación con el fragmento central  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-Bifenilo-Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ , los sustituyentes voluminosos  $-\text{Sn}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cl}$  apuntan en direcciones opuestas, dando una estructura general de tipo *anti*, que está indicada por el ángulo diedro de  $158.4^\circ$  entre los fragmentos  $\text{Sn}\cdots\text{Si}(\text{CH}_3)_2\cdots\text{Si}(\text{CH}_3)_2\cdots\text{Sn}$ . Aunque en **BD2** las fracciones cloro-bis[metil(trimetilsilil)]estannilo están orientadas *anti* con respecto al Bifenilo, los dos fragmentos de los extremos  $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cl}$  están apuntando hacia la misma dirección (orientación *syn* mutua). Los grupos  $\text{C}_6\text{H}_4$  en el espaciador de 4,4'-bifenilo están rotados significativamente fuera del plano, como lo indica el giro de  $43.3^\circ$  formado entre los planos de los átomos aromáticos; esto es el resultado de aminorar la repulsión  $\text{H}_o\cdots\text{H}_o$  en la región central del espaciador bifenilo. El eje de rotación molecular es perpendicular al enlace central  $\text{C}_{\text{BiPh}}-\text{C}_{\text{BiPh}}$  ( $\text{C4-}$



C4') y pasa entre los átomos de hidrógenos *orto*. Debido a todo lo anterior, los enlaces Sn–Cl y Cl→Sn se encuentran de forma prácticamente paralela al eje “b”.

Las distancias de enlace entre los estaños y sus sustituyentes son las esperadas, con enlaces Sn–Cl que van desde 2.108 (14) a 2.155 (16) Å. La longitud del enlace Sn–Cl es 2.350(4) Å. Debido al gran impedimento estérico de los sustituyentes –CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en los átomos de estaño, los tres ángulos de enlace Si–CH<sub>2</sub>–Sn se agrandan significativamente, con valores que van desde 120.2(16) a 121.4(6)°. Además, los pequeños ángulos de enlace Cl–Sn–Cl de 104.1(4), 106.2(10) y 109.2(11)° son indicativos de una ligera distorsión hacia una geometría de bipirámide-trigonal para el átomo de estaño. La distorsión se origina a partir de un enlace dativo intermolecular, al parecer débil, para generar puentes de cloro entre los átomos de estaño, Sn–Cl→Sn, con una distancia de 4.094(4) Å que es muy cercana al valor de la suma de los radios de Van der Waals para el estaño y el cloro (4.05 Å).<sup>42b</sup> Estos enlaces Cl→Sn, aunque largos, se observaron también previamente en las estructuras cristalinas de *t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl,<sup>42c</sup> 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sn(*n*Bu)Cl<sub>2</sub>,<sup>42d,42e</sup> [Ph<sub>2</sub>ClSn–CH<sub>2</sub>–Y–CH<sub>2</sub>–SnClPh<sub>2</sub>] con Y= –C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>– y –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–, entre otros.<sup>42f</sup>

**Tabla 2.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **BD2**.

<i>Distancias de enlace</i>			
Sn1–C7	2.108(14)	Sn1–C14	2.139(19)
Sn1–C10	2.155(16)		
Sn1–Cl1	2.350(4)	Sn1...Cl1 <sup>ii</sup>	4.094(4)
Sn1...Sn1 <sup>i</sup>	12.404(2)	Sn1...Sn1 <sup>ii</sup>	6.412(1)
Si1...Si1 <sup>i</sup>	10.880(7)	Cl1...Cl1 <sup>i</sup>	12.400(8)
<i>Ángulos de enlace</i>			
Sn1–C7–Si1	121.4(6)	Sn1–C10A–Si2A	120.5(14)
Sn1–C14A–Si3A	120.2(16)		
Cl1–Sn1–C7	104.5(3)	C1–Si1–C7	110.3(6)
Cl1–Sn1–C10A	106.2(10)	C1–Si1–C8	109.4(7)
Cl1–Sn1–C14A	109.2(11)	C1–Si1–C9	109.7(7)
C7–Sn1–C10A	108.8(8)	C7–Si1–C8	108.8(6)
C10A–Sn1–C14A	118.5(12)	C7–Si1–C9	110.0(7)
C7–Sn1–C14A	108.7(12)	C8–Si1–C9	108.6(7)
Sn1–Cl1...Sn1 <sup>iii</sup>	168.1(2)	Cl1...Sn1–Cl1 <sup>iii</sup>	168.1(1)
<i>Ángulos de torsión</i>			
Si1–C7–Sn1–Cl1	+47.9(7)	Sn1–C7–Si1–C1	+41.8(9)
Si1–C7–Sn1–C10A	-65(1)	Si1–C7–Sn1–C14A	164(1)

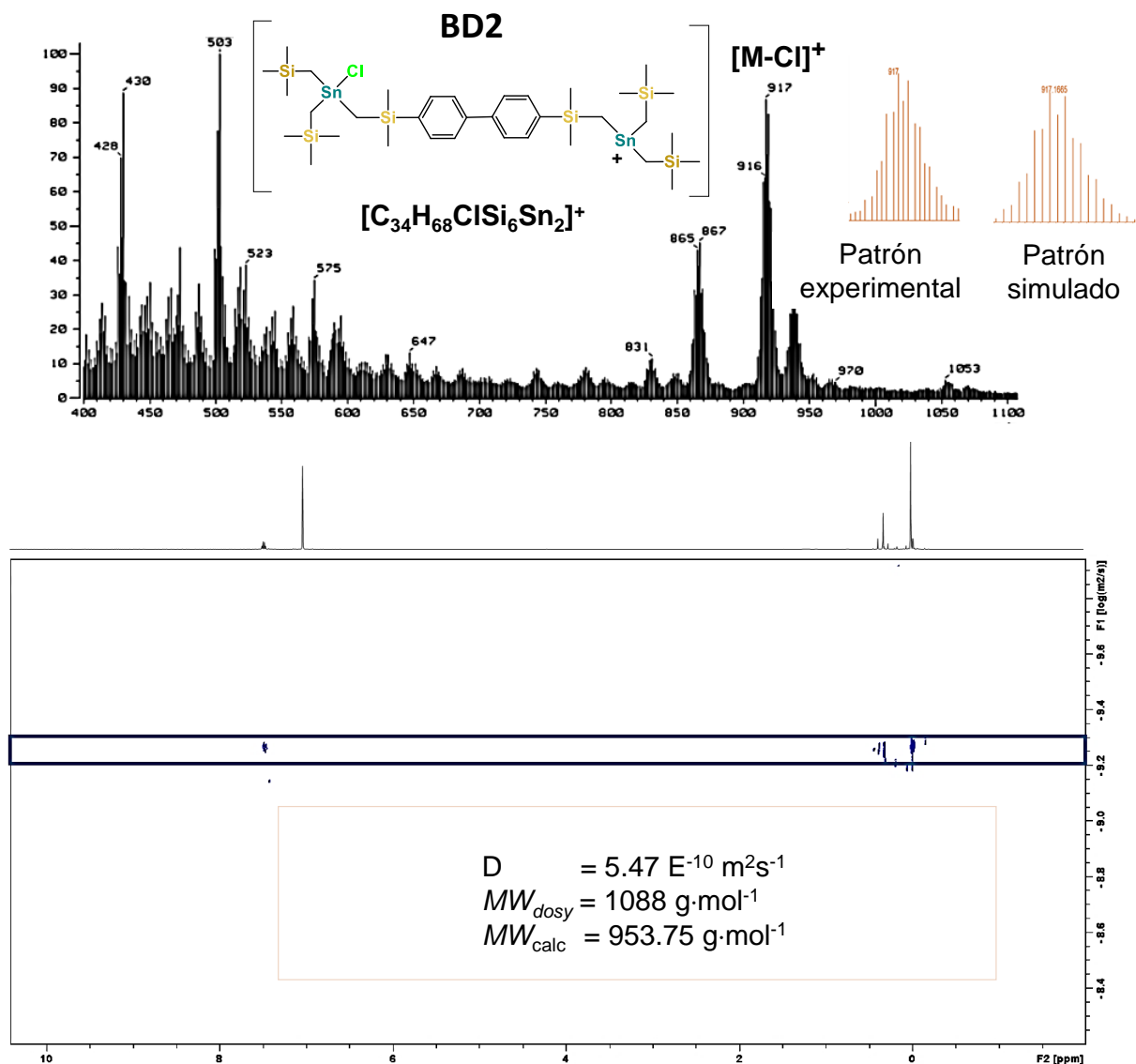
Operadores de simetría: (i) 1-x, y, 0.5-z; (ii) x, 1+y, z; (iii) x, -1+y, z



Los enlaces intermoleculares Sn–Cl→Sn en la estructura cristalina generan polímeros de coordinación 1D de tipo cadena [**BD2**]<sub>n</sub> que corren paralelas al eje b (**Figura 24b**). Debido a la mutua orientación *syn* de los enlaces covalentes Sn–Cl, el polímero de coordinación está compuesto por anillos macrocíclicos tetranucleares de 30 miembros. La vista en perspectiva del agregado macrocíclico [**BD2**]<sub>2</sub> que se muestra en la **Figura 24b** revela distancias intra- e inter-moleculares de 12.404(2) y 6.412(1) Å, respectivamente. El ángulo de enlace Cl→Sn–Cl es de 168.1(1)°, se aproxima a 180°, como se espera para un poliedro de tipo bipirámide-trigonal distorsionada. Previamente se han informado arreglos similares para los compuestos [Ph<sub>2</sub>ClSnCH<sub>2</sub>–Y–CH<sub>2</sub>SnClPh<sub>2</sub>] con Y = –C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>– y –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>– como espaciadores o conectores entre los núcleos de estaño.<sup>42e</sup>

Los enlaces Cl→Sn en solución tendrán una naturaleza débil, ya que se rompen como se deduce del desplazamiento químico de RMN de <sup>119</sup>Sn que es típico para un centro metálico R<sub>3</sub>SnCl tetracoordinado ( $\delta = +173$  ppm). Esta observación se confirmó mediante espectroscopía ordenada por difusión (DOSY) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> como disolvente. Es conocido que los experimentos de resonancia magnética nuclear DOSY permiten determinar el coeficiente de difusión de una especie química en solución.<sup>42g</sup> El coeficiente de difusión depende del peso molecular y del volumen de la estructura química de interés, que por tanto se puede establecer a través de estos experimentos. El espectro de resonancia magnética nuclear DOSY de **BD2** reveló una única especie molecular con un coeficiente de difusión (D) de  $5.47 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s que de acuerdo con el procedimiento de Morris<sup>43a,43b</sup> corresponde a un peso molecular de  $MW_{\text{calc}} = 1088$  g/mol. El peso molecular correspondiente a la composición elemental de **BD2** en forma monomérica es de 953.75 g/mol, el cual corresponde bastante bien con el valor experimental determinado por resonancia magnética nuclear DOSY. También se encontró una composición monomérica de **BD2** en el análisis espectrométrico de masas utilizando la técnica FAB en el modo de ionización positiva. El espectro resultante dio un conjunto de picos bien definido y de alta intensidad en  $m/z = 917$  (88%) correspondiente al ion [M–Cl]<sup>+</sup> (**Figura 25**). La pérdida de iones de halógeno coordinados a átomos de estaño se observa comúnmente en los espectros de masas de estos compuestos y se puede atribuir a la eliminación del fragmento HX del ion molecular [M+H]<sup>+</sup> formado tras la protonación por el medio utilizado para el experimento.<sup>25u</sup>





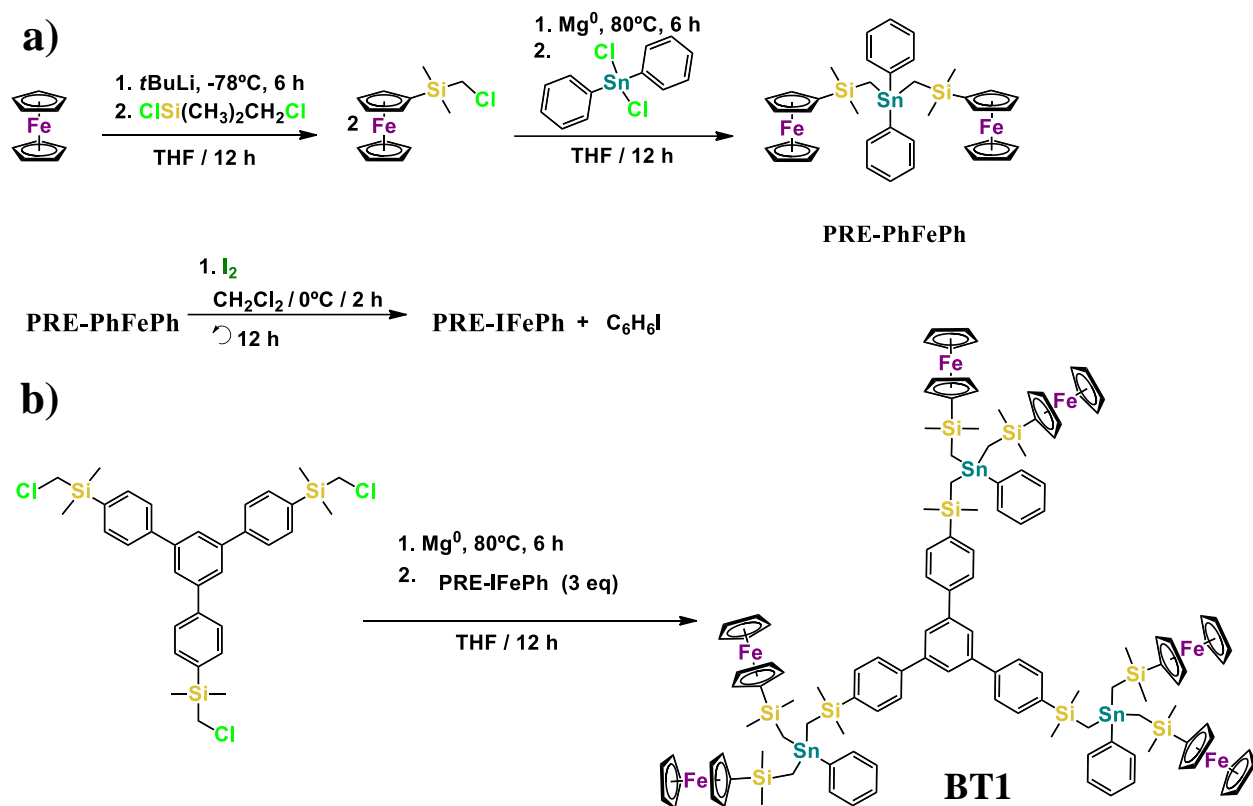
**Figura 25.** Espectro de masas y espectro DOSY para el bloque dinuclear **BD2**.

## 7.2 Bloques organoestaño trinucleares

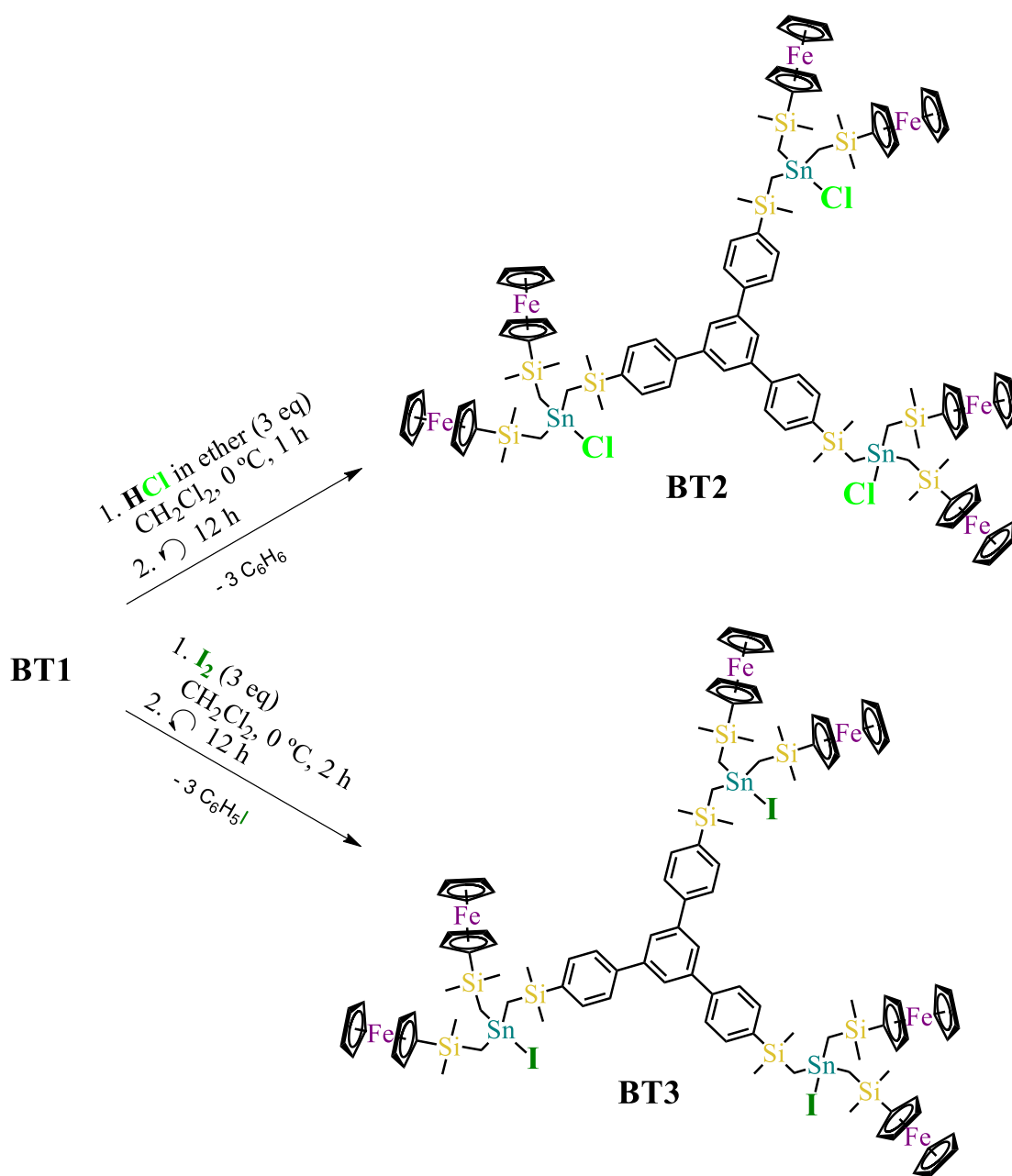
Siguiendo la metodología de síntesis de los compuestos organoestaño dinucleares se continuó con la síntesis de esta serie de bloques trinucleares con sustituyente ferrocenilo, los cuales se piensa pueden servir como bloques de construcción flexibles, debido a los grupos  $-Si(Me)_2-CH_2-$  que le otorgan grados de libertad para la rotación de los grupos unidos directamente en el átomo de estaño, para la generación de estructuras discretas.



El **Esquema 2** muestra la ruta de síntesis del bloque **BT1** y que nuevamente con la incorporación del fragmento  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  entre el grupo Sn-fenilo y el grupo espaciador orgánico Bifenilo, procede sin complicaciones<sup>18q,25q,28a,28b</sup> comparado con aquellos compuestos sin el fragmento  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  que con frecuencia sufren de problemas de ruptura de otros enlaces Sn-C tras la reacción con HCl o Yodo molecular.<sup>20d</sup>



**Esquema 2.** Secuencia de síntesis del bloque trinuclear **BT1**.



**Esquema 3.** Procedimientos sintéticos para la funcionalización de **BT1** y así obtener **BT2** y **BT3**.

Los compuestos trinucleares de organoestaño **BT1-BT3** se caracterizaron mediante análisis elemental, espectroscopias FTIR y RMN, y por espectrometría de masas.

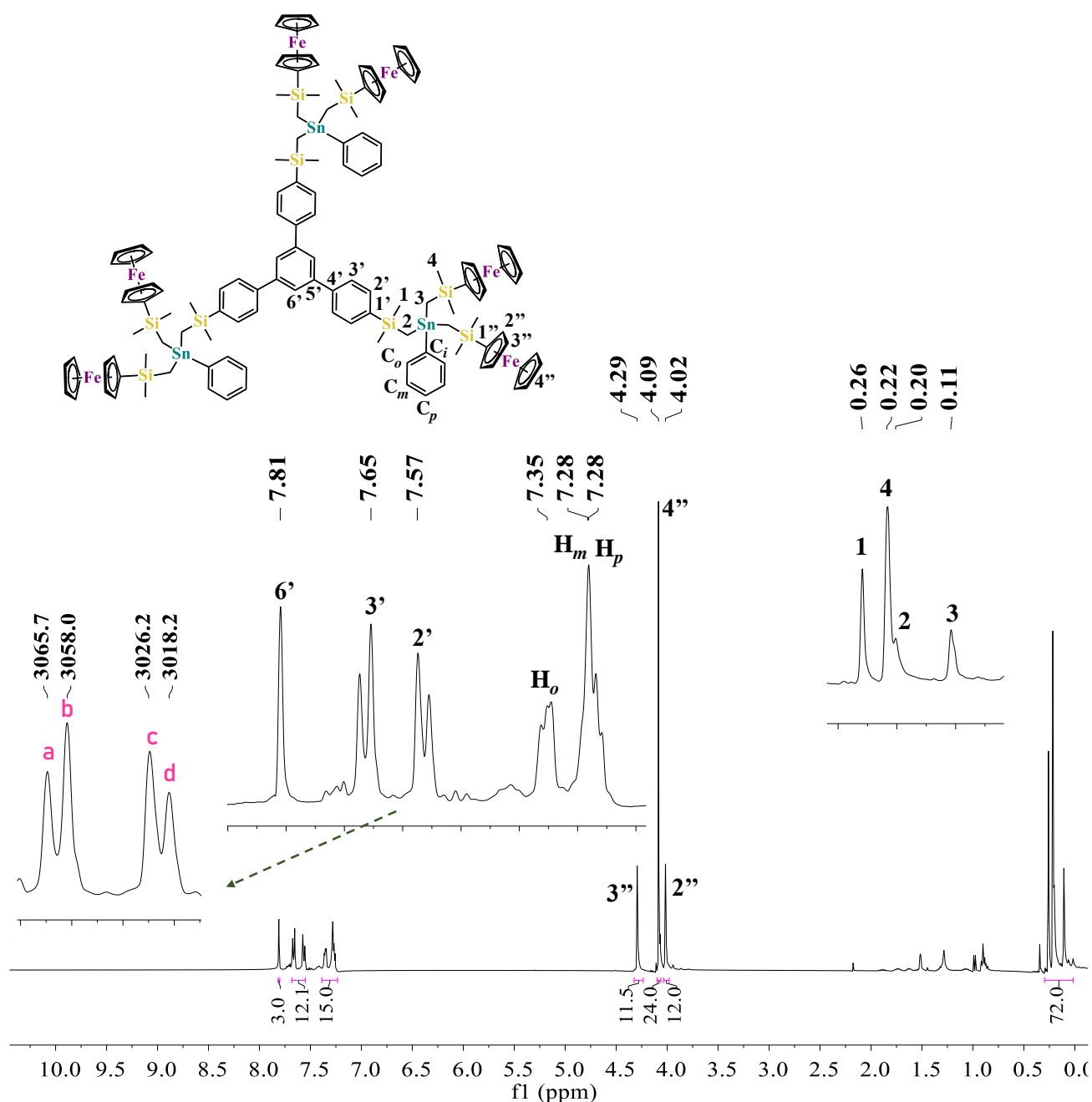


### 7.2.1 Caracterización espectroscópica por RMN de BT1-BT3

La asignación completa de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **BT1-BT3** se logró mediante experimentos bidimensionales de resonancia magnética nuclear COSY, HSQC y HMBC.

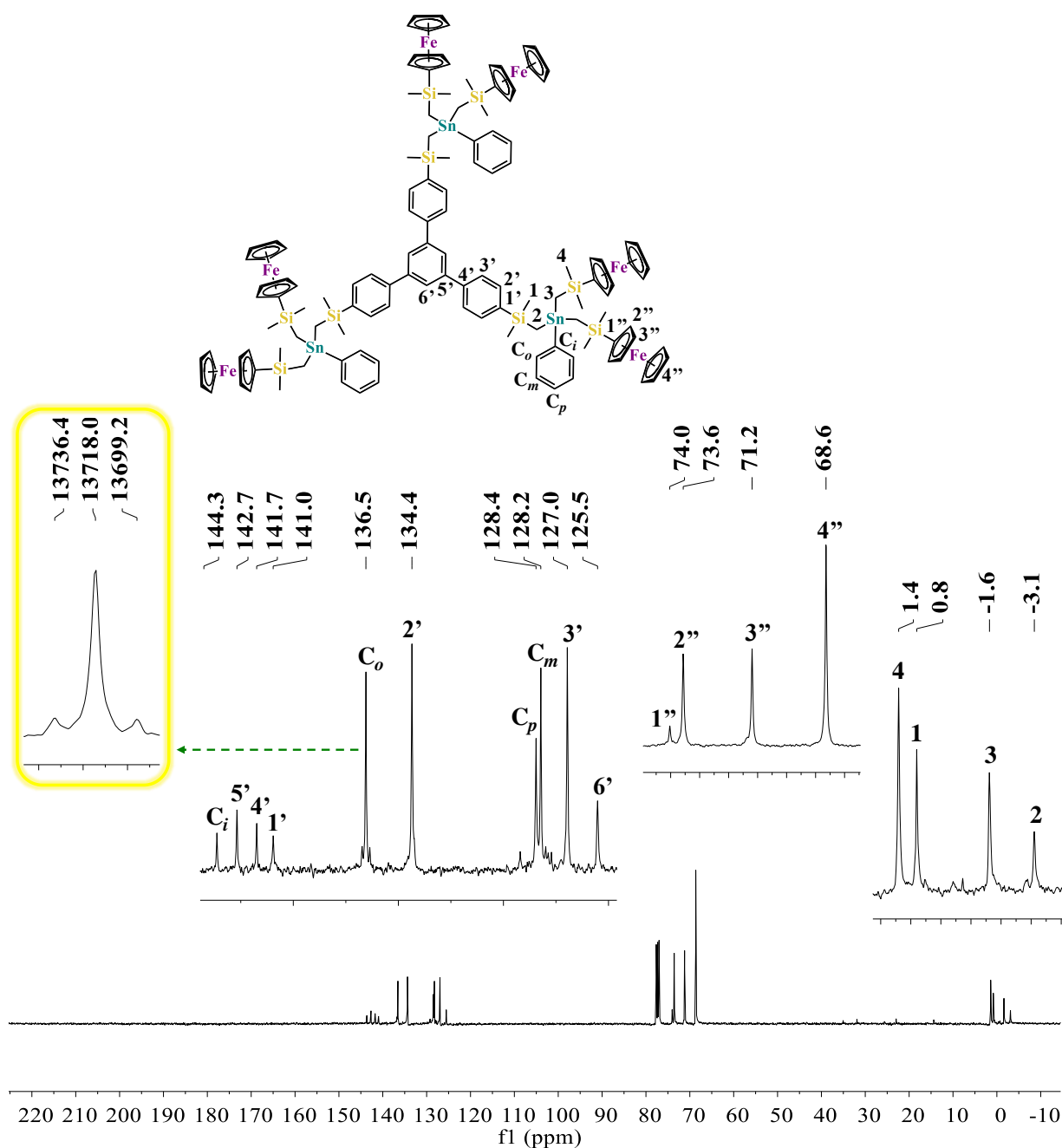
Primeramente, se describe la caracterización del compuesto **BT1**, después de haber determinado su pureza por análisis elemental: %C: 58.4 y %H:5.9 (teórico) y %C: 58.2 y %H: 5.4 (experimental), se llevaron a cabo primero experimentos de RMN 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) y experimentos 2D de correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a uno, dos y tres enlaces HSQC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  y HMBC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  (**Figura 29 y 30**) que ayudó en la asignación de las señales de carbono.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **BT1** (**Figura 26**) se observan tres grupos de señales: un grupo a frecuencias bajas, correspondiente a los hidrógenos alifáticos de la estructura, en este caso H3, H2, H4 y H1 con  $\delta$  (ppm) de 0.11, 0.20, 0.22 y 0.26, respectivamente, dando una integral total para 72 hidrógenos; en este grupo la señal de mayor intensidad corresponde al singulete asignado a H4 de los grupos Si-CH<sub>3</sub> que integra para 36 hidrógenos. El segundo grupo de señales fue asignado a los hidrógenos de los grupos del ferrocenilo, en particular para H4'' que integra para 30 hidrógenos y 12 hidrógenos para cada singulete de los hidrógenos H2'', en 4.02 ppm, y H3'', en 4.29 ppm. En la zona aromática se encuentran las señales para los hidrógenos de los grupos Sn-Ph, para H<sub>m</sub> y H<sub>p</sub> en 7.28 ppm integran para 9 hidrógenos y para H<sub>o</sub> en 7.35 ppm para 6 hidrógenos. Adicionalmente, se observan dos señales que definen un sistema A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> en 7.65 y 7.57 ppm ( $\Delta\nu = 38.86$  Hz y  $|J_{AB}| = 8$  Hz) que integra para 12 hidrógenos que corresponde a H2' y H3' y hacia frecuencias más altas hay un singulete en 7.81 ppm que es asignado a H6' e integra para 3 hidrógenos.



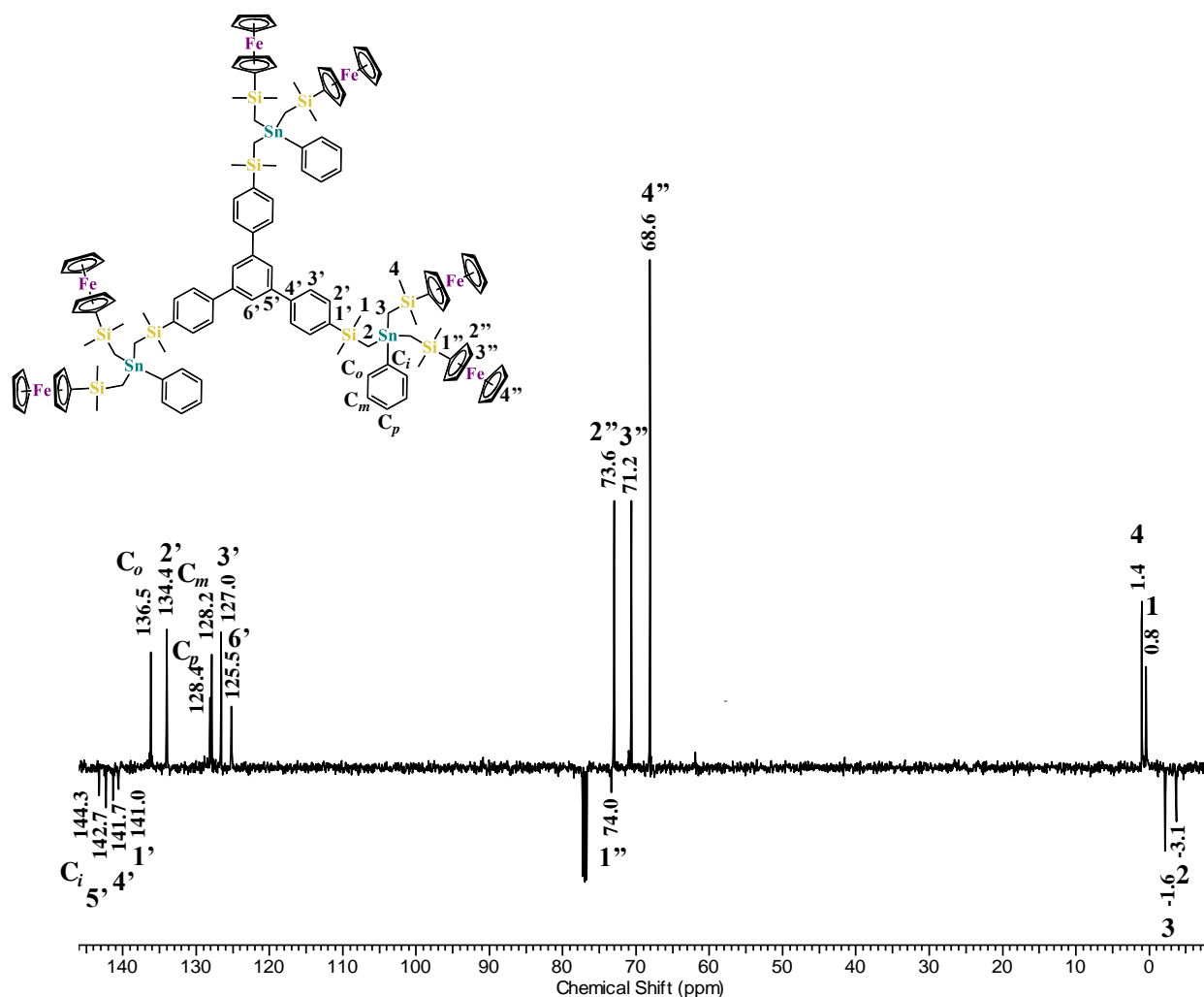
**Figura 26.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BT1** en  $\text{CDCl}_3$  (399.5 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Figura 27**) se encuentran los desplazamientos químicos para C2, C3, C1 y C4 en -3.1, -1.6, 0.8 y 1.4 ppm, respectivamente. También se observan las señales correspondientes a los carbonos del ferrocenilo: para C4'' en 68.6 ppm y para C1'' en 74.0 ppm; de ellas la señal de más baja intensidad corresponde al carbono cuaternario C1'' que integra para 6 carbonos. A frecuencias altas se encuentran las señales de los sistemas aromáticos en acuerdo con la estructura propuesta; cabe desatacar que la señal para el carbono  $\text{C}_o$  en 136.6 ppm muestra satélites correspondientes al acoplamiento con el átomo de estaño,  $^2J_{\text{Sn}-\text{C}_o} = 76$  Hz.



**Figura 27.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BT1** en  $\text{CDCl}_3$  (100.4 MHz, 298 K).

El experimento DEPT fue de ayuda para asignación del espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  de **BT1** ya que permitió diferenciar entre carbonos  $\text{CH}_3/\text{CH}$  que muestran intensidades positivas (hacia arriba) y  $\text{C}_{\text{cuaternario}}/\text{CH}_2$  con intensidad negativa (hacia abajo) (**Figura 28**).



**Figura 28.** Espectro de RMN DEPT para **BT1** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

Se analizaron los acoplamientos de **BT1** en 2D a través del espectro de resonancia magnética nuclear HSQC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  a un enlace (**Figura 29**), relación entre el hidrógeno H4 del grupo  $\text{Si}-\text{CH}_3$  ( $\delta = 0.22$  ppm) unido al ferroceno y el carbono C4 en 1.4 ppm; los hidrógenos H4'' en  $\delta 4.09$  ppm, de los grupos CH con C4'' en  $\delta 68.6$  ppm y para la señal AB de H3' y H2' con C3' y C2' en  $\delta 127.0$  y  $\delta 134.4$  ppm, respectivamente y de igual manera se corroboró la asignación por resonancia magnética nuclear 2D HMBC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  a dos y tres enlaces (**Figura 30**), observando que a 3 enlaces acopla H4 con C1'' y a 2 enlaces acopla H2'' con C3'.

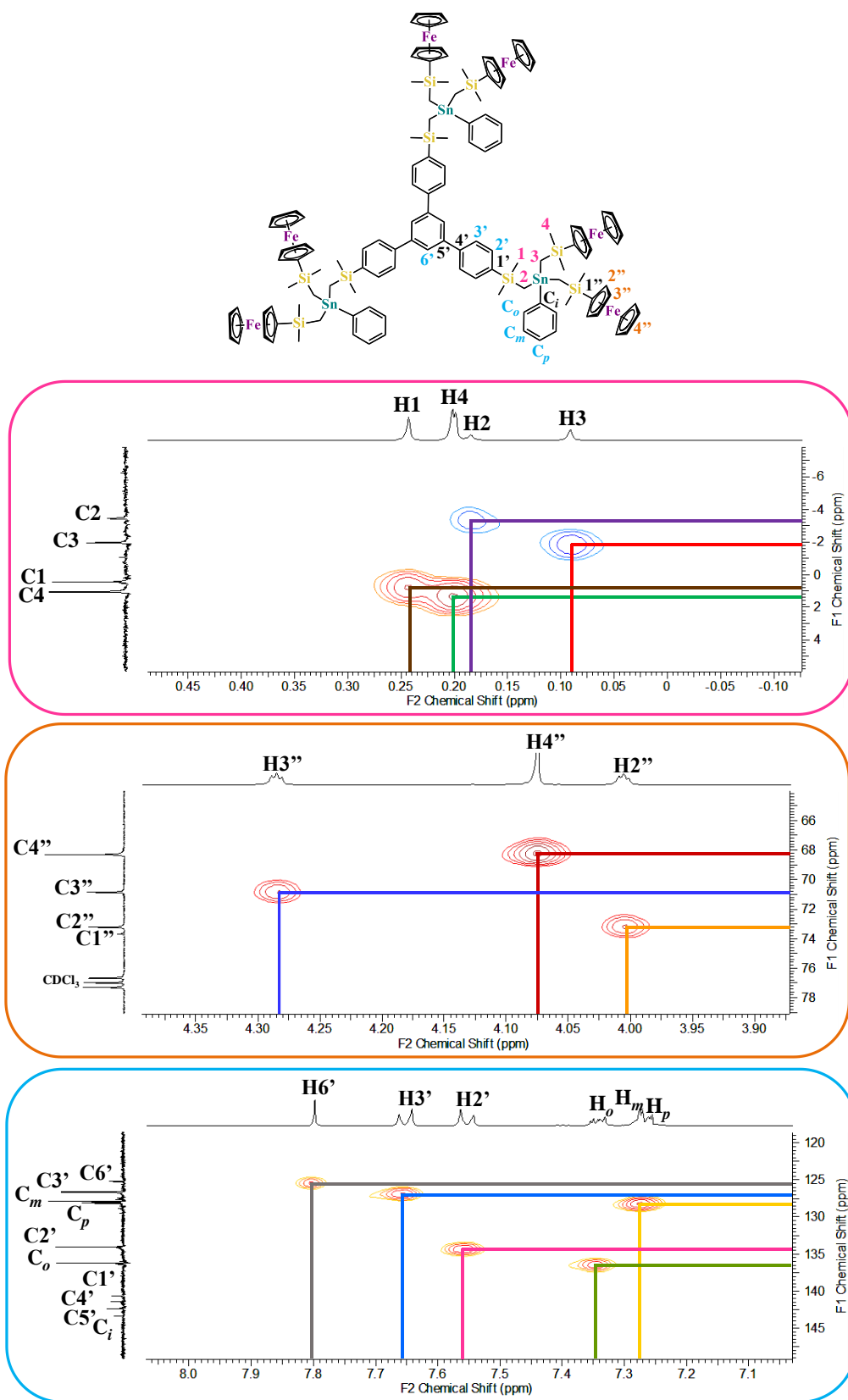


Figura 29. Fragmentos del espectro de RMN en 2D HSQC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  de BT1 ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).



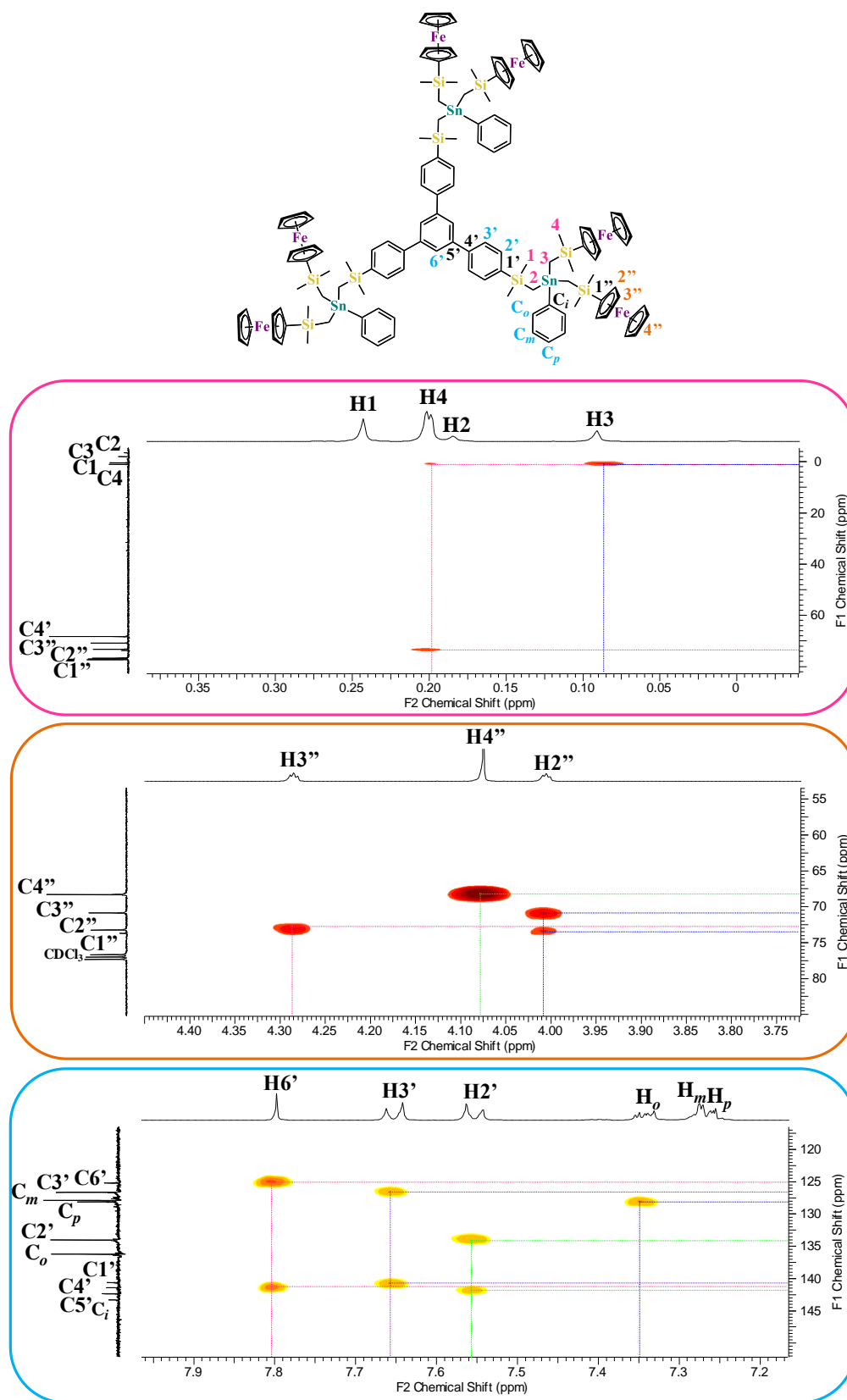
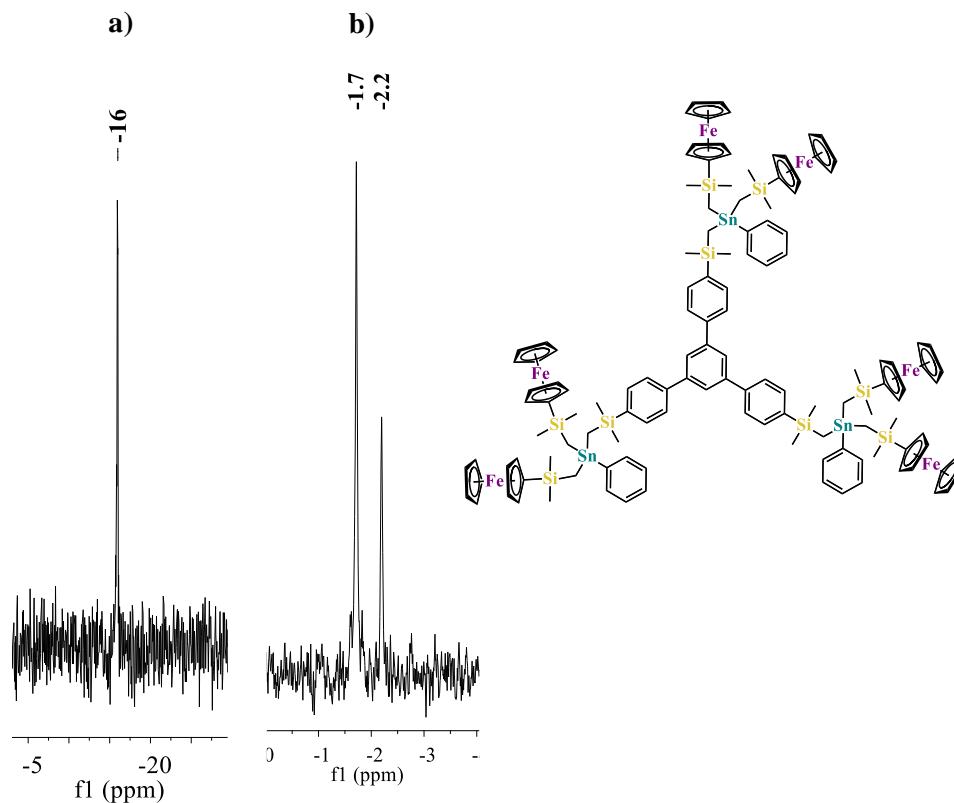


Figura 30. Fragmentos del espectro de RMN en 2D HMBC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  de **BT1** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).



En el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se observa una señal para el compuesto **BT1** en  $\delta = -16$  ppm, que concuerda con lo reportado en la literatura para compuestos de estaño con números de coordinación de 4<sup>11a</sup> y en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  se observan dos señales en  $\delta = -2.2$  y  $-1.7$  ppm de acuerdo con la estructura de la molécula (**Figura 31**).



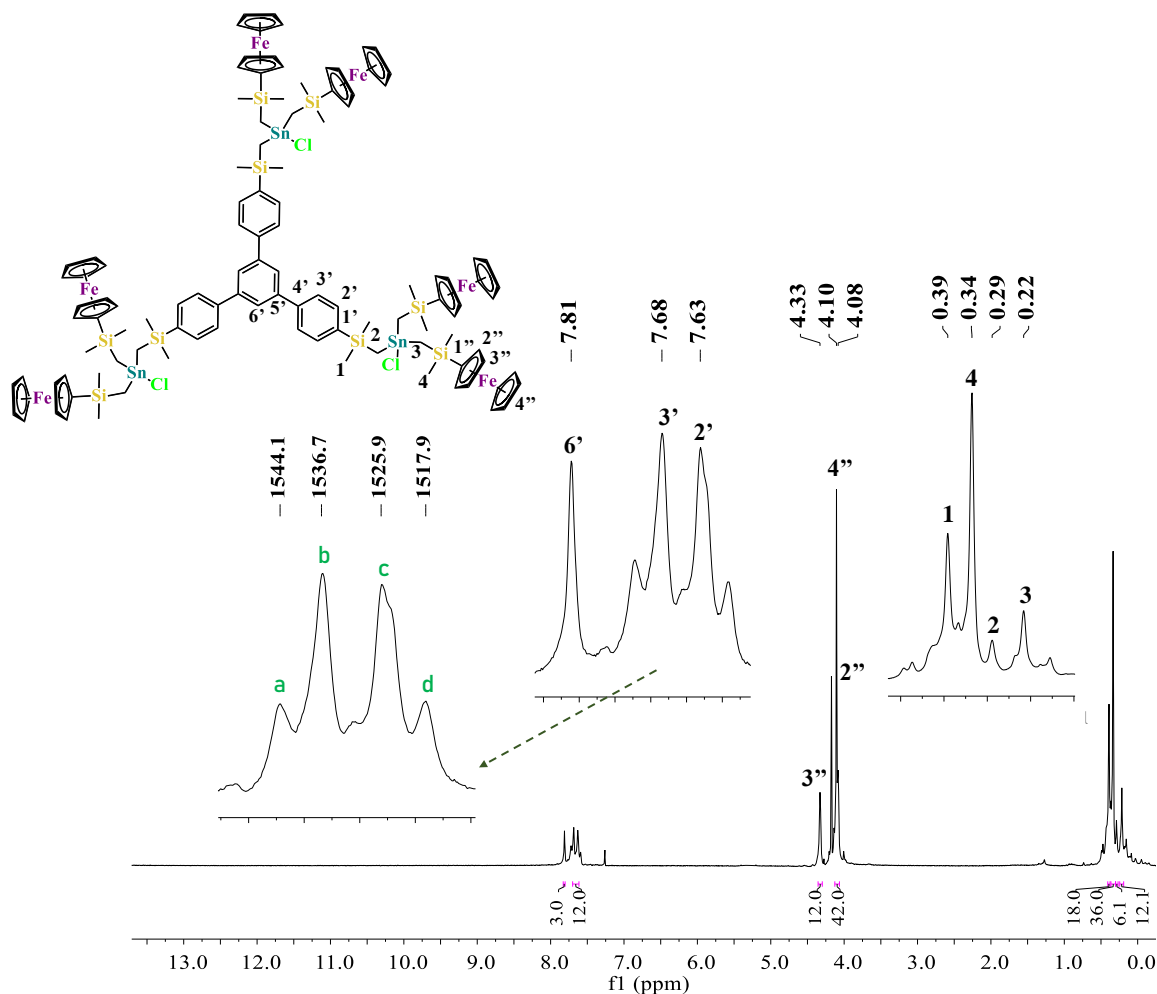
**Figura 31.** Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y  $^{29}\text{Si}$  para el bloque **BT1** en  $\text{CDCl}_3$  (148.9 y 99.3 MHz, 298 K).

