



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS
BÁSICAS Y APLICADAS**

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**SISTEMAS DE AUTO-ENSAMBLE DERIVADOS DE
COMPUESTOS DE ORGANOESTAÑO (IV) DI- Y TRI-
NUCLEARES COMO BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN**

T E S I S

PARA QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A:

M. en C. IRÁN ROJAS LEÓN

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. HERBERT HÖPFL

CO-DIRECTOR DE TESIS:

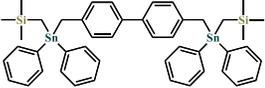
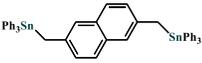
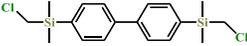
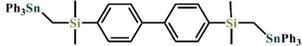
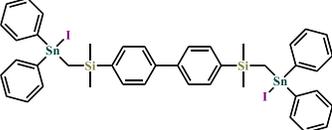
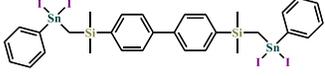
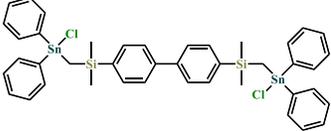
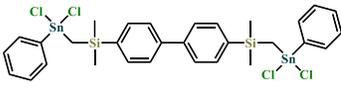
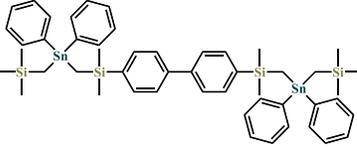
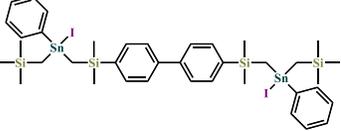
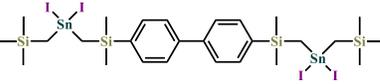
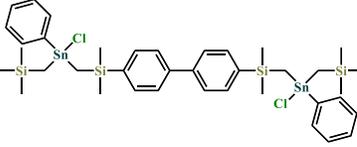
Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT

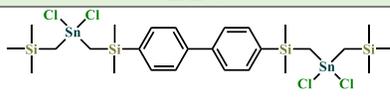
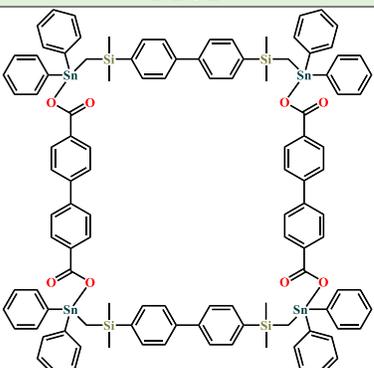
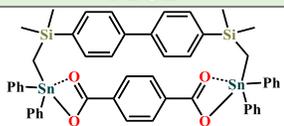
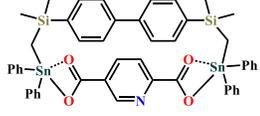
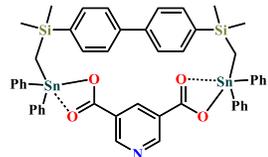
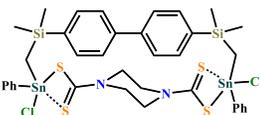
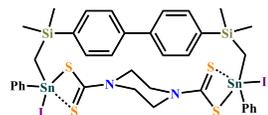
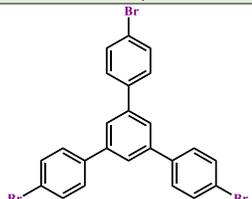
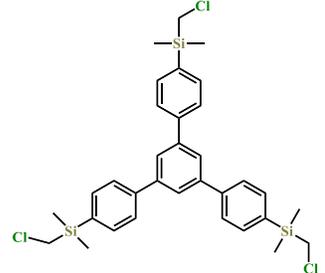
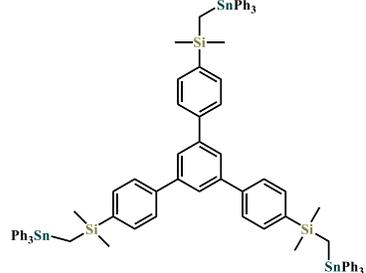
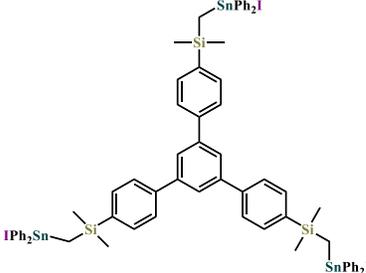
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1 El auto-ensamble	2
2.2 Interacciones no covalentes	3
2.3 Auto-ensamble con compuestos organoestaño(IV)	6
2.3.1 Ensamble de órganoestaño con ligantes carboxilato	7
2.3.2 Geometrías de coordinación para compuestos de organoestaño con carboxilatos	9
2.4 Ensamblados con ligantes ditiocarbamato	13
2.5 Ensamblados metalo-supramoleculares tipo caja	19
2.6 Bloques constructores de diorganoestaño (IV)	22
3. OBJETIVO GENERAL	24
3.1 Objetivos específicos	24
4. HIPOTESIS	24
5. METODOLOGÍA	25
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
6.1 Formación de compuestos dinucleares de estaño	26
6.1.1 Síntesis del bloque constructor dinuclear PRE1	26
6.1.2 Síntesis del compuesto PRE2	30
6.2 Formación y caracterización estructural de compuestos dinucleares de estaño con átomos de silicio en el espaciador	33
6.2.1 Caracterización estructural de BB1–BB4 y sus precursores	35
6.2.1.1 Precursor PRE3	35
6.2.2.2 Compuesto dinuclear de estaño PRE4	38