Posteriormente, se sintetizó el bloque **BT2**, con un punto de fusión de 56-58 °C y una solubilidad en cloroformo, diclorometano y tetrahidrofurano. Se caracterizó por espectroscopía de FTIR y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , adicionalmente para una correcta asignación se obtuvieron análisis por RMN en 2D a uno y dos enlaces y por resonancia magnética nuclear DOSY.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 32**) se observan las señales para H3, H2, H4 y H1 con desplazamientos de 0.22, 0.29, 0.34 y 0.39 ppm e integrando para 12, 6, 36 y 18 hidrógenos, respectivamente, las señales del bloque **BT2** se desplazan a mayor frecuencia comparadas con el bloque **BT1**, con distancias de  $\Delta\delta_{\text{H3}} = 0.11$ ,  $\Delta\delta_{\text{H2}} = 0.09$ ,  $\Delta\delta_{\text{H4}} = 0.12$  y  $\Delta\delta_{\text{H1}} = 0.13$  ppm y en la zona para las señales de los grupos ferrocenilo se observa un singulete para H4'' en 4.10 ppm que integra para 30 hidrógenos y dos singuletes más, en 4.08 ppm para H2'' y  $\delta$  4.33 ppm para H3'', que integran para 12 hidrógenos cada uno. En la región aromática se observa el mismo patrón de señales que para

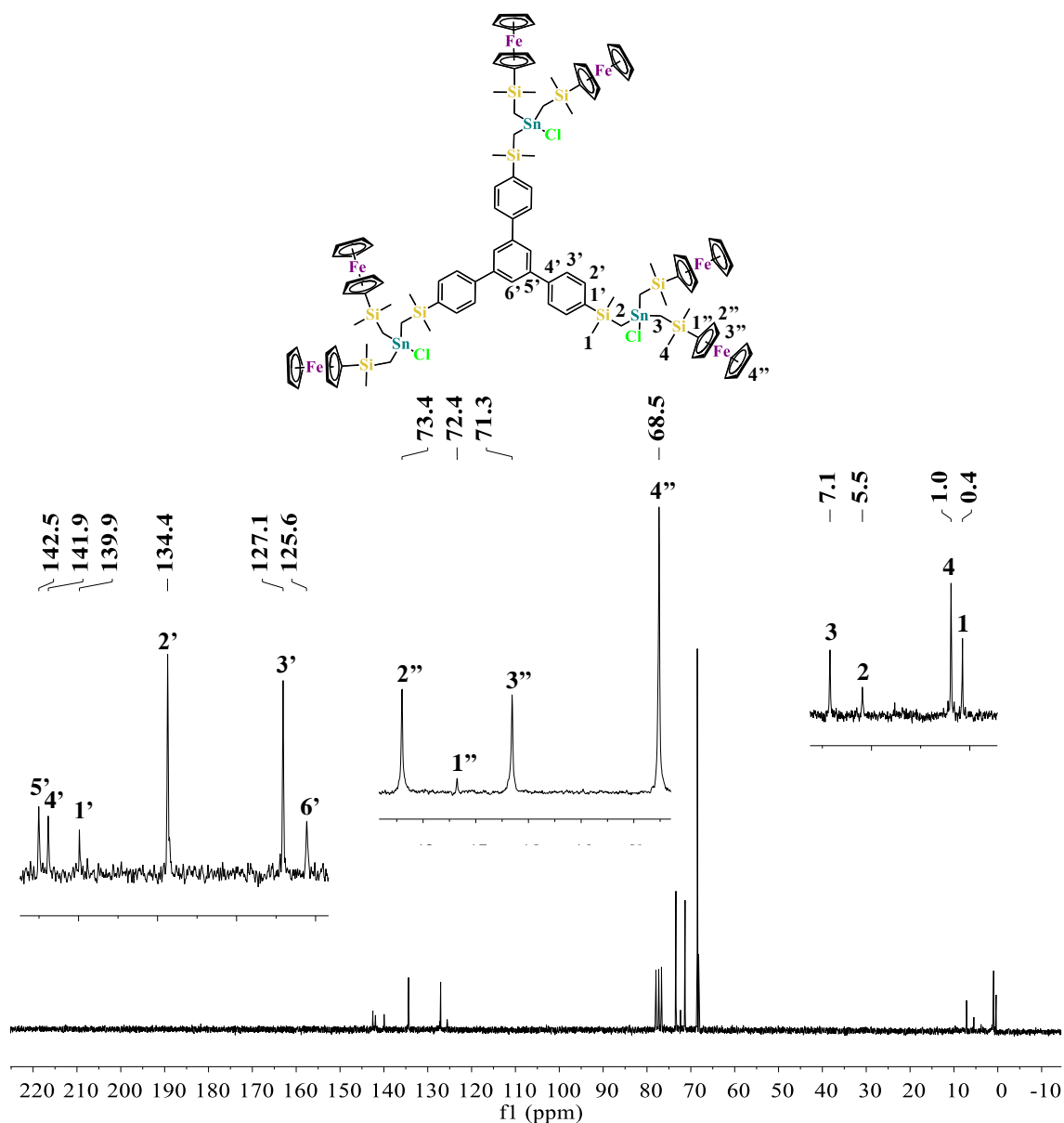


el bloque **BT1**, con excepción de los átomos de hidrógeno de los grupos Sn–Ph que ahora son ausentes. Para las dos señales correspondientes a un sistema **A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>** mediante los valores de  $|J_{AB}| = 7.7 \text{ Hz}$  y  $\Delta\nu = 16.78 \text{ Hz}$  se observa un desplazamiento pequeño hacia frecuencias altas de acuerdo a las señales pertenecientes a **BT1**;  $\Delta\delta_{H_2'}$  en  $7.68 = 0.06$  y  $\Delta\delta_{H_3'}$  en  $7.63 \text{ ppm} = 0.03 \text{ ppm}$ .



**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BT2** en  $\text{CDCl}_3$  (199.9 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  las señales a campo alto en la zona alifática se asignaron a los carbonos C1 en  $\delta$  0.4 ppm y C4 en 1.0 ppm, respectivamente, mostrando constantes de acoplamiento con el átomo de estaño de  $^3J_{\text{Sn-C1}} = 30 \text{ Hz}$  y  $^2J_{\text{Sn-C4}} = 32 \text{ Hz}$  (**Figura 33**). Se observa el efecto de desprotección que el halógeno causa sobre los carbonos C3 y C2, generando desplazamientos a frecuencias altas en 7.1 y 5.5 ppm con diferencias  $\Delta\delta_{C_3} = 5.4$  y  $\Delta\delta_{C_2} = 8.4 \text{ ppm}$  en relación a **BT1**. Para los carbonos de **BT2** pertenecientes al ferrocenilo C4'', C3'', C1'' y C2'', se observaron desplazamientos a menor frecuencia en 68.6, 71.3, 72.4 y 73.4 ppm respectivamente, con respecto al bloque **BT1**; Los carbonos aromáticos para **BT2** tienen desplazamientos en 125.6, 127.1 134.4, 139.9, 141.9 y 142.5 ppm para C6', C3', C2', C1', C4' y C5', respectivamente.



**Figura 33.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BT2** en  $\text{CDCl}_3$  (50.2 MHz, 298 K).

Para la asignación completa de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se llevaron a cabo experimentos en 2D como HSQC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  (**Figura 34**), donde por ejemplo los hidrógenos (H4) de los grupos  $-\text{Si}-\text{CH}_3$  acoplan con la señal del carbono C4; los hidrógenos H4'' en  $\delta$  4.10 ppm con la señal del carbono C4'' en  $\delta$  68.5 ppm y en la zona aromática los hidrógenos H3' y H2' con los carbonos C3' y C2'. A través del espectro HMBC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  (**Figura 35**) se observaron acoplamientos a tres enlaces para H1 con C2 y H4 con C3, a dos enlaces para H3'' con C2'' y H2'' con C1''. En la zona aromática se encontraron acoplamientos a dos enlaces de H6' con C5' y a tres enlaces de H3' con C1' y H2' con C4'. Se obtuvo el espectro por resonancia magnética nuclear DOSY, lo que también ayudó en la elucidación de la estructura **BT2**.

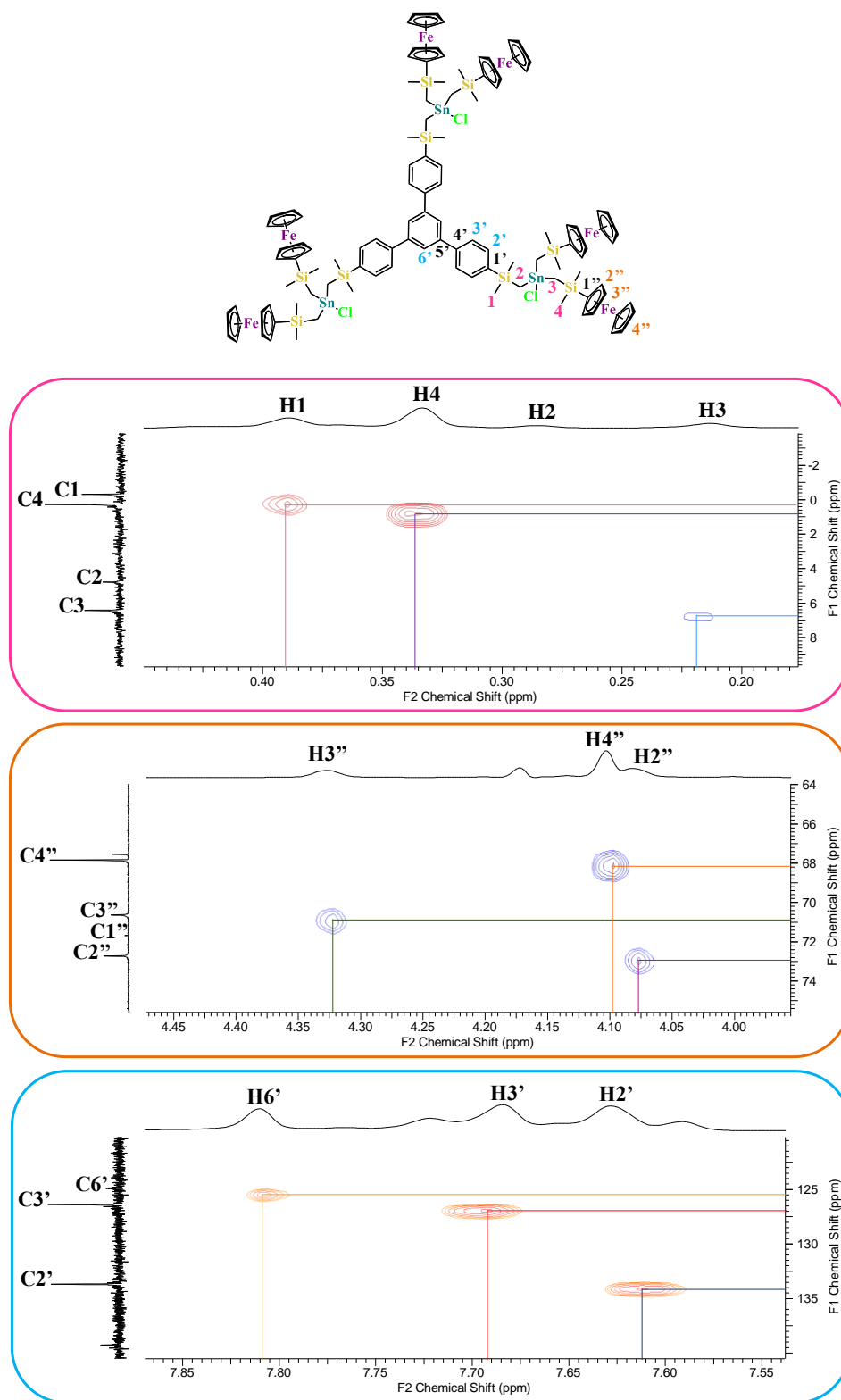


Figura 34. Fragmentos del espectro de RMN en 2D HSQC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  del bloque BT2 ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

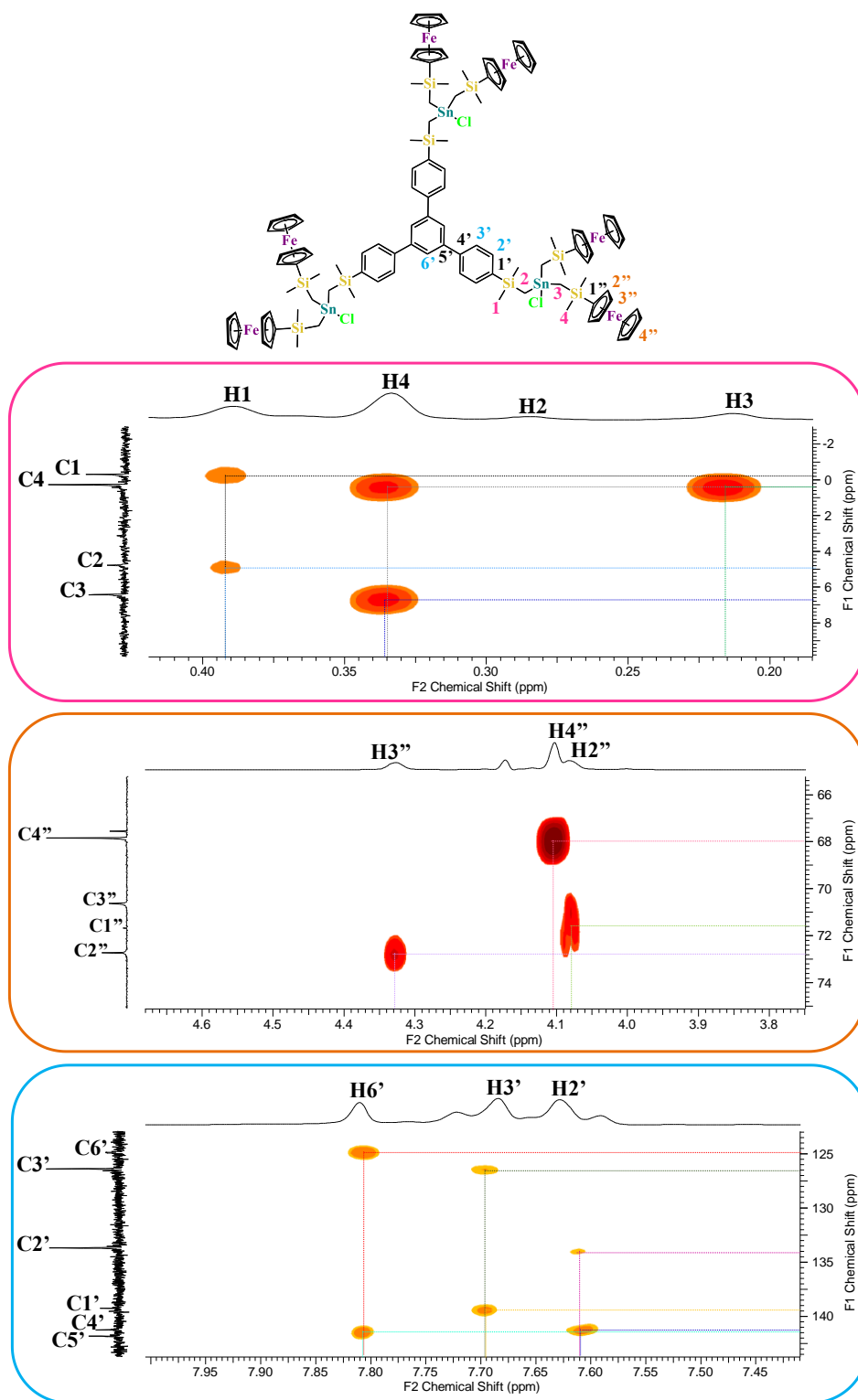
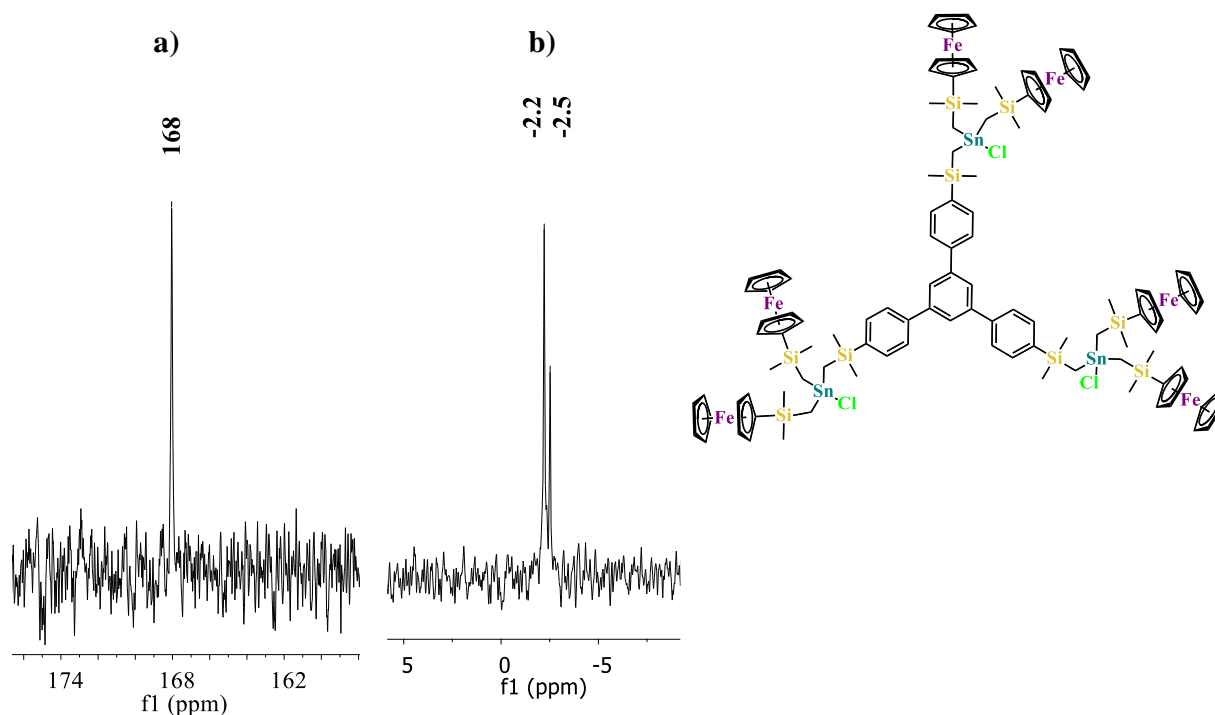


Figura 35. Fragmentos del espectro de RMN en 2D HMBC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  del bloque **BT2** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).



En el espectro RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se observa una señal para el compuesto **BT2** en  $\delta$  168 ppm que es típica para compuestos de estaño tipo  $\text{R}_3\text{SnCl}$  con un número de coordinación tetraédrica,<sup>18a</sup> mientras que al comparar dicho valor de estaño para **BT1** se observa un desplazamiento de **BT2** hacia frecuencias altas. En el espectro RMN de  $^{29}\text{Si}$  se observan dos señales para el átomo de silicio; una en  $\delta = -2.5$  ppm y la otra en  $\delta = -2.2$  ppm para el compuesto **BT2**. Resaltando, que con respecto las señales encontradas para **BT1**, las señales de **BT2** se encuentran hacia frecuencias bajas (**Figura 36**).



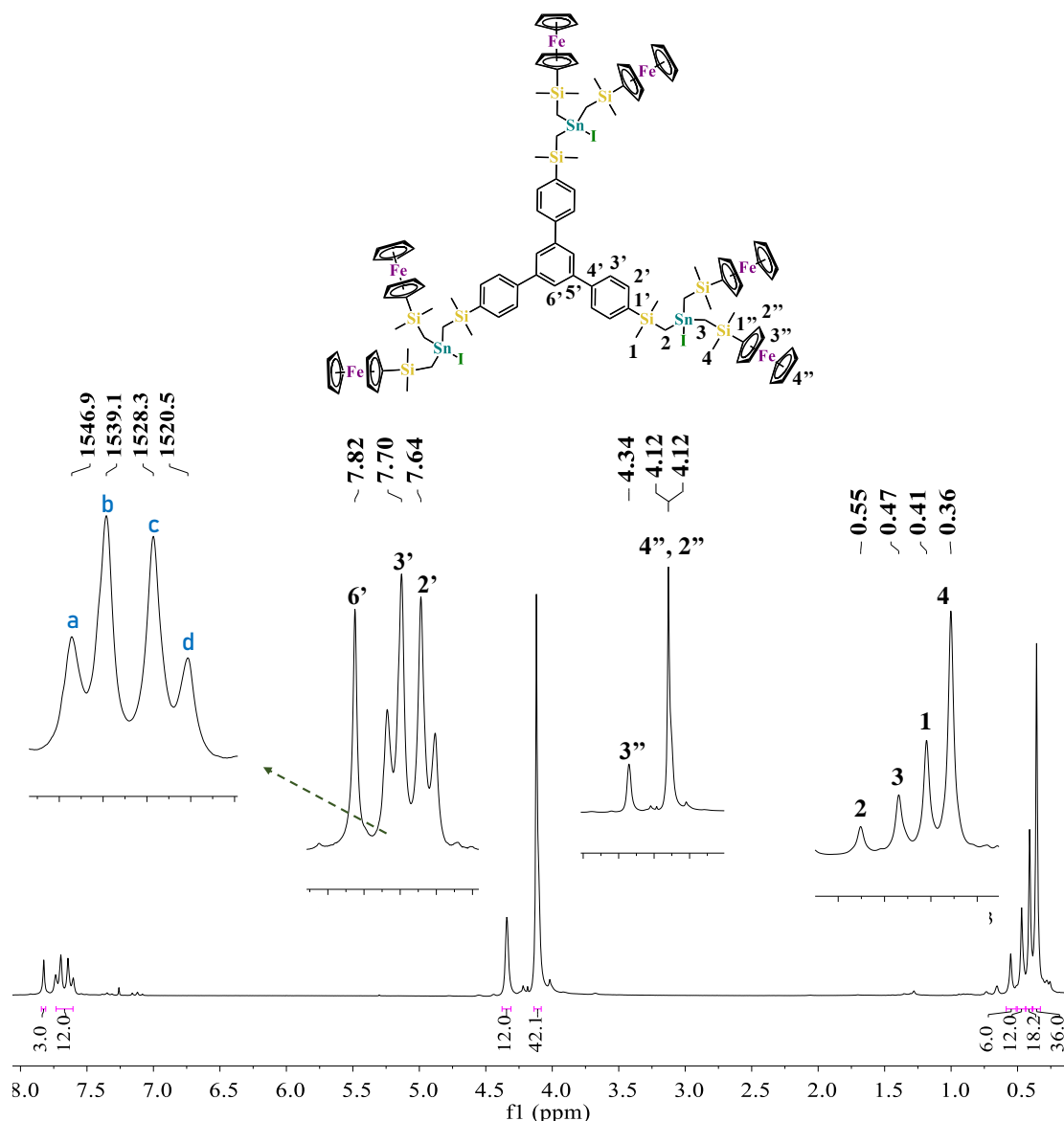
**Figura 36.** Espectros de RMN de a)  $^{119}\text{Sn}$  y de b)  $^{29}\text{Si}$  para el bloque **BT2** en  $\text{CDCl}_3$  (186.5 y 99.3 MHz, 298 K).

Adicionalmente, se obtuvo el compuesto **BT3** como un sólido de color amarillo y con punto de fusión de 50-52°C, con una solubilidad en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF y  $\text{CHCl}_3$ . Se comprobó su pureza mediante análisis elemental: %C: 47.6 y %H: 5.0 (teórico) y %C: 47.2 y %H: 4.5 (experimental). Además, se caracterizó por medio de espectroscopía de infrarrojo, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  y HSQC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  y HMBC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ .

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 37**) para **BT3** se observan cuatro singuletes que integran en conjunto para 72 hidrógenos, que comparados con los singuletes de **BT1** fueron desplazados hacia frecuencias altas; H4 en  $\delta = 0.36$  ppm con  $\Delta\delta_{\text{H4}} = 0.14$  ppm, H1 en  $\delta = 0.41$  ppm con  $\Delta\delta_{\text{H1}} = 0.15$  ppm, H3 en  $\delta = 0.47$  ppm con  $\Delta\delta_{\text{H3}} = 0.36$  ppm y H2 en  $\delta = 0.55$  ppm con  $\Delta\delta_{\text{H2}} = 0.35$  ppm. Los desplazamientos de H3 y H2 del bloque trinuclear **BT3** presentan las diferencias de desplazamiento



más grande con respecto a los bloques **BT1** y **BT2** (Tabla 3), encontrando un efecto no clásico del átomo de yodo, que parece estar desprotegiendo a los hidrógenos, en particular H2 y H3. Se observó el mismo efecto para la serie de los bloques organoestaño dinucleares con ferroceno **BD4**, **BD5** y **BD6**, teniendo una diferencia de desplazamiento para H3 de **BD6** con respecto a **BD4** de  $\Delta\delta_{H3} = 0.42$  ppm. Por lo que al analizar dicho efecto y al compararlo con la otra serie de bloques organoestaño dinucleares que tienen el sustituyente  $-\text{Si}(\text{M}_3)_3$ , se puede notar que no está presente, puesto que en dicha serie los desplazamientos más desplazados hacia frecuencias altas corresponden al bloque con sustituyente cloro (**BD2**). En la zona de las señales para el grupo ferrocenilo se observan los hidrógenos H4'', H2'' y H3'' que integran para 54 hidrógenos. En la zona aromática se observa la señal **A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>** de los 4 hidrógenos H2' y H3' en  $\delta = 7.64$  y  $\delta = 7.70$  ppm, respectivamente ( $|J_{AB}| = 7.8$  Hz y  $\Delta\nu = 16.88$  Hz) y la señal para H6' en  $\delta = 7.82$  ppm que integra para 3 hidrógenos.



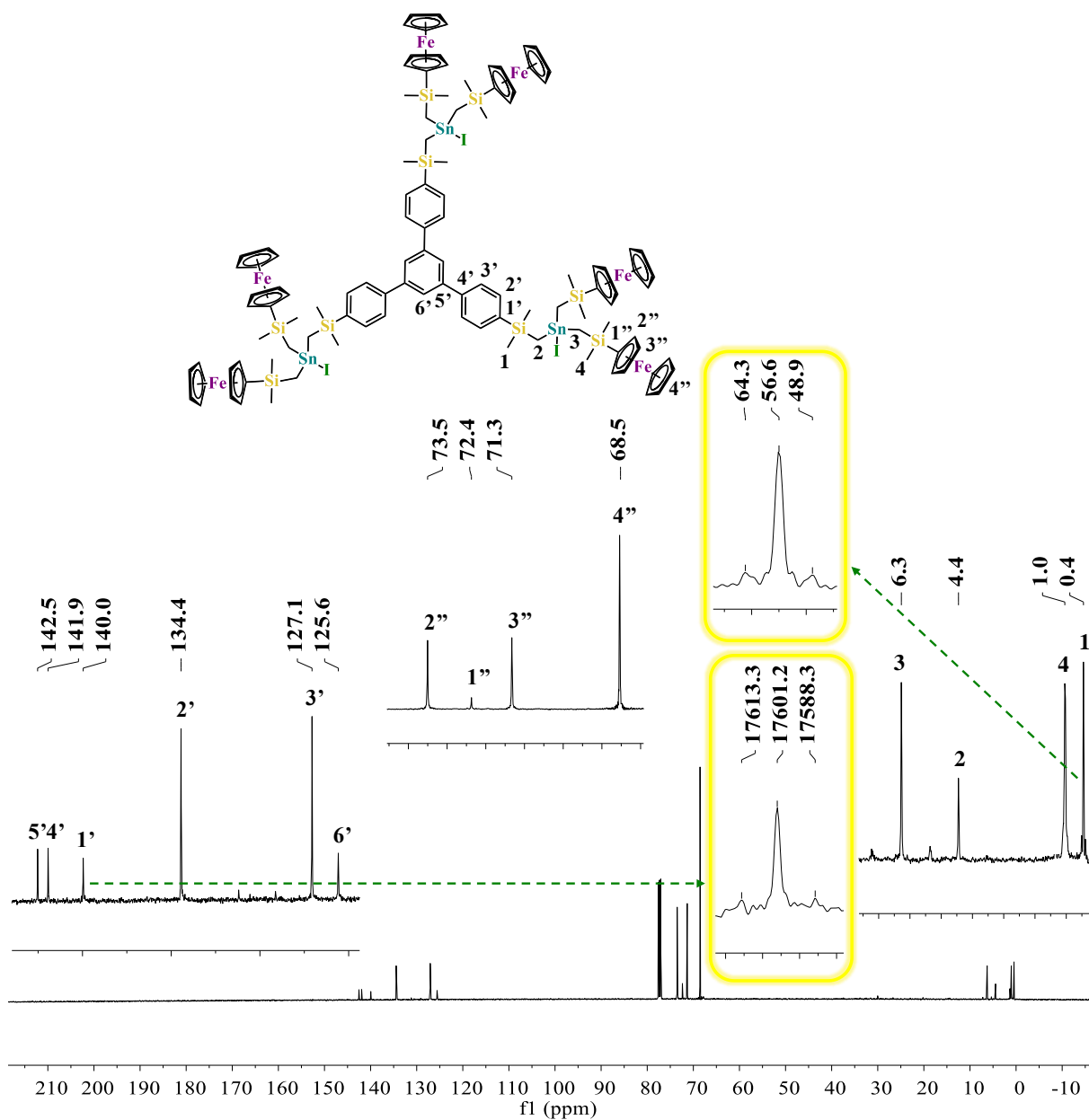
**Figura 37.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BT3** en  $\text{CDCl}_3$  (199.9 MHz, 298 K).





En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  se observan las 14 señales que corresponden a la molécula de acuerdo a la simetría  $\text{C}_3$  del bloque **BT3** (**Figura 38**), pero se observa un cambio considerable en el desplazamiento químico de los carbonos C2 y C3 en relación al bloque **BT1** que se encuentran en  $\delta = 4.4$  y  $6.3$  ppm, respectivamente, con una diferencia de desplazamiento de  $\Delta\delta_{\text{C}2} = 7.5$  ppm y  $\Delta\delta_{\text{C}3} = 7.9$  ppm,

Se hizo una comparación de los desplazamientos para los bloques **BT2** y **BT3**, determinando que el carbono más afectado por efecto del halógeno (**Cl** y **I**) unido al átomo de estaño fue C2 con una diferencia de desplazamiento de  $\Delta\delta_{\text{C}2} = -1.1$  ppm en relación al compuesto **BT2** (**Tabla 4**). Además, para las señales en  $\delta = 0.4$  (C1),  $\delta = 1.0$  (C4) y  $\delta = 140.0$  (C1') ppm se observan satélites por el acoplamiento con el átomo de estaño ( $^{117/119}\text{Sn}$ ) con valores de  $^3J_{\text{Sn-C}1} = 30$  Hz,  $^3J_{\text{Sn-C}4} = 32$  Hz,  $^3J_{\text{Sn-C}1'} = 50$  Hz y  $^1J_{\text{Sn-C}3} = 92$  Hz.



**Figura 38.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BT3** en  $\text{CDCl}_3$  (125.7 MHz, 298 K).



**Tabla 3.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  de los bloques **BT1**, **BT2** y **BT3** (ppm, Hz).

	H1	H2	H3	H4	H2'	H3'	H6'	H <sub>o</sub>	H <sub>m</sub>	H <sub>p</sub>	H2''	H3''	H4''	$^{29}\text{Si}$	$^{119}\text{Sn}$
<b>BT1</b>	0.26, s	0.20, s	0.11, s	0.22, s	7.57, AB	7.65, AB	7.81,s	7.35, m	7.28, m	7.28, m	4.02	4.29	4.09	-2.2, -1.7	-16
<b>BT2</b>	0.39, s	0.29, s	0.22, s	0.34, s	7.63, AB	7.68, AB	7.81,s				4.10	4.33	4.08	-2.5, -2.2	168
<b>BT3</b>	0.41, s	0.55, s	0.47, s	0.36, s	7.64, AB	7.70, AB	7.82,s				4.12	4.34	4.12	-2.0, -1.6	38

**Tabla 4.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los bloques **BT1**, **BT2** y **BT3** (ppm, Hz).<sup>a</sup>

	C1	C2	C3	C4	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'	C <sub>i</sub>	C <sub>o</sub>	C <sub>m</sub>	C <sub>p</sub>	C1''	C2''	C3''	C4''
<b>BT1</b>	0.8	- 3.1	-1.6	1.4	141.0	134.4	127.0	141.8	142.7	125.6	143.7	136.6 (38 n=3)	128.3	128.5	74.1	73.6	71.2	68.7
<b>BT2</b>	0.4 (15, n=3)	5.5	7.1	1.0 (16, n=3)	140.0	134.4	127.1	141.9	142.5	125.6					72.4	73.4	71.3	68.6
<b>BT3</b>	0.4 (15, n=3)	4.4	6.3 (46, n=1)	1.0 (16, n=3)	140.0 (25, n=3)	134.4	127.1	141.9	142.5	125.6					72.4	73.5	71.3	68.5

<sup>a</sup> Constantes de acoplamiento para  $^n\text{J}(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  se encuentran entre paréntesis.



La asignación completa de la estructura se llevó a cabo por medio de espectros de RMN en 2D. La técnica HSQC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  (**Figura 39**) facilitó la asignación de las señales de carbono, por ejemplo H1 en  $\delta = 0.41$  ppm muestra un acoplamiento con C1 en  $\delta = 0.4$  ppm, H4 en  $\delta = 0.36$  ppm acopla con la señal de carbono C4 en 1.0 ppm y las señales de H3' y H2' correlacionan con C3' y C2', respectivamente. Mediante HMBC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  (**Figura 40**) se encontraron correlaciones a tres enlaces de H3 con C4, a dos enlaces de H2'' con C3'' y acoplamientos a tres enlaces de H6' con C4', H3' con C1' y H2' con C4'.

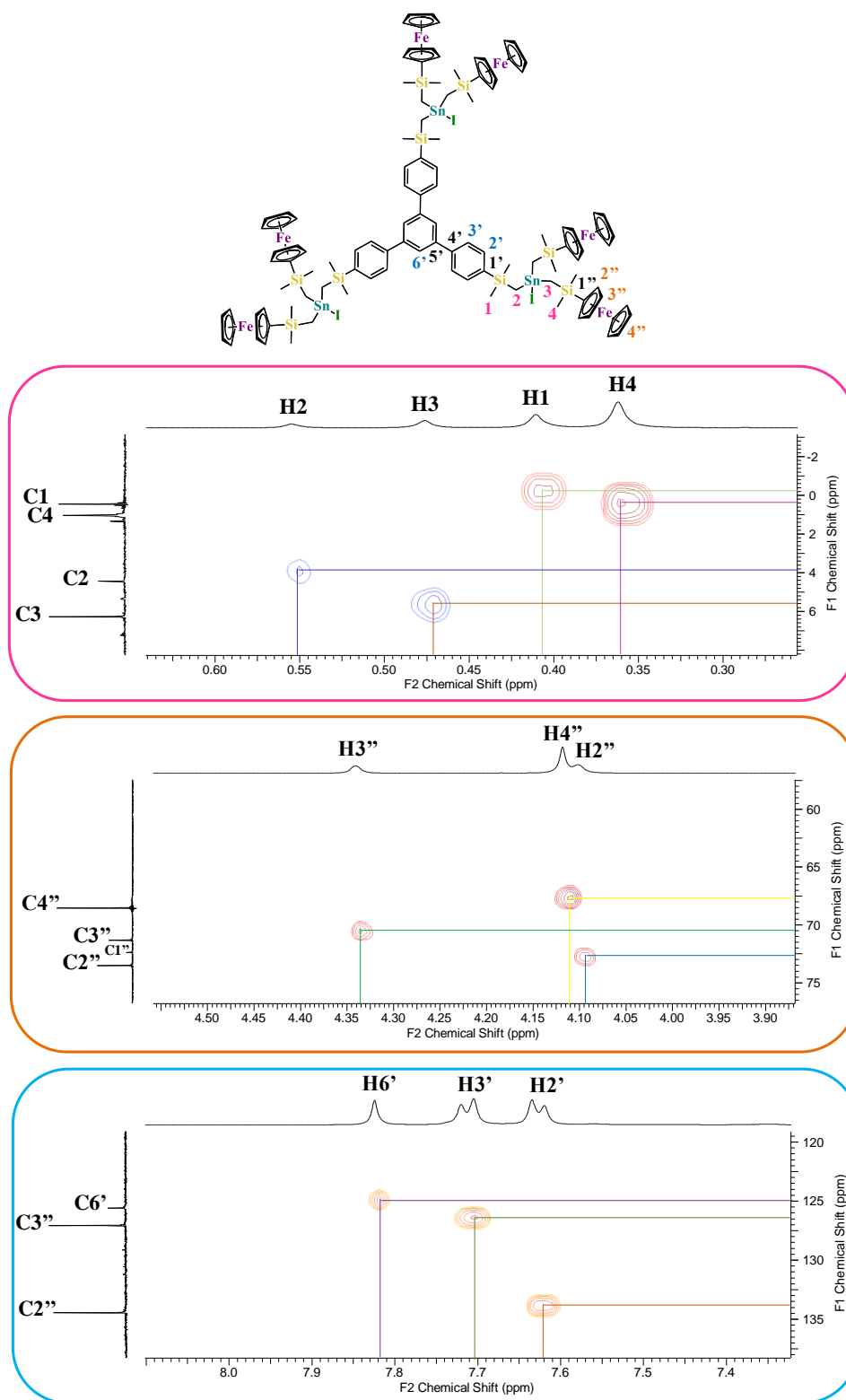
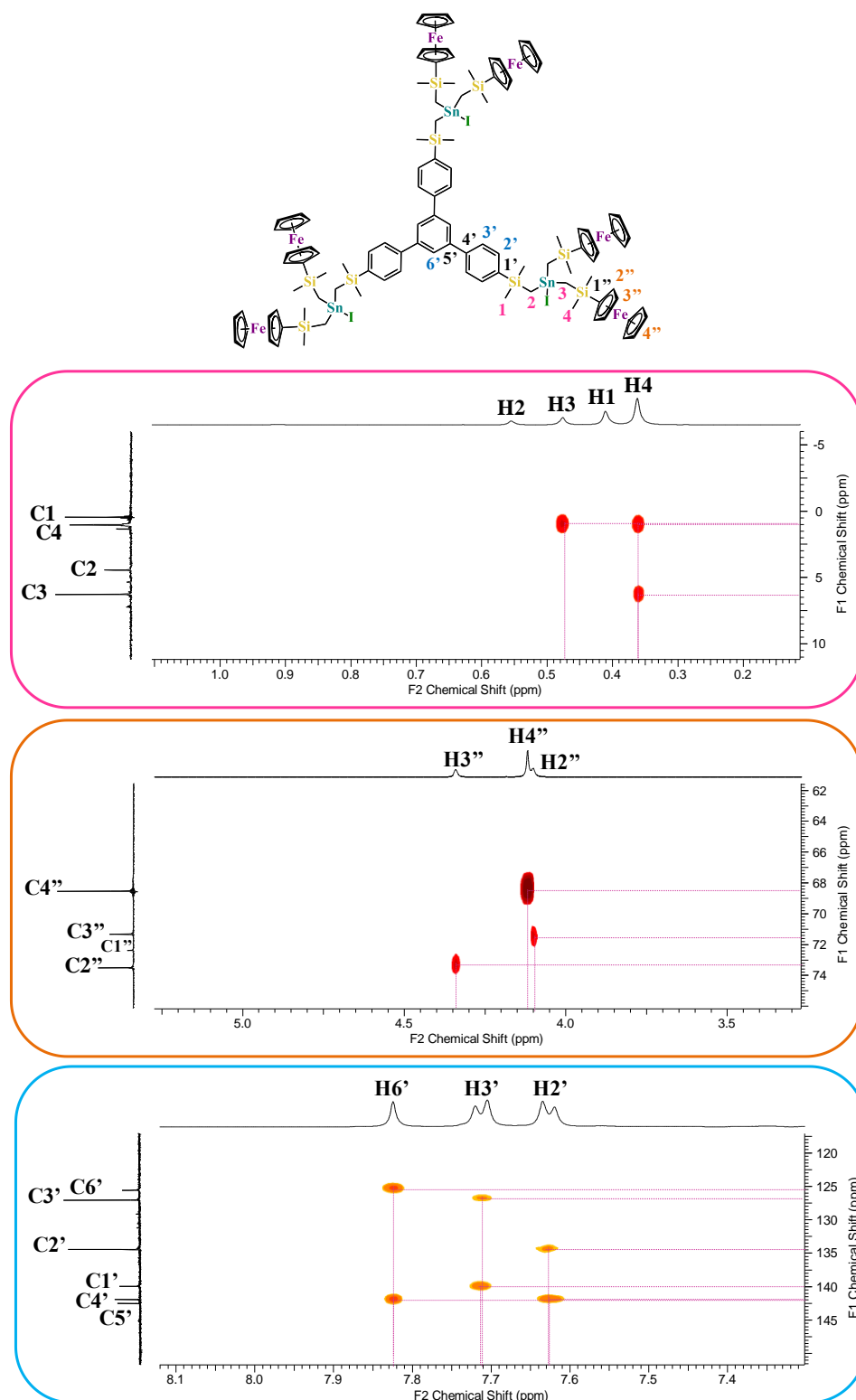


Figura 39. Secciones del espectro de RMN en 2D HSQC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  del bloque BT3 ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

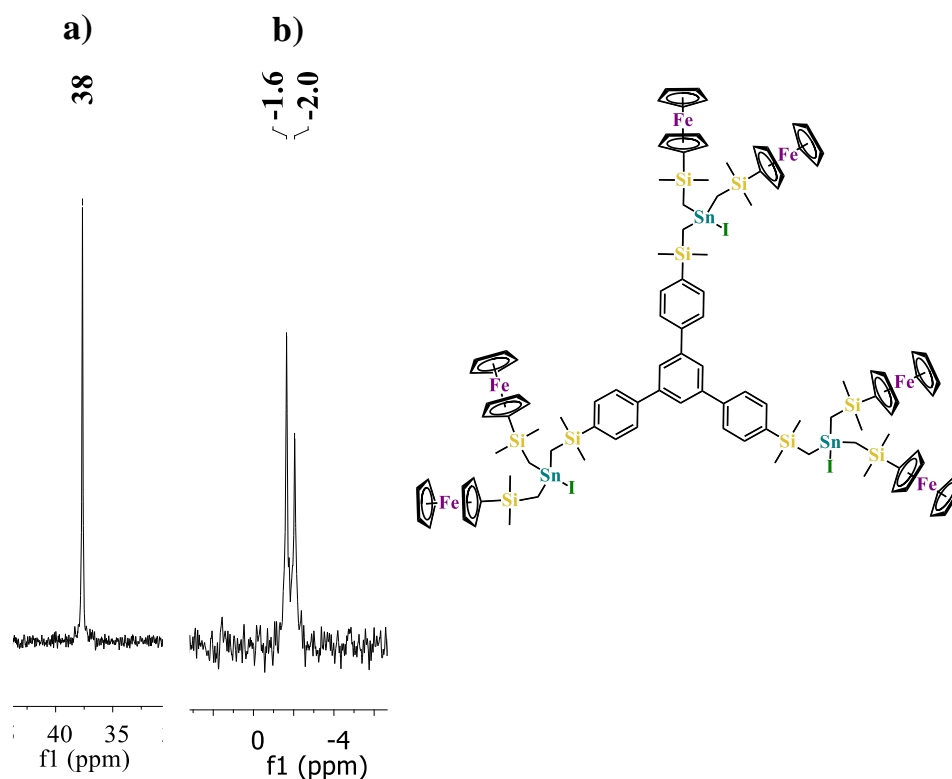


**Figura 40.** Fragmentos del espectro de RMN en 2D HMBC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  del bloque **BT3** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).



En el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se observa una señal para el compuesto **BT3** en  $\delta = 38$  ppm que es la esperada para compuestos de la composición  $\text{R}_3\text{SnI}$  con números de coordinación de 4.<sup>18a</sup> Al comparar los desplazamientos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para los 3 compuestos **BT1**, **BT2** y **BT3**, se observa un desplazamiento a frecuencias altas, debido al efecto inductivo del sustituyente halógeno alrededor del átomo de estaño con respecto al bloque trinuclear que tiene un sustituyente fenilo, a parte de los dos grupos  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{-FeCp}$  (**Tabla 5**). Para **BT3** la diferencia de desplazamientos fue de  $\Delta\delta_{\text{BT3}} = -54$  ppm, mientras que para el bloque con el sustituyente cloro (**BT2**) la diferencia fue de  $\Delta\delta_{\text{BT2}} = -184$  ppm, destacando la mayor electronegatividad por parte del átomo de cloro (**Cl**).

En el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  se observan dos señales en  $\delta = -2.0$  y  $-1.6$  ppm (**Figura 41**), que se encuentran hacia frecuencias altas comparadas con **BT1** y **BT2**, quedando **BT3**>**BT1**>**BT2**;  $-2.0$  y  $-1.6$  ppm >  $-2.2$  y  $-1.7$  ppm >  $-2.5$  y  $-2.2$  ppm, respectivamente. Probablemente aquí esté ocurriendo un efecto por volumen, es decir que el átomo de yodo al ser más grande este ocasionando el desplazamiento de las señales de silicio hacia frecuencias altas.



**Figura 41.** Espectros de RMN de a)  $^{119}\text{Sn}$  y de b)  $^{29}\text{Si}$  para el bloque **BT3** en  $\text{CDCl}_3$  (186.5 y 99.3 MHz, 298 K).



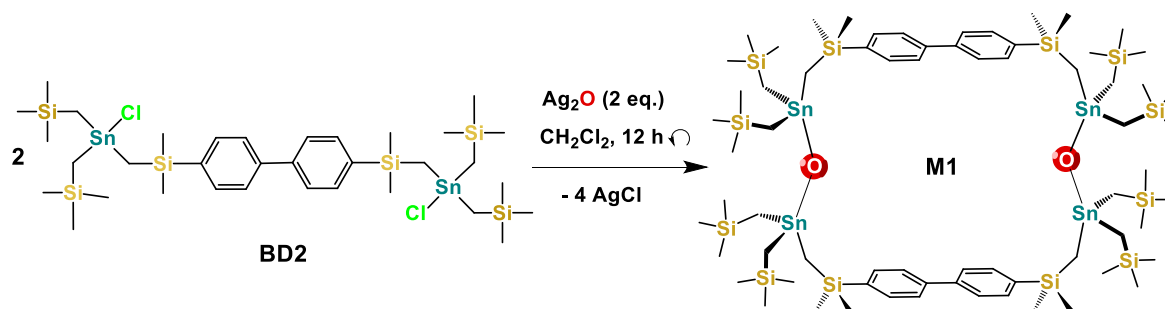
**Tabla 5.** Desplazamientos químicos en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para los bloques **BT1**, **BT2** y **BT3**.

RMN	$^{119}\text{Sn}$	$^{29}\text{Si}$
<b>BT1</b>	-16	-2.2 y -1.7
<b>BT2</b>	168	-2.5 y -2.2
<b>BT3</b>	38	-2.0 y -1.6
$\Delta\delta$ BT1–BT2	-184	0.3 y 0.5
$\Delta\delta$ BT1–BT3	-54	-0.2 y -0.1
$\Delta\delta$ BT2–BT3	130	-0.5 y -0.6

### 7.3 Formación de compuesto tipo macrociclo generado a partir del uso de un bloque organoestaño dinuclear

Con el fin de explorar las propiedades y características observadas de los bloques organoestaño dinucleares previamente sintetizados y específicamente a su propiedad de actuar como bloques construcción y generar estructuras tipo macrociclo, se decidió emplear el compuesto **BD2** con óxido de plata, para propiciar la generación de puentes Sn–O–Sn (basados en trabajos ya reportados del grupo de investigación de Jurkschat y colaboradores y la formación de estructuras tipo escalera).<sup>11a,11b</sup>

Anteriormente se mencionó que los bloques de construcción **BD8** y **BD9**<sup>28b</sup> se emplearon con éxito para el ensamblaje [1+1] de macrociclos de organoestaño di-nucleares de 21 y 22 miembros utilizando como ligandos las sales de potasio de tereftalato, 2,5-piridindicarboxilato, 3,5-piridindicarboxilato y piperazina-bis-ditiocarbamato (**Figura 22**).<sup>28b</sup> Para obtener **M1** se consideró la posibilidad de combinar el bloque de construcción dinuclear **BD2** con el ligando inorgánico  $\text{O}^{2-}$  en una estequiometría 1+1. Sin embargo, debido al tamaño del espaciador contenido en el compuesto **BD2** (Bifenilo), es imposible de conseguir el cierre del anillo en una estequiometría [1+1], induciendo, por consiguiente, a la formación de un sistema [2+2], generando el macrociclo **M1**, el cual se asemeja al macrociclo descrito en la sección de análisis de la estructura cristalina de **BD2** (**Figura 24b**), que resulta del reemplazo de los átomos de  $\mu\text{-Cl}$  en  $[\text{BD2}]_2$  por puentes  $\mu\text{-O}$ . Cabe resaltar que dicho macrociclo **M1** está conformado por 30 miembros y contiene 4 átomos de estaño.

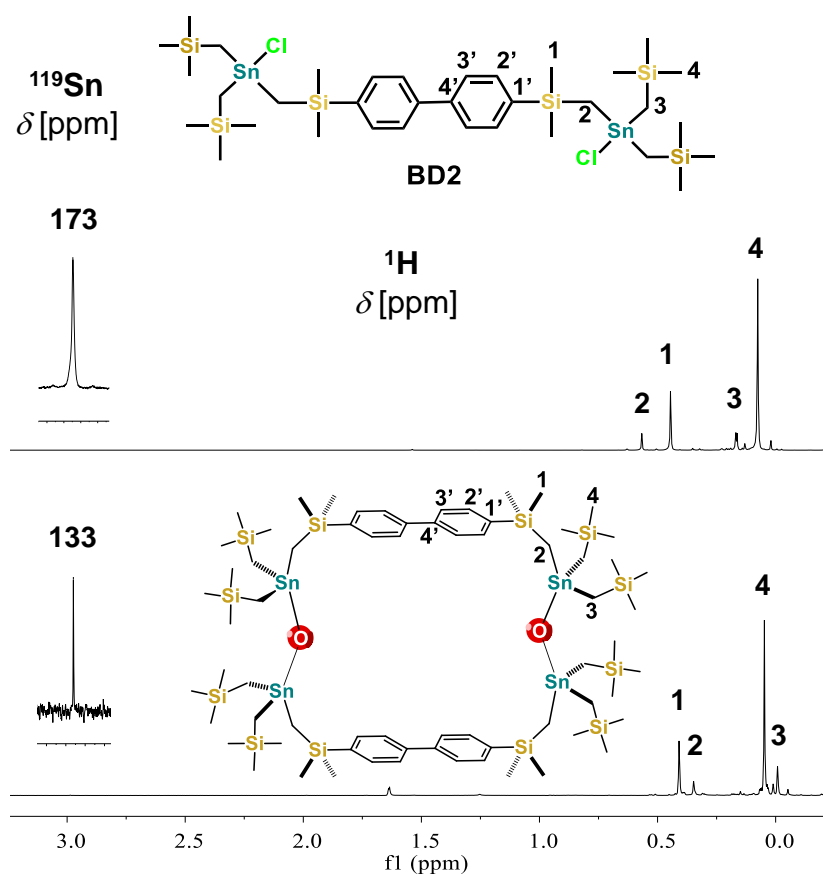


**Esquema 4.** Preparación del macrociclo **M1** en una reacción [2+2] a partir del bloque de construcción **BD2**.





El número, la multiplicidad y la integración de las señales en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  para el producto indican una estructura molecular altamente simétrica y flexible, de acuerdo con el compuesto macrocíclico esperado (**M1**). La **Tabla 6** resume los datos de RMN más relevantes. La **Figura 42** muestra una comparación de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$  para **M1** y el bloque de construcción **BD2**, que ilustra diferencias evidentes de desplazamiento químico entre estas especies análogas. Se observó que, una vez formados los puentes Sn–O–Sn, los átomos de hidrógeno que pertenecen a los grupos metileno Sn–CH<sub>2</sub>–Si se desplazan a frecuencias más bajas ( $\Delta\delta = 0.22$  y  $0.18$  ppm para H2 y H3, respectivamente). En consecuencia, los núcleos de carbono y estaño correspondientes se desplazan hacia frecuencias altas con diferencias de  $\Delta\delta = 2.2$  (C2),  $2.0$  (C3) y  $40$  (Sn) ppm. La señal de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para **M1** se desplaza hacia frecuencias altas en  $\Delta\delta = 40$  ppm en comparación con **BD2**. Previamente se encontraron tendencias similares en los espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para los pares de moléculas  $\text{Me}_3\text{SnCl}/\text{Me}_3\text{SnOSnMe}_3$  ( $\delta = +164$  y  $+109.5$  ppm) y  $\text{Et}_3\text{SnCl}/\text{Et}_3\text{SnOSnEt}_3$  ( $\delta = +155$  y  $+87$  ppm).<sup>42a</sup>



**Figura 42.** Comparación de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$  entre el bloque de construcción **BD2** y el macrociclo **M1**.

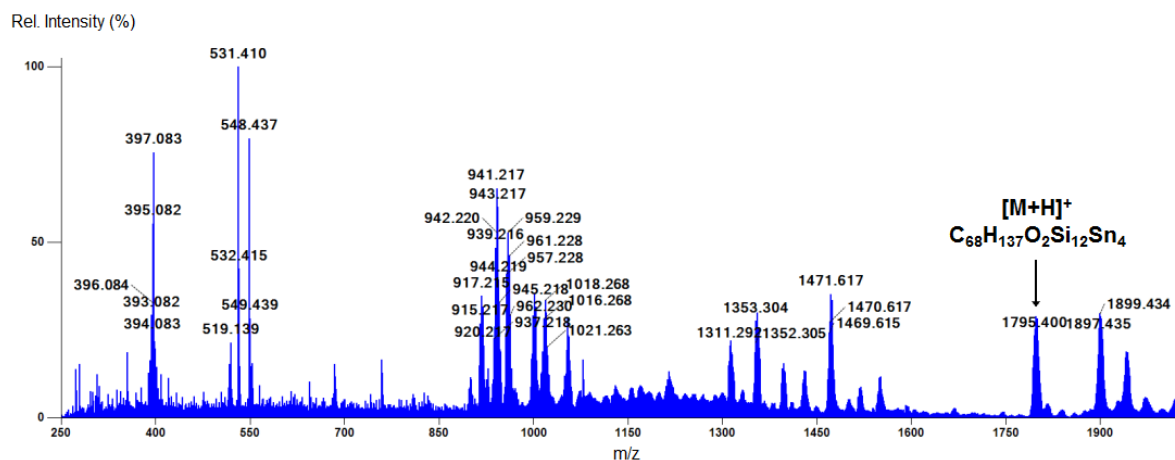


**Tabla 6.** Comparación de datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  seleccionados para **BD2** y **M1** (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ).

	$^1\text{H}$				$^{13}\text{C}$				$^{29}\text{Si}$	$^{119}\text{Sn}$
	H1	H2	H3	H4	C1	C2	C3	C4		
<b>BD2</b>	0.45, s	0.57, s	0.17, s	0.08, s	0.3	6.1	6.6	1.8	-2.6, 2.3	+173
<b>M1</b>	0.41, s	0.35, s	-0.01, s	0.05, s	0.5	3.9	4.6	1.9	-2.9, 1.6	+133

La formación de una única especie macrocíclica (**M1**) se evidenció mediante un experimento DOSY en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . El coeficiente de difusión de  $D = 4.38 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  y el peso molecular calculado según el procedimiento de Morris<sup>43a,43b</sup> ( $MW_{\text{calc}} = 1798 \text{ g/mol}$ ) están en excelente acuerdo con los datos esperados para **M1**. Interesantemente, el coeficiente de difusión del macrocíclico **M1** es similar al valor informado para los macrociclos di-nucleares de 22 miembros aislados de la reacción de **BD8** o **BD9** con la sal de potasio del piperacin-bis-ditiocarbamato,<sup>22c</sup> lo que indica un comportamiento hidrodinámico similar, mostrando un volumen parecido en solución. Debido a esto, se puede proponer que **M1** carece de una cavidad accesible al disolvente y que se encuentra plegado en solución. La constante de difusión de **M1** también es comparable al valor informado por Cohen para un calix-tetra-urea[4]areno de tamaño similar ( $MW = 1160 \text{ g/mol}$ ,  $D = 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ; disolvente  $\text{C}_6\text{D}_6$  con 3%  $\text{DMSO-}d_6$ ).<sup>43c</sup>

La composición del macrociclo **M1** se confirmó además mediante estudios de espectrometría de masas, utilizando las técnicas ESI, *paperspray* y DART. De estos, el método de *paperspray* dio el pico de intensidad relativa más intensa (29%) para el conjunto de picos del ion molecular (**Figura 43**). La composición elemental se determinó mediante el método de isótopos abundantes,<sup>25d</sup> lo que reveló una excelente coincidencia del patrón experimental y el simulado. En la información suplementaria (**Figura S42**) se muestra el espectro de masas de **M1** registrado con la técnica DART, revelando nuevamente un conjunto de picos para el ion molecular esperado. Aunque la abundancia relativa en este caso es mucho menor ( $\approx 2\%$ ), con esta técnica se observan menos productos adicionales debido a la interacción/reacción con el medio (comparar regiones cercanas a  $m/z = 1750\text{-}2000$ ).

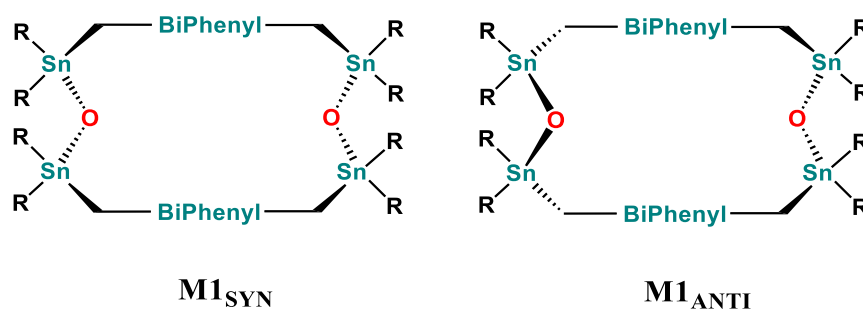


**Figura 43.** Espectro de masas de **M1** (en  $\text{CHCl}_3$ -MeOH, 5:1, v/v) registrado usando la técnica de *paperspray*) que muestra un pico para  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (abundancia relativa: 29%). Nota: Los picos en  $m/z \geq 1900$  se atribuyen a reacciones con el disolvente, ya que no se observan en el experimento DART.

### 7.3.1 Análisis de la conformación molecular de **M1** mediante cálculos DFT

Se llevaron a cabo varios intentos de obtener cristales adecuados para el análisis DRX de monocristal de **M1**, pero no se obtuvieron. Sin embargo, se optimizó exitosamente la geometría de la estructura molecular de **M1** en fase gaseosa mediante cálculos DFT utilizando el nivel de teoría B3LYP<sup>43e,43f</sup> con los conjuntos de bases def2-svp (SB)<sup>43g</sup> y 6-31G\*/LanL2DZ(Sn)(LB)<sup>43h</sup> (SB y LB = conjuntos de bases pequeños, *small base*, y grandes, *large base*, respectivamente),<sup>43i</sup> implementados en el conjunto de programas NWChem.<sup>43j</sup> Estos conjuntos de bases se emplearon previamente en investigaciones relacionadas con cálculos computacionales en complejos de organoestaño, demostrando que calculan las geometrías de los compuestos de organoestaño de forma adecuada.<sup>25w,18h,19h,25j,28b,43k,43l,43m</sup>

Las optimizaciones geométricas se realizaron utilizando dos modelos generales de minimización, uno para el macrociclo en orientación *syn* denominado **M1<sub>SYN</sub>** y otro para el macrociclo en orientación *anti* denominado **M1<sub>ANTI</sub>**. Donde las dos partes conectadas del espaciador orgánico para desarrollar el macrociclo **M1**,  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-Bifenilo-Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  se cierran en torno a los átomos de estaño del mismo lado en el caso *syn* o se lleva a cabo el cierre en lados opuestos para el caso *anti*, respectivamente (**Figura 44**). Debido a estas posibles diferencias en los cierres del macrociclo, los puentes  $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-$  también estarán orientados de forma *syn*- (**M1<sub>SYN</sub>**) o *anti*- (**M1<sub>ANTI</sub>**).



**Figura 44.** Diferencias estructurales entre la conectividad de los grupos  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-Bifenilo-Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  para **M1<sub>SYN</sub>** y **M1<sub>ANTI</sub>**.

**M1<sub>ANTI</sub>** se desarrolló a partir del empaquetamiento y la conformación original de la estructura cristalina que se encontró en **[BD2]<sub>2</sub>**. Para la orientación *anti*, se detectaron tres mínimos de energía potencial, que se nombran **M1-0<sub>ANTI</sub>**, **M1-1<sub>ANTI</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>**, de los cuales el último fue el conformero más estable y se utilizó para comparaciones posteriores. En la optimización de la orientación *syn*, solo se encontró una estructura con un mínimo de energía, **M1-3<sub>SYN</sub>**. La **Tabla 7** resume los valores de energía obtenidos para **M1-0<sub>ANTI</sub>**, **M1-1<sub>ANTI</sub>**, **M1-2<sub>ANTI</sub>** y **M1-3<sub>SYN</sub>** después de las minimizaciones de geometría, empleando los conjuntos de bases pequeños y grandes descritos anteriormente. Con respecto a **M1-3<sub>SYN</sub>**, éste resultó ser la estructura de **M1** más estable en la fase gaseosa. La ganancia de estabilización energética de **M1-3<sub>SYN</sub>** es de  $\Delta E$  [kcal/mol] = -2.32 (LB) o -1.95 (SB) en comparación con la energía de **M1-2<sub>ANTI</sub>**.

Los detalles geométricos más importantes para las estructuras calculadas más estables, **M1-2<sub>ANTI</sub>** y **M1-3<sub>SYN</sub>**, se muestran en la **Tabla 8** y las estructuras moleculares se comparan en la **Figura 45**. Las distancias de enlace Sn–O y Sn–C [Å] en los compuestos calculados son similares para los dos estereoisómeros, pero hay una clara tendencia al aumento de la distancia de enlace de Sn–O y Sn–C utilizando el conjunto de bases pequeña, dando estructuras más relajadas. Los ángulos C–Sn–C en los intervalos de 108.3-114.4/108.3-116.0° y 108.9-114.4/109.7-116.4° para **M1-3<sub>SYN</sub>** (LB/SB) y **M1-2<sub>ANTI</sub>** (LB/SB), respectivamente, son más grandes que los ángulos de enlace C–Sn–O [104.6-109.4/104.5-112.3° para **M1-3<sub>SYN</sub>** (LB/SB); 104.4-109.5/103.4-108.4° para **M1-2<sub>ANTI</sub>** (LB/SB)] (**Tabla S10**). Sin embargo, los valores son típicos para geometrías de coordinación tetraédrica alrededor de los átomos de estaño con sustituyentes voluminosos. La fusión Sn–O–Sn introduce deformaciones geométricas en la estructura molecular de **M1**, ya que los ángulos de enlace Sn–O–Sn [°] aumentan significativamente [**M1-3<sub>SYN</sub>**: 141.4/135.0° (LB) y 139.8/129.7° (SB); **M1-2<sub>ANTI</sub>**: 146.2/135.3° (LB) y 140.4/131.0° (SB)]. En este contexto, una observación interesante es que en ambas estructuras y con ambos conjuntos de bases, un ángulo de enlace Sn–O–Sn es mayor y, por lo tanto, más tenso que el otro (**Tabla 8**). La tensión molecular también se origina a partir del impedimento estérico de los voluminosos sustituyentes de estaño. El análisis de la **Tabla 8** muestra que todos los ángulos de enlace Si–CH<sub>2</sub>–Sn están significativamente agrandados (tomando como referencia el ángulo de enlace en un tetraedro ideal), como se observa también en la estructura



molecular de **BD2**. Los ángulos de enlace Si–CH<sub>2</sub>–Sn varían de 118.8 a 125.2 ° para **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>** (SB y LB).

**Tabla 7.** Energías y diferencias de energía relativa determinadas por cálculos teóricos DFT para las estructuras *syn* y *anti* de **M1** en los niveles de teoría y conjunto de bases B3LYP-6-31G\*/LanL2DZ(Sn) y B3LYP/def2-svp<sup>[a]</sup>.

Estructura	Energía [kcal/mol]	$\Delta E$ [kcal/mol]
<b>M1-0<sub>ANTI</sub> LB</b>	-3960539.158	0.000
<b>M1-1<sub>ANTI</sub> LB</b>	-3960539.613	-0.455
<b>M1-2<sub>ANTI</sub> LB</b>	-3960540.090	-0.932
<b>M1-3<sub>SYN</sub> LB</b>	-3960542.407	-3.249
<b>M1-0<sub>ANTI</sub> SB</b>	-4488295.569	0.000
<b>M1-1<sub>ANTI</sub> SB</b>	-4488295.967	-0.398
<b>M1-2<sub>ANTI</sub> SB</b>	-4488296.393	-0.824
<b>M1-3<sub>SYN</sub> SB</b>	-4488298.338	-2.769

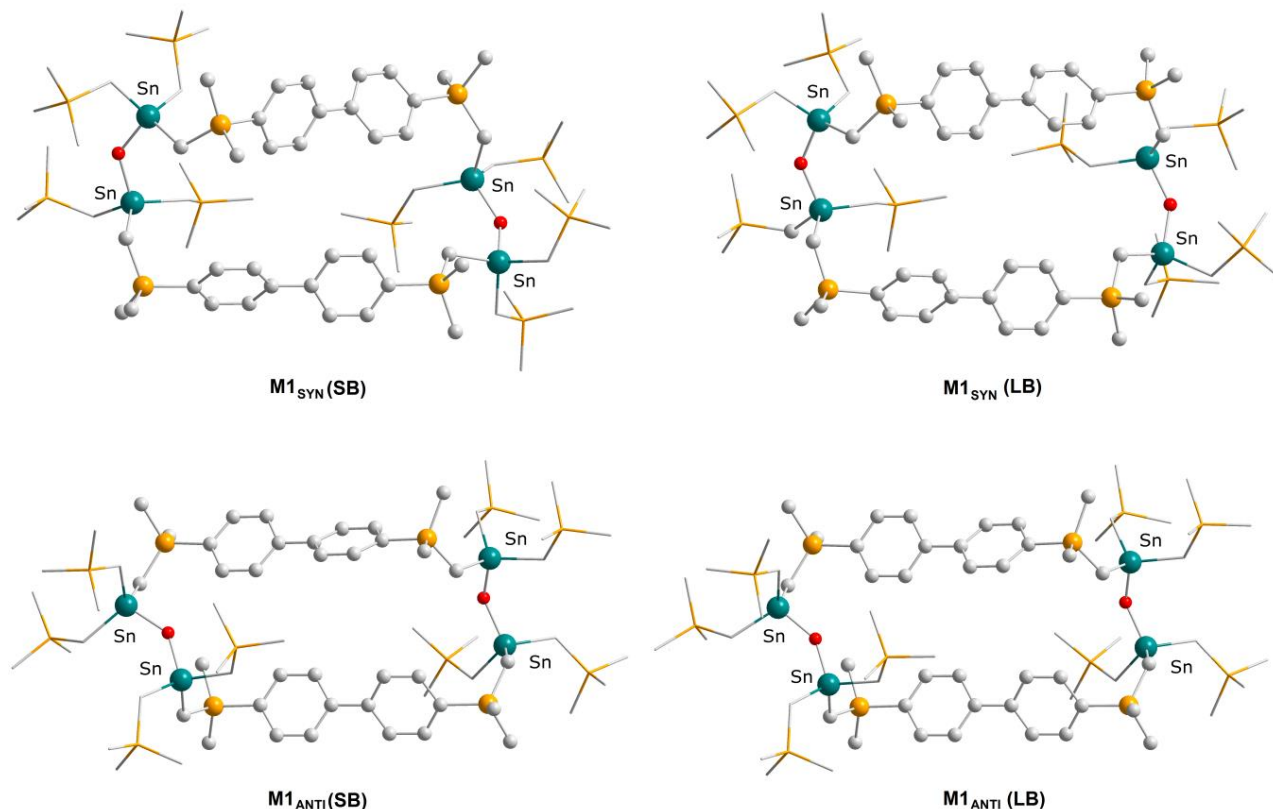
<sup>[a]</sup> LB (base larga): 6-31G\*/LanL2DZ(Sn); SB (base pequeña): def2-svp.

En contraste con la estructura molecular establecida por el análisis de DRX de monocristal para el bloque de construcción **BD2**, donde los sustituyentes voluminosos –SnR<sub>2</sub>Cl se aproximan a la orientación *anti*-periplanar mutua en relación con el conector Bifenilo, en **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>** se acercan a distribuciones de intervalos difíciles de precisar.

Para el compuesto con orientación **M1-3<sub>SYN</sub>** los ángulos diedros de las partes Sn···Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>···Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>···Sn se obtuvieron valores absolutos en el intervalo de -14.6 y -40.3° para una base larga (LB), mientras que para una base pequeña (SB) fueron valores absolutos en el intervalo de -80.9 y -42.6°. En este caso es posible evidenciar que la base grande optimiza mejor la geometría ya que hay muchos contactos intramoleculares que se calculan de forma más adecuada con una base grande, generando ángulos más compactos. Para **M1-2<sub>ANTI</sub>** estos mismos ángulos diedros se optimizaron en 123.1 y -125.5° para LB, y en 124.2 y -123.3° para SB, indicando que para esta orientación la variabilidad geométrica es prácticamente independiente del tipo de base empleada para la optimización. Las orientaciones de los bloques de construcción son claramente diferentes en **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>**. Las diferencias se reflejan también en los ángulos de torsión relacionados con los segmentos más flexibles conectados al espaciador bifenilo, C<sub>BiPh</sub>–C<sub>BiPh</sub>–Si–CH<sub>2</sub>, C<sub>BiPh</sub>–Si–CH<sub>2</sub>–Sn, Si<sub>BiPh</sub>–CH<sub>2</sub>–Sn–O y (CH<sub>2</sub>)<sub>BiPh</sub>–Sn–O–Sn (**Tabla 8**). Por el contrario, la torsión de los conectores Bifenilo es prácticamente constante en ambas estructuras, con valores que van desde 33.1 a 38.2° para **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>** (SB/LB). Las variaciones de la geometría en los segmentos de bloques de construcción dentro de la estructura de anillo macrocíclico de **M1** en sus diversas orientaciones *syn* o *anti* indica una flexibilidad conformacional originada por movimientos de rotación alrededor de los enlaces sencillos C<sub>BiPh</sub>–Si, Si–CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>–Sn y Sn–O, originados probablemente mediante movimientos de torsión de los espaciadores Bifenilo.



Debido a la pequeña diferencia de energía entre **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>** (comparando esta pequeña energía con el límite superior de enlaces de hidrógeno débiles de 4.2 kcal/mol),<sup>43n</sup> se puede esperar que las orientaciones *syn* y *anti* de **M1** pueden coexistir en solución a menos que haya un impedimento fuerte en la libertad de giro conformacional. Además, debido a las indicaciones de flexibilidad conformacional, se pueden esperar equilibrios dinámicos en solución, lo que está de acuerdo con la simplicidad de los espectros experimentales de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si y <sup>119</sup>Sn (por ejemplo, el conjunto único de señales para los grupos CH<sub>2</sub>- y los átomos de hidrógeno Si<sub>BiPh</sub>Me<sub>2</sub>- en la **Figura 45**). Los equilibrios dinámicos rápidos en las escalas de tiempo de RMN son comunes en conjuntos macrocíclicos y de tipo caja basados en complejos de organoestaño.<sup>43n</sup>



**Figura 45.** Estructuras moleculares para las orientaciones **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>** calculadas por DFT nivel B3LYP usando un conjunto de bases pequeño (SB = def2-svp) y grande (LB = 6-31G\*/LANL2DZ(Sn)).



**Tabla 8.** Distancias de enlace seleccionadas [Å], ángulos de enlace y ángulos de torsión [°] para **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>**.<sup>[a]</sup>

Medidas	Compuesto	M1-3 <sub>SYN</sub> (LB)	M1-3 <sub>SYN</sub> (SB)	M1-2 <sub>ANTI</sub> (LB)	M1-2 <sub>ANTI</sub> (SB)
<i>Sn-O-Sn enlace 1</i>					
<b>Sn-O</b>		1.941	2.014	1.936	2.008
		1.946	2.017	1.935	2.008
<b>Sn-O-Sn</b>		135.0	129.7	146.2	140.4
	<b>Sn-CH<sub>2</sub>Si<sub>BiPh</sub></b>	2.165	2.195	2.159	2.188
<b>Sn-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></b>		2.163	2.192	2.162	2.192
		2.151	2.181	2.156	2.186
		2.157	2.187	2.164	2.195
		2.151	2.181	2.148	2.177
<b>Sn-CH<sub>2</sub>-Si<sub>BiPh</sub></b>		2.160	2.191	2.158	2.190
		120.0	120.4	124.5	125.2
		122.5	120.8	121.8	121.2
<b>Sn-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub></b>		119.9	119.3	123.2	123.3
		120.9	121.1	120.8	121.0
		119.8	118.8	122.4	120.8
		121.6	121.1	120.0	119.8
<b>C<sub>BiPh</sub>-C<sub>BiPh</sub>-Si-CH<sub>2</sub></b>		137.4	134.4	-173.7	171.7
		-119.2	-121.5	63.4	67.4
<b>C<sub>BiPh</sub>-Si-CH<sub>2</sub>-Sn</b>		-79.8	-71.8	56.7	61.0
		55.1	63.3	57.7	60.4
<b>Si<sub>BiPh</sub>-CH<sub>2</sub>-Sn-O</b>		161.5	165.5	-92.3	-85.1
		-180.0	-169.6	60.5	58.4
<b>(CH<sub>2</sub>)<sub>BiPh</sub>-Sn-O-Sn</b>		-39.7	-40.7	-132.2	-130.6
		87.0	84.0	90.7	82.8
<i>Sn-O-Sn enlace 2</i>					
<b>Sn-O</b>		1.942	2.010	1.940	2.013
		1.937	2.010	1.945	2.017
<b>Sn-O-Sn</b>		141.4	139.8	135.3	131.0
	<b>Sn-CH<sub>2</sub>Si<sub>BiPh</sub></b>	2.158	2.192	2.165	2.193
<b>Sn-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></b>		2.166	2.193	2.171	2.200
		2.152	2.181	2.147	2.179
		2.162	2.190	2.163	2.192
		2.153	2.185	2.146	2.176
<b>Sn-CH<sub>2</sub>-Si<sub>BiPh</sub></b>		2.156	2.186	2.160	2.188
		122.8	121.3	124.6	124.7
		119.6	119.8	120.4	120.3
<b>Sn-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub></b>		121.7	121.5	120.3	119.0
		122.1	123.8	123.1	122.1
		120.7	119.8	119.8	119.6
		120.7	122.0	122.8	122.3
<b>C<sub>BiPh</sub>-C<sub>BiPh</sub>-Si-CH<sub>2</sub></b>		-137.4	-179.7	-88.4	-70.3
		139.0	102.9	134.6	133.7



<b>C<sub>BiPh</sub>-Si-CH<sub>2</sub>-Sn</b>	76.9	84.1	84.2	93.4
	-154.1	-154.9	-56.2	-58.5
<b>Si<sub>BiPh</sub>-CH<sub>2</sub>-Sn-O</b>	-176.6	-167.8	-135.6	-136.5
	-169.4	-175.9	124.5	126.0
<b>(CH<sub>2</sub>)<sub>BiPh</sub>-Sn-O-Sn</b>	87.1	75.8	-76.4	-80.9
	-17.1	2.6	41.0	38.1
<b>Sn···Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>···Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>···Sn</b>	-40.3	-80.9	123.1	124.2
	-14.6	-42.6	-125.5	-123.3

<sup>[a]</sup> LB (base grande): 6-31G\*/LanL2DZ(Sn); SB (base pequeña): def2-svp.

Otro conjunto de parámetros importantes en estos sistemas son las distancias trans-anulares Sn···Sn, O···O y Si<sub>BiPh</sub>···Si<sub>BiPh</sub>. La mayor diferencia entre **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>** se observa para las distancias O···O y Si<sub>BiPh</sub>···Si<sub>BiPh</sub> (**Tabla 9**), lo que indica una aproximación más cercana de los fragmentos Bifenilo en **M1-2<sub>ANTI</sub>**. De una forma más detallada para la determinación de las dimensiones moleculares, se generaron modelos de llenado de espacio para **M1-3<sub>SYN</sub>** (LB) y **M1-2<sub>ANTI</sub>** (LB) (**Figura 46**). Los datos geométricos enumerados en la **Tabla 9** indican que las dimensiones moleculares de las orientaciones *syn* y *anti* son muy similares. El volumen molecular calculado de 1465 Å<sup>3</sup> tanto para **M1-3<sub>SYN</sub>** (LB) y **M1-2<sub>ANTI</sub>** (LB), está de acuerdo con el volumen hidrodinámico determinado experimentalmente por el experimento DOSY ( $r_H = 7.5 \text{ \AA}$ ,  $V_H = 1767 \text{ \AA}^3$ ) utilizando C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> como disolvente (consulte la sección de caracterización por RMN). Las extensiones de las moléculas ( $L \times W \times H$ ), definidas por la generación de una caja alrededor de las estructuras moleculares de **M1-3<sub>SYN</sub>** (LB) y **M1-2<sub>ANTI</sub>** (LB), fueron de 26.4 x 13.6 x 15.5 Å<sup>3</sup> y 27.7 x 13.3 x 14.7 Å<sup>3</sup>, respectivamente. Sin embargo, a pesar del tamaño relativamente grande, las estructuras moleculares de **M1<sub>SYN</sub>** y **M1<sub>ANTI</sub>** carecen de cavidades debido a los contactos intramoleculares Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>···(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si y C-H···π presentes en estas estructuras.





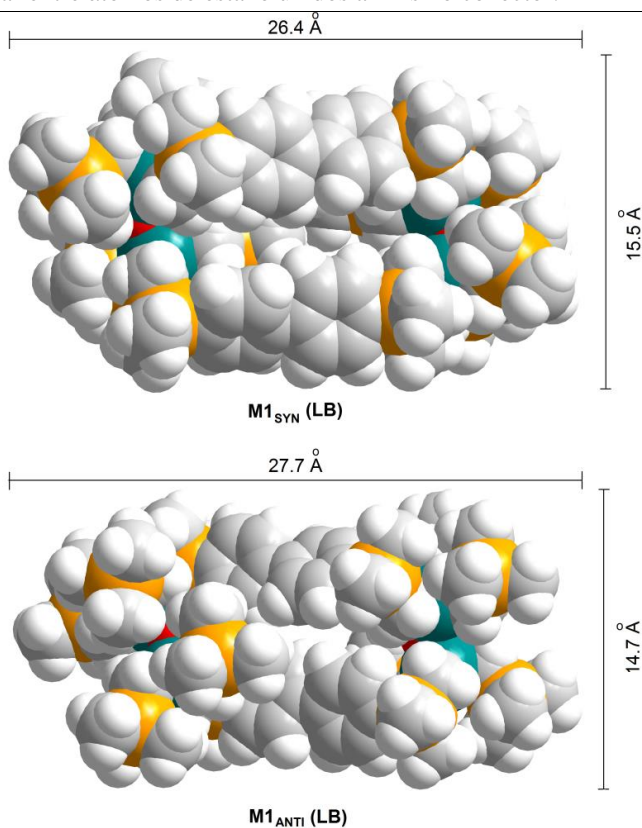
**Tabla 9.** Datos utilizados para el análisis de las dimensiones moleculares de **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>**<sup>[a]</sup>,  
[b]

Estructura	O···O	Si <sub>BiPh</sub> ···Si <sub>BiPh</sub>	Sn···Sn <sup>[c]</sup>	
<b>M1-3<sub>SYN</sub> LB</b>	14.583	7.464/7.869	13.410/13.338	
<b>M1-3<sub>SYN</sub> SB</b>	14.997	7.705/7.007	13.915/13.540	
<b>M1-2<sub>ANTI</sub> LB</b>	12.445	6.870/6.619	13.949/12.833	
<b>M1-2<sub>ANTI</sub> SB</b>	12.533	6.622/6.950	14.230/12.985	
	<i>L</i>	<i>W</i>	<i>H</i>	<i>V</i> <sub>molecula</sub>
<b>M1-3<sub>SYN</sub> LB</b>	26.4	13.6	15.5	1465
<b>M1-3<sub>SYN</sub> SB</b>	26.5	13.7	15.6	1472
<b>M1-2<sub>ANTI</sub> LB</b>	27.7	13.3	14.7	1465
<b>M1-2<sub>ANTI</sub> SB</b>	27.5	13.6	14.6	1471

<sup>[a]</sup> LB (conjunto de base grande): SB (conjunto de base pequeña).

<sup>[b]</sup> Los datos se presentan en Å y Å<sup>3</sup>; L, W y H corresponden a la longitud, ancho y alto de una caja que rodea la estructura molecular, que fue calculada por la herramienta wbox implementada en OLEX2.<sup>44a</sup> *V*<sub>molecula</sub> indica el volumen molecular calculado por la herramienta vvol implementada en OLEX2.<sup>44b</sup>

<sup>[c]</sup> Distancia transanular entre átomos de estaño unidos al mismo conector.



**Figura 46.** Modelos de llenado de espacio de las estructuras moleculares calculadas para las orientaciones **M1-3<sub>SYN</sub> (LB)** y **M1-2<sub>ANTI</sub> (LB)**.

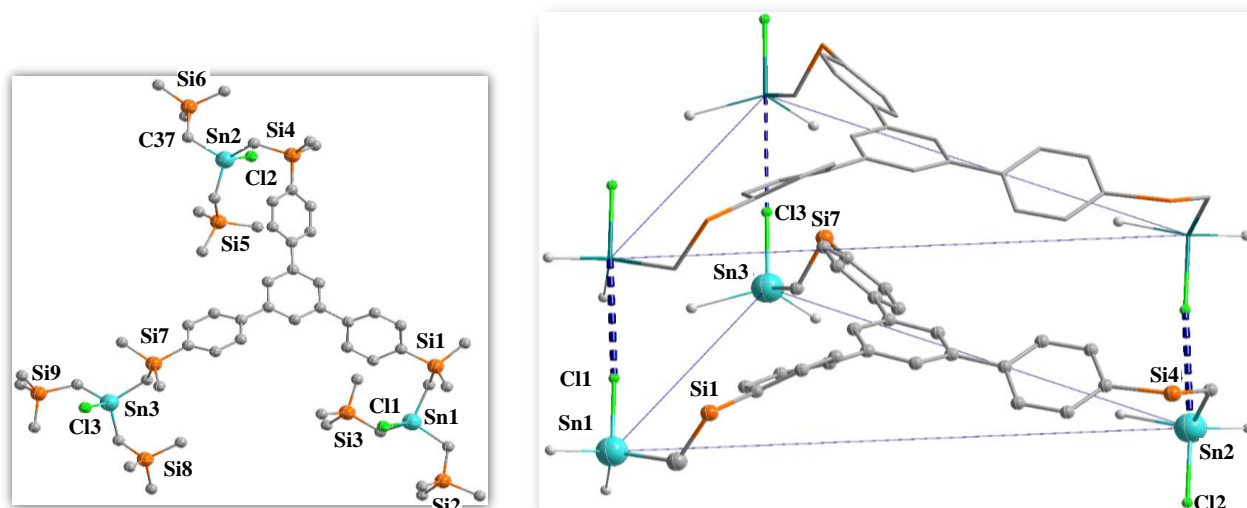


## 7.4 Compuesto tipo caja formado a partir de un bloque organoestaño trinuclear, C1

Después de los resultados obtenidos y partiendo de la síntesis del compuesto **M1**, se decidió explorar la formación de puentes Sn–O–Sn a partir del bloque organoestaño trinuclear **BB4** previamente sintetizado<sup>14</sup> y Ag<sub>2</sub>O como fuente del óxido, con el fin de observar el potencial y viabilidad de actuar también como bloque de construcción y generar una estructura tipo caja.

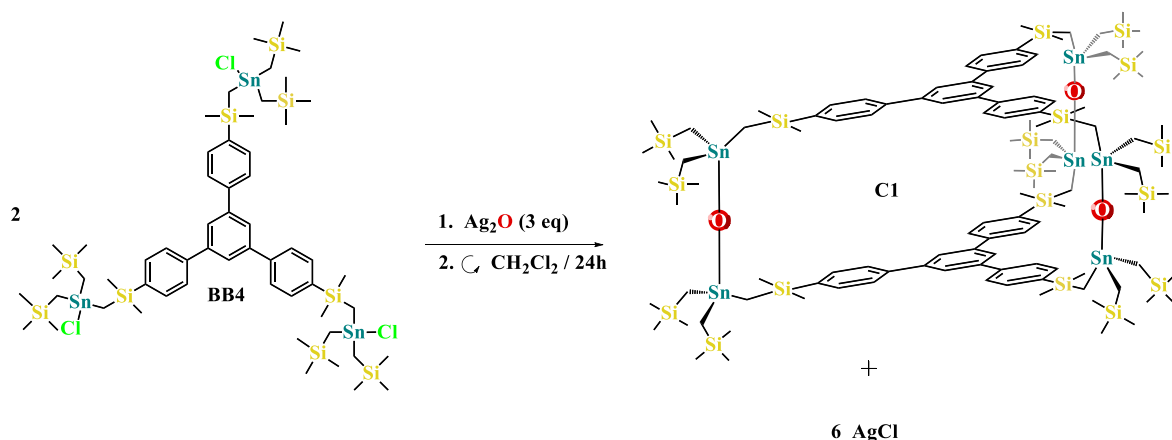
Es por tal motivo que en el siguiente apartado se describe la síntesis del bloque **BB4** que se emplea como bloque de construcción para el compuesto tipo caja **C1**. Haciendo realce a la generación de halogenuros de estaño, que posteriormente son empleados para llevar a cabo reacciones subsecuentes; los cuales han sido empleados para síntesis y de bloques organoestaño capaces de conectar con átomos de metal y de formar estructuras discretas como cajas.

El bloque **BB4**<sup>14</sup> se preparó a partir de la halogenación del precursor 1,3,5-tris{4'-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SnPh(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> con HCl, utilizando una relación estequiométrica de un equivalente de HCl por cada átomo de estaño en diclorometano para lograr la sustitución de los grupos fenilo en el precursor por átomos de cloro. Después de evaporar el disolvente, el producto fue secado al vacío para dar un sólido incoloro con rendimiento del 97%, el cual se caracterizó por medio de análisis elemental, resonancia magnética de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C en 1D, HSQC y HMBC en 2D, RMN de <sup>29</sup>Si y <sup>119</sup>Sn, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de masas y DRXMC. Los análisis por difracción de rayos X de monocristal mostró que la unidad asimétrica correspondía al bloque trinuclear con los tres estaños en cada vértice sin presentar simetría cristalográfica. Los anillos aromáticos no son coplanares debido al impedimento estérico entre los hidrógenos *orto* en relación a la unión C<sub>ar</sub>–C<sub>ar</sub>. Los átomos de estaño se encuentran tetracoordinados con distancias de enlace en el intervalo de 2.102(11)-2.404(3) Å, y con una geometría de coordinación de tetraedro con ángulos de enlace para los 3 átomos de estaño en el intervalo de 101.2(3)-117.8(4) Å. En la red cristalina se observó que las moléculas del bloque **BB4** se apilan con interacciones Sn...Cl con distancias: Sn1...Cl1 3.767 Å, Sn2...Cl2 3.753 Å y Sn3...Cl3 3.748 Å, como se muestra en el fragmento dimérico en la **Figura 47** y como resultado de este tipo de interacciones en la red cristalina también se observó la formación de una cadena polimérica y además, se observó la formación de un prisma trigonal, teniendo en las aristas los átomos de cloro y en los vértices los átomos de estaño.



**Figura 47.** Estructura molecular del compuesto **BB4** (izquierda) y fragmento dimérico formado en la red cristalina del bloque **BB4** (derecha).<sup>14</sup>

Por consiguiente, la ruta sintética propuesta para obtener la caja **C1** se puede ver en el **Esquema 5**, a partir de una solución del bloque **BB4** (1,3,5-tris{4'-[(Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>)Sn(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) previamente sintetizado<sup>14</sup> y óxido de plata(I) en una proporción estequiométrica 2:3 usando como disolvente diclorometano y posterior una reacción de intercambio halogenuro-óxido (hidrólisis) como en el caso de **M1**. El producto resultante fue una caja hexanuclear denominada **C1** en forma de un polvo incoloro con un rendimiento del 96%, según lo establecido por análisis elemental (calculado para C<sub>114</sub>H<sub>210</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>18</sub>Sn<sub>6</sub> (2846.7 g/mol): C,48.1; H,7.4. Encontrado: C,48.6; H,7.3), métodos espectroscópicos (IR y RMN-1D/2D) y espectrometría de masas (ESI<sup>+</sup>: m/z para [C<sub>114</sub>H<sub>211</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>18</sub>Sn<sub>6</sub>]<sup>+</sup> ([M+H]<sup>+</sup>): 2848.70703).



**Esquema 5.** Método de síntesis para la formación del compuesto tipo caja **C1**, partiendo del bloque **BB4** y Ag<sub>2</sub>O.

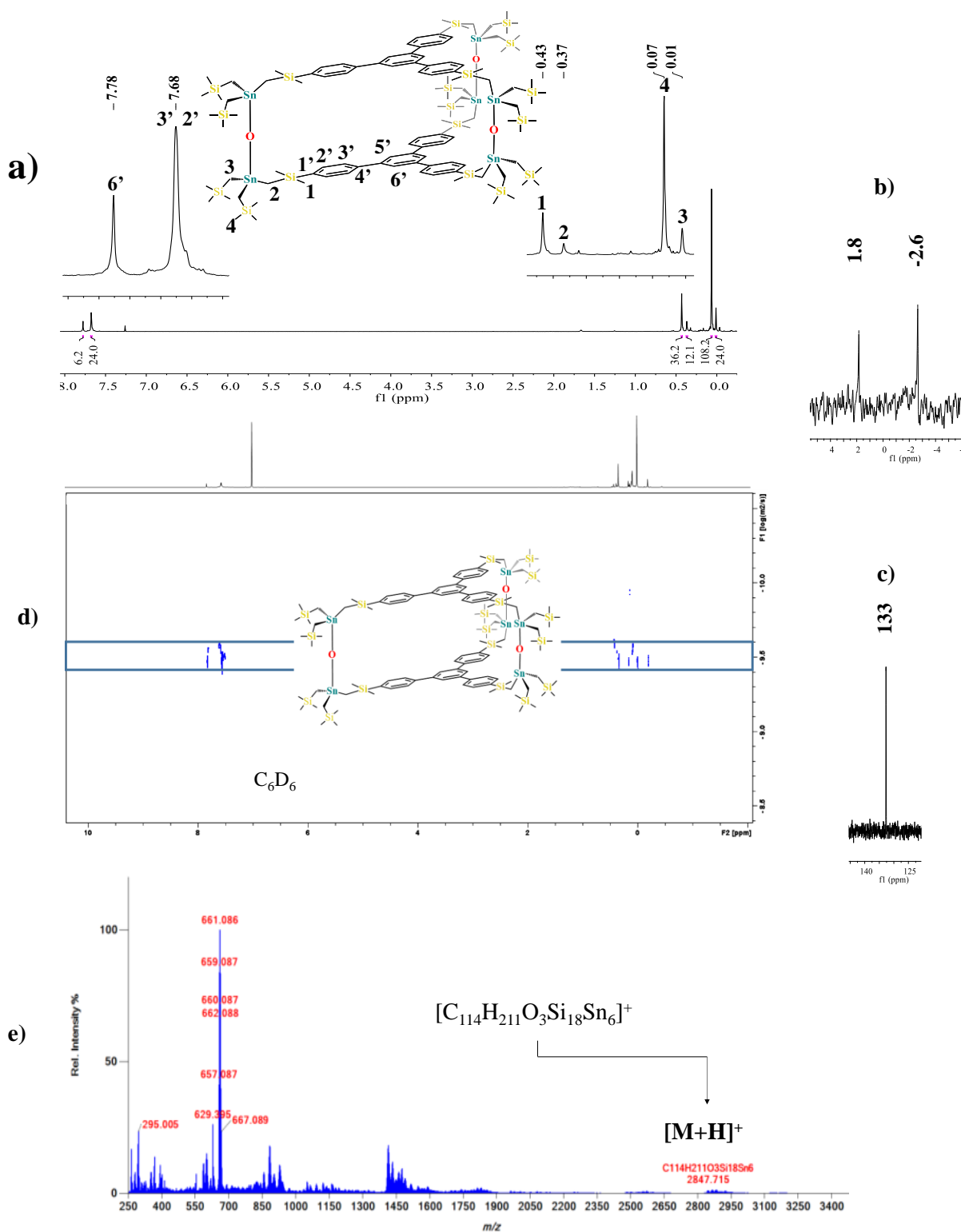


La caracterización espectroscópica para **C1** por RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 48a**),  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  reveló la formación de una estructura molecular altamente simétrica, ya que solo se observó 1/3 de los núcleos en un único conjunto de señales para los componentes moleculares (**Figura 48b**). También fue corroborada por la comparación de los desplazamientos químicos entre el bloque organoestaño trinuclear precursor (**BB4**) y el compuesto tipo caja (**C1**) (**Tabla 10**), observando un corrimiento hacia frecuencias bajas debido a la formación de puentes Sn–O–Sn.

**Tabla 10.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  para los compuestos **BB4**<sup>14</sup> y **C1**.

	H1	H2	H3	H4	H2'	H3'	H6'	$^{29}\text{Si}$	$^{119}\text{Sn}$
<b>BB4</b>	0.48, s	0.60, s	0.20, s	0.11, s	7.70, AB	7.70, AB	7.81, s	-2.5, 2.3	173
<b>C1</b>	0.43, s	0.37, s	0.01, s	0.07, s	7.68, m	7.67, m	7.78, s	-2.6, 1.8	133

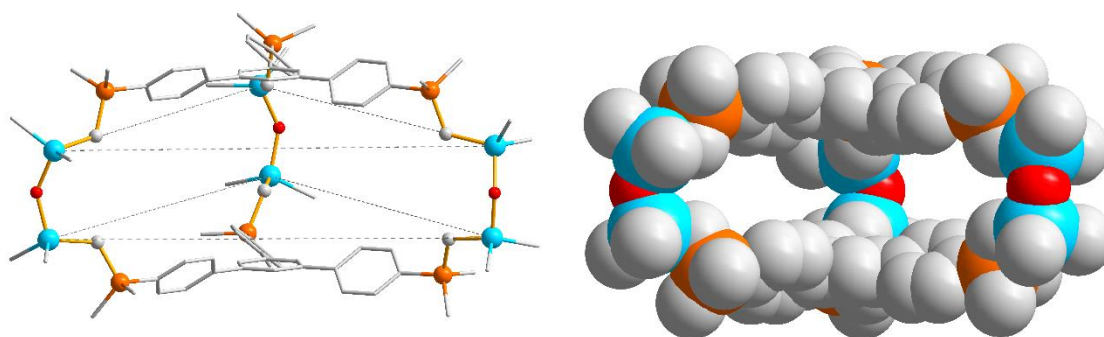
El desplazamiento químico de resonancia magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  ( $\delta = 133$  ppm) es típico de la geometría de coordinación tetraédrica esperada de los átomos de estaño (**Figura 48c**). El experimento de resonancia magnética nuclear DOSY para la caja **C1** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  dio una constante de difusión que concuerda razonablemente bien con el volumen hidrodinámico molecular esperado y el peso molecular ( $D = 3.48 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $r_{\text{H}} = 10.4 \text{ \AA}$ ;  $V_{\text{H}} = 4712 \text{ \AA}^3$ ;  $MW = 3169 \text{ g/mol}$ ;  $MW_{\text{calc}} = 2847 \text{ g/mol}$ ) (**Figura 48d**). En comparación con el bloque inicial **BB4** ( $D = 4.05 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $r_{\text{H}} = 8.9 \text{ \AA}$ ;  $V_{\text{H}} = 2953 \text{ \AA}^3$ ;  $MW = 2194 \text{ g/mol}$ ;  $MW_{\text{calc}} = 1506 \text{ g/mol}$ ), el peso molecular de **C1** determinado por DOSY es significativamente mayor, como se esperaba. Además, el coeficiente de difusión de **C1** es comparable al valor informado para un sistema de tipo tetraurea-dimérico[4]calixareno ensamblado en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a través de interacciones de puentes de hidrógeno con dimensiones moleculares similares ( $D = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $MW = 3152 \text{ g/mol}$ ).<sup>43a,44b</sup> El compuesto **C1** también se elucidó mediante dos técnicas espectrométricas diferentes, es decir, ESI<sup>+</sup> y DART. En el espectro de masas ESI<sup>+</sup> se observó un conjunto de picos para el ion molecular protonado en  $2847.6 [\text{M}+\text{H}]^+$  con un patrón característico de una estructura con estaño hexanuclear (**Figura 48e**).



**Figura 48.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  integrado de C1 (numeración de la región alifática: 1,  $\text{SiMe}_2$ ; 2,  $\text{CH}_2\text{-SiMe}_2$ ; 3,  $\text{SiMe}_3$ ; 4,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ; numeración de la región aromática: 2' y 3', grupo  $\text{C}_6\text{H}_4$ ; 6', grupo  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). b) Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$ . c) Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . d) Espectro DOSY. e) Espectro ESI $^+$  de C1, indicando el fragmento  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



Debido a que no fue posible obtener cristales adecuados de **C1** para su análisis por DRXMC; por lo tanto, la estructura molecular de una versión ligeramente modificada de **C1** (es decir, **C1'** con grupos  $\text{SnMe}_2$  en lugar de entidades  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ) fue optimizada mediante cálculos DFT utilizando el funcional B3LYP y el conjunto de bases def2-SVP, empleando los mismos procedimientos establecidos para el análisis de **M1** y los enfoques para macrociclos y cajas de organoestaño previamente estudiados y reportados.<sup>14,20w</sup> Como se aprecia en la **Figura 49**, la caja adopta la forma de un prisma triangular. Las extensiones moleculares se ilustran por las distancias  $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$  que forman los bordes del poliedro, es decir, 17.99–18.13 Å para los fragmentos triangulares y 3.75–3.76 Å para los fragmentos  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ . Se observó que hay una cavidad en el centro de la caja **C1'** adecuada para la inclusión de compuestos aromáticos, como lo ilustra la distancia centroide...centroide de 7.87 Å entre los anillos centrales de  $\text{C}_6\text{H}_3$ . Si se considera que los fragmentos  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$  pueden ser reemplazados por unidades  $\text{Sn}-\text{X}-\text{Sn}$ , donde X es un átomo más grande o una función que actúe de puente bidentado (por ejemplo,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc.), este intercambio es factible que genere una interesante serie de compuestos de tipo caja con tamaño de cavidad variable.



**Figura 49.** Geometría optimizada por cálculos DFT (B3LYP/def2-SVP) de la estructura molecular en fase gas para **C1'**.

## 7.5 Formación de redes metalorgánicas o polímeros de coordinación mediante la coordinación del ligando tricarboxílico G1-O y el centro metálico del lantánido tulio

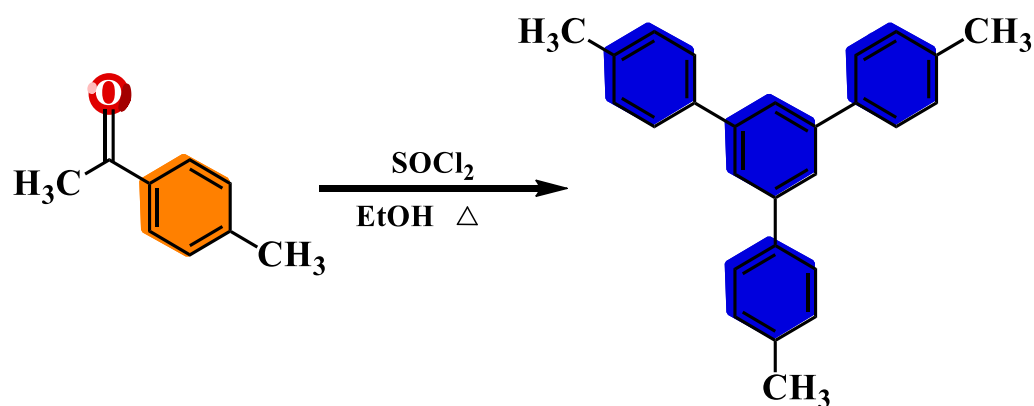
### 7.5.1 Redes metalorgánicas tipo LOF

La síntesis de un bloque de construcción tricarboxílico fue la clave para la formación de una estructura polimérica con el lantánido Tm en 3D. Como resultado de la simetría se pueden diseñar estructuras que tengan conexiones hacia las tres direcciones del espacio y a través del método de autoensamblaje metal-dirigido se construyen redes infinitas. En este capítulo se describe el trabajo realizado con un metal en estado de oxidación +3, el tulio, perteneciente a la familia de los lantánidos, para coordinar por completo el ligando o el bloque de construcción. Dicho metal completa su configuración



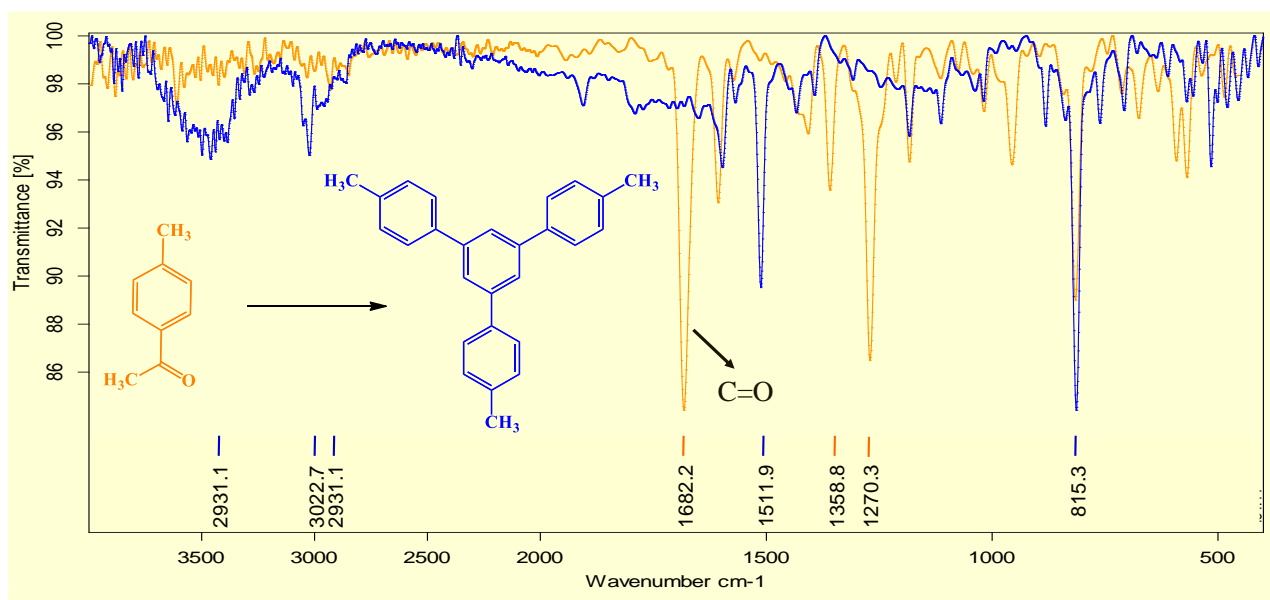
electrónica en los orbitales  $f$ , lo que indica la posibilidad de incrementar su esfera de coordinación considerablemente y con ello crear una estructura interesante, además de tener la posibilidad que las propiedades intrínsecas del metal tulio como son el magnetismo y la fluorescencia sean transferidas a la red metalorgánica y pueda estudiarse también mediante estudios espectroscópicos de luminiscencia.

Para llevar a cabo la formación de nuevos materiales tipo MOF, se aprovechó la circunstancia de haber podido generar en el desarrollo de esta tesis el compuesto 1,3,5-tris(4-bromofenil)benceno mediante una reacción de ciclocondensación, usando como agente deshidratante y catalizador el  $\text{SOCl}_2$ ; para sintetizar ahora el ligando 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno, partiendo en este caso del compuesto 4-metilacetofenona y obtener el precursor **G1-O** (BTB) (**Esquema 6**). La ruta de síntesis empleada muestra rendimientos considerablemente más altos y un proceso de purificación muy sencillo comparado al uso de otro tipo de catalizadores como el ácido  $p$ -TsOH para obtener el mismo compuesto.<sup>44c</sup>



**Esquema 6.** Síntesis de los compuestos **G1**, a partir de la condensación de la 4-metilacetofenona.

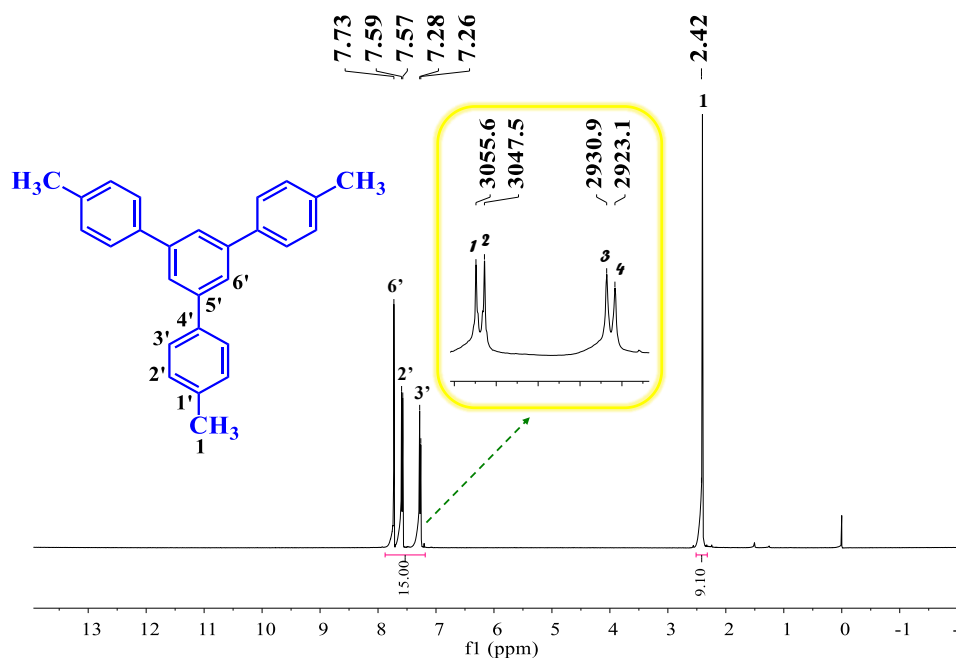
**G1** se caracterizó mediante FTIR en donde se observa que la banda en  $1682\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al estiramiento  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carbonilo de la materia prima (acetofenona) desaparece. Mientras que en el producto ciclocondensado se observan bandas alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento  $\text{Csp}^2\text{-H}$  y la banda en  $1511\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento simétrico  $\text{Csp}^2=\text{Csp}^2$  (**Figura 50**).



**Figura 50.** Espectro de infrarrojo para el compuesto **G1**.

El compuesto **G1** se caracterizó mediante el análisis por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C unidimensional, observando solo la tercera parte de la estructura debido a la simetría  $C_3$  que posee la molécula. Por lo tanto en la zona alifática del espectro en  $\delta = 2.42$  ppm se observa una sola señal para los grupos CH<sub>3</sub>, la cual integra para 9 hidrógenos y está situada a campos altos con respecto de la materia prima  $\delta = 2.57$  ppm, como consecuencia del menor efecto inductivo que le confiere el anillo aromático central en comparación con el grupo C(O)CH<sub>3</sub>. En la región aromática se puede observar un sistema A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> de los tres anillos aromáticos laterales, átomos H2' y H3' del anillo aromático que integra para 12 hidrógenos; con un desplazamiento en  $\delta = 7.73$  ppm se encuentra una señal que integra para 3 hidrógenos correspondiente a los hidrógenos del carbono 6' del anillo aromático central de la molécula (**Figura 51**).

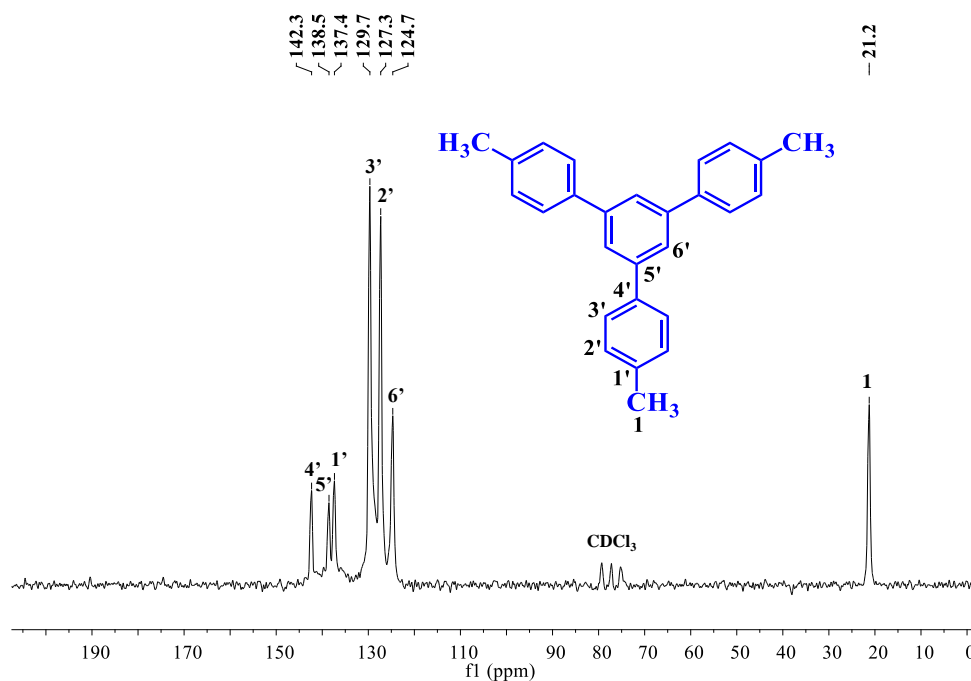




**Figura 51.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto **G1** en  $\text{CDCl}_3$  (60 MHz, 298K).

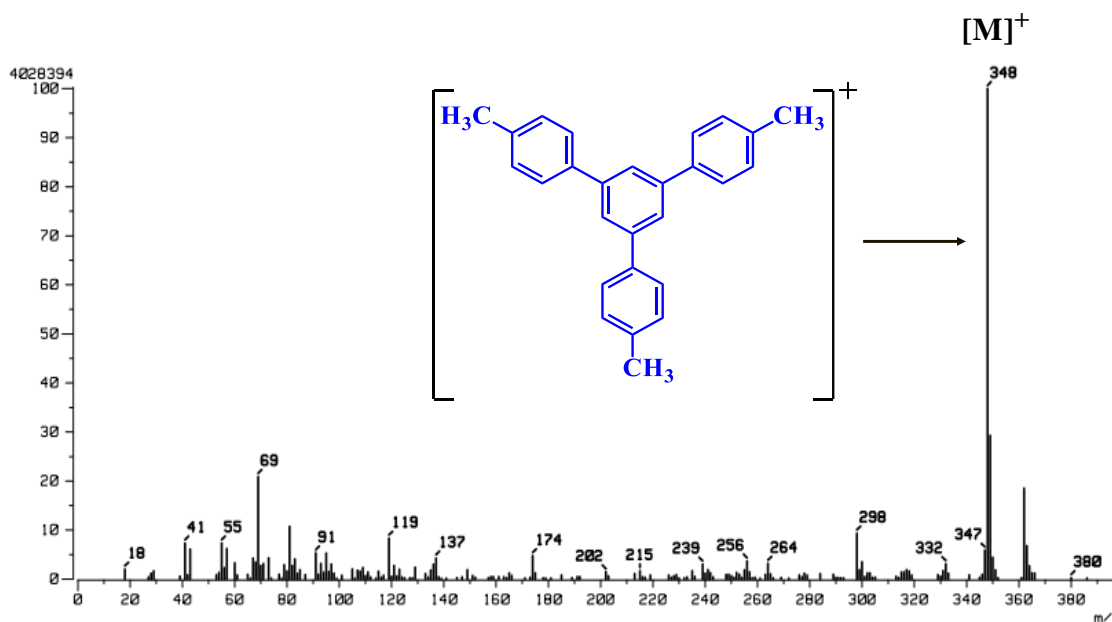
Se analizó con más detalle la señal del sistema  $\text{A}_2\text{B}_2$  que se encuentra en  $\delta = 7.42$  ppm, asignando los números **1, 2, 3, 4**, como se muestra en la **Figura 51**. Utilizando la Ecuación 1  $= |\text{J}_{\text{AB}}|: (\nu_a - \nu_b) = (\nu_c - \nu_d)$  se obtiene la constante de acoplamiento para el compuesto **G1** que fue de  $|\text{J}_{\text{AB}}| = 8.1$  Hz. Para calcular el valor de la diferencia de frecuencia se utilizó la Ecuación 2  $\Delta\nu = [(\nu_a - \nu_b) = (\nu_c - \nu_d)]^{1/2}$ ; por lo tanto, para el compuesto **G1** se tiene un valor de  $\Delta\nu = 7.5$  Hz y un valor de  $\Delta\nu[\text{Hz}]/|\text{J}_{\text{AB}}| [\text{Hz}] = 1.0$  corroborando el sistema  $\text{A}_2\text{B}_2$ .

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  se observó la señal para los grupos metilo en  $\delta = 21.2$  ppm; en  $\delta = 124.7$  ppm se observa la señal correspondiente a  $\text{C}6'$  y en  $\delta = 127.3$  y  $129.7$  ppm se observan las señales para  $\text{C}2'$  y  $\text{C}3'$  pertenecientes al sistema  $\text{A}_2\text{B}_2$  de la molécula (**Figura 52**). Las señales para los carbonos cuaternarios, es decir, para aquellos carbonos que no están unidos a un hidrógeno, y que en este caso pertenecen a los anillos aromáticos, se encuentran a partir del desplazamiento en  $\delta = 137.4$  ppm para el carbono  $\text{C}1'$ , en  $\delta = 138.5$  ppm para  $\text{C}5'$  y en  $\delta = 142.3$  ppm para  $\text{C}4'$ .



**Figura 52.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C para el compuesto **G1** en CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz, 298K.

Para una caracterización completa se analizó el compuesto **G1** mediante espectrometría de masas por medio de la técnica EI<sup>+</sup>, donde se observa el ion molecular [M]<sup>+</sup> del compuesto en 348 *m/z* con una intensidad del 100%. Que al mismo tiempo corresponde al pico base del espectro, lo que da evidencia de una alta estabilidad de estas especies moleculares (**Figura 53**).

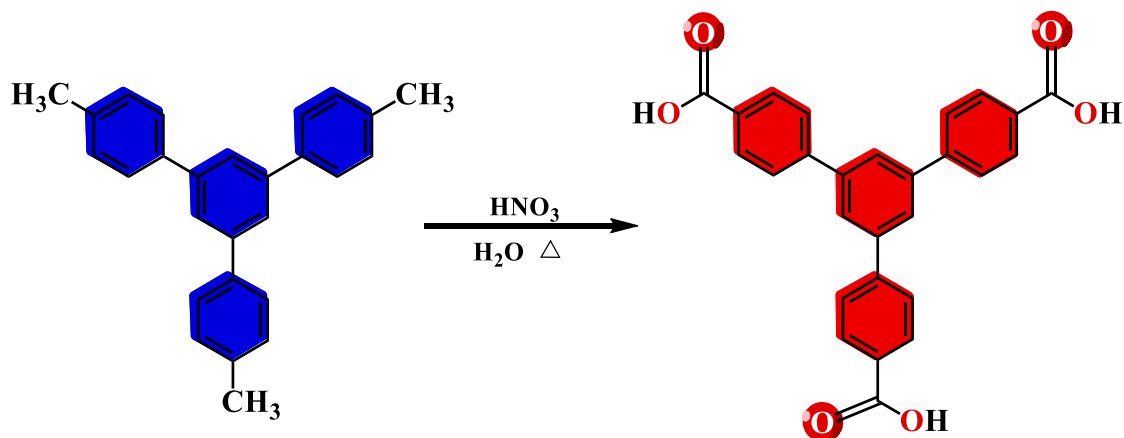


**Figura 53.** Espectro de masas para el compuesto **G1** utilizando la técnica de EI<sup>+</sup>.



### 7.5.2 Síntesis del bloque trinuclear G1-O

Una vez formado el compuesto **G1** (1,3,5-tris(4-metilfenil)benceno) se llevó a cabo la reacción de oxidación triple utilizando  $\text{HNO}_3$  con la que se sintetiza el ligando **G1-O** (Esquema 7), obteniendo un rendimiento del 80 %. El compuesto tricarboxílico resultó ser muy polar y soluble en DMSO y DMF.



Esquema 7. Síntesis del compuesto **G1-O**, a partir del compuesto 1,3,5-tris(4-metilfenil)benceno.

El compuesto **G1-O** se caracterizó mediante FTIR, donde el espectro da evidencia de la formación del 1,3,5-tris(4-carboxi fenil)benceno, observando una banda de estiramiento en  $1689 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) que no muestra la materia prima. La vibración en  $1511 \text{ cm}^{-1}$  perteneciente al estiramiento simétrico  $\text{Csp}^2=\text{Csp}^2$  y finalmente bandas alrededor de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  que se conservan debido a la permanencia de los anillos de benceno durante el desarrollo de la reacción de oxidación,  $\text{Csp}^2\text{-H}$  (Figura 54).

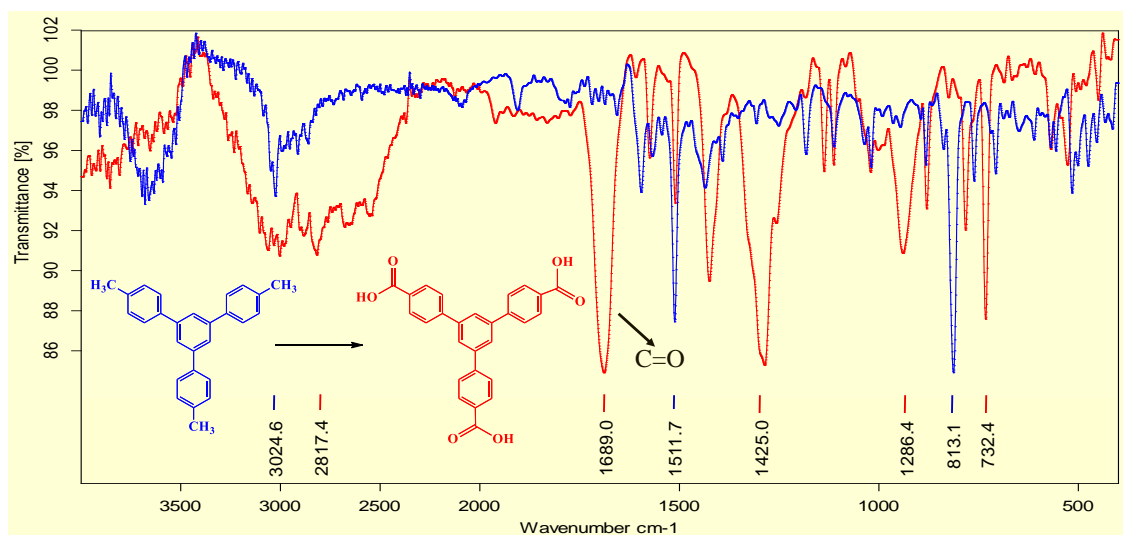
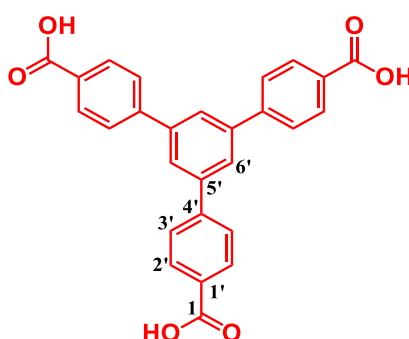


Figura 54. Espectros FTIR para el ligando **G1-O**, en comparación con el espectro de **G1**.



También se analizó el compuesto **G1-O** por medio de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , donde se observan señales características de la estructura (**Tabla 11**). A través de los desplazamientos de RMN de  $^{13}\text{C}$  se observa la señal característica del carbono del grupo carbonilo con un desplazamiento de 167.3 ppm hacia campo bajo. En  $\delta = 143.9$  y  $140.9$  ppm se observan los desplazamientos para los carbonos cuaternarios  $\text{C4}'$  y  $\text{C5}'$  respectivamente. Finalmente, con un desplazamiento de 130.2 ppm se observa al carbono cuaternario  $\text{C1}'$ . En la **Tabla 11** se comparan dichos desplazamientos con los del compuesto **G1** donde se observa un desplazamiento de las señales hacia frecuencias altas de los protones  $\text{H2}'$ ,  $\text{H3}'$  y  $\text{H6}'$ , mientras que para los carbonos se observa un comportamiento contrario.

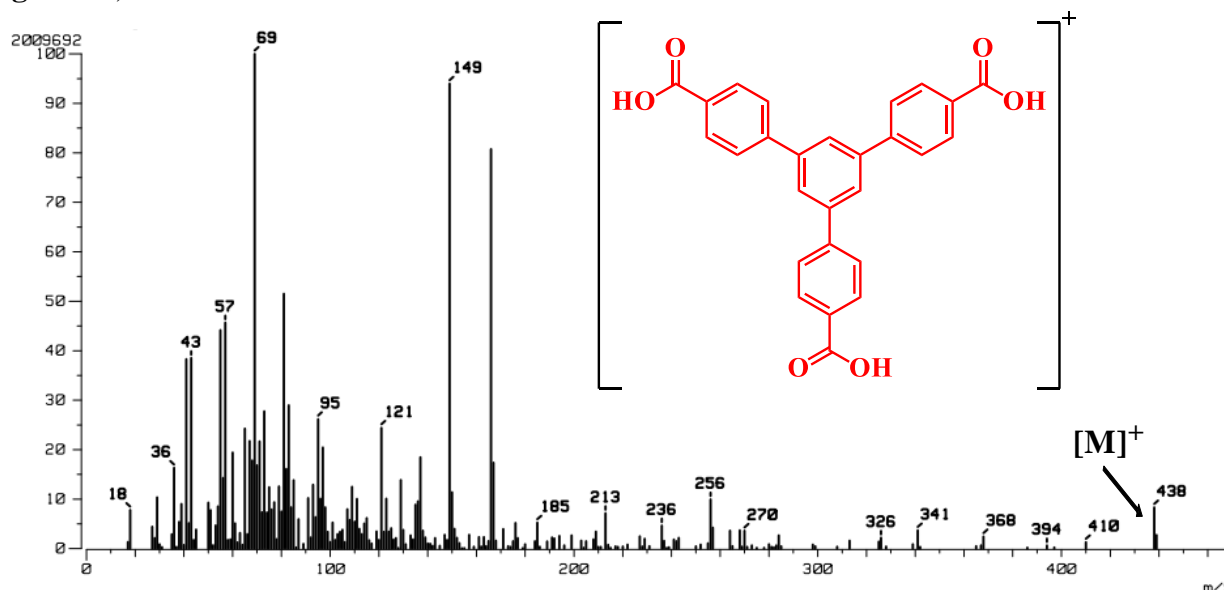
**Tabla 11.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del bloque trinuclear **G1-O** en  $\text{dms-}d_6$



	1	1'	2'	3'	4'	5'	6'
<b>RMN de <math>^1\text{H}</math> para G1</b>			7.58	7.27			7.73
<b>RMN de <math>^{13}\text{C}</math> para G1</b>	21.2	137.4	127.3	129.7	142.3	138.5	124.7
<b>RMN de <math>^1\text{H}</math> para G1-O</b>			8.04	7.67			7.53
<b>RMN de <math>^{13}\text{C}</math> para G1-O</b>	167.3	130.2	125.7	127.5	143.9	140.9	124.0



Mediante el análisis por espectrometría de masas utilizando la técnica  $EI^+$  se observa un pico en 438  $m/z$ , el cual se atribuye al ion molecular  $[M]^+$  del compuesto **G1-O**, con una intensidad del 10% (**Figura 55**).



**Figura 55.** Espectro de masas del compuesto **G1-O** utilizando la técnica de  $EI^+$

### 7.5.3 Síntesis del LOFTm

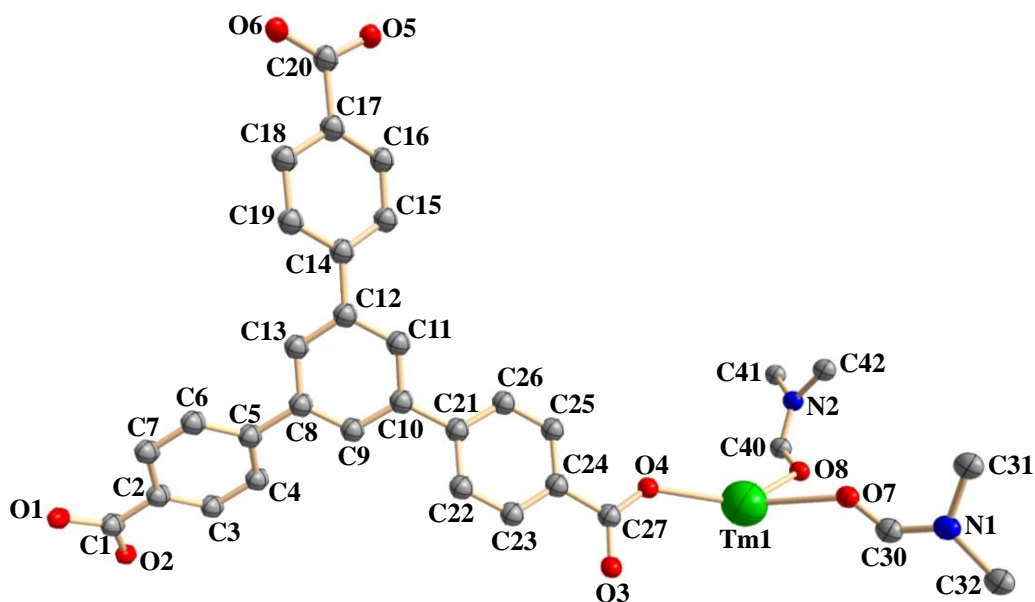
Una vez obtenido el ligando nombrado como **G1-O**, este fue utilizado para sintetizar la red metalorgánica con lantánido. Se realizaron diversos experimentos en los que se varió el disolvente, concentración, relación estequiométrica, así como la temperatura hasta poder determinar las condiciones adecuadas para obtener el material **LOFTm** como cristales únicos, con características adecuadas para poder llevar a cabo la difracción de rayos X de monocristal.

Los resultados de los monocristales de **LOFTm** que fueron adecuados para su análisis por DRXMC se resumen en la **Tabla 12**, donde se encuentran sus datos cristalográficos más importantes, destacando que el compuesto **LOFTm** cristalizó en el grupo espacial monoclinico  $C2/c$ , bajo una temperatura de 150 K. También se puede observar que la unidad asimétrica corresponde al bloque con 3 carboxilos en cada vértice; un grupo carboxilo se encuentra coordinado a un centro metálico de tulio de manera monodentada o de tipo éster metálico, adicionalmente, en el metal se coordinan 2 moléculas de DMF a través del oxígeno del carbonilo (**Figura 56**).



**Tabla 12.** Resumen de los datos cristalográficos del compuesto **LOFTm**.

<b>Formula Empírica</b>	<b>C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Tm·2DMF</b>
M <sub>r</sub> (g/mol)	750.51
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / C2/c
Temperatura	150 K
a (Å)	33.9764 (15)
b (Å)	9.3733 (4)
c (Å)	28.7914 (13)
β (°)	108.4658 (15)
V (Å <sup>3</sup> )	8697.1 (7)
Z	8
D <sub>x</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.146
Tipo de radiación	CuKα
μ (mm <sup>-1</sup> )	4.14
Tamaño de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.25 × 0.16 × 0.15
No. de reflexiones medidas, independientes y observadas [I > 2σ(I)]	25446, 3183, 2589
No. de Reflexiones / No. de Parámetros	3183 / 395
S	1.076
R (reflecciones)	0.0480 (2589)
wR <sub>2</sub>	0.1383 (3183)
Δρ <sub>MIN</sub> / Δρ <sub>MAX</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.62 / 1.32



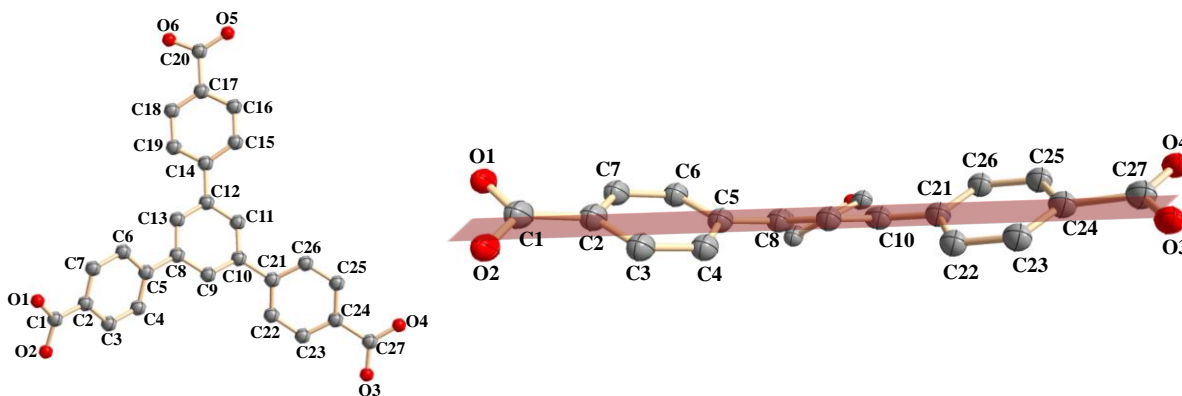
**Figura 56.** Unidad asimétrica de **LOFTm**.



En total se tienen 12 ángulos de torsión entre los planos de los anillos aromáticos del bloque trinuclear (**Tabla 13**) varían desde  $-20(1)^\circ$  para C9–C10–C21–C26 hasta  $153(1)^\circ$  para C10–C11–C21–C22. También en la **Figura 57** se puede apreciar que la estructura es no co-planar, es decir, los anillos aromáticos no están en un mismo plano, se observa una conformación donde dos anillos se orientan hacia el mismo lado y el tercero es perpendicular a ellos.

**Tabla 13.** Ángulos de torsión [ $^\circ$ ] del compuesto **LOFTm**.

C26–C21–C10–C11	-27(2)
C22–C21–C10–C9	-27(2)
C10–C11–C21–C22	153(1)
C9–C10–C21–C26	-20(1)
C11–C12–C14–C15	33(2)
C19–C14–C12–C13	32(2)
C11–C12–C14–C19	-148 (1)
C13–C12–C14–C15	-147(1)
C13–C8–C5–C6	-32(2)
C4–C5–C8–C9	-28(2)
C4–C5–C8–C13	148(1)
C9–C8–C5–C6	151(1)



**Figura 57.** Perspectiva lateral del ligando **G1-O** en la estructura **LOFTm**.

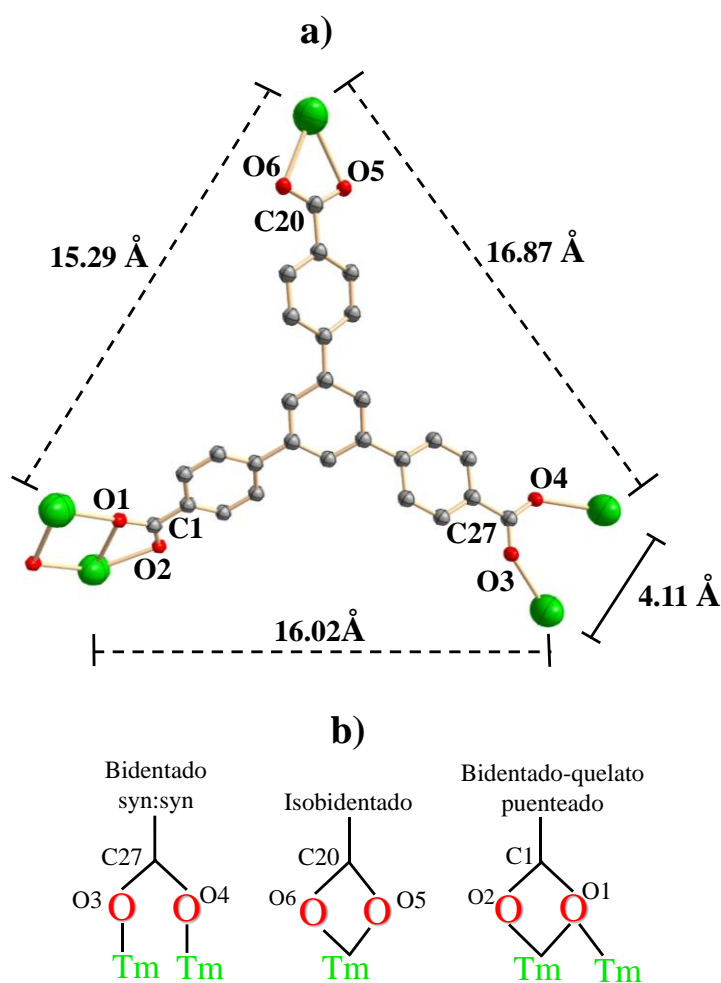
Los modos de coordinación de los tres grupos carboxilato en el bloque trinuclear son diferentes entre sí: uno está coordinado de modo *bidentado syn:syn* entre dos iones metal, el segundo está coordinado de forma *isobidentada* al metal y finalmente el tercer carboxilato está coordinado de forma *bidentado-quelato puenteado*. Las distancias C–O se encuentran en el intervalo de 1.246 a 1.288 Å (**Tabla 14**) y distancias Tm–O en el intervalo de 2.415 a 2.802 Å (**Tabla 15**). Las distancias **Tm**···**Tm** más corta en la red cristalina se encuentra para la coordinación *bidentado syn:syn* y es de 4.11 Å. Las distancias



**Tm** (*isobidentado*)–**Tm** (*bidentado syn:syn*) son de 16.87 Å y **Tm** (*bidentado-quelato puenteado*)–**Tm**(*isobidentado*) de 15.29 Å (**Figura 58**).

**Tabla 14.** Distancias de enlace C–O [Å] del compuesto **LOFTm**.

C20–O6	2.418(7)
C20–O5	2.456(8)
C27–O3	2.525(7)
C27–O4	2.495(7)
C1–O1	2.552(7)
C1–O2	2.802(7)

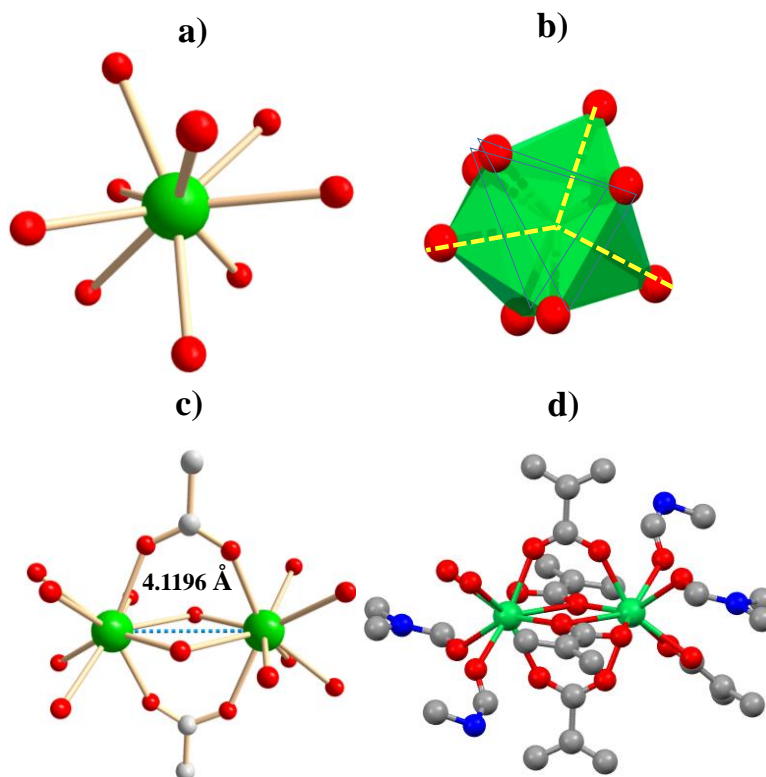


**Figura 58.** a) Ambiente de coordinación del ligando tricarbóxico en **LOFTm** y b) modos de enlace de los grupos carboxilato a los iones metálicos.





La esfera de coordinación del metal Tulio se conforma por nueve átomos de oxígeno, lo que resulta en una geometría de coordinación de prisma trigonal triapicado (tricapado) (**Figura 59a**), comparable con la geometría reportada de la MIL-103.<sup>41</sup> Sin embargo, a diferencia de los LOF ya reportados debido al método de síntesis empleado en este proyecto se favoreció la coordinación de moléculas de DMF en lugar de moléculas de agua. Dos átomos de Tm están unidos entre sí por cuatro grupos carboxilato que funcionan como puentes para formar una unidad de construcción secundaria (*Secondary Building Unit* = SBU) dinuclear de composición [Tm<sub>2</sub>DMF(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>]. En la parte central de la SBU se observa un ciclo de 4 miembros Tm<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con la distancia Tm...Tm de 4.1196 Å (distancia menor que la suma de radios de Van der Waals = 4.84 Å) (**Figura 59b**).



**Figura 59.** a) Esfera de coordinación mostrando nueve átomos de oxígeno coordinados al centro metálico de **Tm**, b) Geometría de coordinación de prisma trigonal triapicado (tricapado) alrededor del Tm. c) Unidad de construcción secundaria (SBU) formada entre dos átomos de Tm y 2 grupos carboxilato con dos O con coordinación bidentado *syn:syn*. d) Ambiente de coordinación completo en la SBU.

Las distancias de enlace alrededor del centro metálico Tm–O están dentro del intervalo de 2.415(8) y 2.802(7) Å (**Tabla 15**). Los ángulos de enlace O–Tm–O en la esfera de coordinación del metal van desde 48.5 (2)° hasta 146.4 (3)° (**Tabla 16**), de los cuales dos de los oxígenos provienen de dos moléculas coordinadas de *DMF*, dos oxígenos de dos carboxilatos de la coordinación *bidentado syn:syn*, los cuales forman la unidad secundaria de construcción, tres oxígenos de dos carboxilatos



coordinados de modo *bidentado quelato-punteado* que forman el ciclo Tm–O–Tm–O y dos oxígenos de un carboxilato coordinado *isobidentado* con distancias Tm...O iguales.

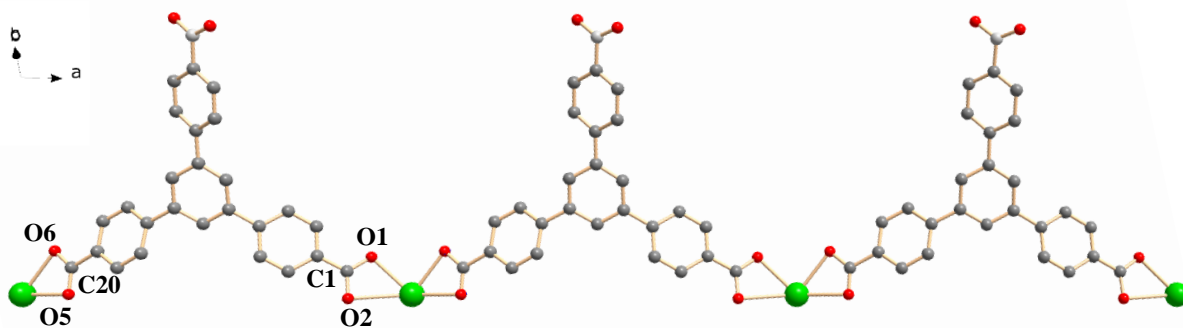
**Tabla 15.** Distancias de enlace Tm–O [Å] del compuesto **LOFTm**.

Tm–O3	2.418(7)
Tm–O4	2.456(8)
Tm–O5	2.525(7)
Tm–O2	2.495(7)
Tm–O6	2.552(7)
Tm–O1	2.802(7)
Tm–O1	2.415(8)
Tm–O7	2.500(9)
Tm–O8	2.477(10)

**Tabla 16.** Ángulos de enlace O–Tm–O [°] del compuesto **LOFTm**.

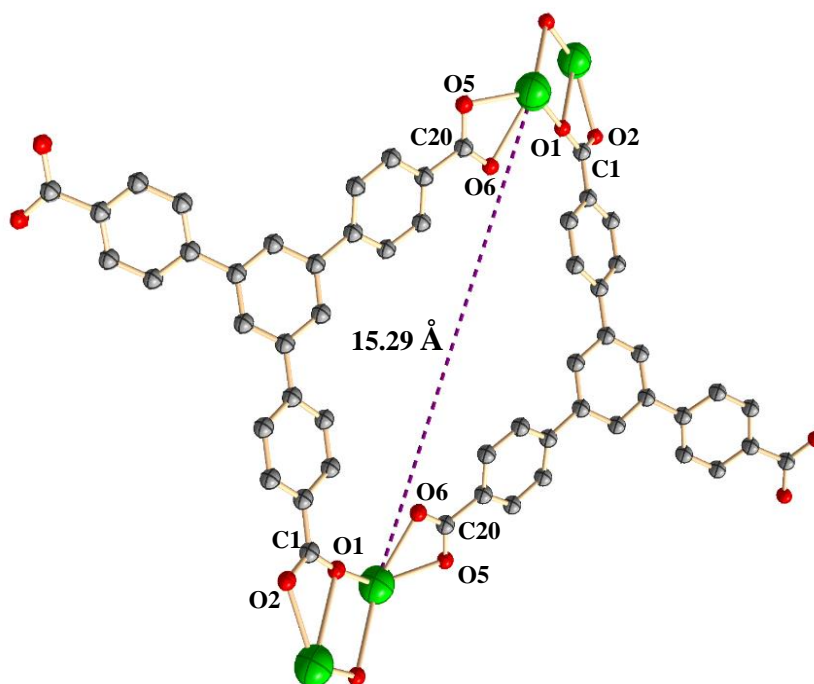
O3–Tm1–O4	131.9 (2)	O4–Tm1–O8	136.5 (3)	O1–Tm1–O6	84.3 (2)
O3–Tm1–O5	148.9 (3)	<b>O5–Tm1–O6</b>	52.1 (3)	<b>O1–Tm1–O1</b>	75.9 (3)
O3–Tm1–O2	88.9 (3)	<b>O5–Tm1–O1</b>	124.6 (2)	<b>O1–Tm1–O7</b>	83.5 (3)
O3–Tm1–O6	140.9 (3)	<b>O2–Tm1–O5</b>	83.2 (3)	<b>O1–Tm1–O8</b>	146.4 (3)
O3–Tm1–O1	67.0 (2)	<b>O2–Tm1–O6</b>	130.0 (2)	<b>O7–Tm1–O5</b>	94.7 (3)
O3–Tm1–O7	74.4 (3)	<b>O2–Tm1–O1</b>	48.5 (2)	<b>O7–Tm1–O6</b>	70.4 (3)
O3–Tm1–O8	76.5 (3)	<b>O2–Tm1–O7</b>	143.7 (3)	<b>O7–Tm1–O1</b>	139.6 (3)
O4–Tm1–O5	74.8 (3)	<b>O6–Tm1–O1</b>	139.4 (2)	<b>O8–Tm1–O5</b>	72.4 (3)
O4–Tm1–O2	75.1 (2)	<b>O1–Tm1–O3</b>	75.4 (2)	<b>O8–Tm1–O2</b>	73.5 (3)
O4–Tm1–O6	72.6 (2)	<b>O1–Tm1–O4</b>	76.8 (2)	<b>O8–Tm1–O6</b>	107.0 (3)
O4–Tm1–O1	68.6 (2)	<b>O1–Tm1–O5</b>	133.3 (3)	<b>O8–Tm1–O1</b>	109.1 (3)
O4–Tm1–O7	139.4 (3)	<b>O1–Tm1–O2</b>	123.7 (3)	<b>O8–Tm1–O7</b>	71.4 (4)

En la red cristalina se puede observar en primera instancia que en una de las dimensiones del material se da la formación de un polímero de coordinación en 1D a través de los ejes *a* y *b*, conformado por la repetición del bloque trinuclear a través de la coordinación de dos grupos carboxílicos al metal tulio, de forma isobidentada (**Figura 60**).



**Figura 60.** Fragmentos de la cadena 1D

También se puede evidenciar la formación de un macrociclo de 32 miembros con dos centros metálicos de tulio que se forma a lo largo del eje *c*, los cuales tienen una distancia  $\text{Tm}\cdots\text{Tm}$  de 15.29 Å y que están conectados a través de las SBU dinucleares como vértices (**Figura 61**).



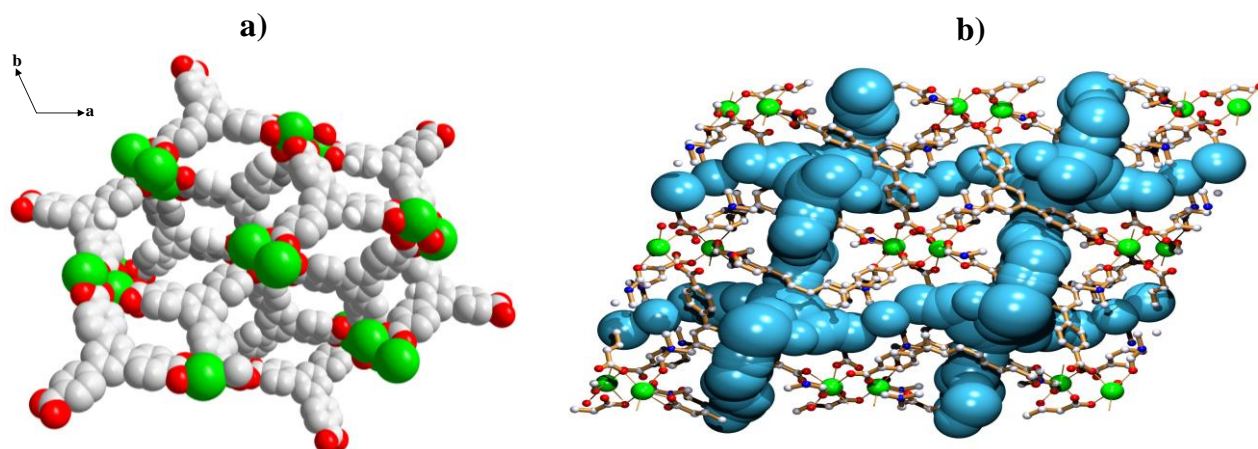
**Figura 61.** Macrociclo de 32 miembros de **LOFTm** conectado a través de dos SBU.

Es importante recalcar que estas subestructuras están interconectadas entre sí para dar lugar a una estructura 3D en la cual se puede observar la presencia de canales, espacio potencialmente adecuado para la introducción de otras moléculas, almacenamiento de gases o catálisis. En la **Figura 62** se pueden apreciar claramente los canales de la estructura polimérica 3D; en el inciso **a**) se observa el



espacio disponible de la red cuando la estructura es representada por los radios de Van der Waals, mientras que en el inciso **b)** se observan los canales a lo largo de la estructura 3D.

Este tipo de compuestos tienen gran potencial tanto de aplicación como de funcionalización para la generación de nuevas estructuras de tipo MOF y en particular de **LOFTm**.



**Figura 62.** a) Vista de la red cristalina de **LOFTm** en modo “space-filling” (radios de Van der Waals) vista a lo largo del eje c. b) Vista mostrando los canales disponibles a lo largo de la estructura de **LOFTm**.



## 8. CONCLUSIONES

Se logró la síntesis y caracterización de seis compuestos dinucleares de organoestaño **BD1-BD6**, con el grupo espaciador orgánico 4,4'-[1,1'-Bifenilo] y con sustituyentes voluminosos,  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  y  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FeCp})$ , unidos a los átomos de estaño completando así los resultados de investigaciones anteriores con bloques relacionados. De acuerdo con lo observado, con los bloques **BD1** y **BD4** los procesos de halogenación con HCl y  $\text{I}_2$  ocurrieron como una síntesis muy elegante y con buenos rendimientos de reacción.

Otro aspecto interesante fue para los compuestos **BD5** y **BD6**, donde las señales observadas por RMN  $^1\text{H}$  pertenecientes a los hidrógenos Si- $\text{CH}_2$  se duplicaron de acuerdo a la presencia de átomos de estaño quirales. También se logró cristalizar el bloque **BD2** mostrando en estado sólido una conformación molecular con orientación *syn* de los fragmentos conteniendo los enlaces Sn-Cl; dicha conformación permitió contactos intermoleculares del tipo Cl $\rightarrow$ Sn que generan dentro de la red cristalina un polímero de coordinación basado en anillos macrocíclicos tetranucleares con una geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño de bipirámide trigonal. El potencial de este tipo de compuestos macrocíclicos está dirigido hacia experimentos de reconocimiento de aniones o cationes que puedan interactuar o coordinarse al átomo de estaño o incluirse en la cavidad.

Adicionalmente, se sintetizaron tres bloques organoestaño trinucleares **BT1-BT3** con sustituyentes  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FeCp})$  que fueron obtenidos a partir del precursor trinuclear **BB4**, siguiendo la metodología de preparación de la serie dinuclear **BD1-BD6**, y caracterizados mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas. Para estos bloques trinucleares se estipula que tienen potencial en la formación de estructuras tipo caja permitiendo ser candidatos para la detección de moléculas huésped y el análisis de reconocimiento molecular mediante técnicas de UV-Vis o electroquímicas, como consecuencia de los enlaces conjugados que la molécula presenta y la presencia de los átomos de hierro en los sustituyentes ferrocenilo.

Se encontró que los halogenuros de estaño obtenidos pueden dar origen a estructuras más complejas, como es el caso del macrociclo [2+2] tetranuclear, **M1**, de 30 miembros, que fue preparado a partir de la reacción del bloque **BD2** con  $\text{Ag}_2\text{O}$ . La estructura macrocíclica de **M1** se asemeja al agregado [1+1] descrito en la sección de análisis de la estructura cristalina de **BD2**, resultando del reemplazo de los átomos de Sn-Cl en  $[\text{BD2}]_2$  por puentes Sn-O-Sn. El macrociclo **M1** fue examinado por cálculos teóricos DFT usando dos niveles de teoría, B3LYP/def2-SVP y B3LYP/6-31G\* (C, H, O, Si)/LanL2DZ (Sn), produciendo la formación de dos estructuras en fase gaseosa, una en posición *anti* y otra en posición *syn*, como resultado de las orientaciones de los sitios de fusión Sn-O-Sn enlazados a la parte metalorgánica de los bloques de construcción. Los cálculos también revelaron que **M1<sub>SYN</sub>** es 2.32/1.95 kcal·mol $^{-1}$  más estable que **M1<sub>ANTI</sub>**, a pesar de que se observó la orientación *anti* para los dímeros macrocíclicos  $[\text{BD2}]_2$  en la estructura cristalina de **BD2**. Según lo determinado por los cálculos, las estructuras moleculares de **M1<sub>SYN</sub>** y **M1<sub>ANTI</sub>** carecen de cavidades debido a contactos intramoleculares tipo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\cdots(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  y  $\text{CH}\cdots\pi$ .



También se logró la síntesis del compuesto tipo caja **C1**, a través de la reacción del bloque trinuclear **BB4** con  $\text{Ag}_2\text{O}$  en una relación [2+3]. Su caracterización mediante análisis elemental y espectrometría de masas revelaron la formación de una sola estructura, mientras que los espectros analizados de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  en  $\text{CDCl}_3$  revelaron la formación de un compuesto altamente simétrico y con flexibilidad conformacional, ya que solo se observó un conjunto de señales con respecto a los reactivos involucrados en su síntesis. Los cálculos teóricos realizados para **C1** (DFT B3LYP/def2-SVP) muestran la posibilidad de emplearla como compuesto anfitrión. Esto también debido a las características observadas mediante DRXMC del bloque **BB4**, donde se aprecian interacciones  $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$  que mostraron la formación de un macrociclo dimérico del bloque y la formación de una cadena polimérica.

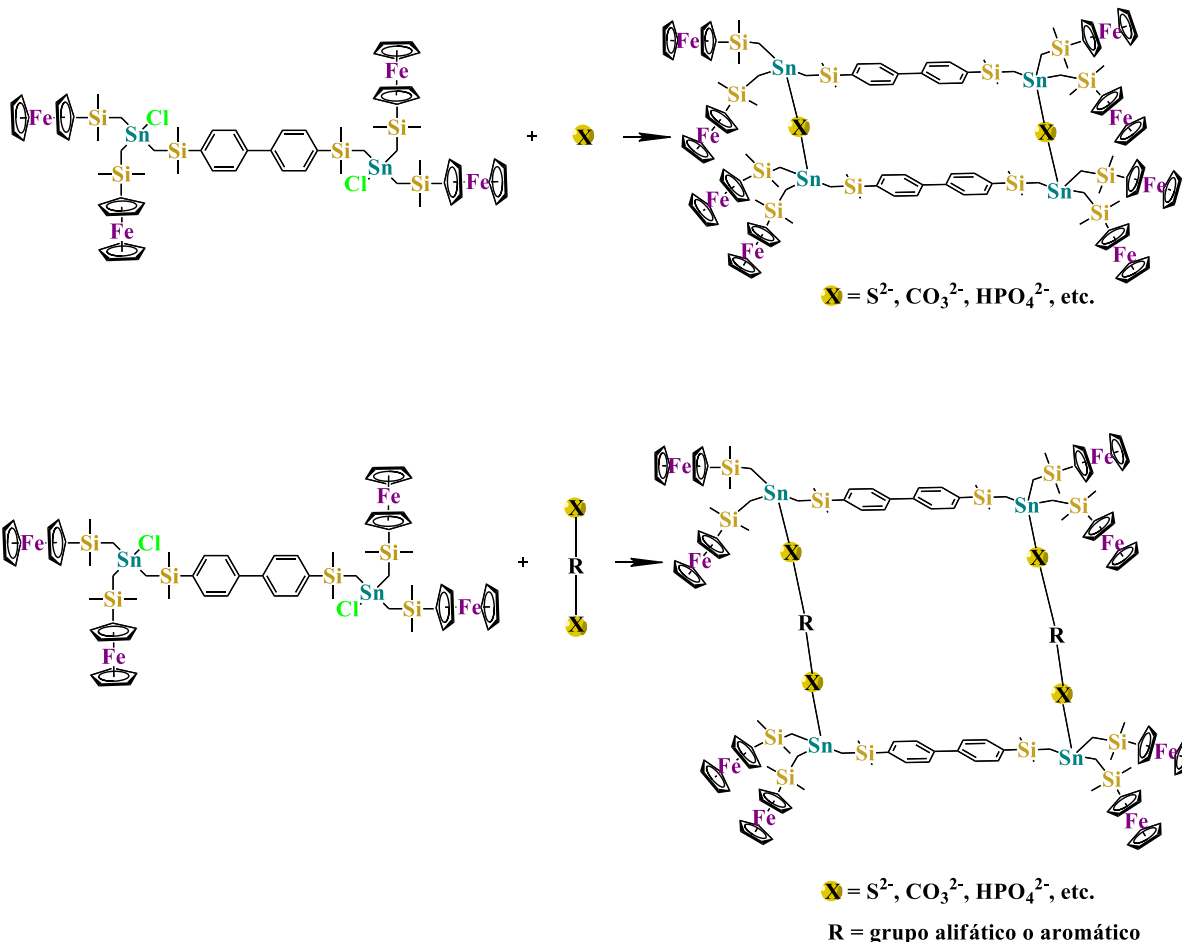
Finalmente, se exploró la química de autoensamble del ligando 1,3,5-tris-(4'-carboxifenil)benceno, quien contiene un esqueleto orgánico similar que **BB4**, y el cuál fue sintetizado a través de una reacción de ciclocondensación a partir del compuesto 1,3,5-tris-(4-metilfenil)benceno seguido por la conversión del grupo metilo a ácido carboxílico debido a la reacción de oxidación del ácido nítrico.

Los grupos carboxilato del 1,3,5-tris-(4'-carboxifenil)benceno pueden adoptar diferentes modos de coordinación hacia centros metálicos, y específicamente en este trabajo, se desarrolló la síntesis de una red metalorgánica con el lantánido Tulio, mediante la técnica de síntesis a través de la formación de cristales empleando solo calor como fuente de energía de reacción. De acuerdo a lo observado por difracción de rayos X de monocristal, se logró la formación de una estructura en 3D, donde nueve átomos de oxígeno están coordinados a cada centro metálico, de los cuales dos de los oxígenos provienen de dos moléculas coordinadas de *DMF*, dos oxígenos de dos carboxilatos de la coordinación *bidentado syn:syn*, los cuales forman la unidad secundaria de construcción, tres oxígenos de dos carboxilatos coordinados de modo *bidentado quelato-puenteado* que forman el ciclo  $\text{Tm}-\text{O}-\text{Tm}-\text{O}$  y dos oxígenos de un carboxilato coordinado *isobidentado* con distancias  $\text{Tm}\cdots\text{O}$  iguales. Con otro oxígeno de carboxilato se genera un ciclo  $\text{Tm}_2\text{O}_2$  de 4 miembros involucrando otro átomo de Tm con una distancia  $\text{Tm}\cdots\text{Tm}$  de 4.1196(1) Å. El entorno de coordinación alrededor del átomo de Tm en este LOF es de prisma trigonal triapicado (tricapado) que en primera instancia condujo a la formación de una cadena en 1D que se extiende a lo largo de un vector entre a y b y que es conformada por la coordinación del ligando trinuclear a través de dos grupos carboxílicos al metal tulio, de forma *isobidentada*, y en segunda instancia se generó un polímero de coordinación 2D a través de la interconexión de cadenas 1D adyacentes por medio de enlaces Tm-O con un grupo carboxilato. Dentro de este arreglo se pueden diferenciar macrociclos de 32 miembros de composición  $\text{Tm}_2\text{O}_4\text{C}_{26}$  con dos centros metálicos de tulio, los cuales tienen una distancia  $\text{Tm}\cdots\text{Tm}$  de 15.29 Å. La estructura 3D resulta de la conexión a través de tres SBU y se puede observar la presencia de canales, espacio potencialmente adecuado para la introducción y el reconocimiento de otras moléculas o el almacenamiento de gases o catálisis. Por la presencia del átomo de Tm, que posee propiedades fluorescentes y magnéticas, está red potencialmente podría usarse para la fabricación de láseres, en la tecnología de radares o como sensor para la detección de moléculas orgánicas, cationes y aniones, e incluso llegando a ser usado para detectar explosivos (por ejemplo, TNT).



## 9. PERSPECTIVAS

Los bloques di- y tri-nucleares presentados en este trabajo de tesis doctoral muestran una gran gama de posibilidades de rutas de reacción para la síntesis de macrociclos y cajas análogas a las presentes y también abren la posibilidad de obtener estos mismos sistemas pero aumentados en X de forma X-R-X; por ejemplo, en lugar de átomos de oxígeno como conectores entre los átomos metálicos se podrían utilizar otros ligandos inorgánicos como el sulfuro, carbonato, hidrógeno, fosfato o ligandos orgánicos con grupos funcionales relacionados, por ejemplo, compuestos di-, tri- tetra-carboxílicos. (Esquema 8).



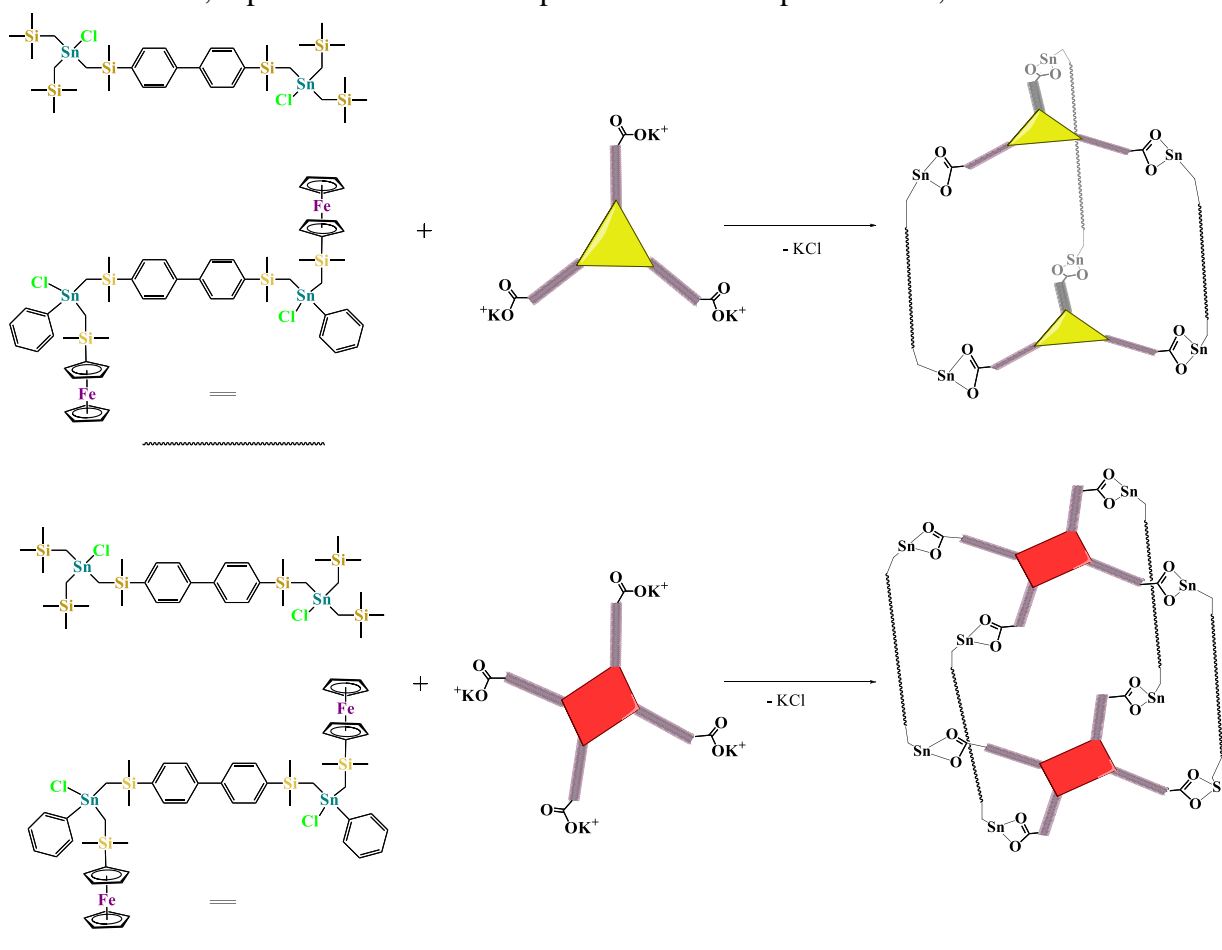
**Esquema 8.** Propuestas de síntesis para compuestos tipo macrociclo a partir de bloques dinucleares de estaño usado para el acoplamiento de reactivos inorgánicos alternos al óxido u orgánicos, por ejemplo, X-R-X con  $\text{X} = \text{S}^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{etc.}$  R = grupos alifáticos o aromáticos.

Por otro lado, el diseño y la síntesis de bloques organoestaño con mayor longitud al conector permitirá la variación del tamaño de la cavidad y, por consiguiente, la funcionalidad de la estructura final: bloques espaciadores con R más grandes en el segundo conector, darán también origen a cavidades mayores. Además, si se introducen grupos polares en las moléculas se puede modificar la solubilidad de los compuestos. Si se introducen segmentos R con sistemas conjugados podrían intensificar su



color. Al introducir grupos donadores de densidad de carga, presumiblemente esto podría conferir estabilidad a la estructura.

Considerando la generación de cajas moleculares, se puede sugerir reacciones entre los bloques dinucleares con ligandos tricarbónicos y tetracarbónicos (**Esquema 9**). Evidentemente estas cajas tendrán una mayor cavidad que podrá usarse para la detección o el almacenamiento de otros iones, moléculas o sistemas de menor tamaño, que mediante interacciones intermoleculares se introducen a la cavidad o a una parte de ella. Esto lleva a potenciales aplicaciones como detectores de iones y moléculas neutras, separación molecular empleando exclusión por tamaños, etc.



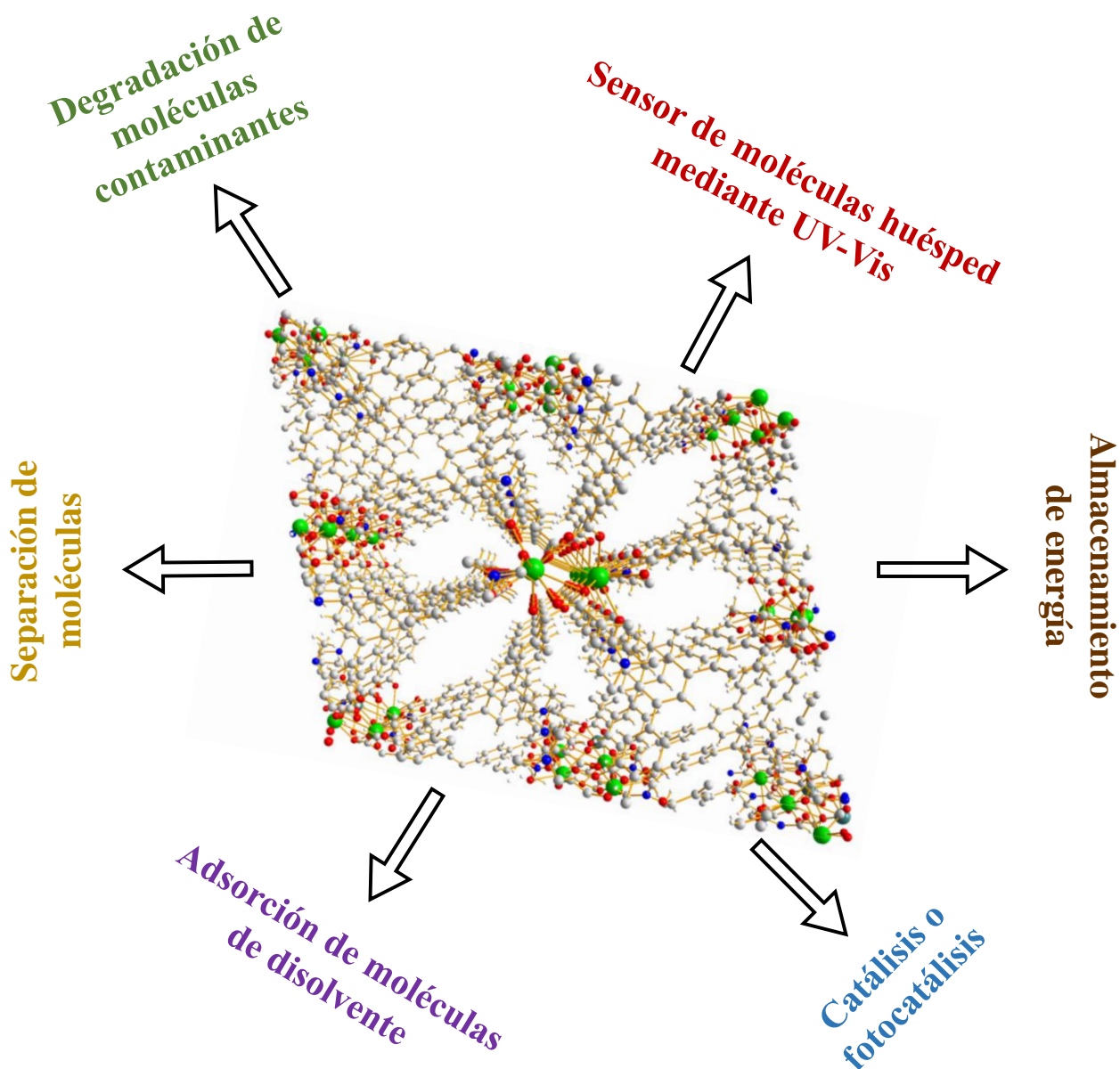
**Esquema 9.** Propuestas de síntesis para compuestos tipo caja a partir de bloques organoestaño dinucleares y ligandos orgánicos tri- y tetranucleares.

La red metalorgánica tipo **LOFTm** muestra un alto potencial para llevar a cabo estudios de adsorción de gases debido a las moléculas del disolvente coordinado al centro metálico, su análisis por DRXMC determinó la coordinación de dos moléculas de DMF  $\rightarrow$  Tm al centro metálico de tulio, las cuales se podrían eliminar aplicando calor, de manera que los sitios de coordinación vacantes y el espacio generado en los poros del material, estarían ahora disponibles para llevar a cabo diversos estudios por





técnicas de luminiscencia, como UV-Vis o fluorescencia. El **Esquema 10** muestra algunas de las potenciales aplicaciones que se visualizan para este nuevo material.



**Esquema 10.** Potenciales aplicaciones para redes metalorgánicas de tipo **LOFTm**.



## 10. BIBLIOGRAFIA

1. a) Stang, P. J.; Resendiz, M. J. E.; Noveron, J.C.; Disteldorf, H.; Fischer, S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 651–653. b) Stang, P. J.; Chatterjee, B.; Noveron, J. C.; Resendiz, M. J. E.; Liu, J.; Yamamoto, T.; Parker, D.; Cinke, M.; Nguyen, C. V.; Arif, A. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908. c) Stang, P. J.; Zhang, M.; Yin, S.; Saha, M. L.; Wang, M.; Zhou, Z.; Song, B.; Lu, C.; Yan, X.; Li, X.; Huang, Feihe, H. *Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5067–5074.
2. a) Fujita, M.; Yoshizawa, M.; Klosterman, J. K. *Angew. Chem. Int.* **2009**, *48*, 3418–3438. b) Fujita, M.; Nagao, S.; Iida, M.; Ogata, K.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574–1576. c) Fujita, M.; Fujita, D.; Takahashi, A.; Sato, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13317–13319. d) Fujita, M. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 53–61. e) Fujita, M.; Sato, S.; Ikemi, M.; Kikuchi, T.; Matsumura, S.; Shiba, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12890–12896.
3. a) Raymond, K. N.; Pluth, M. D.; Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1650–1659. b) Raymond, K. N.; Pluth, M. D.; Tiedemann, Bryan E. F.; Halbeek, H. v.; Nunlist, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1411–1413. c) Raymond, K. N.; Brown, C. J.; Miller, G. M.; Johnson, M. W.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11964–11966.
4. a) Beer, P. D.; Sambrook, M. R.; Wisner, J. A.; Paul, R. L.; Cowley, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15364–15365. b) Beer, P. D.; Kilah, N. L.; Wise, M. D.; Serpell, C. J.; Thompson, A. L.; White, Nicholas G.; Christensen, K. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11893–11895.
5. a) Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260. b) Lawrence, D. S.; Manka, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2440–2442.
6. a) Stoddart, J. F.; Fyfe, Matthew C. T.; Lowe, James N.; Williams, D. J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1221–1224. b) Stoddart, J. F.; Fyfe, Matthew C. T. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393–401.
7. a) Moore, J. S.; Stone, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, *16*, 5928–5935. b) Moore, J. S.; Wackerly, J. Wm. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7269–7276.
8. a) Wong, W. W. H.; Curiel, D.; Cowley, A. R., Beer, P.D. *Dalton Trans.* **2005**, 359–360. b) Wang, S. R.; Wang, J. Qi.; Fu, B. S.; Chen, K.; Xiong, W.; Wei, L.; Qing, G.; Tian, T.; Zhou, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, *46*, 15842–15849. c) Buntine, M. A.; Kosovel, F. J.; Tiekink, E. R. T. *CrystEngComm.* **2003**, *5*, 331–336.
9. a) Stoddart, J. F.; Bruns, C. J.; Fujita, D.; Hoshino, M.; Sato, S.; Fujita, M. *Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12027–12034. b) Wessendorf, F.; Grimm, B.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10786–10795. c) Levine, M.; Mako, T. L.; Racicot, J. M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 322–477. d) Resendiz, M. J. E.; Noveron, J. C.; Disteldorf, H.; Fischer, S.; Stang, P. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 651–653. e) Xu, X.; Wu, S.; Zeng, F.; Yu, C. *Lagmuir*, **2010**, *26*, 4529–4534. f) Wimbush, K. S.; Reus, W. F.; Van der Wiel, W. G.; Reinhoudt, D.N.; Whitesides. G. M.; Nijhuis, C. A.; Velders, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 10374–10378. g) Ungar, G.; Liu, Y.; Zeng, X.; Percec, V.; Cho, W.D. *Science* **2003**, *299*, 1208–1211. h) Percec, V.; *Phil. Trans. R. Soc.* **2006**, 2709–2719.



10. a) Saalfrank, R. W.; Demieitner, B. *Transition Metals in Supramolecular Chemistry Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Ed. J. P Sauvage, Wiley, Weinheim, **1999**, 5, 1. b) Beer, P. D.; Berry, N.; Drew, M. G. B.; Fox, O. D.; Padilla-Tostaad, M. E.; Patell, s. *Chem. Commun.* **2001**, 199–200. c) Fox, O. D.; Dalley, N. K.; Harrison, R. G. *J. Am. Chem. Int. Ed.* **1998**, *120*, 7111–7112. d) Fox, O. D.; Drew, M. G. B.; Beer, P. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 135–140. e) Wong, W. W. H.; Curiel, D.; Cowley, A. R.; Beer, P. D. *Dalton Trans.* **2005**, 359–364. f) Jing, X.; He, C.; Zhao, L.; Duan, C. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 100–109. g) Stoddart, J. F.; Forgan, R. S.; Smaldone, R. A. Gassensmith, J. J.; Furukawa, H.; Cordes, D. B.; Li, Q.; Wilmer, C. E.; Botros, Y. Y.; Snurr, R. Q.; Slawin, A. M. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 406–417. h) Pearson, R. G. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6801–6806.
11. a) Ayari, J.; Göb, C. R.; Oppel, I. M.; Lutter, M.; Hiller, W. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23892–23898. b) Claessens, C. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **2005**, *4*, 29-34.
12. a) Ye, J.; Zhang, J.; Ning, G.; Tian, G.; Chen, Y.; Wang, Y. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3098–3106. b) Yan, L.; Yue, Q.; Jia, Q.-X.; Lemercier, G.; Gao, E.-Q. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2984–2987. c) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352. d) White, K. A.; Chengelis, D. A.; Gogick, K. A.; Stehman, J.; Rosi, N. L.; Petoud, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18069–18071. e) Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353–1379 f) Huang, Y. G.; Jiang, F. L.; Hong, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2814–2834. g) Chen, B.; Yang, Y.; Zapata, F.; Lin, G.; Qian, G.; Lobkovsky, E. B. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1693–1696. h) Dang, D.; Wu, P.; He, C.; Xie, Z.; Duan, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14321–14323. i) Luo, J.; Xu, H.; Liu, Y.; Zhao, Y.; Daemen, L. L.; Brown, C.; Timofeeva, T. V.; Ma, S.; Zhou, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9626–9627. j) Lee, W. R.; Ryu, D. W.; Lee, J. W.; Yoon, J. H.; Koh, E. K.; Hong, C. S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4723–4725.
13. John Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, **2003**, pag. 17.
14. Rojas-Leon, I.; Alnasr, H.; Jurkschat, K.; Vasquez-Rios, M. G.; Hernandez-Ahuactzi, I. F.; Höpfl, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4547-4551.
15. a) Toste, F. D. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2980–2981. b) Lehn, J. M. *Pure & Appl. Chem.*, **1978**, *50*, 871–892. c) Stang, P. J.; Zhang, M.; Yin, S.; Saha, M. L.; Wang, M.; Zhou, Z.; Song, B.; Lu, C.; Yan, X.; Li, X.; Huang, Feihe, H. *Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5067–5074. d) Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-112. e) Lehn, J. M. *Pure & Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871–892.
16. Dekker, M. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, **2004**, 1248-1255.
17. a) Qian-Chong, Z.; Fang-Ting W.; Hui-Min H.; Hang, X.; Hai-Xia, Z.; La-Sheng, L.; Rong-Bin H.; Lan-Sun, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12602–12605. b) Webber, M. J. *Bioengineering & Translational Medicine*, **2016**; *1*: 252-266. c) Nilesh, R. M.; Chikkali, S. H. *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 3623–3646. d) Comotti, A.; Bracco, S.; Teng, B.; Qiu, S.; Sozzani, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1043–1047. e) Hosseini, M. W. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313-323. f) Hosseini, M. W. *CrystEngComm.* **2004**, *6*, 318–322. g) Williams, J. H.; Cockcroft, J. K.; Fitch, A. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1655–1657. h) Rojas-Leon, I.; Guerrero-Alvarez, J. A.; Hernández-Paredes, j.; Höpfl, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 401–403.



18. a) Sánchez-Molina, I.; Grimm, B.; Calderon, R.M. K.; Claessens, C. G.; Guldi, D. M.; Torres, Tomas *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10503–10511. b) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**. c) Atwood, J. L.; Daves, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vögtle, F. Elsevier, Oxford, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **1996**. d) Hunter, A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534. e) Nishio, M. *J. Mol. Structure*, **2012**, *1018*, 2–7. f) Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The C-H/ $\pi$  Interaction: Evidence, Nature, and Consequences* (Wiley-VCH, New York, **1988**). g) Roche, S.; Haslam, C.; Adams, H.; Heath, S. L.; Thomas, J. A. *Chem. Commun.* **1998**, *16*, 1681–1682. h) Johannessen, C. S.; Brisbois, G. R.; Fischer, P. J.; Grieco, A. P.; Counterman, E. A.; Clemmer, E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3818–3819. i) Stang, J.; Cherckar, D.; Northop, H. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11495–11503. j) Shao, M.; Li, M-X.; Dai, H.; Lu, W-C.; An, B-L. *J. Mol. Struct.* **2007**, *829*, 155–160. k) Claessens, C. G. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. **2005**, *4*, 29–34. l) Raymond, K. N.; Brown, C. J.; Toste, F. D.; Bergman, R. G. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3012–3035. m) Fujita, M.; Umemoto, K.; Yoshizawa, M.; Fujita, N.; Kusukawa, T.; Biradha, K. *Chem. Commun.* **2001**, *6*, 509–518. n) Stang, P. J.; Olenyuk, B.; Fan, J.; Arif, A. M. *Organometallics* **1996**, *15*, 904–908. ñ) Torres, T.; Claessens, C. G. *Chem. Commun.* **2004**, *0*, 1298–1299. o) Murugavel, R.; Kaleeswaran, D.; Vishnoi, P. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 17535–17550. p) Vishnoi, P.; Walawalkar, M. G.; Murugavel, R. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5668–5673. q) Dakternieks, D.; Duthie, A.; Zobel, B.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **2002**, *21*, 647–652.
19. a) Mohapatra, C.; Chandrasekhar, V. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 406–409. b) Reyes-Martínez, R.; García y García, P.; López-Cardoso, M.; Höpfl, H.; Tlahuext, H. *Dalton Trans.* **2008**, 6624–6627. c) Hernández-Ahuactzi, I. F.; Cruz-Huerta, J.; Tlahuext, H.; Barba, V.; Guerrero-Alvarez, J.; Höpfl, H. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 829–847. d) Vasquez-Ríos, M. G.; Rojas-León, I.; Montes-Tolentino, P.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Höpfl, H. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7132–7149. e) Jurkschat, K.; Pieper, N.; Seemeyer S.; Schürmann, M.; Biesemans, M.; Verbruggen, I.; Willem, R. *Organometallics* **2001**, *20*, 868–880. f) Davies, A. G.; Gielen, M.; Pannell, K. H.; Tiekink, E. R. T. *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers and Applications*, Wiley, Chichester, 2008. g) Blanda, M. T.; Horner, J. H.; Newcomb, M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4626–4636. h) Vasquez-Ríos, M. G.; Reyes-Márquez, V.; Höpfl, H.; Torres-Huerta, A.; Guerrero-Álvarez, J.; Sánchez, M.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Ochoa-Lara, K.; Jiménez-Sánchez A.; Santillán, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3429–3440. i) Naseer, M. M.; Jurkschat, K. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8122–8135. j) Castrejón-Antúnez, Á. Y.; Mendoza-Mendoza, M.; Olea-López, D. I.; Medrano, F.; Tlahuext, H.; Guerrero-Álvarez, J.; Vargas-Pineda, G.; Godoy-Alcántar, C. *Polyhedron* **2016**, *111*, 132–142. k) Yadav, R.; Kumar Awasthi, M.; Singh, A.; Kociok-Köhn, G.; Trivedi, M.; Prasad, R.; Shahid, M.; Kumar, A. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1145*, 197–203. l) Lara-Cerón, J. A.; Jiménez-Pérez, V. M.; Molina-Paredes, A. A.; Ochoa, M. E.; Sábio, R. M.; Amaral, A. C.; da Silva, R. R.; Ribeiro, S. J. L.; Barud, H. da S.; Muñoz-Flores, B. M. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *505*, 119490. m) Hadjikakou, S. K.; Hadjiliadis, N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 235–249. n) Pellerito, C.; Nagy, L.; Pellerito, L.; Szorcisk, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1733–1747. ñ) Berrones-Reyes, C.; Muñoz-Flores, B. M.; Uscanga-Palomeque, A. C.; Santillán, R.; Ángel-Mosqueda, C.; Nobis, D.; Cochrane, M. A.; Magennis, S. W.; Jiménez-Pérez, V. M. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 1623–1627.
20. a) Mohapatra, C.; Chandrasekhar, V. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 406–409. b) Reyes-Martínez, R.; García y García, P.; López-Cardoso, M.; Höpfl, H.; Tlahuext, H. *Dalton Trans.* **2008**, 6624–6627. c)



- Hernández-Ahuactzi, I. F.; Cruz-Huerta, J.; Tlahuext, H.; Barba, V.; Guerrero-Alvarez, J.; Höpfl, H. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 829–847. d) Vasquez-Ríos, M. G.; Rojas-León, I.; Montes-Tolentino, P.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Höpfl, H. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7132–7149.
21. Azuma, Y.; Newcomb, M. *Organomet.* **1984**, *3*, 9–14.
22. a) Zanello, P.; Jurkschat, K.; Altmann, R.; Gausset, O.; Horn, D.; Schürmann, M.; Fontani, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 430–443. b) Sun, X.; Johnson, D. W.; Caulder, D. L.; Powers, R. E.; Raymond, K. N.; Wong, E. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1303–1307; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1386–1390. d) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
23. a) Dakternieks, D.; Duthie, A.; Zobel, B.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Tiekink, E. R. T. *Organomet.* **2002**, *21*, 647–652. b) Vasko, P.; Wang, S.; Tounonen, H. M.; Power, P. P. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3873–3876.
24. a) Pannell, K.; Gielen, M.; Davies, A.; Tiekink E. in *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers and Applications*, 2, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom, **2008**, 117–137. b) Xiang-Rong, H.; Yin-Yan, L.; Yang, J.; Jian-Fang, M.; Guo-Li, Z. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3761–3768. c) Dehnen, S.; Fard, Z. H.; Halvagar, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2848–2849. d) Tlahuext, H.; Höpfl, H.; López-Cardoso, M.; García y García, P.; Reyes-Martínez, R. *Dalton Trans.* **2008**, *46*, 6624–6627. e) Chandrasekhar, V.; Thilagar, P.; Bickley, J. F.; Steiner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11556–11557.
25. a) Basu Baul, T. S.; Addepalli, M. R.; Duthie, A.; Singh, P.; Koch, B.; Gildenast, H.; Englert, U.; Rojas-León, I.; Höpfl, H. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *35*, 2–27. b) García-Zarracino, R.; Ramos-Quiñones, J.; Höpfl, H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3835–3845. c) Ma, C.; Han, Y.; Zhang, R.; Wang, D. *Dalton Trans.* **2004**, 1832–1840. d) Prabusankar, G.; Murugavel, R. *Organomet.* **2004**, *23*, 5644–5647. e) Basu Baul, S.; Singh, K. S.; Lyčka, A.; Holčapek, M.; Linden, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1581–1587. f) Ma, C.; Zhang, Q.; Zhang, R.; Wang, D. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 420–428. g) Chandrasekhar, V.; Thirumoorthi, R. *Organomet.* **2007**, *26*, 5415–5422. h) Basu Baul, T. S.; Dutta, D.; Duthie, A.; Guedes da Silva, M. F. C. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *84*, 68–71 i) Xie, Y.-P.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Su, M.-Z. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1568–1575. j) Celis, N. A.; Villamil-Ramos, R.; Höpfl, H.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Sánchez, M.; Zamudio-Rivera, L. S.; Barba, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2912–2922. k) Kraus, C. A.; Eatough, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 5014–5016. l) You, Z.; Harms, K.; Dehnen, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5322–5328. m) Hanau, K.; Rinn, N.; Argentari, M.; Dehnen, S. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11711–11716. n) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737–2738. ñ) Hosseini, M. W. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313–323. o) Mehring, M.; Schürmann, M.; Reuter, H.; Dakternieks, D.; Jurkschat, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1112–1114. p) Zobel, B.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organomet.* **1998**, *17*, 4096–4104. q) Altmann, R.; Gausset, O.; Horn, D.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Fontani, M.; Zanello, P. *Organomet.* **2000**, *19*, 430–443. r) Elhamzaoui, B. Jousseume, H. Riague, T. Toupance, P. Dieudonné, C. Zakri, M. Maugey, H. Allouchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8130–8131. s) Elhamzaoui, H.; Jousseume, B.; Toupance, T.; Zakri, C.; Biesemans, M.; Willem, R.; Allouchi, H. *Chem. Commun.* **2006**, 1304–1306. t) Toupance, T.; El Hamzaoui, H.; Jousseume, B.; Riague, H.; Saadeddin, I.; Campet, G.; Brötz, J. *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 6364–6372. u) Toupance, T.; de Borniol, M.;



- El Hamzaoui, H.; Joussemae, B. *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 514–520. v) Jurkschat, K.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Paulus, I.; Zobel, B.; Mehring, M.; Schürmann, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *1*, 153–160. w) Dakternieks, D.; Duthie, A.; Zobel, B.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **2002**, *21*, 647–652.
26. a) Sun, X.; Johnson, D. W.; Caulder, D. L.; Powers, R. E.; Raymond, K. N.; Wong, E. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1303–1307. b) Marr, I. L.; Rosales, D.; Wardell, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 65–74. c) Basu Baul, T. S.; Rao Addepalli, M.; Duthie, A.; Singh, P.; Koch, B.; Gildenast, H.; Englert, U.; RojasLeón, I.; Höpfl, H. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *35*, 2–27. d) Sun, X.; Johnson, D. W.; Caulder, D. L.; Powers, R. E.; Raymond, K. N.; Wong, E. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1303–1307. e) Dakternieks, D.; Duthie, A.; Zobel, B.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Tiekink, E. R. T. *Organomet.* **2002**, *21*, 647–652. f) Stoddart, J. F.; Bruns, C. J.; Fujita, D.; Hoshino, M.; Sato, S.; Fujita, M. *Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12027–12034. g) Wessendorf, F.; Grimm, B.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10786–10795. h) Levine, M.; Mako, T. L.; Racicot, J. M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 322–477. i) Resendiz, M. J. E.; Noveron, J. C.; Disteldorf, H.; Fischer, S.; Stang, P. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 651–653. j) Xu, X.; Wu, S.; Zeng, F.; Yu, C. *Lagmuir*, **2010**, *26*, 4529–4534. k) Wimbush, K. S.; Reus, W. F.; Van der Wiel, W. G.; Reinhoudt, D.N.; Whitesides. G. M.; Nijhuis, C. A.; Velders, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 10374–10378. l) Ungar, G.; Liu, Y.; Zeng, X.; Percec, V.; Cho, W.D. *Science* **2003**, *299*, 1208–1211. m) Percec, V.; *Phil. Trans. R. Soc.* **2006**, 2709–2719. n) Saalfrank, R. W.; Demieitner, B. *Transition Metals in Supramolecular Chemistry Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Ed. J. P Sauvage, Wiley, Weinheim, **1999**, 5, 1. ñ) Beer, P. D.; Berry, N.; Drew, M. G. B.; Fox, O. D.; Padilla-Tostaad, M. E.; Patell, S. *Chem. Commun.* **2001**, 199–200.
27. Ayari, J.; Gçb, C. R.; Ooppel, I. M.; Lutter, M.; Hiller, W.; Jurkschat, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23892–23898.
28. a) Vasko, P.; Wang, S.; Tounonen, H. M.; Power, P. P. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3873–3876. b) Rojas-León, I.; Alnasr, H.; Jurkschat, K.; Vasquez-Ríos, M. G.; Gómez-Jaimes, G.; Höpfl, H.; Hernández-Ahuactzí, I. F.; Santillan, R. *Organomet.* **2019**, *38*, 2443–2460.
29. L. G. Donaruma, B. P. Block, K. L. Loening, N. Plate, T. Tsuruta, K. C. Buschbeck, W. H. Powell, J. Reedijk. *Pure Appl. Chem.* **57**, 149 (1985).
30. Batten, S. R.; Champness, N. R.; Xiao-Ming, C.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, I.; O’Keeffe, M.; Myunghyun, P. S.; Reedijk, J. *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 3001–3004
31. Rowsell, J. L.C.; Yaghi, O. M. *Microporous and Mesoporous Mat.* **2004**, *73*, 3–14.
32. a) Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283. b) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous and Mesoporous Mat.* **2004**, *73*, 3–14. c) O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675–702. d) Rosseinsky, M. J. *Microporous and Mesoporous Mat.* **2004**, *73*, 15–30. e) Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176–14177. f) Viertelhaus, M.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Zeitschrift für*



- anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, 631, 2365–2370. g) Mah, R. K.; Lui, M. W.; Shimizu, G. K. H. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7311–7313.
33. a) Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. *Chem. Mat.* **2017**, 29, 2618–2625. b) Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 132, 121–127. c) Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933–969. d) Loera-Serna, S.; Oliver-Tolentino, M. A.; de Lourdes López-Núñez, M.; SantanaCruz, A.; Guzmán-Vargas, A.; Cabrera-Sierra, R.; Beltrán, H. I.; Flores, J. *J. of Alloys and Comp.* **2012**, 540, 113–120. e) Byrappa, K.; Yoshimura, M. Hydrothermal Technology—Principles and Applications. In *Handbook of Hydrothermal Technology*, Byrappa, K.; Yoshimura, M., Eds. William Andrew Publishing: Norwich, NY, **2001**; 1–52. f) Laye, Rebecca H.; McInnes, Eric J. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 14, 2811–2818. g) Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F. *Chem. Mat.* **2010**, 22, 5216–5221. h) Yang, H.; Orefuwa, S.; Goudy, A. *Microporous and Mesoporous Mat.* **2011**, 143, 37–45.
34. a) Garcia-Garcia, P.; Muller, M.; Corma, A. *Chem. Sc.* **2014**, 5, 2979–3007. b) Wang, C.-C.; Li, J.-R.; Lv, X.-L.; Zhang, Y.-Q.; Guo, G. *Energy & Environmental Sc.* **2014**, 7, 2831–2867. c) Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R. *Chem. Sc.* **2014**, 5, 32–51. d) He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5657–5678. e) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1232–1268. f) Lu, K.; He, C.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16712–16715. g) Banerjee, D.; Hu, Z.; Li, J. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 10668–10685. h) Mallick, A.; Garai, B.; Addicoat, M. A.; Petkov, P. S.; Heine, T.; Banerjee, R. *Chem. Sc.* **2015**, 6, 1420–1425. i) Loera-Serna, S.; Nunez, L. L.; Flores, J.; Lopez-Simeon, R.; Beltran, H. I. *RSC Advances* **2013**, 3, 10962–10972. j) Wang, B.; Xie, L.-H.; Wang, X.; Liu, X.-M.; Li, J.; Li, J.-R. *Green Energy & Environment* **2018**, 3, 191–228. k) Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H.-C. *Mat. Today* **2018**, 21, 108–121.
35. a) Wang, P.; Fan, R.; Yang, Y.; Liu, X.; Cao, W.; Yang, B. *J. Solid State Chem.* **2012**, 196, 441–450. b) Zhang, H.; Zhou, L.; Wei, J.; Li, Z.; Lin, P.; Du, S. *J. Mat. Chem.* **2012**, 22, 21210–21217. c) Zhao, X.; Yu, X.-Y.; Chen, T.-L.; Luo, Y.-H.; Yang, J.-J.; Zhang, H. *Inorg. Chem. Comm.* **2012**, 20, 247–251. d) Li, Z.; Zhu, G.; Guo, X.; Zhao, X.; Jin, Z.; Qiu, S. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5174–5178. e) Cadman, L. K.; Mahon, M. F.; Burrows, A. D. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 2360–2367. f) Luo, L.-L.; Qu, X.-L.; Li, Z.; Li, X.; Sun, H.-L. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 925–934.
36. a) Wang, P.; Fan, R., Yang, Y., Liu, X., Cao, W., Yang, B. *J. of Solid State Chem.* **2012**, 196, 441–450.
37. Karraker, D. G. *J. Chem. Ed.* **1970**, 47, 424.
38. a) Wang, J.; Sun, W.; Chang, S.; Liu, H.; Zhang, G.; Wang, Y.; Liu, Z. *RSC Adv.* **2015**, 5, 48574–48579. b) Yang, T.; Feng, L.; Chen, B.; Tang, L.; Wang, J.; Ning, Z.; Bi, J.; Gao, D.; Lai, X.; Li, W. *Optical Mat.* **2018**, 81, 64–70. c) He, N.; Gao, M.; Shen, D.; Li, H.; Han, Z.; Zhao, P. *Forensic Sc. Int.* **2019**, 297, 1–7. d) Lian, X.; Zhao, D.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G. *Chem. Comm.* **2015**, 51,



- 17676–17679. e) Yang, Y.; Liu, X.; Guo, Z.; Zhan, H. *Inorg. Chem. Comm.* **2018**, *92*, 18–21. f) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
39. a) Bünzli, J.-C. G. *Coordination Chem. Rev.* **2015**, *293*, 19–47. b) Moore, E. G.; Samuel, A. P. S.; Raymond, K. N. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 542–552. c) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651–1657. d) Chen, B.; Yang, Y.; Zapata, F.; Lin, G.; Qian, G.; Lobkovsky, E. B. *Adv. Mat.* **2007**, *19*, 1693–1696. e) Hao, Z.; Song, X.; Zhu, M.; Meng, X.; Zhao, S.; Su, S.; Yang, W.; Song, S.; Zhang, H. *J. Mat. Chem. A* **2013**, *1*, 11043–11050. f) Sun, N.-N.; Yan, B. *Dyes and Pigments* **2017**, *142*, 1–7. g) Wang, D.; Liu, J.; Liu, Z. *J. of Solid State Chem.* **2017**, *251*, 243–247. h) Bünzli, J.-C. G. *J. Coordination Chem.* **2014**, *67*, 3706–3733.
40. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Reviews* **2012**, *112*, 1105–1125.
41. Devic, T.; Serre, C.; Audebrand, N.; Marrot, J.; Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12788–12789.
42. a) B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, *16*, 73–186. b) S. S. Batsanov, *Inorg. Mat.* **2001**, *37*, 871–885. c) P. Apodaca, F. Cervantes-Lee, K. H Pannell, *Main Group Met. Chem.* **2001**, *24*, 597–601. d) R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 708–716. e) S. K. Thodupunoori, I. A. Alamudun, F. Cervantes-Lee, F. D. Gomez, Y. P. Carrasco, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1790–1796. f) M. A. Buntine, F. J. Kosovel, E. R. T. Tiekink, *CrystEngComm.* **2003**, *5*, 331–336. g) W. Li, G. Kagan, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1331–1335.
43. a) R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. S. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 3199–3202 b) L. Avram, Y. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 586–602. c) L. Frish, S. E. Matthews, V. Böhmer, Y. Cohen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 669–672. d) R. B. Cody, T. Fouquet, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2019**, *30*, 1321–1324. e) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. f) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785–789. g) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305. h) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222. i) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298. j) B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814–4820. k) M. Naseh, T. Sedaghat, A. Tarassoli, E. Shakerzadeh, *Comp. Theor. Chem.* **2013**, *1005*, 53–57. l) K. Gholivand, M. Rajabi, N. Dorosti, F. Molaei, *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, *29*, 739–745. m) R. Kadu, H. Roy, V. K. Singh, *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, *29*, 746–755. n) E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641. ñ) I. F. Hernández-Ahuactzi, J. Cruz-Huerta, V. Barba, H. Höpfl, L. S. Zamudio-Rivera, H. I. Beltrán, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *8*, 1200–1204.
44. a) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341. b) L. Frish, S. E. Matthews, V. Böhmer, Y. Cohen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 669–671. c) Kim, J.; Kim, S. G.; Seong, H. R.; Ahn, K. H. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7227–7231.





## 11. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los reactivos utilizados en la síntesis de los ligandos trinucleares y de los bloques de construcción necesarios para la obtención del macrociclo y de la caja supramolecular; así como las técnicas empleadas para el análisis de los resultados y propiedades emergentes de los compuestos finales. Además, se describen los equipos utilizados para llevar a cabo la caracterización pertinente.

### 11.1 Reactivos y disolventes

Para la síntesis de los ligandos se utilizaron los reactivos (**Tabla 17**) adquiridos comercialmente:

**Tabla 17.** Propiedades físicas de las materias primas

NOMBRE	FORMULA CONDENSADA	PESO MOLECULAR (g/mol)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	DENSIDAD (g/ml)
<b>4-bromoacetofenona</b>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OBr	199.04	255	49-51	-
<b>Cloruro de tionilo</b>	SOCl <sub>2</sub>	118.97	76	-104.5	1.64
<b>Ácido nítrico</b>	HNO <sub>3</sub>	63.02	86	-42	1.1
<b>Hidróxido de sodio</b>	NaOH	40	1390	318	2.13
<b>Ácido clorhídrico</b>	HCl	36.46	50 a 760 mm Hg	-66	1.27

Por otro lado, se emplearon diferentes disolventes (**Tabla 18**) durante el proceso de síntesis y como parte del proceso de purificación: etanol, agua, acetato de etilo, cloroformo.

**Tabla 18.** Propiedades físicas de los disolventes

NOMBRE	FORMULA CONDENSADA	PUREZA (%)	PESO MOLECULAR (g/mol)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	DENSIDAD (g/ml)
<b>Etanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	95	134.18	226	22-24	1.004
<b>Agua</b>	H <sub>2</sub> O	—	18	100	0	1
<b>Acetato de etilo</b>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	—	88.11	77.1	-84	0.9
<b>Metanol</b>	CH <sub>3</sub> OH	—	32.04	64.7	-97.8	0.791



Para la síntesis de los bloques de construcción se utilizaron los reactivos (mostrados en la **Tabla 19**).

**Tabla 19.** Propiedades físicas de las materias primas utilizadas en la síntesis de los bloques de construcción

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR (g/mol)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	DENSIDAD (g/ml)
<b>Ácido clorhídrico</b>	HCl	36.46	85	-25	1.19
<b>Yodo</b>	I <sub>2</sub>	253.81	185	114	—
<b><i>n</i>-butillitio</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	64.06	—	—	0.68
<b>Óxido de plata</b>	Ag <sub>2</sub> O	0.652	—	300	7.2
<b>Sulfuro de sodio</b>	Na <sub>2</sub> S	240.18	920	50	—
<b>Magnesio</b>	Mg	24.30	1107	650	1.74
<b>Ferroceno</b>	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe	186.04	249	174	2.69
<b>Diclorodifenilestano</b>	Cl <sub>2</sub> SnPh <sub>2</sub>	343.82			
<b>Cloro(clorometil)dimetilsilano</b>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> Si	143.08	115	—	1.09
<b>4,4'-dibromobifenil</b>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	312	355-360	163-165	—

Por otro lado, se emplearon diferentes disolventes (**Tabla 20**) durante el proceso de síntesis y como parte del proceso de purificación:

**Tabla 20.** Propiedades físicas de los disolventes utilizados en la síntesis y purificación de los bloques de construcción

NOMBRE	FORMULA CONDENSADA	PUREZA (%)	PESO MOLECULAR (g/mol)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	DENSIDAD (g/ml)
<b>Diclorometano</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	84.9	40	-95.1	1.3
<b>Tetrahidrofurano</b>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	—	72.11	65	-108.3	—
<b>Hexano</b>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	—		60-70	-95	0.67

Para los estudios de espectroscopía de infrarrojo se usó KBr para determinar cada espectro; para los estudios de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se utilizaron como disolventes dimetilsulfóxido 99.9% deuterado (DMSO- $\delta_6$ ) y cloroformo (CDCl<sub>3</sub>) adquiridos en Aldrich.

## 11.2 Equipos

**Fusiómetro:** Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato de fusión Büchi M-560 utilizando tubos capilares microhematocrito abiertos de Corning.

**Espectrofotómetro de Infrarrojo:** Los espectros se determinaron en un espectrofotómetro de Infrarrojo Nicolet 6700 FT-IR usando un cristal de diamante ATR (compuesto **BD1-BD4** y **M1**). Las frecuencias de absorción están dadas en cm<sup>-1</sup> y la ventana de análisis fue de 4000 cm<sup>-1</sup> a 500 cm<sup>-1</sup> o equipo Bruker Tensor-27 usando pastillas de KBr (compuestos **BD5** y **BD6**).



Equipo de Resonancia Magnética Nuclear: Estudios espectroscópicos de RMN en una dimensión ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) y dos dimensiones (COSY, HSQC, HMBC, DOSY) fueron analizados a temperatura ambiente en equipos Varian (DRX 200 y Mercury Plus 400), Bruker (Avance III HD 500 y DRX 700) y Jeol (600 MHz). Se utilizó como referencia interna tetrametilsilano ( $\delta^1\text{H} = 0$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 0$  and  $\delta^{29}\text{Si} = 0$ ) y tetrametilestanano ( $\delta^{119}\text{Sn} = 0$ ). Los valores para los desplazamientos químicos se presentan en unidades de ppm y las constantes de acoplamiento J se describen en Hz.

Espectrómetro de masas: Los análisis mediante espectrometría de masas fueron determinados en un espectrómetro Joel MStation700 (FAB<sup>+</sup>) y Jeol AccuTOF-DART (PaperSpray).

### 11.3 Caracterizaciones generales

#### Síntesis del bloque dinuclear, BD1

Se solubilizaron en 100 mL de THF seco los compuestos: **PRE** (1,4'-bis[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl]Bifenilo, 1.55 g, 4.22 mmol) y un exceso de Mg (2.05 g, 84.36 mmol), bajo atmósfera de nitrógeno y seguido del calentamiento de la mezcla a temperatura de ebullición durante 6 h. Después de enfriar la solución a temperatura ambiente, fue adicionada gota a gota una solución de Ph[(CH<sub>3</sub>)SiCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SnI (4.19 g, 8.44 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en agitación toda la noche y después se hidrolizó con agua destilada; la fase orgánica se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se secó con MgSO<sub>4</sub>. Finalmente, después de la filtración, el disolvente se eliminó al vacío. El sólido resultante se lavó con etanol y se secó al vacío. El producto **BD1** (3.52 g (3.39 mmol) de color amarillo mostró una solubilidad en cloroformo y diclorometano, con un rendimiento del 80% y un punto de fusión de 77-79°C y mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano; C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>; P.M. = 1038.28 g/mol.

#### Datos espectroscópicos del bloque dinuclear, BD1

**Análisis Elemental:** C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> (1037.06 g/mol): C, 53.3; H, 7.58 %. Encontrado: C, 53.2; H, 7.6 %

**RMN de  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 400.2 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : -0.01, 0.00 (s, 44H, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>), 0.30 (s, 12H, H<sub>1</sub>), 0.32 (s, 4H, H<sub>2</sub>), 7.29 (m, 6H, H<sub>m</sub>, H<sub>p</sub>), 7.43 (m, 4H, H<sub>o</sub>), 7.57 (AB, 8H, H<sub>2'</sub>, H<sub>3'</sub>).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : -3.1 (C<sub>2</sub>), -2.2 (C<sub>3</sub>), 0.6 (C<sub>1</sub>), 2.1 (C<sub>4</sub>), 126.8 (C<sub>3'</sub>), 128.2 (C<sub>m</sub>), 128.4 (C<sub>p</sub>), 134.2 (C<sub>2'</sub>), 136.3 (C<sub>o</sub>), 140.5 (C<sub>1'</sub>), 141.9 (C<sub>4'</sub>), 143.8 (C<sub>i</sub>).

**RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (CDCl<sub>3</sub>, 149.2 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : -14

**RMN de  $^{29}\text{Si}$  (CDCl<sub>3</sub>, 79.5 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : -2.0, 2.4



### Síntesis del bloque dinuclear, **BD2**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD1** (1.00 g, 0.96 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y posteriormente durante un período de tiempo de una hora, se agregó gota a gota una solución 2 M de cloruro de hidrógeno en éter dietílico (0.96 mL, 1.92 mmol) diluido en 30 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Consecutivamente, se evaporó el disolvente y el sólido se secó bajo vacío para dar el producto **BD2** (0.89 g, 0.93 mmol) en forma de un sólido color amarillo con un rendimiento del 97 %. Cristales apropiados para análisis de DRXMC fueron cristalizados por evaporación lenta de una mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>/MeOH (8:2, v/v) y un punto de fusión de 76-78°C. Mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano; C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>; P.M. = 954.14 g/mol.

### Datos espectroscópicos del bloque dinuclear, **BD2**

**Análisis Elemental:** C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> (953.75 g/mol): C, 42.8; H, 7.19 %. Encontrado: C, 43.06; H, 7.0 %.

**MS** (FAB<sup>+</sup>) for [C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>ClSi<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ([M-Cl]<sup>+</sup>): *m/z* = 917 (92 %).

**IR**  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>: 526 (m), 588 (m), 645 (m), 693 (f), 715 (f), 764 (f), 766 (f), 801 (f), 827 (f), 1018 (m), 1113 (m), 1247 (f), 1406 (d), 1596 (d), 2894 (d), 2951 (d).

**RMN de <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600.2 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 0.08 (s, 36H, H4), 0.17 (s, 8H, H3), 0.45 (s, 12H, H1), 0.57 (s, 4H, H2), 7.62 (AB, 8H, H2', H3').

**RMN de <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 150.9 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 0.3 (C1), 1.8 (C4), 6.1 (C2), 6.6 (C3), 127.0 (C3'), 134.2 (C2'), 139.4 (C1'), 141.9 (C4')

**RMN de <sup>119</sup>Sn** (CDCl<sub>3</sub>, 223.8 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 173

**RMN de <sup>29</sup>Si** (CDCl<sub>3</sub>, 119.2 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : -2.6, 2.3



### Síntesis del bloque dinuclear, **BD3**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD1** (1.00 g, 0.96 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y después se añadió yodo elemental (0.49 g, 1.93 mmol) en pequeñas porciones durante 120 min. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Posteriormente, el disolvente y el subproducto (yodobenceno) fueron removidos al vacío, para finalmente dar lugar al producto **BD3** (1.07 g, 0.94 mmol) de color amarillo con un rendimiento del 98 % y mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano;  $C_{34}H_{68}I_2Si_6Sn_2$ ; P.M. = 1138.01 g/mol.

### Datos espectroscópicos del bloque dinuclear, **BD3**

**Análisis Elemental:**  $C_{34}H_{68}I_2Si_6Sn_2$  (1136.66 g/mol): C, 35.9; H, 6.0 %. Encontrado: C, 36.1; H, 6.1 %.

**IR**  $\nu_{max}, cm^{-1}$ : 526 (m), 529 (m), 595 (m), 637 (m), 692 (f), 713 (f), 753 (f), 802 (f), 826 (f), 1002 (m), 1113 (m), 1246 (f), 1301 (d), 1381 (d), 1596 (d), 2950(d).

**RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400.2 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$  0.09 (s, 36H, H4), 0.42 (s, 8H, H3), 0.46 (s, 12H, H1), 0.82 (s, 4H, H2), 7.61 (AB, 8H, H2', H3').

**RMN de  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.6 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 0.4 (C1), 1.9 (C4), 5.3 (C2), 5.8 (C3), 126.9 (C3'), 134.2 (C2'), 139.2 (C1'), 141.9 (C4').

**RMN de  $^{119}Sn$  ( $CDCl_3$ , 149.2 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 39

**RMN de  $^{29}Si$  ( $CDCl_3$ , 79.5 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : -2.1, 2.9



### Síntesis del bloque dinuclear, BD4

Se solubilizaron en 100 mL de THF seco los compuestos: **PRE** (1,4'-bis[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl]Bifenilo, 1.41 g, 3.84 mmol y un exceso de Mg (1.87 g, 76.95 mmol), bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción fue calentada a temperatura de ebullición durante 6 h. Después de enfriar la solución a temperatura ambiente, fue adicionada gota a gota una solución de Ph<sub>2</sub>[CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)SnI (5.04 g, 6.67 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en agitación toda la noche y después se hidrolizó con agua destilada; la fase orgánica se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se secó con MgSO<sub>4</sub>. Finalmente, después de la filtración, el disolvente se removió a presión reducida (rotaevaporador) y el sólido restante fue purificado por cromatografía en columna usando como eluyente una mezcla de disolventes de hexano y éter dietílico (20:1, v/v). La posterior eliminación del disolvente a presión reducida dio resultado al producto **BD4** (3.80 g, 2.80 mmol), como un sólido amarillo con una solubilidad en cloroformo y diclorometano y un rendimiento del 73% y un punto de fusión de 47-50°C. Mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano; C<sub>68</sub>H<sub>78</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>; P.M. = 1356.80 g/mol.

### Datos espectroscópicos del bloque dinuclear, BD4

**Análisis Elemental:** C<sub>68</sub>H<sub>78</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub> (1356.82 g/mol): C, 60.2; H, 5.8 %. Encontrado: C, 60.5; H, 6.1 %

**MS** (FAB<sup>+</sup>) for [C<sub>68</sub>H<sub>78</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>]<sup>+</sup>([M]<sup>+</sup>):  $m/z = 1356$  (83 %).

**IR**  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>: 529 (m), 584 (m), 656 (m), 697 (f), 725 (f), 768 (f), 800 (f), 830 (m), 895 (d), 997 (m), 1023 (d), 1034 (d), 1074 (d), 1113 (m), 1162 (m), 1246 (m), 1299 (d), 1380 (d), 1428 (m), 1480 (d), 1595 (d), 2951 (d), 3013 (d), 3062 (d).

**RMN de <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400.2 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 0.14 and 0.19 (s, 24H, H1, H4), 0.31 and 0.41 (s, 8H, H2, H3), 4.00 (s, 4H, H2''), 4.08 (s, 10H, H4''), 4.30 (s, 4H, H3''), 7.33 (m, 12H, H<sub>m</sub>, H<sub>p</sub>), 7.42 (m, 8H, H<sub>o</sub>), 7.51 (AB, 8H, H2', H3').

**RMN de <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : -4.3 y -2.9 (C2, C3), 0.4 y 1.0 (C1, C4), 68.4 (C4''), 71.0 (C3''), 73.3 (C2''), 73.5 (C1''), 126.7 (C3'), 128.5 (C<sub>m</sub>), 128.8 (C<sub>p</sub>), 134.2 (C2'), 137.0 (C<sub>o</sub>), 140.3 (C1'), 141.6 (C<sub>i</sub>), 141.8 (C4').

**RMN de <sup>119</sup>Sn** (CDCl<sub>3</sub>, 149.2 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : -51

**RMN de <sup>29</sup>Si** (CDCl<sub>3</sub>, 79.5 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : -1.8, -1.3



### Síntesis del bloque dinuclear, **BD5**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD4** (1.00 g, 0.74 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y posteriormente durante un período de tiempo de una hora, se agregó gota a gota una solución 2 M de cloruro de hidrógeno en éter dietílico (0.74 mL, 1.48 mmol) diluido en 30 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Consecutivamente, se evaporó el disolvente y el sólido se secó bajo vacío para dar el producto **BD5** (0.91 g, 0.71 mmol) en forma de un sólido color amarillo y con un rendimiento del 96 % y un punto de fusión de 50-52°C. Mostró solubilidad en cloroformo, diclorometano; THF y benceno.  $C_{56}H_{68}Fe_2Cl_2Si_4Sn_2$ ; P.M. = 1273.50 g/mol.

### Datos espectroscópicos del bloque dinuclear, **BD5**

**Análisis Elemental:**  $C_{56}H_{68}Cl_2Fe_2Si_4Sn_2$  (1273.51 g/mol): C, 52.8; H, 5.4 %. Encontrado: C, 54.7; H, 5.5 %

**IR**  $\nu_{max}, cm^{-1}$ : 498 (d), 715 (m), 807 (f), 1020 (m), 1108 (m), 1162 (d), 1253 (f), 1594 (m), 1660 (m), 1715 (m), 1758 (d), 2852 (m), 2923 (m), 2962 (m).

**RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 600.6 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 0.27-0.37 (m, 24H, H1, H4), 0.49-0.59 (m, 8H, H2, H3), 3.99 (s, 4H, H2''), 4.10 (s, 10H, H4''), 4.33 (s, 4H, H3''), 7.37 (m, 10H, H<sub>o</sub>, H<sub>m</sub>, H<sub>p</sub>), 7.54 (AB, 8H, H2', H3').

**RMN de  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 150.9 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 0.0, 0.3, 0.7 y 0.8 (C1, C4), 3.9 y 5.3 (C2, C3), 68.6 (C4''), 71.4 (C3''), 72.0 (C1''), 73.4 (C2''), 126.9 (C3'), 128.9 (C<sub>m</sub>), 129.9 (C<sub>p</sub>), 134.3 (C2'), 135.3 (C<sub>o</sub>), 139.2 (C1'), 142.0 (C4'), 142.4 (C<sub>i</sub>)

**RMN de  $^{119}Sn$  ( $CDCl_3$ , 223.8 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 98

**RMN de  $^{29}Si$  ( $CDCl_3$ , 119.2 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : -2.5, -2.0



### Síntesis del bloque dinuclear, **BD6**

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD4** (1.00 g, 0.74 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y después se añadió yodo elemental (0.37 g, 1.47 mmol) en pequeñas porciones durante 120 min. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Posteriormente, el disolvente y el subproducto (yodobenceno) fueron removidos al vacío, para finalmente dar lugar al producto **BD6** (1.05 g, 0.72 mmol) de color amarillo con un rendimiento del 97 % y un punto de fusión en 50-52 °C que mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano;  $C_{56}H_{68}Fe_2I_2Si_4Sn_2$ ; P.M. = 1457.19 g/mol.

### Datos espectroscópicos del bloque dinuclear, **BD6**

**IR**  $\nu_{max, cm^{-1}}$ : 445 (d), 501 (d), 597 (d), 657 (d), 696 (m), 727 (f), 774 (f), 806 (f), 895 (d), 1002 (f), 1112 (m), 1162 (m), 1250 (f), 1299 (d), 1382 (d), 1428 (d), 1481 (d), 1529 (d), 1596 (d), 1632 (d), 2955 (m), 3013 (d), 3065 (d).

**RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400.2 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 0.28-0.39 (m, 24H, H1, H4), 0.73-0.81 (m, 8H, H2, H3), 4.00 (s, 4H, H2''), 4.12 (s, 10H, H4''), 4.34 (s, 4H, H3''), 7.34 (m, 6H, H<sub>m</sub>, H<sub>p</sub>), 7.43 (m, 4H, H<sub>o</sub>), 7.56 (AB, 8H, H2', H3').

**RMN de  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.6 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 0.1, 0.3, 0.7 and 0.9 (C1, C4), 3.4 and 4.9 (C2, C3), 68.5 (C4''), 71.3 (C3''), 72.0 (C1''), 73.5 (C2''), 126.8 (C3'), 128.7 (C<sub>m</sub>), 129.7 (C<sub>p</sub>), 134.3 (C2'), 135.6 (C<sub>o</sub>), 139.2 (C1'), 140.2 (C<sub>i</sub>), 141.9 (C4').

**RMN de  $^{119}Sn$  ( $CDCl_3$ , 223.8 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : -13

**RMN de  $^{29}Si$  ( $CDCl_3$ , 119.2 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : -2.0, -1.5





### Síntesis del bloque trinuclear BT1

Se solubilizaron en 100 mL de THF seco los compuestos: 1,3,5-tris(4'-(Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>Cl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (1 g, 1.59 mmol) y un exceso de Mg (0.23 g, 9.58 mmol), bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción fue calentada a temperatura de ebullición durante 6 h. Después de enfriar la solución a temperatura ambiente, fue adicionada gota a gota una solución de Ph[CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnI (4.0 g, 4.79 mmol) en 30 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en agitación toda la noche y después se hidrolizó con agua destilada; la fase orgánica se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se secó con MgSO<sub>4</sub>. Finalmente, después de la filtración, el disolvente se removió a presión reducida (rotaevaporador) y el sólido restante fue purificado por cromatografía en columna usando como eluyente una mezcla de disolventes de hexano y éter dietílico (20:1, v/v). La posterior eliminación del disolvente a presión reducida dio resultado al producto **BT1** como un sólido amarillo y con una solubilidad en cloroformo y diclorometano y un rendimiento del 80% y un punto de fusión entre 57-59 °C. Mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano; C<sub>129</sub>H<sub>156</sub>Fe<sub>6</sub>Si<sub>9</sub>Sn<sub>3</sub>; P.M. = 2652.33 g/mol.

### Datos espectroscópicos del compuesto BT1

**Análisis Elemental:** C<sub>129</sub>H<sub>156</sub>Fe<sub>6</sub>Si<sub>9</sub>Sn<sub>3</sub> (2652.33 g/mol): C, 58.4; H, 5.9. Encontrado: C, 58.2, H, 5.4.

**IR**  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>: 529 (d), 591 (d), 725 (m), 766 (f), 797 (f), 998 (m), 1106 (m), 1160 (m), 1244 (m), 1380 (d), 1427 (d), 1592 (d), 2950 (d), 3062 (d).

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.5 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : 0.11 (s, 12H, *H*<sub>3</sub>), 0.20 (s, 6H, *H*<sub>2</sub>), 0.22 (s, 36H, *H*<sub>4</sub>), 0.26 (s, 18H, *H*<sub>1</sub>), 4.02 (s, 12H, *H*<sub>2</sub>''), 4.09 (s, 30H, *H*<sub>4</sub>''), 4.29 (s, 12H, *H*<sub>3</sub>''), 7.28 (m, 3H, *H*<sub>p</sub>), 7.28 (m, 6H, *H*<sub>m</sub>), 7.35 (m, 6H, *H*<sub>o</sub>), 7.57 (AB, 6H, *H*<sub>2</sub>' ), 7.65 (AB, 6H, *H*<sub>3</sub>' ), 7.81 (s, 3H, *H*<sub>6</sub>' ).

**RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.4 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : -3.1 (*C*<sub>2</sub>), -1.6 (*C*<sub>3</sub>), 0.8 (*C*<sub>1</sub>), 1.4 (*C*<sub>4</sub>), 68.7 (*C*<sub>4</sub>''), 71.2 (*C*<sub>3</sub>''), 73.6 (*C*<sub>2</sub>''), 74.1 (*C*<sub>1</sub>''), 125.6 (*C*<sub>6</sub>' ), 127.0 (*C*<sub>3</sub>' ), 128.3 (*C*<sub>m</sub>), 128.5 (*C*<sub>p</sub>), 134.4 (*C*<sub>2</sub>' ), 136.6 (*C*<sub>o</sub>), 141.0 (*C*<sub>1</sub>' ), 141.8 (*C*<sub>4</sub>' ), 142.7 (*C*<sub>5</sub>' ), 143.7 (*C*<sub>i</sub>).

**RMN de <sup>119</sup>Sn (CDCl<sub>3</sub>, 148.9 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : -16

**RMN de <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>, 99.3 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : -2.2, -1.7



### Síntesis del bloque trinuclear BT2

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó 1 equivalente de **BT1** (0.10 g, 0.037 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y a continuación durante un período de tiempo de una hora, se agregaron 3 equivalentes, gota a gota de una solución 2 M de cloruro de hidrógeno en éter dietílico (10 mL, 0.113 mmol) diluido en 15 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Posteriormente, se evaporó el disolvente y el sólido se secó bajo vacío para dar el producto **BT2** (0.09 g, 0.037 mmol) en forma de un sólido color amarillo y un rendimiento del 98 % y un punto de fusión en 56-58 °C. Mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano;  $C_{111}H_{141}Cl_3Fe_6Si_9Sn_3$ ; P.M. = 2526.12 g/mol.

### Datos espectroscópicos del compuesto BT2

**IR**  $\nu_{max}, cm^{-1}$ : 498 (f), 715 (m), 807 (f), 1020 (m), 1108 (m), 1162 (f), 1253 (m), 1594 (m), 1660 (m), 1715 (m), 1758 (f), 2852 (m), 2923 (m), 2962 (m), 3412 (f).

**RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 199.9 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 0.22 (s, 12H,  $H3$ ), 0.29 (s, 6H,  $H2$ ), 0.34 (s, 36H,  $H4$ ), 0.39 (s, 18H,  $H1$ ), 4.08 (s, 12H,  $H4''$ ), 4.10 (s, 30H,  $H2''$ ), 4.33 (s, 12H,  $H3''$ ), 7.63 (AB, 6H,  $H2'$ ), 7.68 (AB, 6H,  $H3'$ ), 7.81 (s, 3H,  $H6'$ ).

**RMN de  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 50.2 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 0.4 ( $C1$ ), 1.0 ( $C4$ ), 5.5 ( $C2$ ), 7.1 ( $C3$ ), 68.6 ( $4''$ ), 71.3 ( $C3''$ ), 72.4 ( $C1''$ ), 73.4 ( $C2''$ ), 125.6 ( $C6'$ ), 127.1 ( $C3'$ ), 134.4 ( $C2'$ ), 140.0 ( $C1'$ ), 141.9 ( $C4'$ ), 142.5 ( $C5'$ ).

**RMN de  $^{119}Sn$  ( $CDCl_3$ , 186.5 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : 168

**RMN de  $^{29}Si$  ( $CDCl_3$ , 99.3 MHz, 298 K)**  $\delta_{ppm}$ : -2.5, -2.2



### Síntesis del bloque trinuclear BT3

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BT1** (0.10 g, 0.037 mmol) y 30 mL de diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y después se añadieron 3 equivalentes de yodo elemental (yodo (0.02 g, 0.113 mmol) en pequeñas porciones durante 120 min. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. Posteriormente, el disolvente y el subproducto (yodobenceno) fueron removidos al vacío, para finalmente dar lugar al producto **BT3** (0.06 g, 0.029 mmol) como un sólido viscoso de color amarillo y un rendimiento del 97 % y un punto de fusión en 50-52 °C que mostró solubilidad en cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano;  $C_{111}H_{141}I_3Fe_6Si_9Sn_3$ ; P.M. = 2801.93 g/mol.

### Datos espectroscópicos del compuesto BT3

**Análisis Elemental:**  $C_{111}H_{141}I_3Fe_6Si_9Sn_3$  (2801.93 g/mol): C, 47.6, H, 5.0. Encontrado: C, 47.2, H, 4.5.

**IR  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ :** 422 (d), 500 (m), 589 (d), 716 (m), 805 (f), 1023 (m), 1106 (m), 1160 (m), 1255 (m), 1404 (d), 1586 (d), 1713 (m), 1761 (d), 2894 (m), 2958 (d), 3628 (m), 3655 (m), 3693 (m).

**RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 199.9 MHz, 298 K)  $\delta_{ppm}$ :** 0.36 (s, 36H,  $H4$ ), 0.41 (s, 18H,  $H1$ ), 0.47 (s, 12H,  $H3$ ), 0.55 (s, 6H,  $H2$ ), 4.12 (s, 30H,  $H4''$ ), 4.12 (s, 12H,  $H2''$ ), 4.34 (s, 12H,  $H3''$ ), 7.64 (AB, 6H,  $H2'$ ), 7.70 (AB, 6H,  $H3'$ ), 7.82 (s, 3H,  $H6'$ ).

**RMN de  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.7 MHz, 298 K)  $\delta_{ppm}$ :** 0.5 ( $C1$ ), 1.1 ( $C4$ ), 4.5 ( $C2$ ), 6.3 ( $C3$ ), 68.6 ( $C4''$ ), 71.4 ( $C3''$ ), 72.4 ( $C1''$ ), 73.5 ( $C2''$ ), 125.6 ( $C6'$ ), 127.1 ( $C3'$ ), 134.5 ( $C2'$ ), 140.0 ( $C1'$ ), 142.0 ( $C4'$ ), 142.5 ( $C5'$ ).

**RMN de  $^{119}Sn$  ( $CDCl_3$ , 186.5 MHz, 298 K)  $\delta_{ppm}$ :** 38

**RMN de  $^{29}Si$  ( $CDCl_3$ , 99.3 MHz, 298 K)  $\delta_{ppm}$ :** -2.0, -1.6

### Síntesis del macrociclo, M1

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó **BD2** y 50 mL de diclorometano, después se añadió óxido de plata sólido ( $Ag_2O$ , 0.15 g, 0.63 mmol). La mezcla de reacción se agitó toda la noche y luego se filtró para remover el cloruro de plata. El disolvente se eliminó por evaporación bajo presión reducida, obteniendo el producto **M1** (0.51 g, 0.28 mmol) como un sólido incoloro con un rendimiento del 89 % y un punto de fusión entre 101-103 °C y mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano;  $C_{68}H_{136}O_2Si_{12}Sn_4$  P.M. = 1800.39 g/mol.

### Datos espectroscópicos del compuesto M1

**MS** (PaperSpray) for  $[C_{68}H_{137}O_2Si_{12}Sn_4]^+$  ( $[M+H]^+$ ):  $m/z$  = 1797.39807 (mmu -3.01, 29%).

**IR  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ :** 526 (m), 529 (m), 533 (m), 591 (m), 637 (m), 693 (f), 712 (f), 752 (f), 802 (f), 826 (f), 1002 (m), 1114 (m), 1245 (m), 1404 (d), 1597 (d), 2892 (d), 2590 (d).

**RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 199.9 MHz, 298 K)  $\delta_{ppm}$ :** -0.01 (s, 16H,  $H3$ ), 0.05 (s, 72H,  $H4$ ), 0.35 (s, 8H,  $H2$ ), 0.41 (s, 24H,  $H1$ ), 7.60 (AB, 16H,  $H2'$ ,  $H3'$ ).

**RMN de  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 50.2 MHz, 298 K)  $\delta_{ppm}$ :** 0.5 ( $C1$ ), 1.9 ( $C4$ ), 3.9 ( $C2$ ), 4.6 ( $C3$ ), 127.0 ( $C3'$ ), 134.2 ( $C2'$ ), 139.9 ( $C1'$ ), 142.1 ( $C4'$ ).

**RMN de  $^{119}Sn$  ( $CDCl_3$ , 186.4 MHz, 298 K)  $\delta_{ppm}$ :** 133

**RMN de  $^{29}Si$  ( $CDCl_3$ , 99.3 MHz, 298 K)  $\delta_{ppm}$ :** -2.9, 1.6



### Síntesis de la caja, C1

En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético se colocó una solución del compuesto previamente sintetizado **BB4** (1,3,5-Tris{4'-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 0.1 g, 0.066 mmol) y 50 mL de diclorometano, después se añadió óxido de plata sólido (Ag<sub>2</sub>O, 0.05 g, 0.20 mmol). La mezcla de reacción se agitó toda la noche y luego se filtró para remover el cloruro de plata. El disolvente se eliminó por evaporación bajo presión reducida, obteniendo el producto **C1** (0.09 g, 0.032 mmol) como un sólido incoloro viscoso con un rendimiento del 96 %. Mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano; C<sub>114</sub>H<sub>210</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>18</sub>Sn<sub>6</sub>; P.M. = 2850.63 g/mol.

### Datos espectroscópicos del compuesto C1

**Análisis Elemental:** C<sub>114</sub>H<sub>210</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>18</sub>Sn<sub>6</sub> (2850.63 g/mol): C, 48.09; H, 7.43. Encontrado: C, 48.58; H, 7.28.

**IR**  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>: 517 (m), 590 (d), 680 (d), 714 (m), 764 (m), 834 (f), 1008 (m), 1113 (m), 1248 (f), 1402 (d), 1592 (d), 1657 (d), 1717 (d), 2891 (d), 2951 (f), 3451 (d), 3654 (d).

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 199.9 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : 0.01 (s, 24H, H3), 0.07 (s, 108H, H4), 0.37 (s, 12H, H2), 0.43 (s, 36H, H1), 7.66 (AB, 12H, H2'), 7.68 (AB, 6H, H3'), 7.78 (s, 6H, H6').

**RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50.2 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : 0.6 (C1), 2.0 (C4), 3.9 (C2), 4.7 (C3), 125.6 (C6'), 127.2 (C3'), 134.4 (C2'), 140.2 (C1'), 142.1 (C4'), 142.6 (C5').

**RMN de <sup>119</sup>Sn (CDCl<sub>3</sub>, 186.5 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : 133

**RMN de <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>, 99.3 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : -2.6, 1.8

### Síntesis del compuesto 1, 3, 5-tris (4-bromofenil) benceno, G2

En un matraz de fondo redondo de 500 mL se colocó el compuesto 4-bromoacetofenona (20g, 100 mmol) disuelto en 200 mL de etanol y se agitó por 5 minutos, posteriormente con un embudo de adición se agregaron 18.3 mL (300 mmol) de cloruro de tionilo (SOCl<sub>2</sub>) de forma lenta y gradual, se dejó a temperatura de ebullición durante 24 h. Posteriormente se detuvo la agitación y se dejó enfriar a temperatura ambiente, luego se añadieron 300 mL de agua alcalina, solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, hasta neutralizar y se agitó por 3 h para posteriormente filtrar con un embudo de vidrio, lavando ahí mismo el compuesto con 100 mL más de agua, secándolo por 3 h, para finalmente ponerlo en agitación en 200 mL de hexano durante 12 h, el producto se secó por 3 h a 130 °C para obtener un sólido de color blanco.

El compuesto se obtuvo con un rendimiento de reacción del 80 % y mostró solubilidad en cloroformo y metanol; C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>3</sub>; P.M. = 543.09 g/mol.

### Datos espectroscópicos del compuesto G2

**IR**  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>: 811 (f), 1007 (m), 1075 (m), 1246 (d), 1379 (m), 1441 (m), 1490 (f), 1596 (m), 1787 (d), 1905 (d), 3045 (d).

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : 7.55 (s, 12H, H-3' y H-2'), 7.67 (s, 3H, H-6').

**RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : 122.3 (C-2'), 125.1 (C-6'), 129.0 (C-1'), 132.2 (C-3'), 139.8 (C-5'), 141.7 (C-4').



### Síntesis del compuesto BB4

En un matraz schlenk de 1000 mL se colocaron 5 g (9.2 mmol) de 1, 3, 5-tris(4-bromofenil)benceno, **G2** y 700 mL de THF seco bajo atmósfera de nitrógeno en agitación y la solución se enfrió a  $-78^{\circ}\text{C}$  y se deja en agitación por 30 min, después se agregó gota a gota una solución de 1.9 M solución de tBuLi en hexano (14.5 mL, 27.6 mmol) durante 15 minutos y se agitó durante 4 h a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, se adicionó una solución de cloro(clorometil)dimetilsilano (4.0 mL, 27.6 mmol) en 100 mL of THF y se dejó en agitación toda la noche. Después se removió el disolvente al vacío y se neutraliza con 200 mL de agua, el producto se extrajo con diclorometano. Después, el producto se secó adicionando  $\text{MgSO}_4$  y se filtró. Se evaporó el disolvente para dar un sólido blanco, el cual fue lavado con 500 mL de etanol, se filtró y se secó el sólido al vacío para dar **BB4**.

El compuesto se obtuvo con un rendimiento de reacción del 55 % y mostró solubilidad en cloroformo y diclorometano;  $\text{C}_{33}\text{H}_{139}\text{Cl}_3\text{Si}_3$ ; P.M. = 626.3 g/mol.

### Datos espectroscópicos del compuesto BB4

**IR**  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 453 (d), 510 (d), 575 (d), 609 (m), 664 (m), 691 (m), 744 (m), 793 (f), 807 (f), 841 (f), 1082 (d), 1114 (m), 1217 (d), 1248 (m), 1382 (d), 1393 (d), 1546 (d), 1593 (m), 1739 (d), 2958 (d), 3016 (d).

**RMN de  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400.2 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 0.49 (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ ), 3.02 (s, 6H,  $\text{SiCH}_2$ ), 7.70 (AB, 12H,  $H-2'$  y  $H-3'$ ), 7.81 (s, 3H,  $H-6'$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : -4.1 ( $\text{SiCH}_3$ ), 30.7 ( $\text{SiCH}_2$ ), 125.8 ( $C-6'$ ), 127.2 ( $C-3'$ ), 134.7 ( $C-2'$ ), 135.7 ( $C-1'$ ), 142.5 ( $C-5'$ ), 142.6 ( $C-4'$ ).

**RMN de  $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 79.5 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : -3.10

### Síntesis del compuesto 1, 3, 5-tris (4-metilfenil) benceno, G1

En un matraz redondo de 500 mL se colocó el compuesto 4-metilacetofenona (10 g, 74 mmol) disuelto en 200 mL de etanol y se agitó por 5 minutos, posteriormente con un embudo de adición se agregaron 10.81 mL (149 mmol) de cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) de forma lenta y gradual, se dejó a temperatura de ebullición durante 24 h. Posteriormente se detuvo la agitación y se dejó enfriar a temperatura ambiente, luego se añadieron 300 mL de agua alcalina, solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , hasta neutralizar y se agitó por 3 h, para posteriormente filtrar con un embudo de vidrio, lavando ahí mismo el compuesto con 100 mL más de agua, secándolo por 3 h, para finalmente ponerlo en agitación en 200 mL de hexano durante 12 h, el producto se secó por 3 h a  $130^{\circ}\text{C}$  para obtener un sólido de color blanco.

El compuesto se obtuvo con un rendimiento de reacción del 80 % y mostró solubilidad en cloroformo y metanol;  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}$ ; P.M. = 348.49 g/mol.

### Datos espectroscópicos del compuesto G1

**EM** ( $\text{EI}^+$ ) m/z (%): 348 (100).

**IR**  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 815 (f), 1511 (m), 2931 (d), 3022 (d), 3490 (d).

**RMN de  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 2.40 (s, 3H,  $H1$ ), 7.27 (AB, 6H,  $H3'$ ), 7.58 (AB, 6H,  $H2'$ ), 7.73 (s, 3H,  $H6'$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz, 298 K)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 21.2 ( $C1$ ), 124.7 ( $C6'$ ), 127.3 ( $C2'$ ), 129.7 ( $C3'$ ), 137.4 ( $C1'$ ), 138.5 ( $C5'$ ), 142.3 ( $C4'$ ).



## Síntesis del compuesto 1, 3, 5-tris (4-carboxifenil) benceno, G1-O

Mediante una reacción solvotérmica, en una celda de alta presión se colocaron 2.5 g del ligando **G1** (7.17 mmol), 3.75 mL de ácido nítrico (89 mmol, HNO<sub>3</sub>) y 15 mL de agua (824 mmol, H<sub>2</sub>O). La mezcla de reacción se mantuvo en estufa a 170 °C por 36 h. La celda fue enfriada a temperatura ambiente, para después agregar una solución alcalina de NaOH con pH=14, dicha solución se agitó por 15 min, observando una coloración rojo-vino. Posteriormente, el producto es precipitado, adicionando gota a gota ácido clorhídrico (HCl) hasta observar una coloración beige y agitando uniformemente por 5 h para que el triácido precipite en su totalidad, después el producto es filtrado al vacío y se pone a secar por 3 h a 130 °C, resultando un rendimiento del 70% y un punto de fusión entre 260-264 °C, mostrando solubilidad en dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF); C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>; P.M. = 438.44 g/mol.

### Datos espectroscópicos del compuesto G1-O

**EM (EI<sup>+</sup>) m/z (%)**: 438 (10), 149 (95), 69 (100).

**IR**  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>: 732 (f), 1286 (m), 1425 (f), 1689 (f), 2817 (m), 3024 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : 7.53 (s, 3H, H6'), 7.67 (m, 6H, H3') y 8.04 (m, 6H, H2').

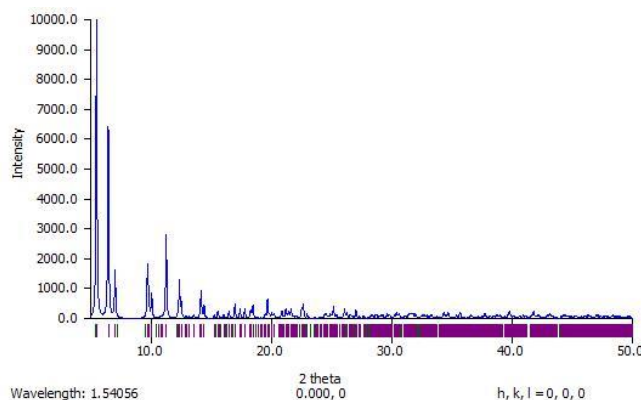
**RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz, 298 K)**  $\delta_{\text{ppm}}$ : 124.0 (C6'), 125.7 (C2'), 127.5 (C3'), 130.2 (C1'), 140.9 (C5'), 143.9 (4') y 167.3 (C1).

### Síntesis de la Red Metalorgánica, LOFTm

En un vial de 15 mL se disolvió 1 equivalente del ligando **G1-O** (BTB, (1,3,5-Tris{4'-carboxifenil}benceno) y 1 equivalente del compuesto **Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O** (sal hidratada del nitrato de tulio) y se agregó 1 mL de DMF. Posteriormente se colocó el vial dentro de un horno precalentado a 80 °C y se mantuvo a esa temperatura por un lapso de tiempo de 72 h. Después, se apagó el horno y la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los monocristales obtenidos se pasaron por DMF nuevo para lavarlos y finalmente, los cristales fueron protegidos en el vial con tapa y cubiertos de papel aluminio.

### Datos espectroscópicos del compuesto LOFTm

#### DRX polvos teórico:

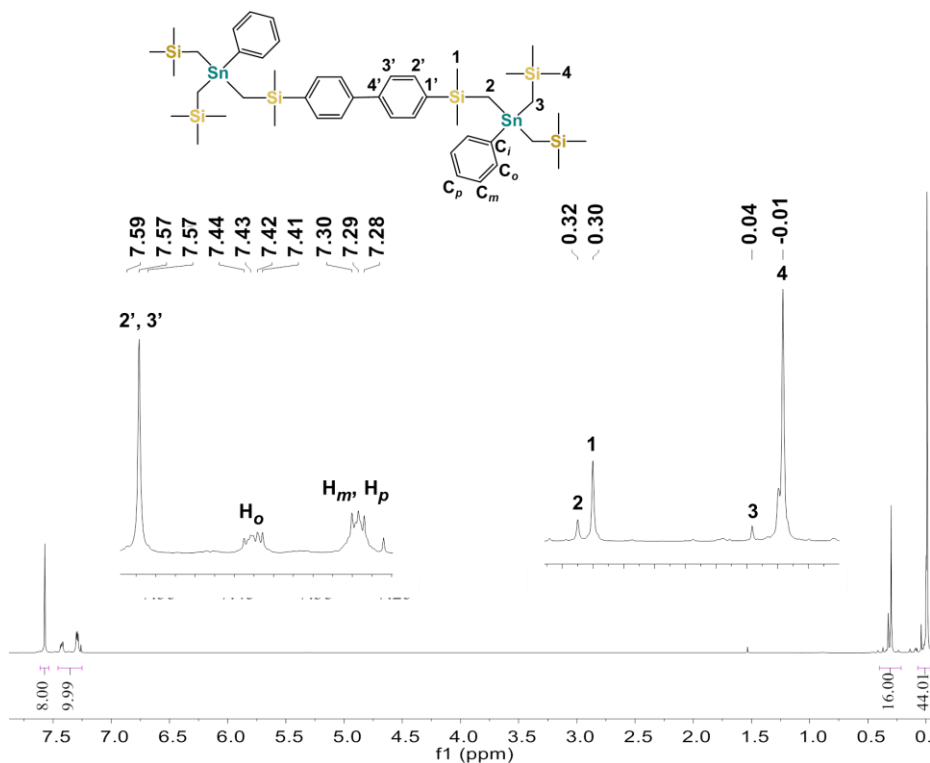




## 12. INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

### Índice

1. Figuras con espectros de RMN, espectros de infrarrojos y espectros de masas unidimensionales ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) y bidimensionales (*COSY*, *HSQC*, *HMBC*, *DOSY*) (Figuras S1–S49)
2. Tablas con descripción general comparativa de los datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  y  $^{13}\text{C}$  para **BD1–BD3** (Tablas S1 y S3), **BD4–BD6** (Tablas S2 y S4), **M1** (Tablas S5–S6) y **C1** (Tablas S7–S8).
3. Tabla con datos cristalográficos para el compuesto **BD2** (Tabla S9).
4. Tabla con los ángulos de enlace [°] que describen los poliedros de coordinación calculados alrededor de los átomos de estaño en **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>** (Tabla S10).
5. Publicaciones en revistas indizadas.



**Figura S1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BD1** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

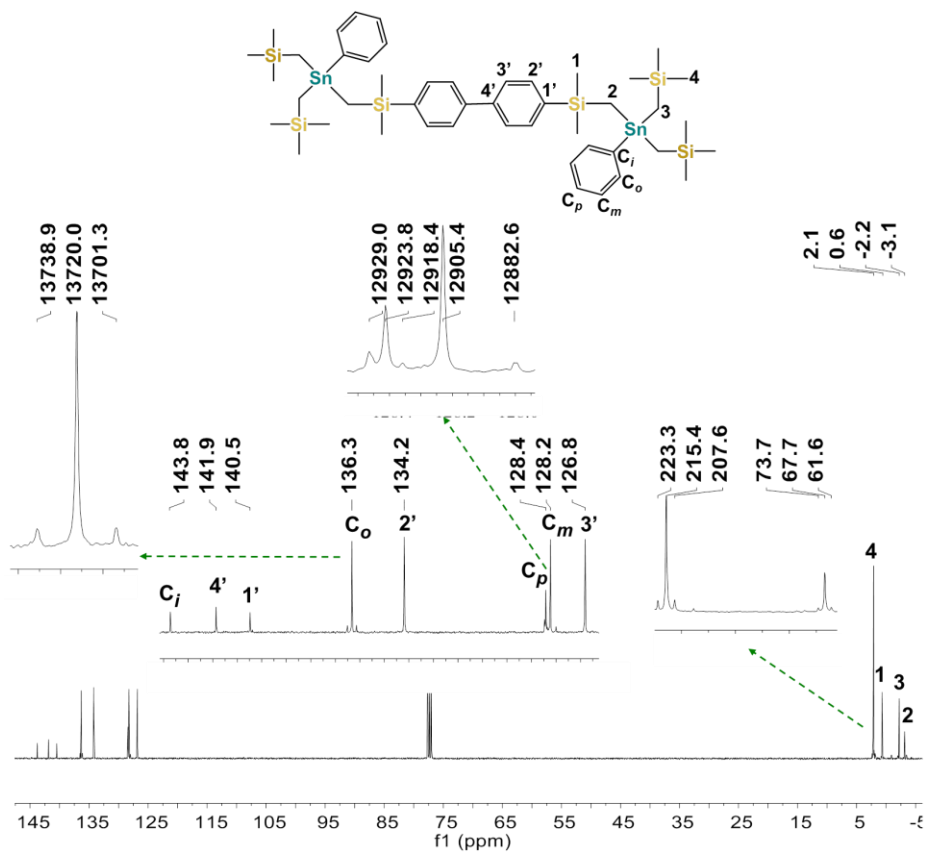


Figura S2. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BD1** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

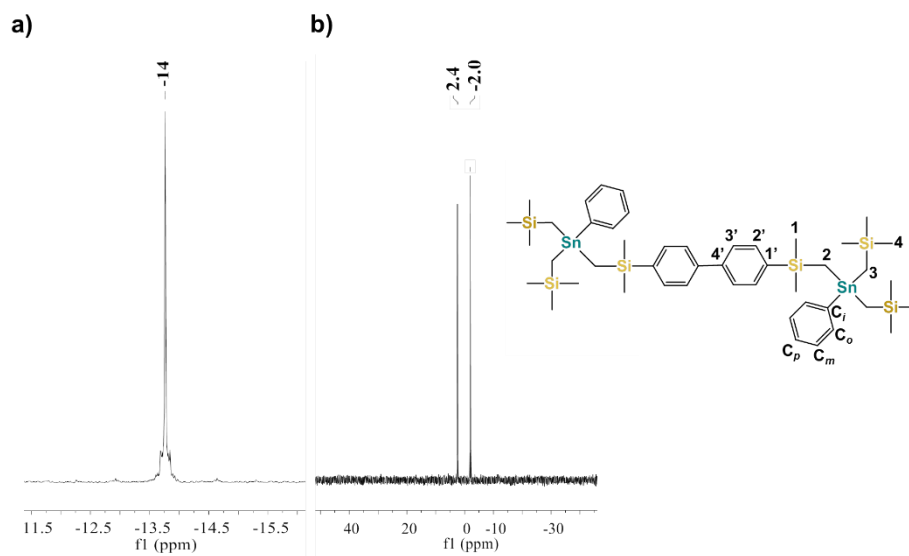
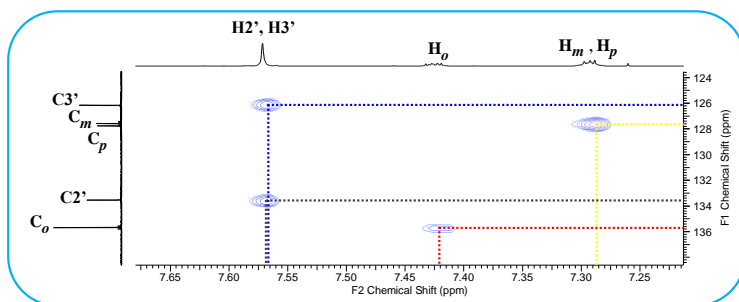
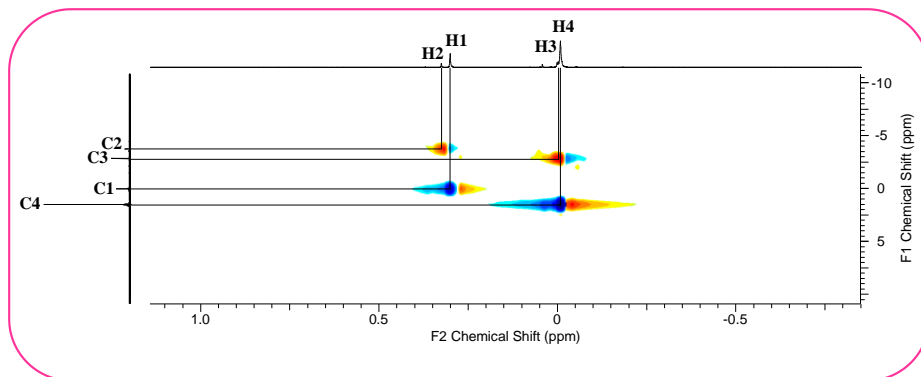
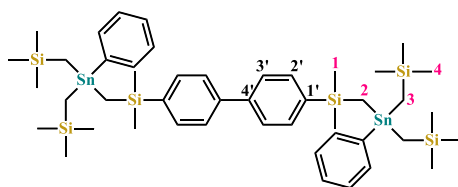


Figura S3. a) Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y b) Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para **BD1** (en  $\text{CDCl}_3$ ).





**Figura S4.** Fragmentos del espectro de RMN HSQC para **BD1** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

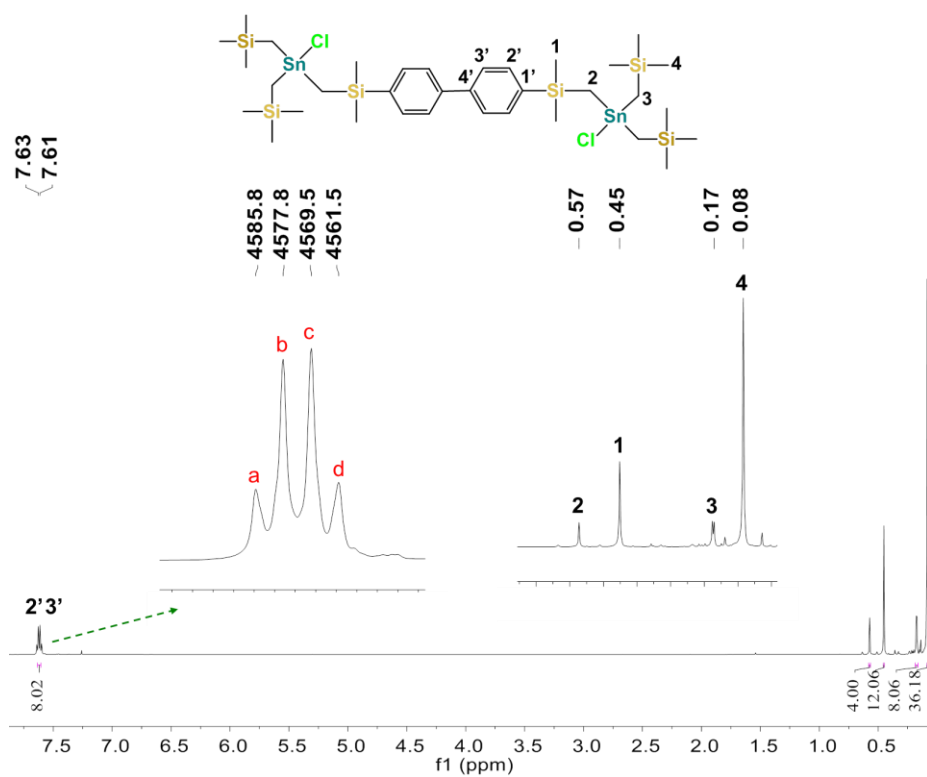


Figura S5. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BD2** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

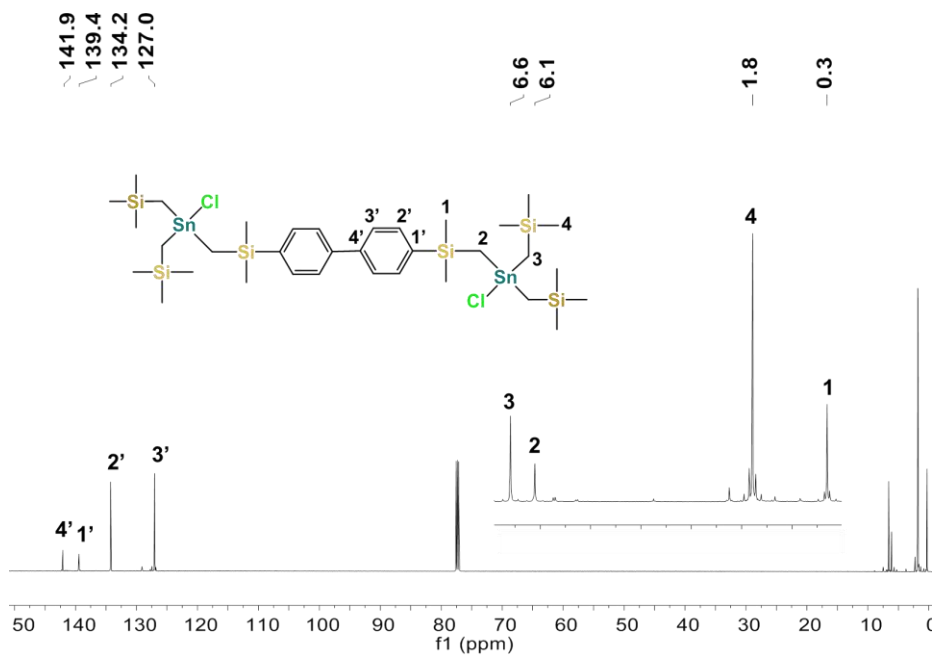
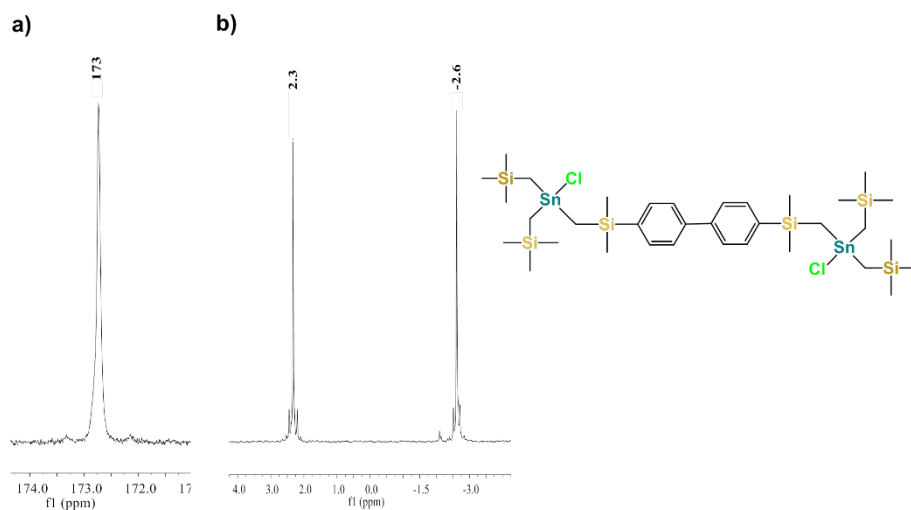
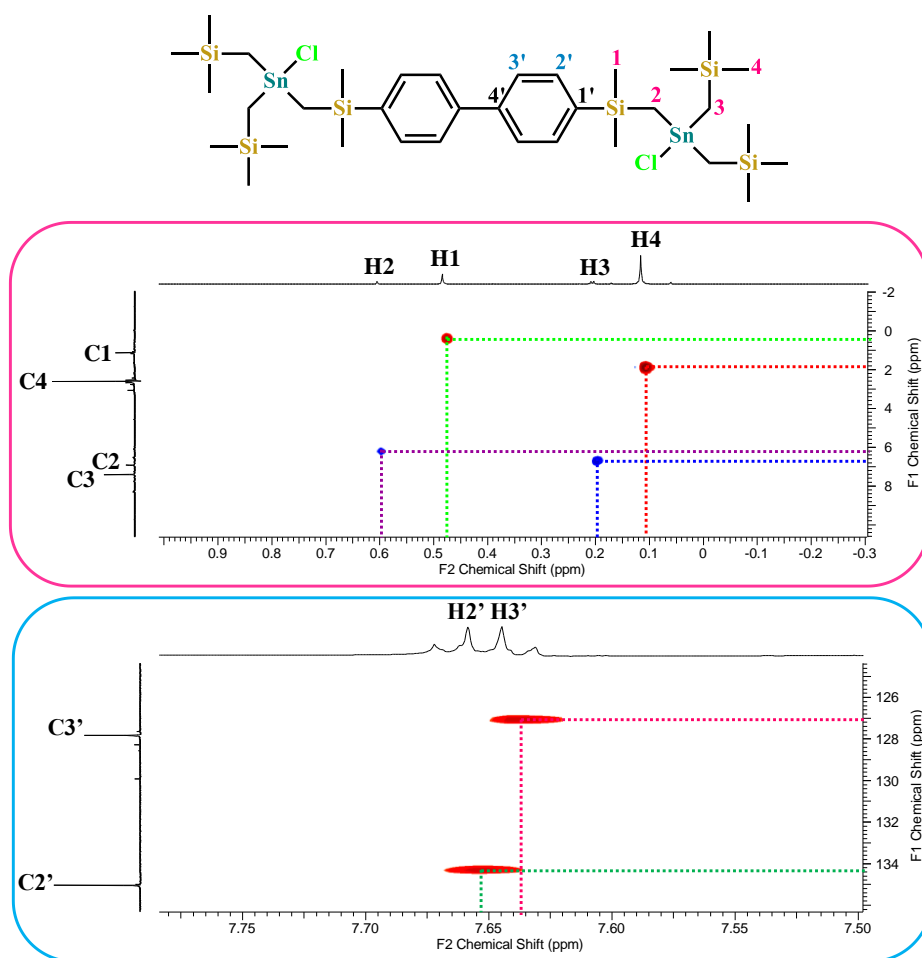


Figura S6. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BD2** (en  $\text{CDCl}_3$ ).



**Figura S7.** a) Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y b) Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para **BD2** (en  $\text{CDCl}_3$ ).



**Figura S8.** Fragmentos del espectro de RMN HSQC para **BD2** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

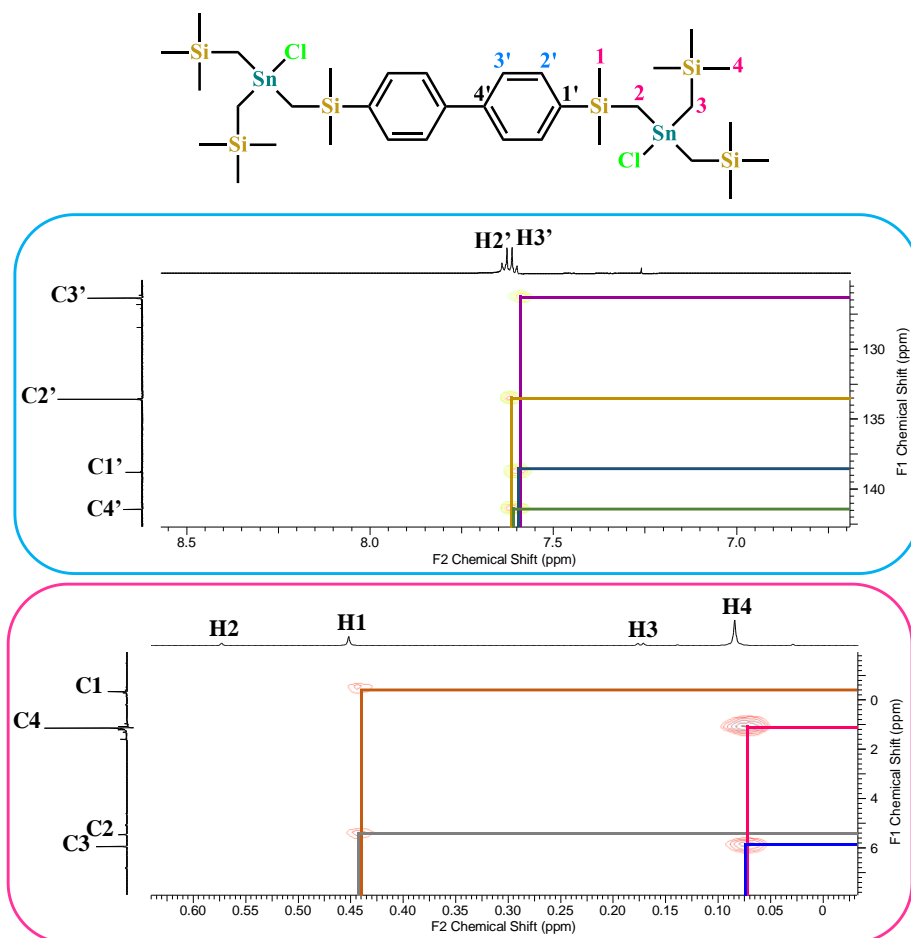


Figura S9. Fragmentos del espectro RMN HMBC para **BD2** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

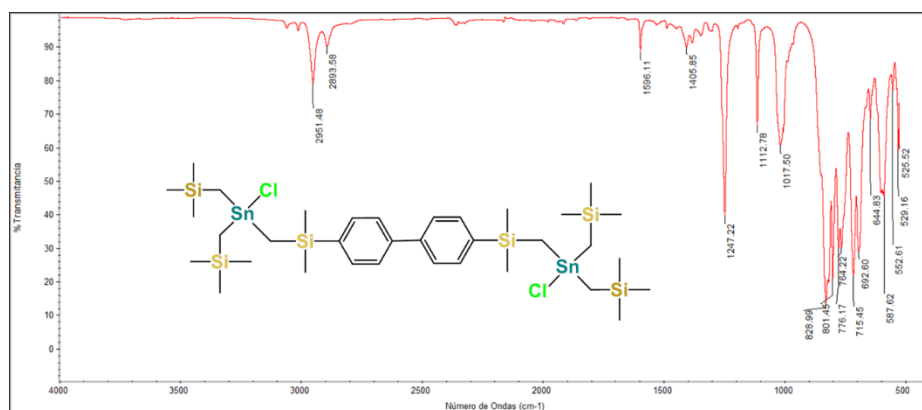


Figura S10. Espectro de IR para **BD2**.

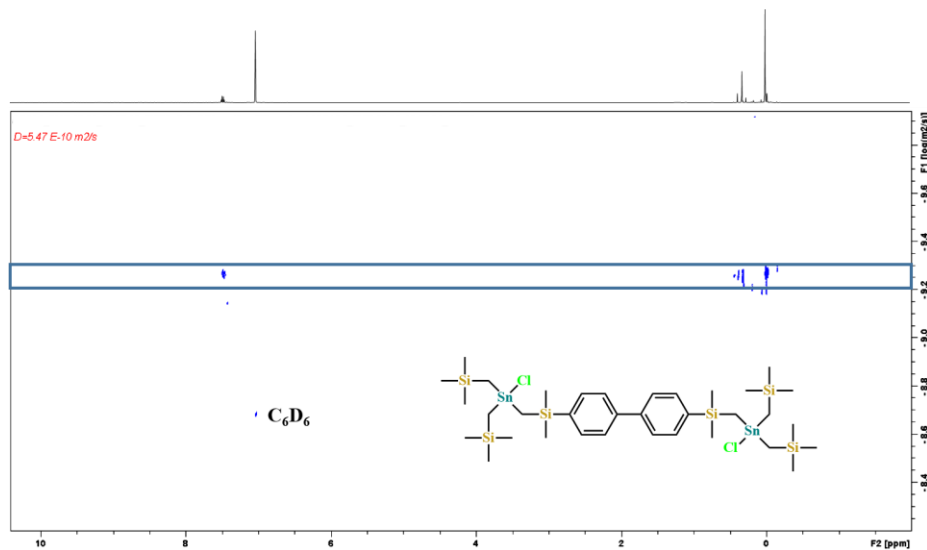


Figura S11. Espectro de RMN DOSY para **BD2** (en  $C_6D_6$ ).

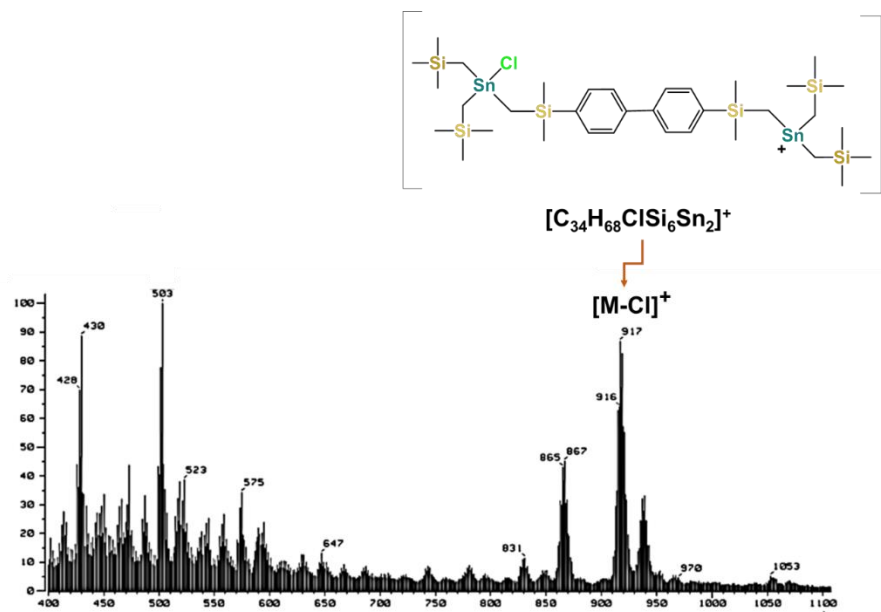


Figura S12. Espectro de masas ( $FAB^+$ ) para **BD2** (en  $CDCl_3$ ).

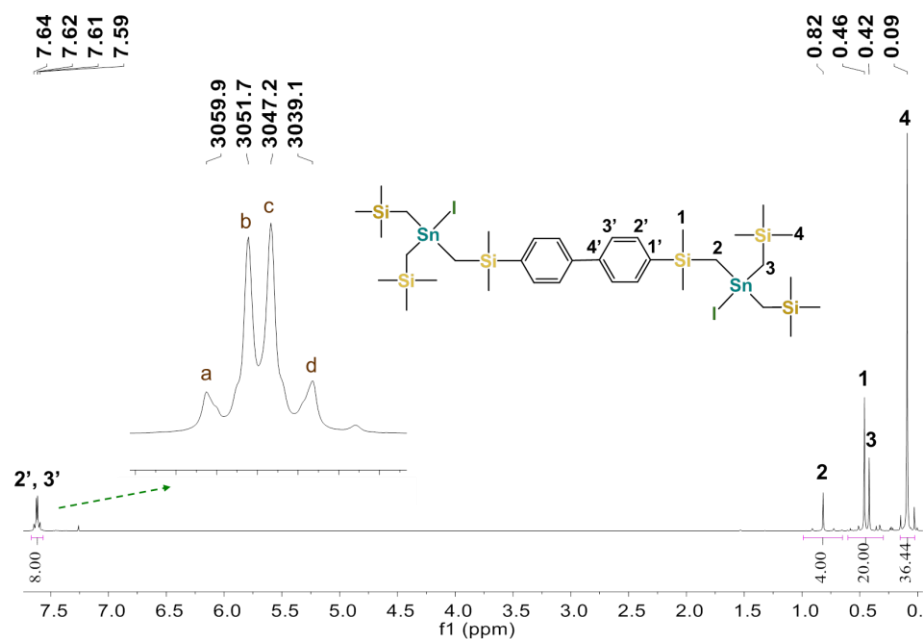


Figura S13. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BD3** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

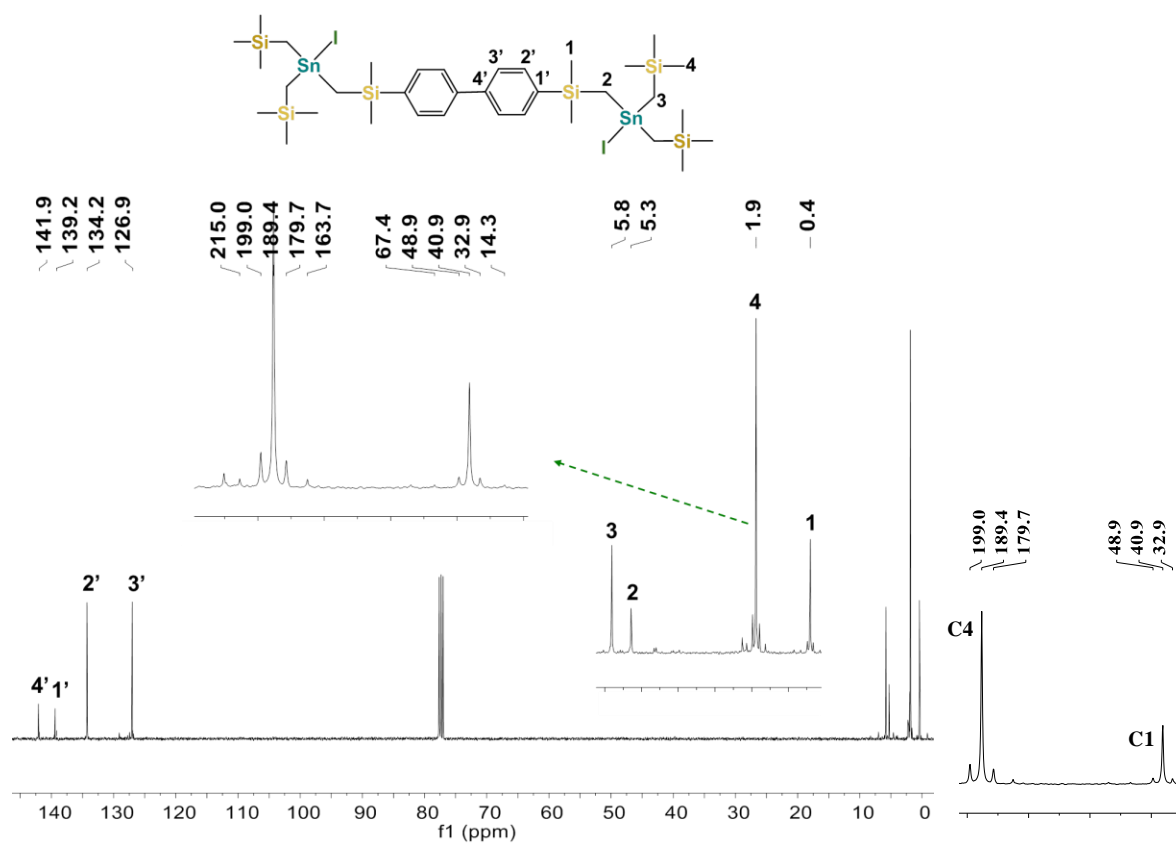
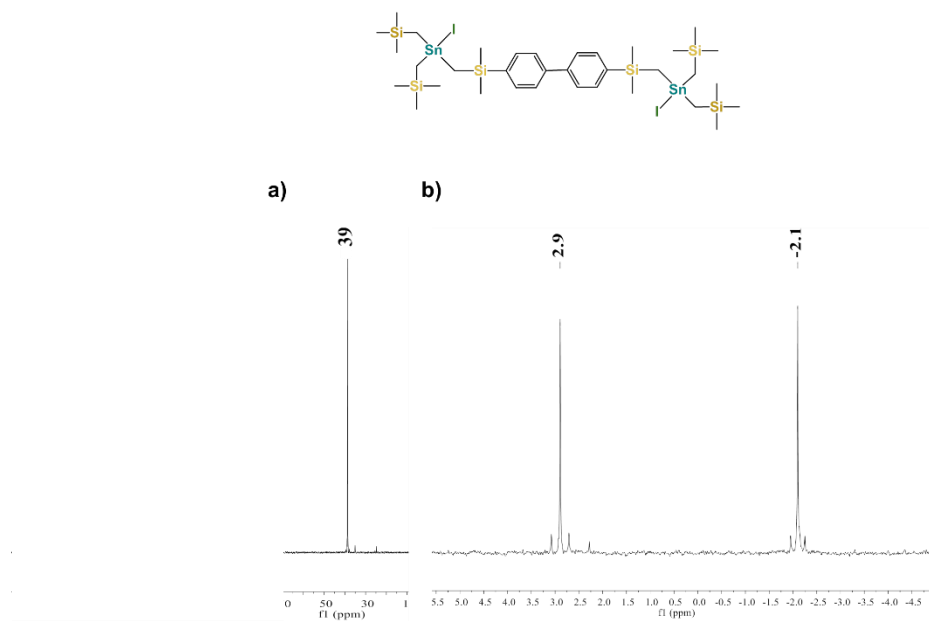
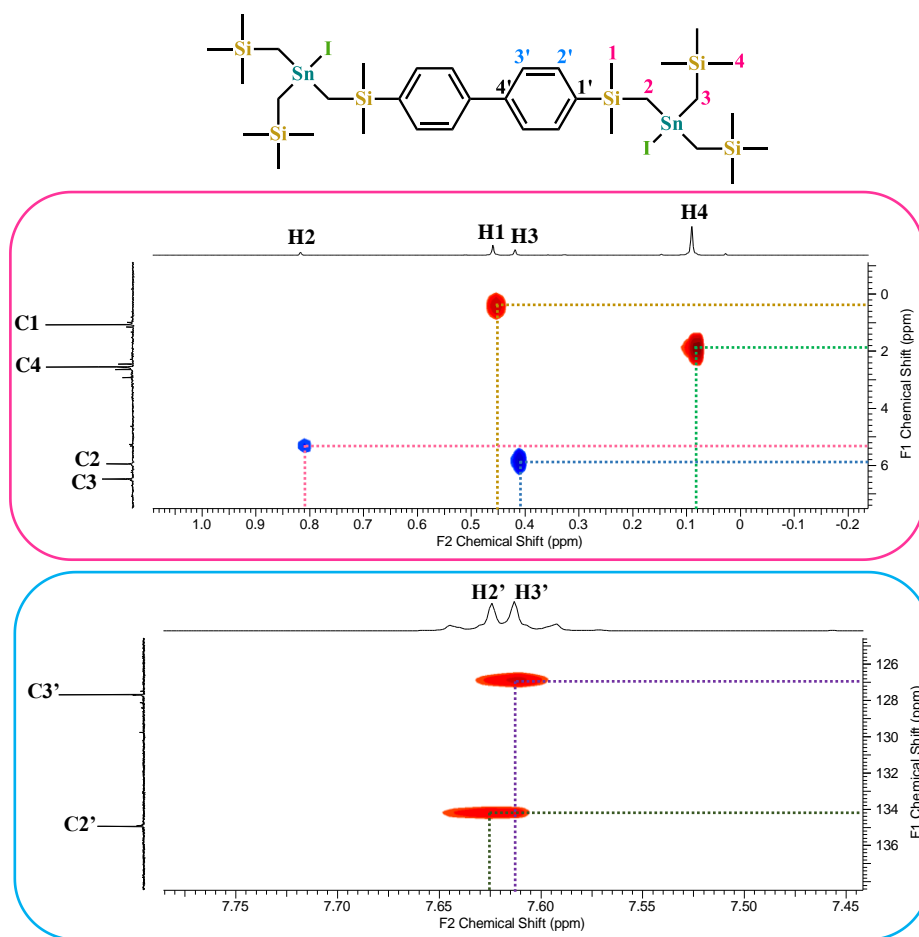


Figura S14. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BD3** (en  $\text{CDCl}_3$ ) y satélites del acoplamiento del átomo de carbono con el átomo de estaño

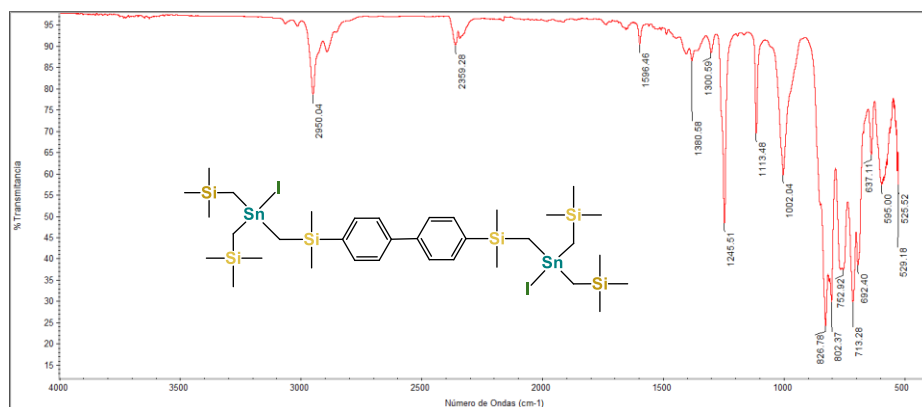


**Figura S15.** a) Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y b) Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para **BD3** (en  $\text{CDCl}_3$ ).





**Figura S16.** Fragmentos del espectro de RMN HSQC para **BD3** (en  $\text{CDCl}_3$ ).



**Figura S17.** Espectro de IR para **BD3**.



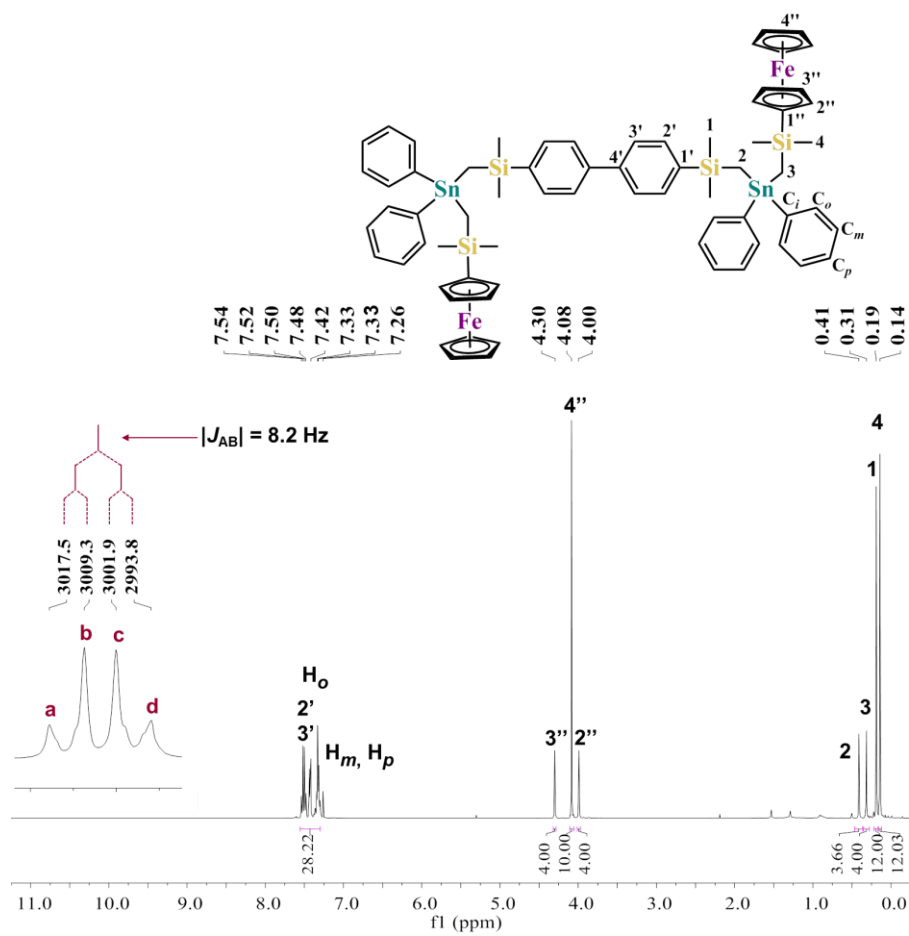
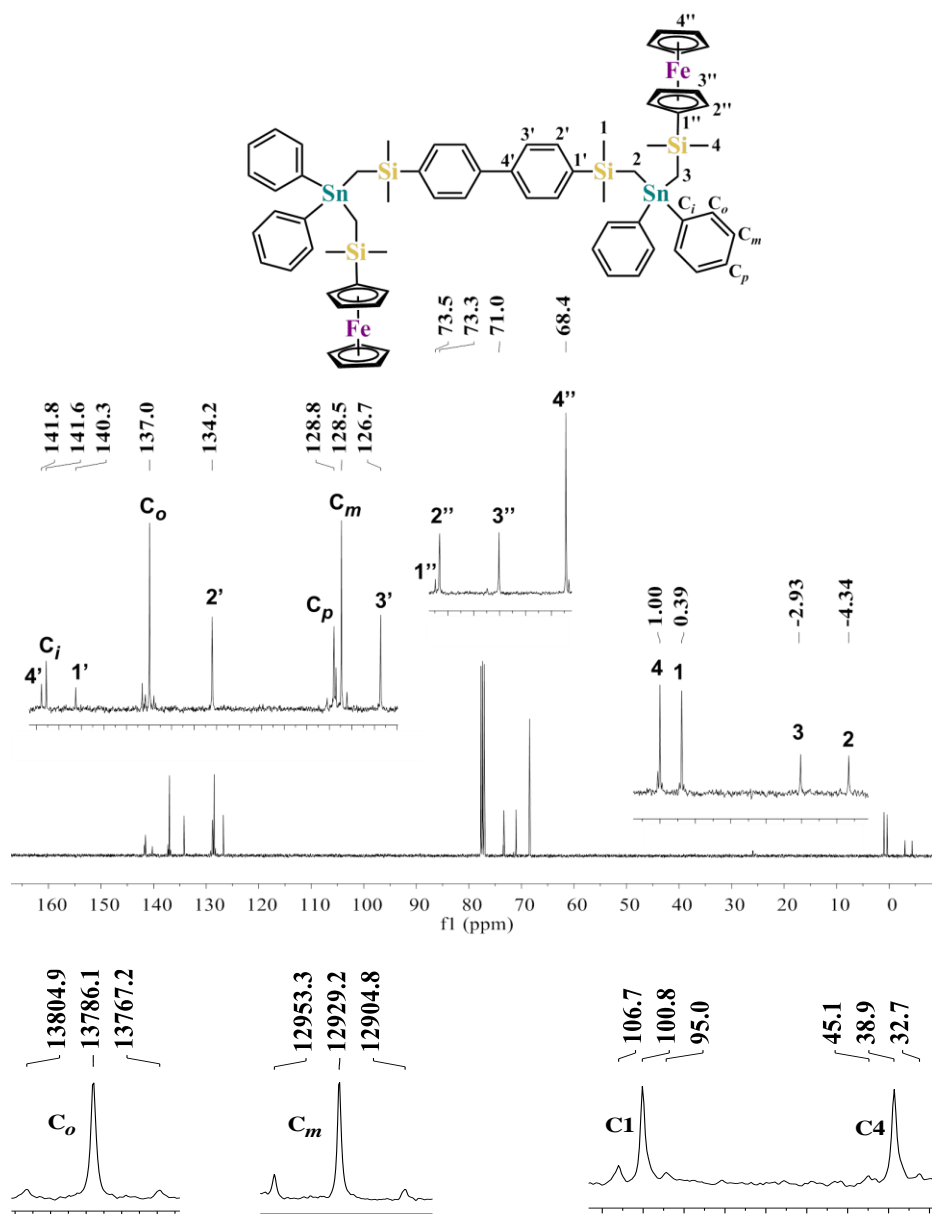
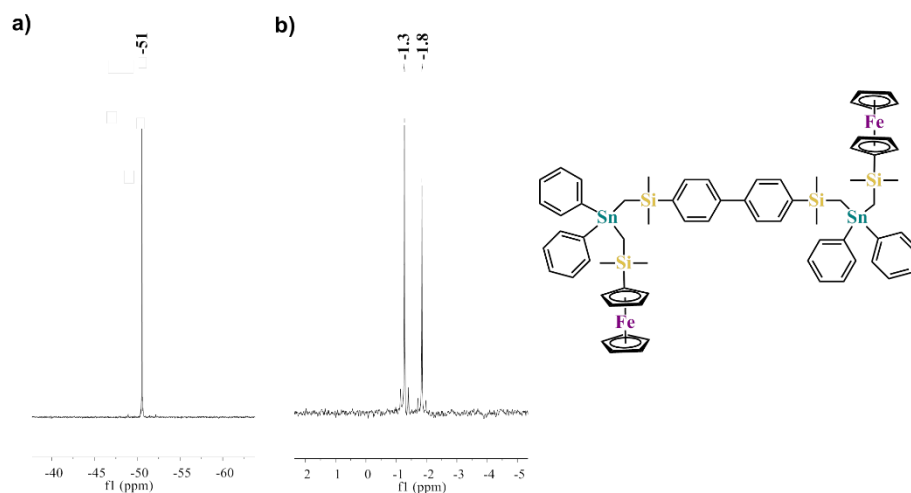


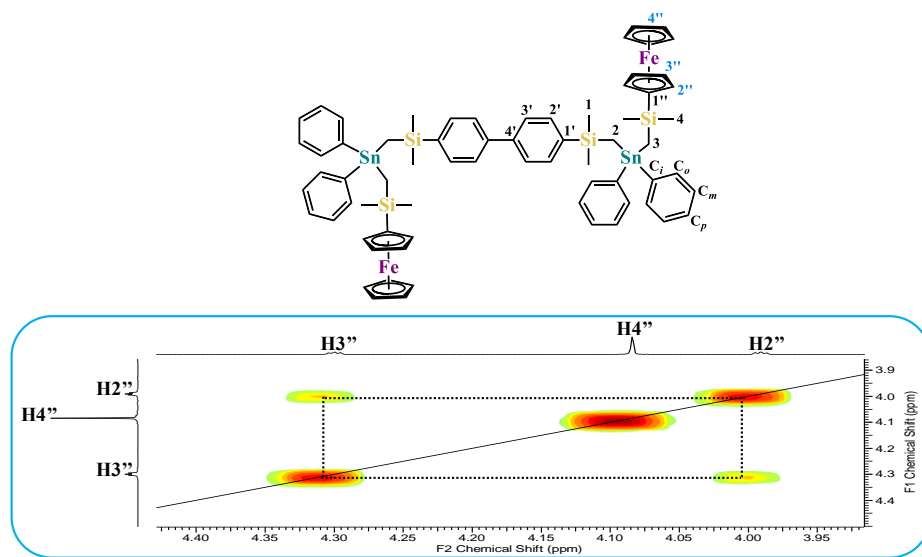
Figura S18. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BD4** (en  $\text{CDCl}_3$ ).



**Figura S19.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BD4** (en  $\text{CDCl}_3$ ) y satélites del acoplamiento del átomo de carbono con el átomo de estaño.



**Figura S20.** a) Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y b) Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para **BD4** (en  $\text{CDCl}_3$ ).



**Figura S21.** Fragmento del espectro de RMN COSY para **BD4** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

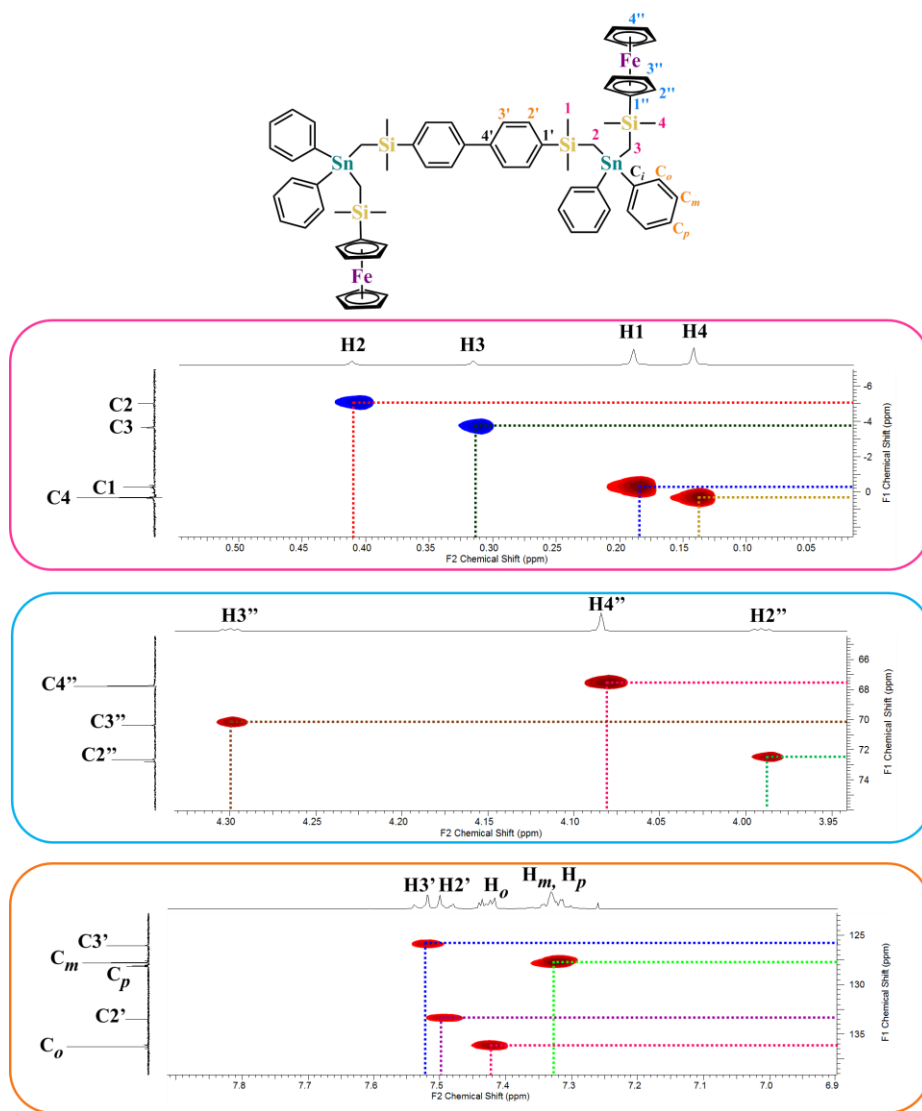


Figura S22. Fragmentos del espectro de RMN HSQC para **BD4** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

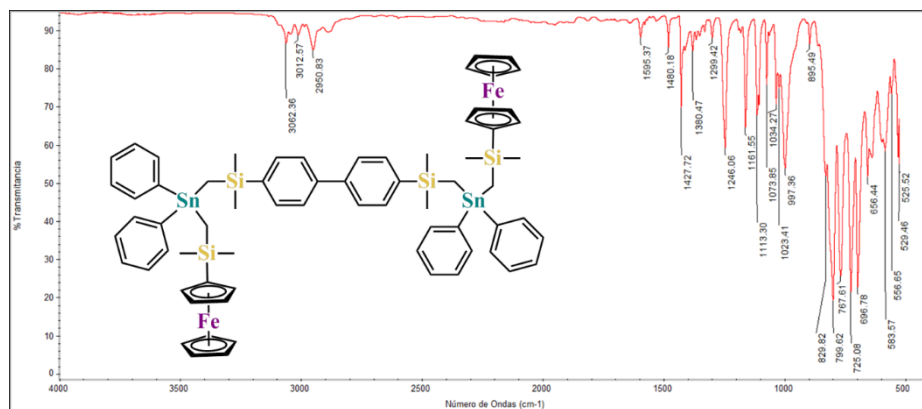


Figura S23. Espectro de IR para **BD4**.

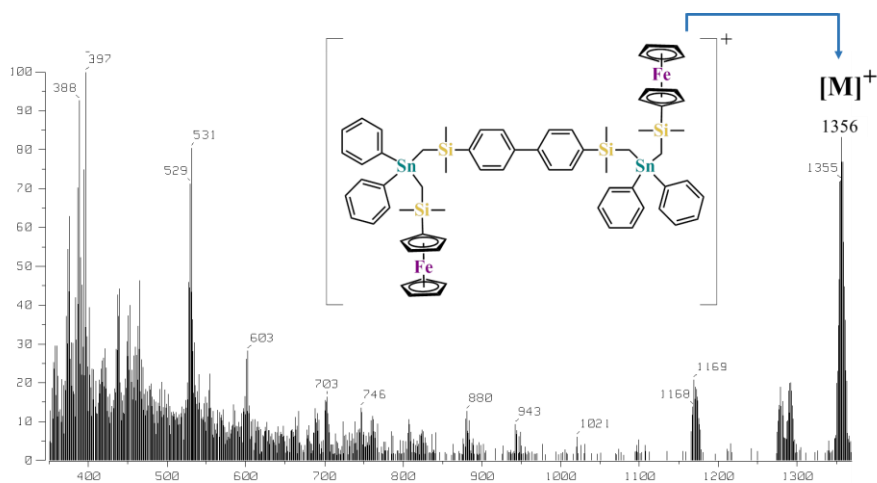


Figura S24. Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) para **BD4** (en CDCl<sub>3</sub>).

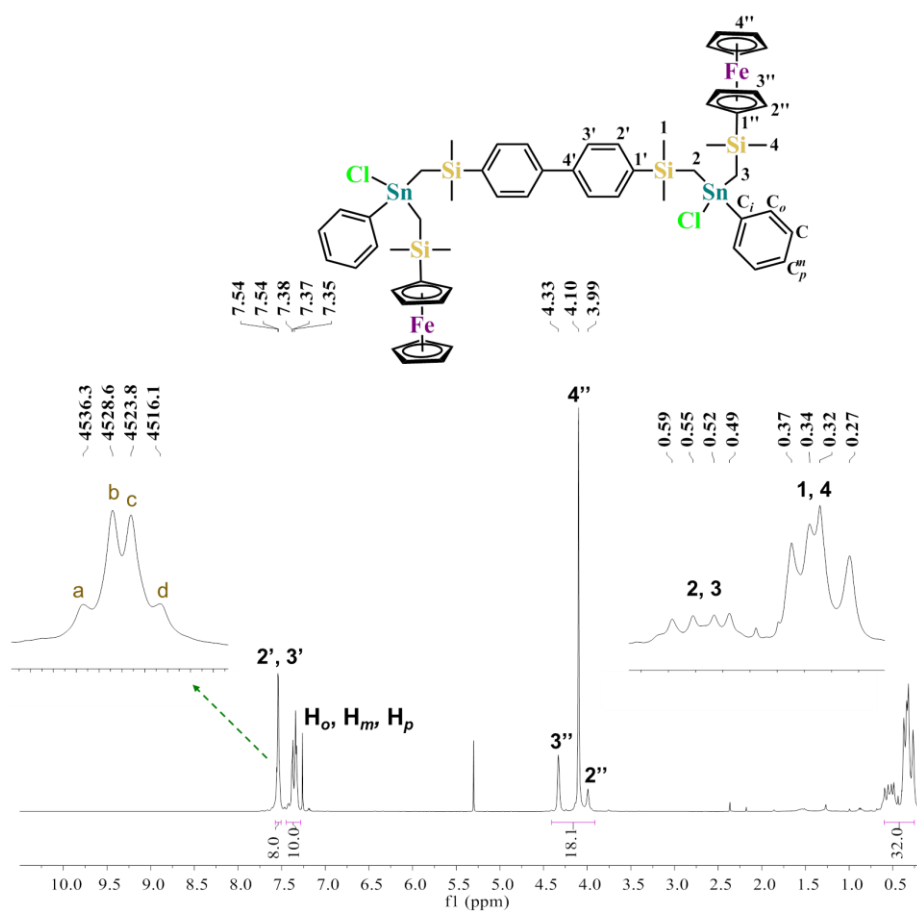
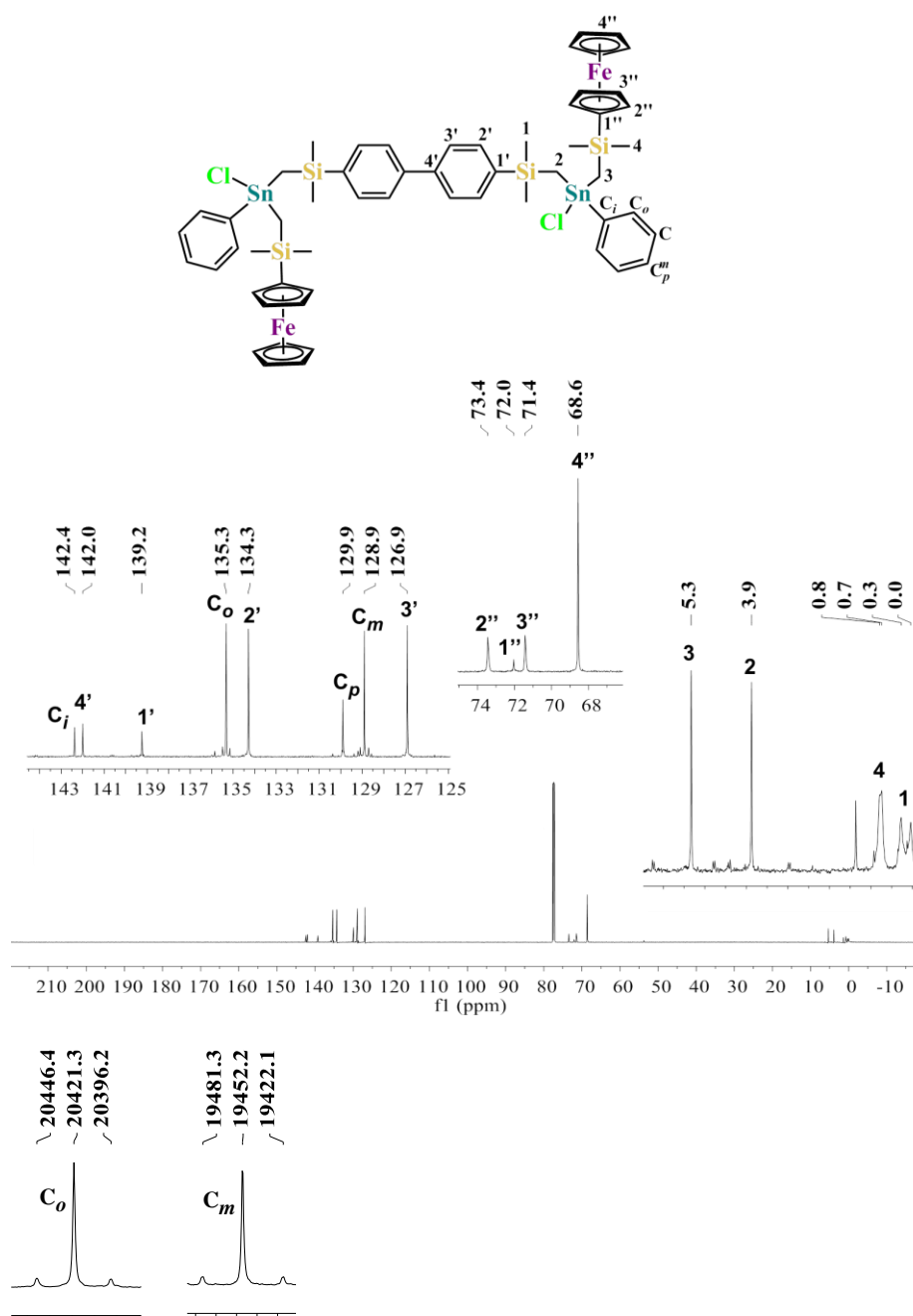
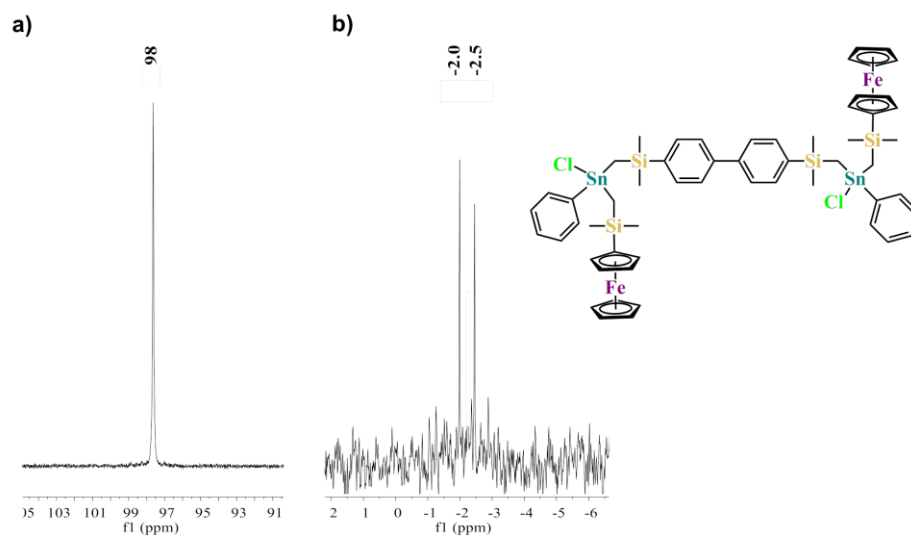


Figura S25. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para **BD5** (en CDCl<sub>3</sub>).



**Figura S26.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BD5** (en  $\text{CDCl}_3$ ) y satélites del acoplamiento del átomo de carbono con el átomo de estaño.



**Figura S27.** a) Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y b) Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para **BD5** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

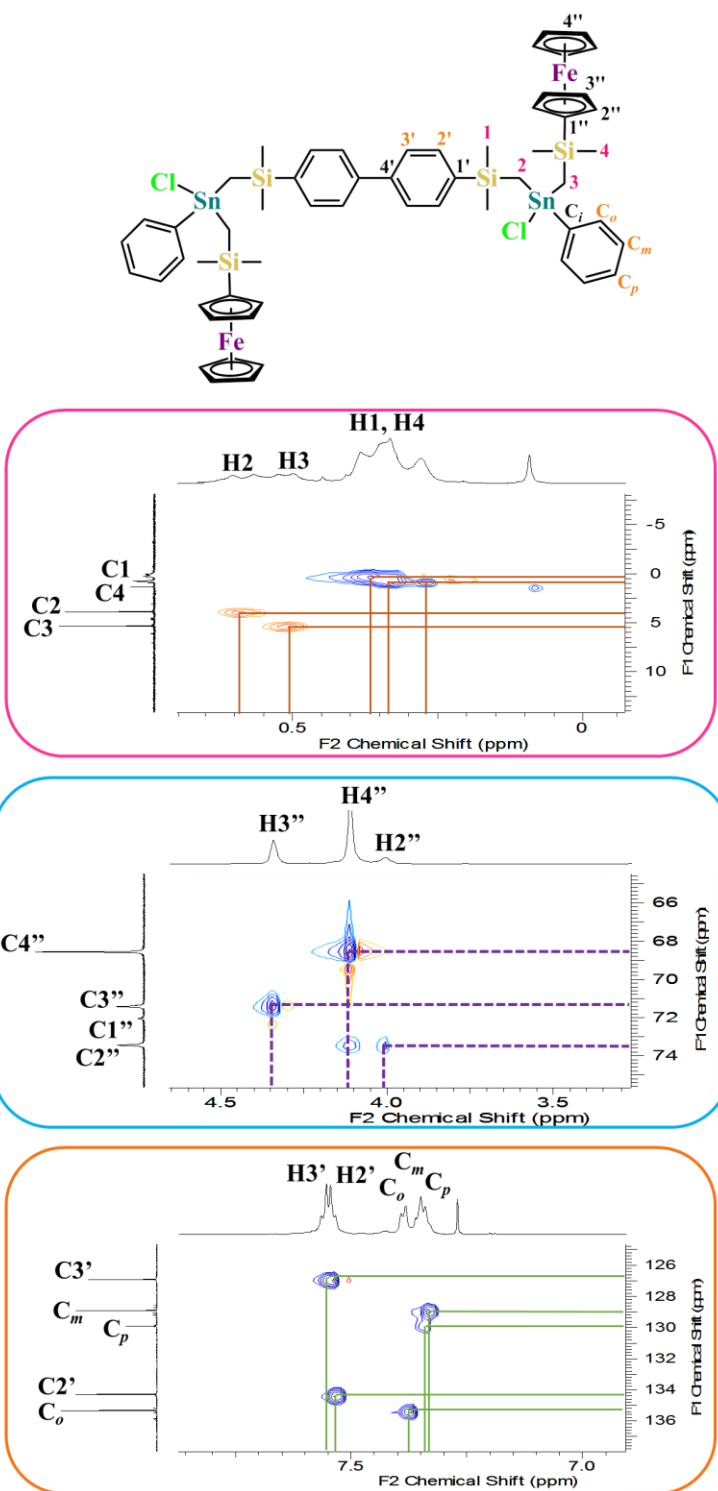


Figura S28. Fragmentos del espectro de RMN HSQC para **BD5** (en CDCl<sub>3</sub>).



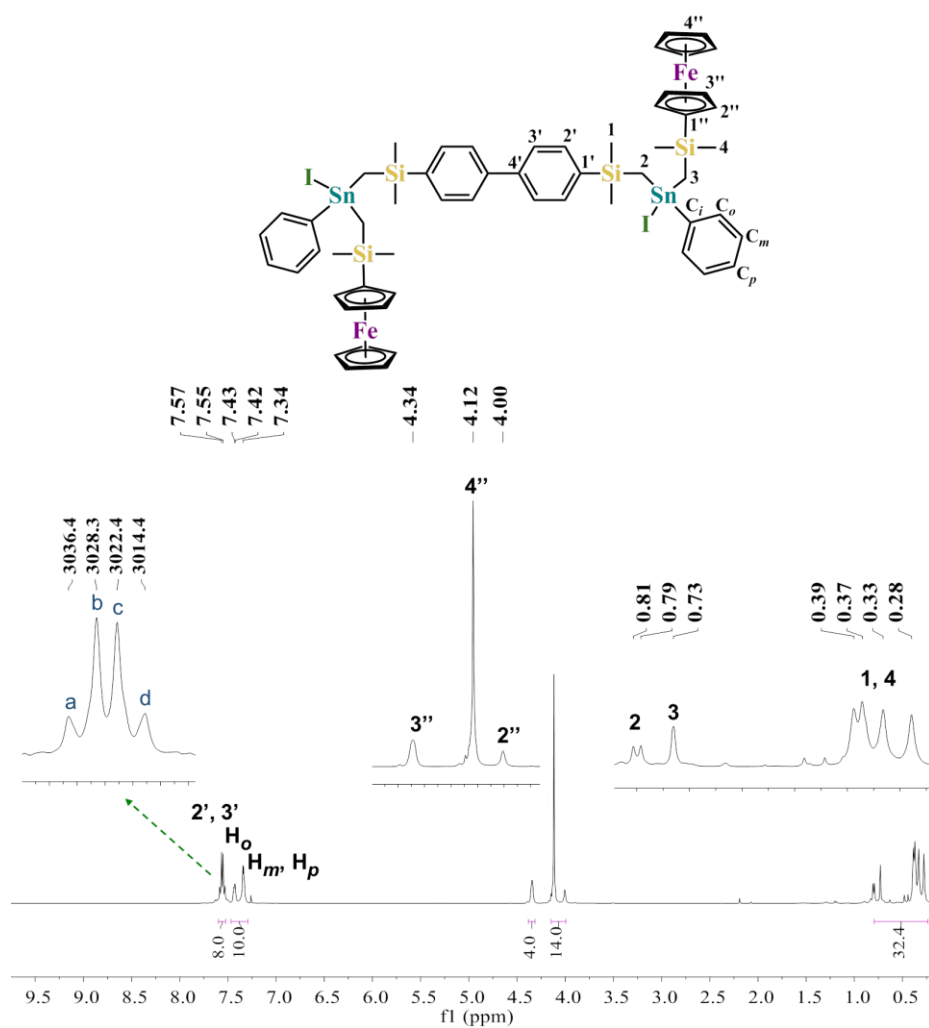


Figura S29. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **BD6** (en  $\text{CDCl}_3$ ).



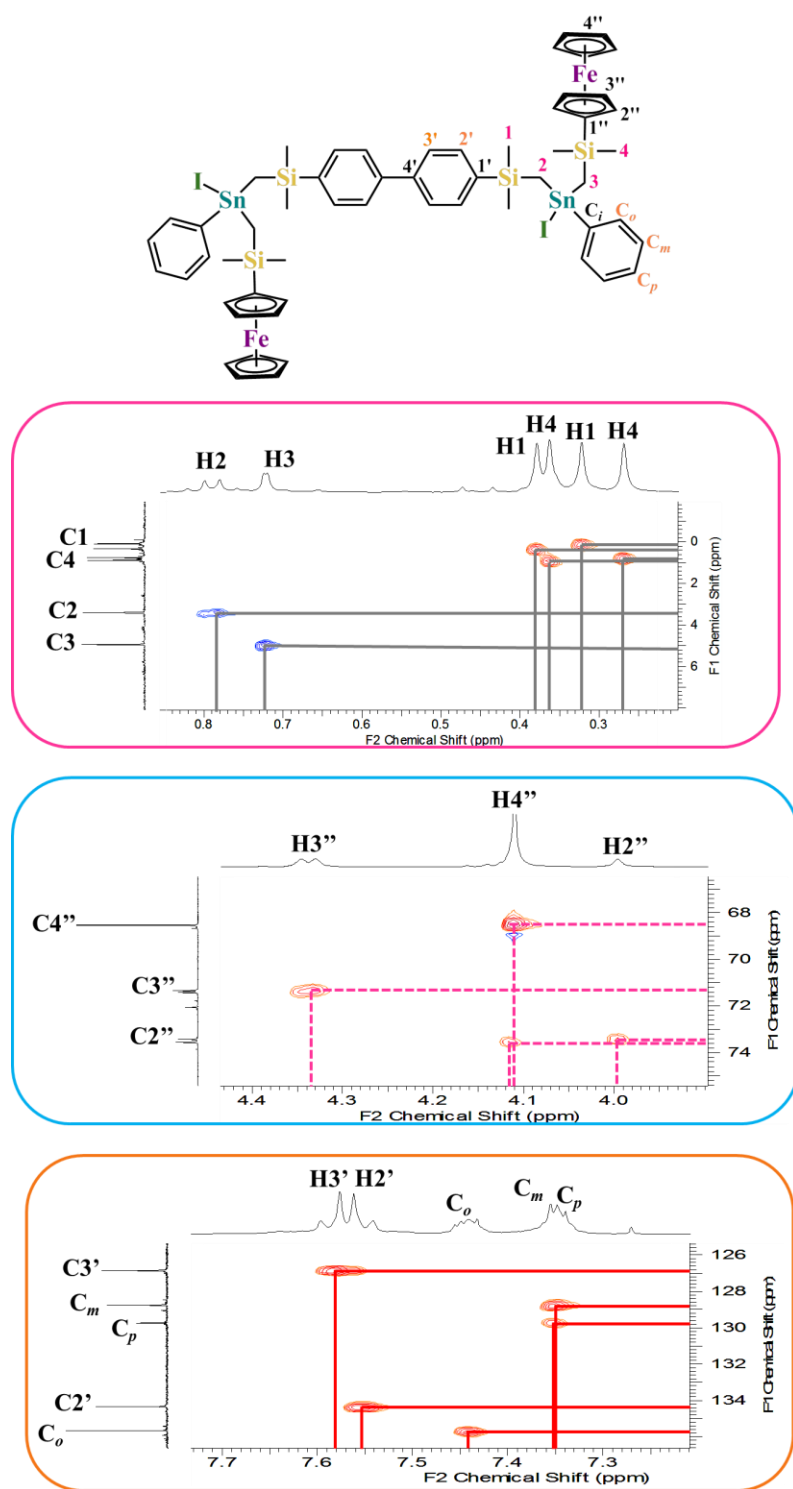


Figura S32. Fragmentos del espectro de RMN HSQC para **BD6** (en CDCl<sub>3</sub>).

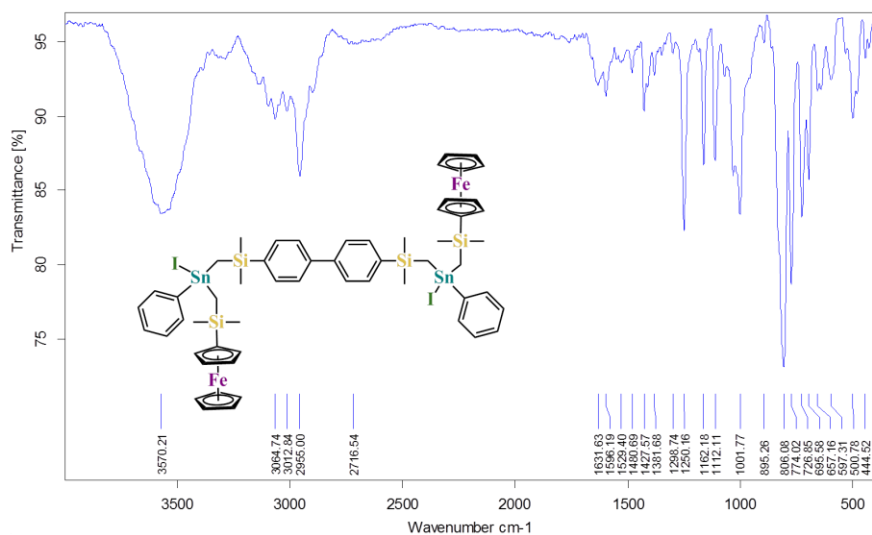


Figura S33. Espectro de IR para **BD6**.

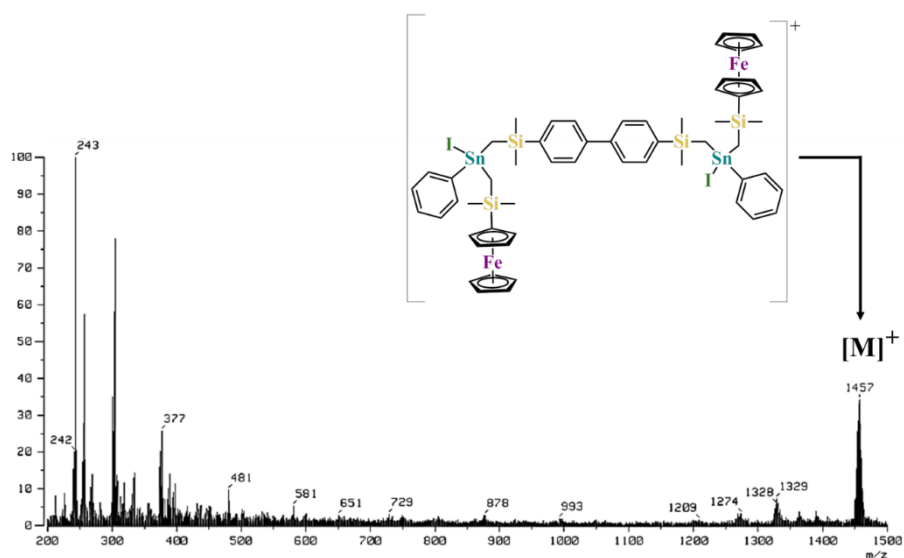
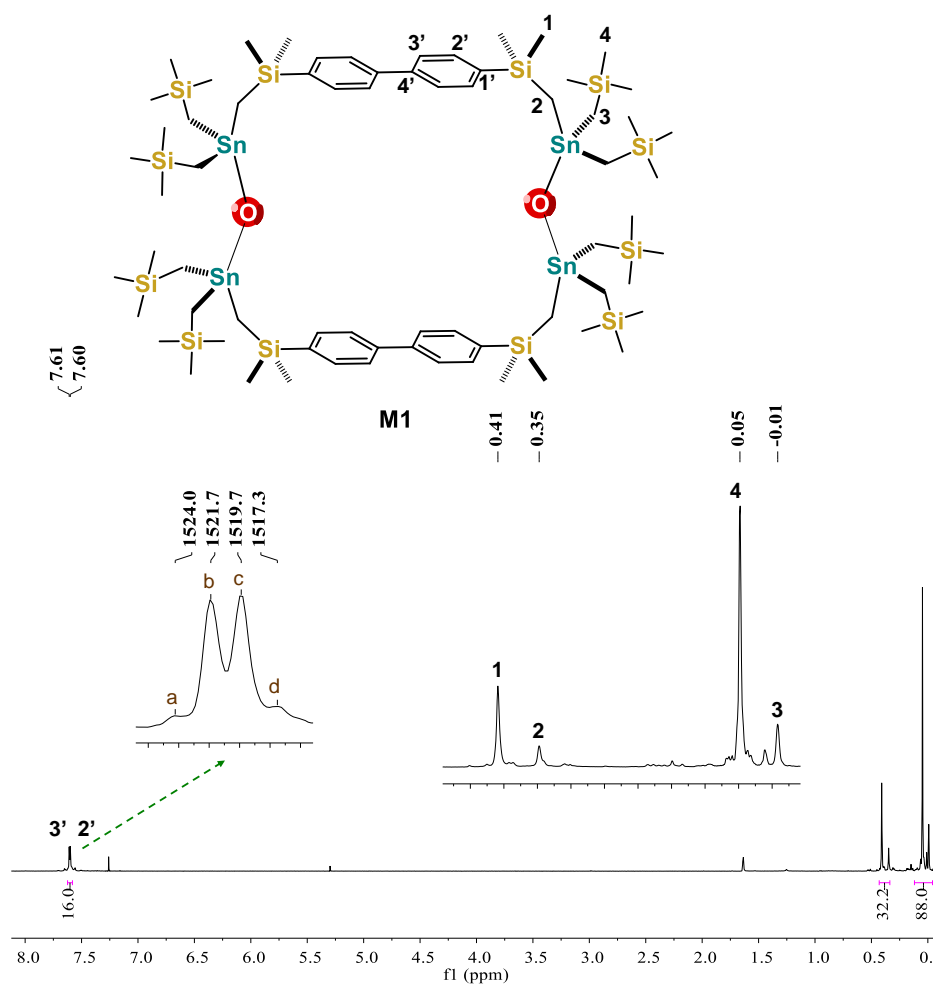
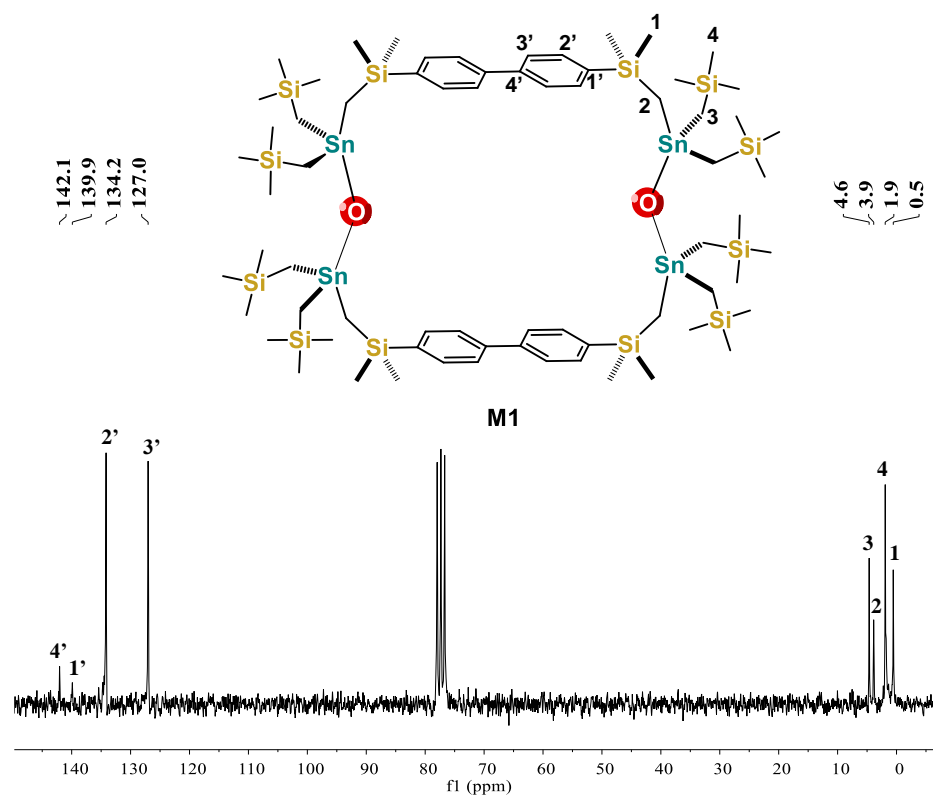


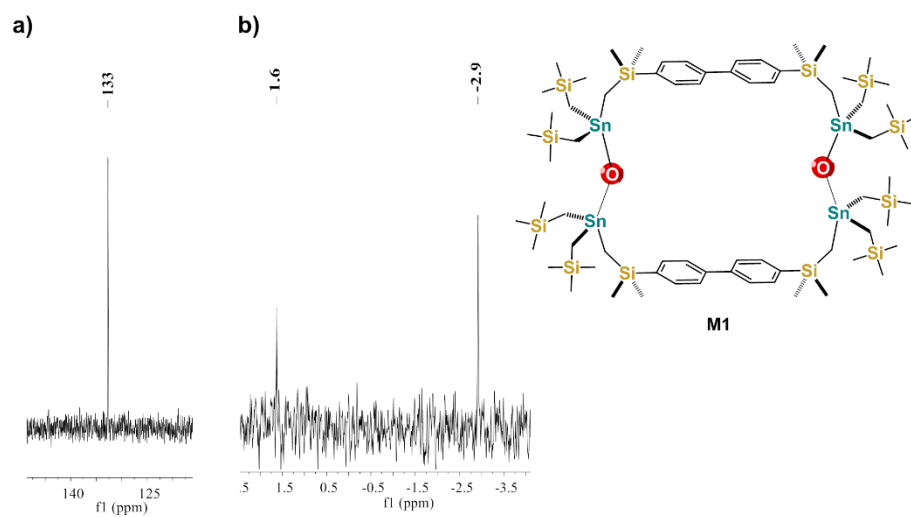
Figura S34. Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) para **BD6** (en CDCl<sub>3</sub>).



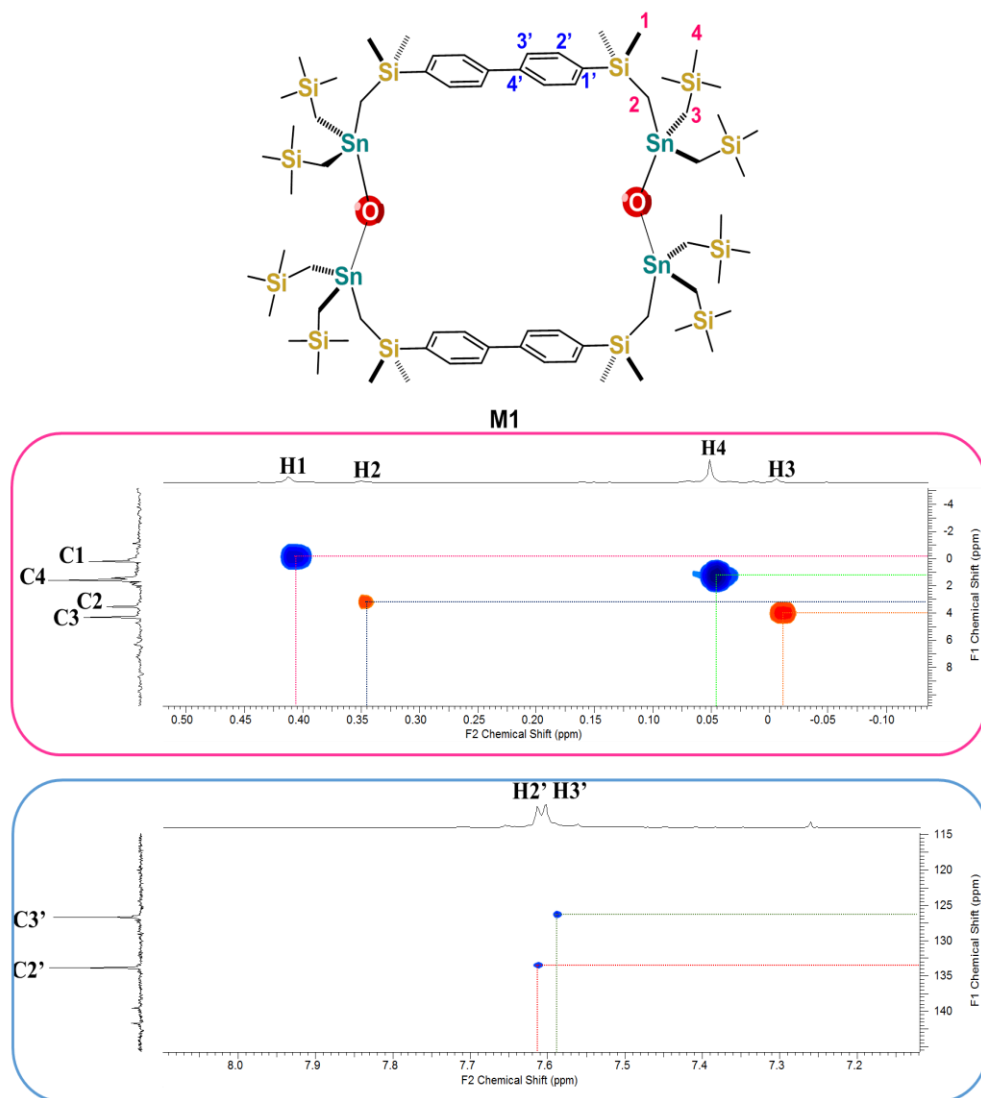
**Figura S35.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **M1** (en  $\text{CDCl}_3$ )



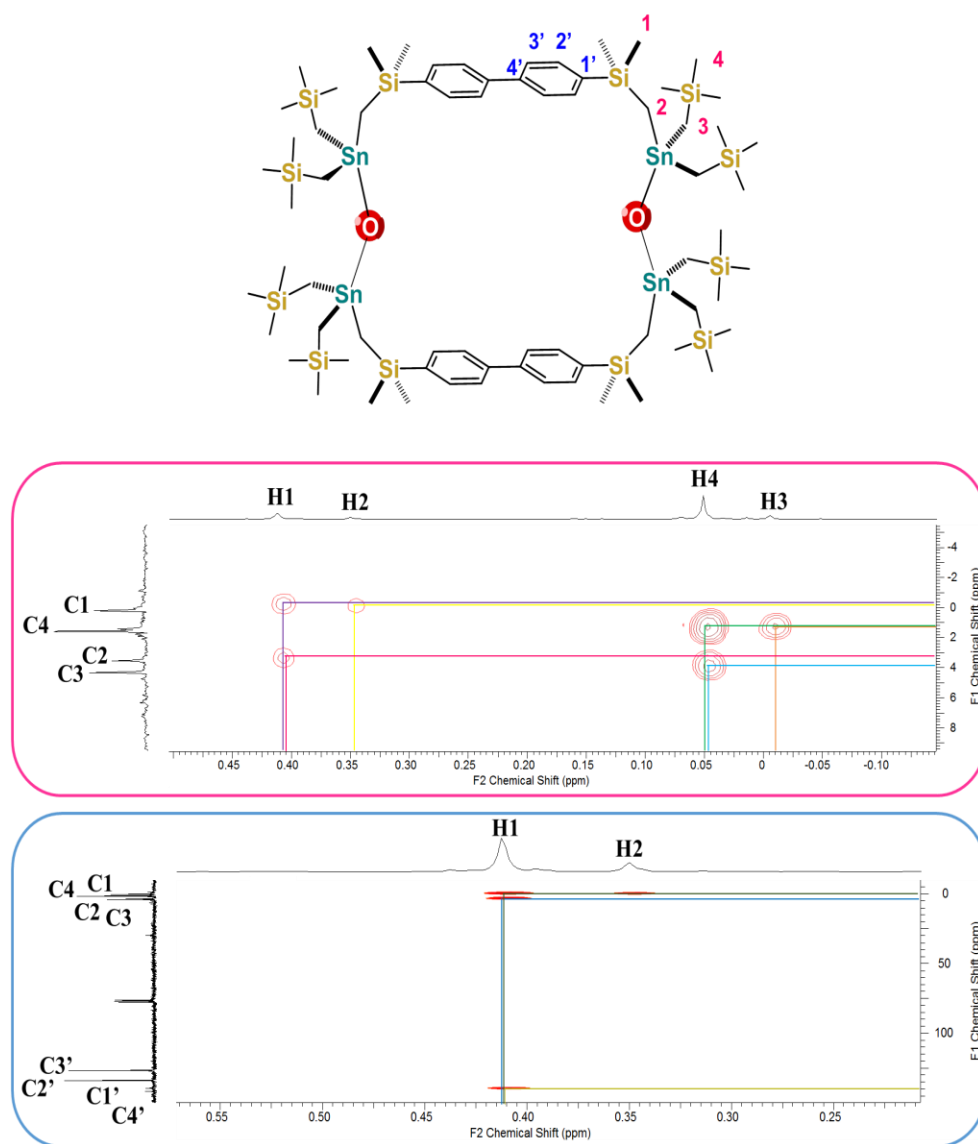
**Figura S36.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **M1** (en  $\text{CDCl}_3$ )



**Figura S37.** a) Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y b) Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para **M1** (en  $\text{CDCl}_3$ ).



**Figura S38.** Fragmentos del espectro de RMN HSQC para **M1** (en  $\text{CDCl}_3$ ).



**Figura S39.** Fragmentos del espectro de RMN HMBC para **M1** (en CDCl<sub>3</sub>).



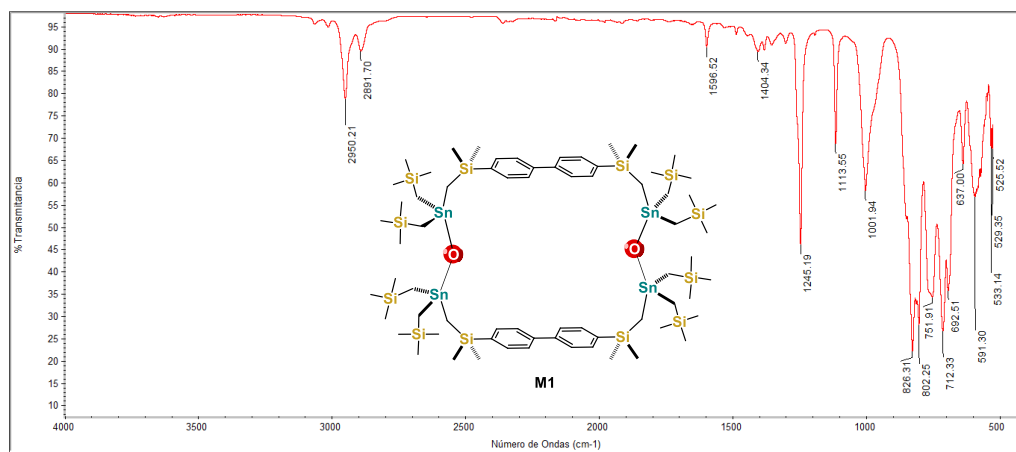


Figura S40. Espectro de IR para M1.

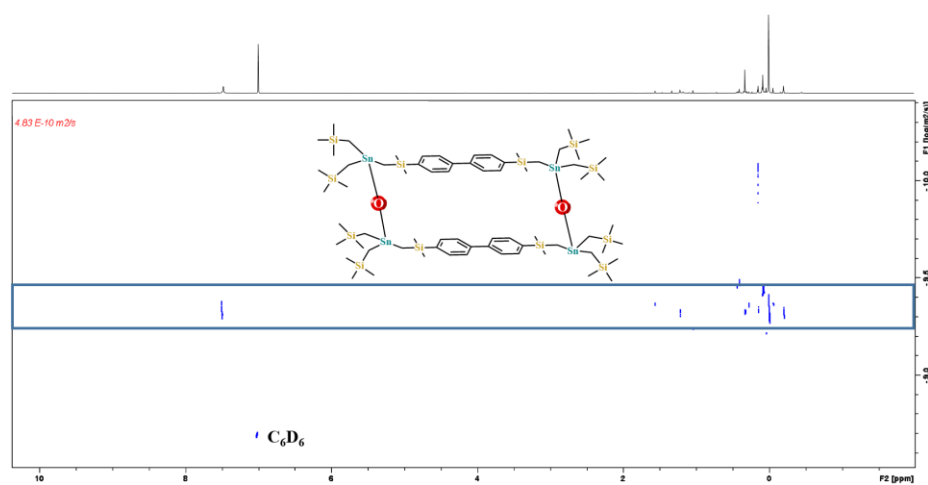


Figura S41. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  DOSY para M1 (en  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

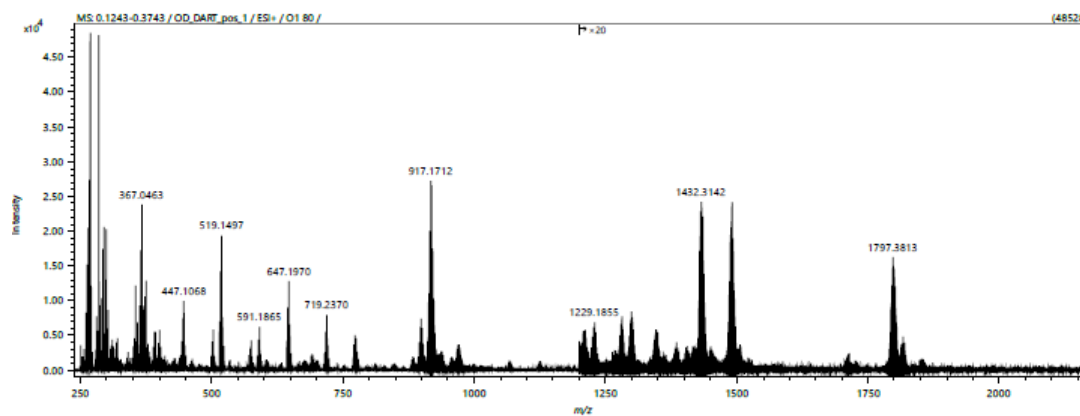


Figura S42. Espectro de masas (DART) para M1.

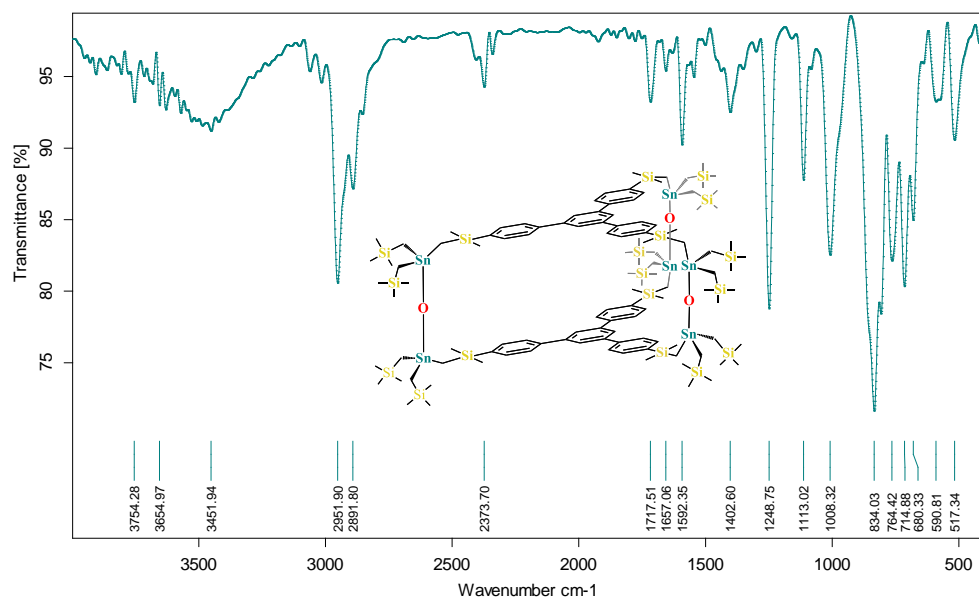


Figura S43. Espectro de infrarrojo para C1.

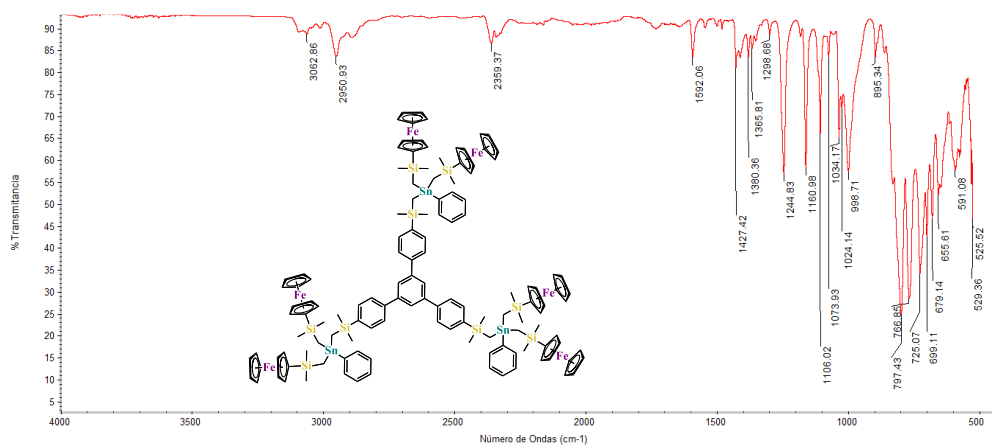


Figura S43. Espectro de infrarrojo para BT1.

Summarize Results		Elemental analysis			
Date :	14/11/2018	09:40:51			
Method Name :	NCHS				
Method Filename :	N C H S system.mth				
Group No : 12	Element %				
Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur	
BT1	0	58.20240784	5.41136456	0	

Figure S44. Análisis elemental para BT1.



En el espectro de IR se lograron observar las bandas características de la formación del compuesto entre ellas la banda  $C_{sp^3}-H$  en  $2962\text{ cm}^{-1}$  y  $C-Sn$  en  $498\text{ cm}^{-1}$

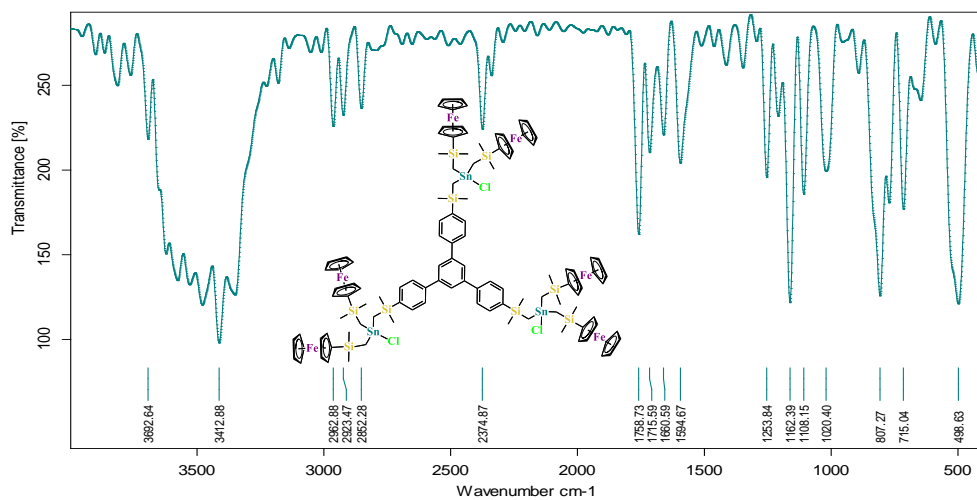


Figura S45. Espectro de infrarrojo para **BT2**.

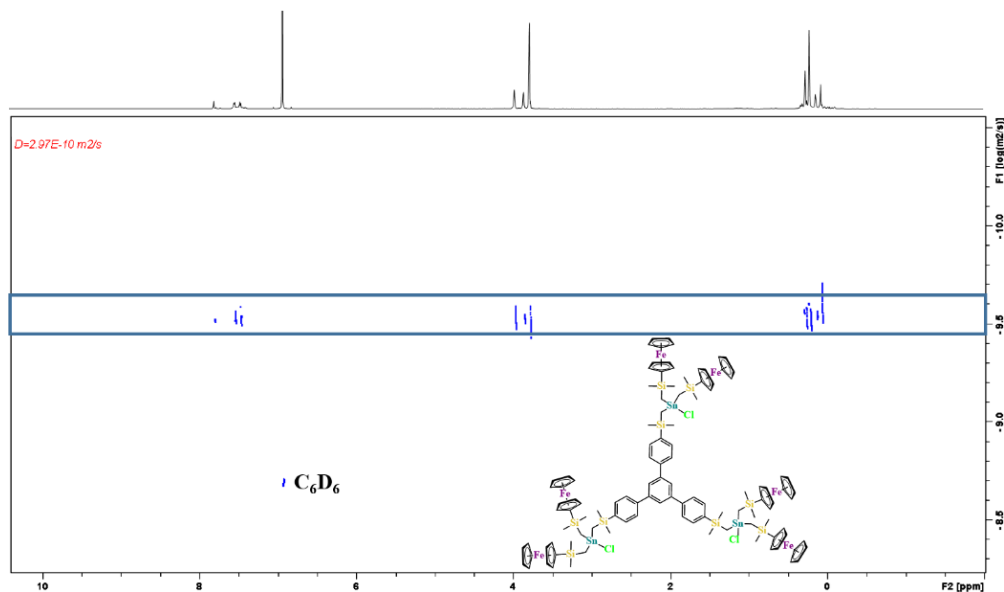


Figure S46. Espectro RMN de  $^1H$  DOSY para **BT2** (en  $C_6D_6$ ).



Summarize Results		Elemental analysis		
Date :	14/11/2018	09:40:51		
Method Name :	NCHS			
Method Filename :	N C H S system.mth			
Group No : 12	Element %			
Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
BT2	0	51.69321823	5.27263641	0

Figure S47. Análisis elemental para BT2.

En el espectro de IR se pueden observar bandas de vibración, por ejemplo, la correspondiente al  $C_{sp^2}-H$  en  $2894\text{ cm}^{-1}$ ,  $C_{sp^2}-H_{asimétrica}$  en  $805\text{ cm}^{-1}$  y  $C-Sn$  en  $500\text{ cm}^{-1}$ .

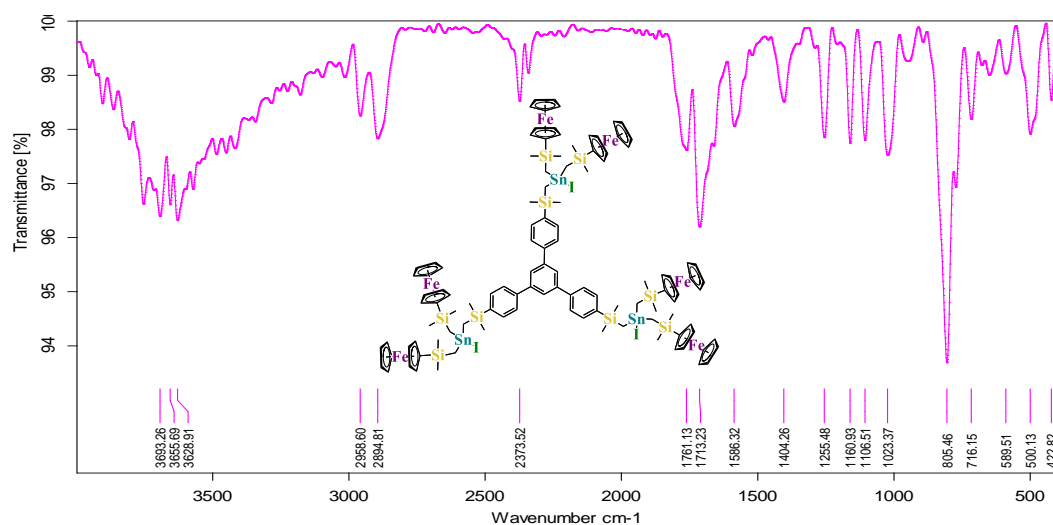


Figura S48. Espectro de infrarrojo para el ligando BT3.

Summarize Results		Elemental analysis		
Date :	30/10/2018	09:20:44		
Method Name :	NCHS			
Method Filename :	N C H S system.mth			
Group No : 9	Element %			
Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
BT3	0	47.28239059	4.54294634	0

Figure S49. Análisis elemental para BT3.



Tablas con resumen comparativo de datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  para **BD1–BD3** (Tablas S1 y S3), **BD4–BD6** (Tablas S2 y S4) y **M1** (Tablas S5-S6).

**Tabla S1.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  para **BD1**, **BD2** y **BD3** (ppm;  $\text{CDCl}_3$ ).

	<b>H1</b>	<b>H2</b>	<b>H3</b>	<b>H4</b>	<b>H2'</b>	<b>H3'</b>	<b>H<sub>o</sub></b>	<b>H<sub>m</sub></b>	<b>H<sub>p</sub></b>	$^{29}\text{Si}$	$^{119}\text{Sn}$
<b>BD1</b>	0.30, s	0.32, s	0.04, s	-0.01, s	7.57	7.57	7.43, m	7.29, m	7.29, m	-2.0, 2.4	-14
<b>BD2</b>	0.45, s	0.57, s	0.17, s	0.08, s	7.62	7.62				-2.6, 2.3	+173
<b>BD3</b>	0.46, s	0.82, s	0.42, s	0.09, s	7.62	7.62				-2.1, 2.9	+39

**Tabla S2.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  NMR *para* **BD4**, **BD5** y **BD6** (ppm;  $\text{CDCl}_3$ ).

	<b>H1<sup>[a]</sup></b>	<b>H2<sup>[b]</sup></b>	<b>H3<sup>[b]</sup></b>	<b>H4<sup>[a]</sup></b>	<b>H2'</b>	<b>H3'</b>	<b>H<sub>o</sub></b>	<b>H<sub>m</sub></b>	<b>H<sub>p</sub></b>	<b>H2''</b>	<b>H3''</b>	<b>H4''</b>	$^{29}\text{Si}$	$^{119}\text{Sn}$
<b>BD4</b>	0.19, s	0.41, s	0.31, s	0.14, s	7.51	7.51	7.42, m	7.33, m	7.33, m	4.00, s	4.30, s	4.08, s	-1.8, -1.3	-51
<b>BD5</b>	0.32, s	0.55, s	0.49, s	0.27, s	7.54	7.54	7.37, m	7.37, m	7.37, m	3.99, s	4.33, s	4.10, s	-2.5, -2.0	+98
	0.37, s	0.59, s	0.52, s	0.34, s										
<b>BD6</b>	0.33, s	0.79, s	0.73, s	0.28, s	7.56	7.56	7.43, m	7.34, m	7.34, m	4.00, s	4.34, s	4.12, s	-2.0, -1.5	-13
	0.39, s	0.81, s		0.37, s										

<sup>[a]</sup> *Los datos pueden intercambiarse.* <sup>[b]</sup> *Los datos pueden intercambiarse.*

**Tabla S3.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BD1**, **BD2** y **BD3** (ppm, Hz;  $\text{CDCl}_3$ ).<sup>[a]</sup>

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>	<b>C<sub>i</sub></b>	<b>C<sub>o</sub></b>	<b>C<sub>m</sub></b>	<b>C<sub>p</sub></b>
<b>BD1</b>	0.6 (12, n=3)	-3.1	-2.2	2.1 (16, n=3)	140.5	134.2	126.8	141.9	143.8	136.3 (37, n=2)	128.2 (46, n=3)	128.4 (11, n=4)
<b>BD2</b>	0.3 (16, n=3)	6.1	6.6	1.8 (19, n=3)	139.4	134.2	127.0	141D.9				
<b>BD3</b>	0.4 (16, n=3)	5.3	5.8	1.9 (19, n=3)	139.2	134.2	126.9	141.9				

<sup>[a]</sup> *Constantes de acoplamiento para  $^n\text{J}(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  en paréntesis.***Tabla S4.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BD4**, **BD5** y **BD6** (ppm, Hz;  $\text{CDCl}_3$ ).<sup>[a]</sup>

	<b>C1<sup>[b]</sup></b>	<b>C2<sup>[c]</sup></b>	<b>C3<sup>[c]</sup></b>	<b>C4<sup>[b]</sup></b>	<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>	<b>C<sub>i</sub></b>	<b>C<sub>o</sub></b>	<b>C<sub>m</sub></b>	<b>C<sub>p</sub></b>	<b>C1''</b>	<b>C2''</b>	<b>C3''</b>	<b>C4''</b>
<b>BD4</b>	0.4	-4.3	-2.9	1.0	140.3	134.2	126.7	141.8	141.6	137.0 (38, n=3)	128.5 (49, n=3)	128.8	73.5	73.3	71.0	68.4
<b>BD5</b>	0.0 0.3	3.9	5.3	0.7 0.8	139.2	134.3	126.9	142.0	142.4	135.3 (50, n=2)	128.9 (60, n=3)	129.9	72.0	73.4	71.4	68.6
<b>BD6</b>	0.1 0.3	3.4	4.9	0.7 0.9	139.2	134.3	126.8	141.9	140.2	135.6 (49, n=2)	128.7 (59, n=3)	129.7	72.0	73.5	71.3	68.5

<sup>[a]</sup> *Constantes de acoplamiento para  $^n\text{J}(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  en paréntesis.* <sup>[b]</sup> *Los datos se pueden intercambiar.* <sup>[c]</sup> *Los datos pueden intercambiarse.*



**Tabla S5.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{119}\text{Sn}$  para **BD2** y **M1** (ppm;  $\text{CDCl}_3$ ).

	<b>H1</b>	<b>H2</b>	<b>H3</b>	<b>H4</b>	<b>H2'</b>	<b>H3'</b>	$^{29}\text{Si}$	$^{119}\text{Sn}$
<b>BD2</b>	0.45, s	0.57, s	0.17, s	0.08, s	7.62, AB	7.62, AB	-2.6, 2.3	173
<b>M1</b>	0.41, s	0.35, s	-0.01, s	0.05, s	7.60, AB	7.60, AB	-2.9, 1.6	133

**Tabla S6.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **BD2** y **M1** (ppm;  $\text{CDCl}_3$ ).

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>
<b>BD2</b>	0.3	6.1	6.6	1.8	139.4	134.2	127.0	141.9
<b>M1</b>	0.5	3.9	4.6	1.9	139.9	134.2	127.0	142.1



**Tabla S7.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  de los bloques **BT1**, **BT2** y **BT3** (ppm, Hz).

	<b>H1</b>	<b>H2</b>	<b>H3</b>	<b>H4</b>	<b>H2'</b>	<b>H3'</b>	<b>H6'</b>	<b>H<sub>o</sub></b>	<b>H<sub>m</sub></b>	<b>H<sub>p</sub></b>	<b>H2''</b>	<b>H3''</b>	<b>H4''</b>	<b><math>^{29}\text{Si}</math></b>	<b><math>^{119}\text{Sn}</math></b>
<b>BT1</b>	0.26, s	0.20, s	0.11, s	0.22, s	7.57, AB	7.65, AB	7.81,s	7.35, m	7.28, m	7.28, m	4.02	4.29	4.09	-2.2, -1.7	-16
<b>BT2</b>	0.39, s	0.29, s	0.22, s	0.34, s	7.63, AB	7.68, AB	7.81,s				4.10	4.33	4.08	-2.5, -2.2	168
<b>BT3</b>	0.41, s	0.55, s	0.47, s	0.36, s	7.64, AB	7.70, AB	7.82,s				4.12	4.34	4.12	-2.0, -1.6	38

**Tabla S8.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los bloques **BT1**, **BT2** y **BT3** (ppm, Hz).<sup>a</sup>

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>	<b>C5'</b>	<b>C6'</b>	<b>C<sub>i</sub></b>	<b>C<sub>o</sub></b>	<b>C<sub>m</sub></b>	<b>C<sub>p</sub></b>	<b>C1''</b>	<b>C2''</b>	<b>C3''</b>	<b>C4''</b>
<b>BT1</b>	0.8	-3.1	-1.6	1.4	141.0	134.	127.	141.	142.	125.	143.	136.6	128.	128.	74.1	73.6	71.2	68.7
						4	0	8	7	6	7	(38	3	5				
												n=3)						
<b>BT2</b>	0.4	5.5	7.1	1.0	140.0	134.	127.	141.	142.	125.					72.4	73.4	71.3	68.6
	(15,			(16,		4	1	9	5	6								
	n=3)			n=3)														
<b>BT3</b>	0.4	4.4	6.3	1.0	140.0	134.	127.	141.	142.	125.					72.4	73.5	71.3	68.5
	(15,		46,	(16,	(25,	4	1	9	5	6								
	n=3)		n=1)	n=3)	n=3)													

<sup>a</sup> Constantes de acoplamiento para  $^n\text{J}(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  se encuentran entre paréntesis.



**Tabla S9.** Datos cristalográficos para el compuesto **BD2**.

<b>Compuesto</b>	<b>BD2</b>
Formula	$C_{34}H_{68}Cl_2Si_6Sn_2$
MW (g/mol)	953.70
Longitud de onda (Å)	0.71073
Temperatura (K)	298
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$
$a$ (Å)	40.571(3)
$b$ (Å)	6.4123(14)
$c$ (Å)	20.0243(14)
$\beta$ (°)	103.378(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	5068.1(6)
$Z$	4
$D_{\text{calc}}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.250
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.253
$F(000)$	1960
Datos /restraints/parámetros	22582/263/306
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0812
$wR_2$ (todos los datos)	0.2092
Goodness-of-fit on $F^2$	1.020



**Tabla S10.** Ángulos de enlace [°] que describen los poliedros de coordinación calculados alrededor de los diez átomos en **M1-3<sub>SYN</sub>** y **M1-2<sub>ANTI</sub>**<sup>[a]</sup>

Ángulo de enlace	Compuesto	M1-3 <sub>SYN</sub> (LB)	M1-3 <sub>SYN</sub> (SB)	M1-2 <sub>ANTI</sub> (LB)	M1-2 <sub>ANTI</sub> (SB)
<i>Sn1</i>					
(CH <sub>2</sub> ) <sub>BiPh</sub> -Sn-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		108.4	109.1	110.9	111.5
		111.1	112.2	112.0	112.3
(CH <sub>2</sub> ) <sub>BiPh</sub> -Sn-O		107.1	106.0	104.4	103.4
	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> -Sn-O	107.0	105.7	107.2	106.7
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> -Sn-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		108.6	107.3	108.4	106.8
		114.4	116.0	113.5	115.1
<i>Sn2</i>					
(CH <sub>2</sub> ) <sub>BiPh</sub> -Sn-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		110.2	111.0	108.9	109.7
		112.0	111.5	110.4	111.8
(CH <sub>2</sub> ) <sub>BiPh</sub> -Sn-O		104.6	104.5	108.4	108.4
	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> -Sn-O	107.7	106.7	107.6	104.7
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> -Sn-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		107.8	107.3	108.3	107.8
		113.9	115.1	113.1	114.2
<i>Sn3</i>					
(CH <sub>2</sub> ) <sub>BiPh</sub> -Sn-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		110.5	110.1	110.0	110.7
		111.4	111.2	114.4	116.4
(CH <sub>2</sub> ) <sub>BiPh</sub> -Sn-O		105.4	105.6	106.1	104.8
	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> -Sn-O	107.2	106.1	106.0	106.0
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> -Sn-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		107.9	112.3	108.1	106.4
		114.0	111.4	111.7	111.7
<i>Sn4</i>					
(CH <sub>2</sub> ) <sub>BiPh</sub> -Sn-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		108.3	109.8	112.1	112.9
		111.9	114.2	113.6	113.5
(CH <sub>2</sub> ) <sub>BiPh</sub> -Sn-O		108.1	107.3	105.9	105.7
	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> -Sn-O	109.2	107.4	105.2	104.1
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> -Sn-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		109.4	109.6	109.5	107.9
		109.9	108.3	110.2	111.9



## 12. PUBLICACIONES EN REVISTAS INDIZADAS

**EurJIC**  
European Journal of Inorganic Chemistry

**Chemistry Europe**  
European Chemical Societies Publishing

Full Paper | Open Access | CC BY-NC-ND

### Dinuclear Organotin Building Blocks and their Conversion into a Tetranuclear Macrocycle Containing Sn–O–Sn Linkages

Gelen Gómez-Jaimes, Dr. Irán Rojas León, Rodolfo Martínez Romero, Prof. Dr. Hiram I. Beltrán , Prof. Dr. Braulio Rodríguez-Molina, Prof. Dr. Wolf Hiller , Prof. Dr. Klaus Jurkschat ... See all authors

First published: 30 April 2021 | <https://doi.org/10.1002/ejic.202100186>

Chemistry - A European Journal 10.1002/chem.202101055

**WILEY-VCH**

**COMMUNICATION**

### Molecular Cage Assembly via Sn–O–Sn Bridging of di-, tri- and Tetranuclear Organotin Tectons. Extending the Spacing in Double Ladder Structures

Irán Rojas-León,<sup>[a,c]</sup> Gelen Gómez-Jaimes,<sup>[a,b]</sup> Pedro Montes-Tolentino,<sup>[a]</sup> Wolf Hiller,<sup>[c]</sup> Hazem Alnasr,<sup>[c]</sup> Braulio Rodríguez-Molina,<sup>[d]</sup> Irán F. Hernández-Ahuactzi,<sup>[e]</sup> Hiram Beltrán,<sup>[b,f]</sup> Klaus Jurkschat,<sup>\*,[c]</sup> Herbert Höpfl<sup>\*,[a]</sup>

[a] Prof. Dr. Herbert Höpfl, Dr. Irán Rojas-León, Gelen Gómez-Jaimes, Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Cuernavaca 62209, Morelos, México. E-mail: hhopf@uaem.mx  
[b] Prof. Dr. Hiram I. Beltrán, Gelen Gómez-Jaimes, Departamento de Ciencias Naturales, DCNI, Universidad Autónoma Metropolitana Cuajimalpa, Ciudad de México 05370, México.  
[c] Dr. Hazem Alnasr, Prof. Dr. Wolf Hiller, Prof. Dr. Klaus Jurkschat, Fakultät für Chemie und Chemische Biologie, Technische Universität Dortmund, 44221 Dortmund, Germany. E-mail: klaus.jurkschat@tu-dortmund.de  
[d] Prof. Dr. Braulio Rodríguez-Molina, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, México.  
[e] Dr. Irán F. Hernández-Ahuactzi, Centro Universitario de Tonalá, Universidad de Guadalajara, Av. Nuevo Periférico 555, Ejido San José Tatepozco, Tonalá 45425, Jalisco, México.  
[f] Prof. Dr. Hiram I. Beltrán, Departamento de Ciencias Básicas, DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Ciudad de México 02200, México.

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202101055>.

© 2021 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

# These authors contributed equally to the development of this project