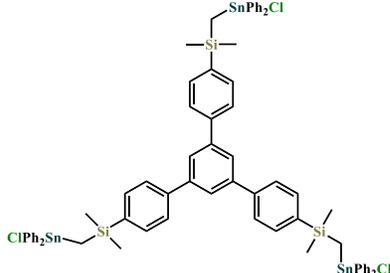
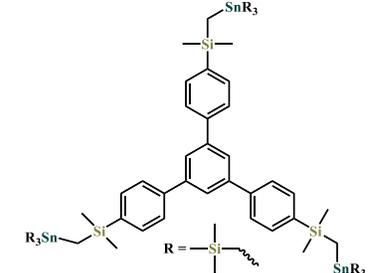
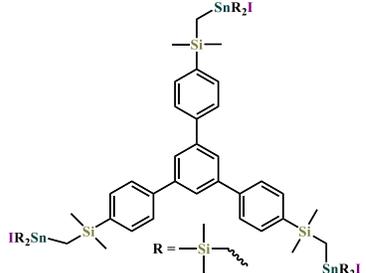
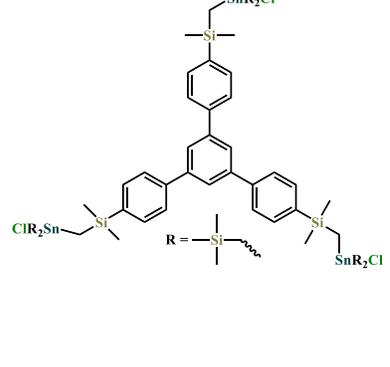
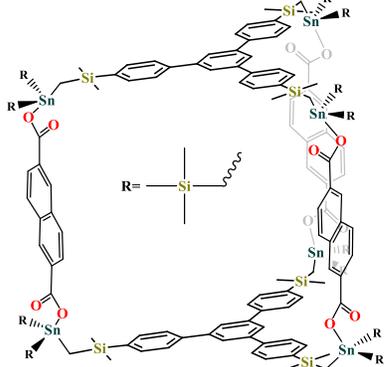
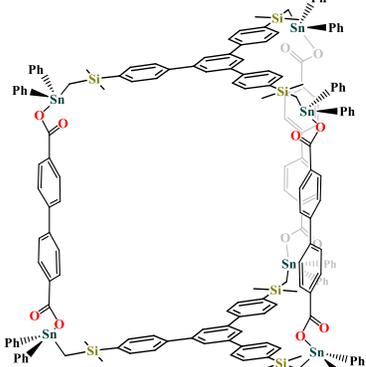
6.2.2.3 Análisis del bloque constructor dinuclear de estaño BB1	43
6.2.2.4 Análisis del bloque constructor dinuclear de estaño BB2	49
6.2.2.5 Análisis del bloque constructor dinuclear de estaño BB3	54
6.2.2.6 Análisis del bloque constructor dinuclear de estaño BB4	58
6.3 Formación de macrociclos a partir de bloques de construcción de organoestaño dinucleares	69
6.3.1 Análisis del compuesto MC1 derivado del ácido 4,4'-bifenildicarboxílico	69
6.3.2 Análisis del compuesto MC2 derivado del ácido tereftálico	76
6.3.3 Análisis del compuesto MC3 derivado del ácido 2,5-piridindicarboxílico	84
6.3.4 Análisis de los compuestos MC4 , MC5 y MC6 derivados del bis-ditiocarbamato de piperazina	90
6.4 Síntesis de bloques constructores trinucleares	101
6.4.1 Análisis del precursor PRE6	101
6.4.2 Síntesis y análisis del compuesto trinuclear de estaño PRE7	103
6.4.3 Síntesis y caracterización del bloque trinuclear de estaño BB9	106
6.4.4 Síntesis y análisis del bloque trinuclear de estaño BB10	108
6.4.5 Síntesis y análisis del compuesto trinuclear PRE8	111
6.4.6 Síntesis y análisis del bloque constructor trinuclear BB11	115
6.4.7 Síntesis y análisis del bloque constructor trinuclear BB12	119
6.5 Auto-ensamble de compuestos tipo caja	129
6.5.1 Metodología para la síntesis de compuestos tipo caja	129
6.5.2 Análisis y caracterización de compuestos tipo caja	129
6.6 Formación de jaulas basadas en un bis(tetraorganoestanoxano)	140
7. CONCLUSIONES	148
8. PERSPECTIVAS	149

9. BIBLIOGRAFÍA	150
10. SECCIÓN EXPERIMENTAL	158
10.1 Métodos generales	158

Tabla de compuestos sintetizados en el proyecto de doctorado.

PRE1	PRE2	PRE3
		
<p>F.Q.: C₄₆H₅₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 900.5</p>	<p>F.Q.: C₄₈H₄₀Sn₂ Peso Molecular: 854.3</p>	<p>F.Q.: C₁₈H₂₄Cl₂Si₂ Peso Molecular: 367.5</p>
PRE4	BB1	BB2
		
<p>F.Q.: C₅₄H₅₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 996.6</p>	<p>F.Q.: C₄₂H₄₄I₂Si₂Sn₂ Peso Molecular: 1096.2</p>	<p>F.Q.: C₃₀H₃₄I₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 1195.8</p>
BB3	BB4	PRE5
		
<p>F.Q.: C₄₂H₄₄Cl₂Si₂Sn₂ Peso Molecular: 913.3</p>	<p>F.Q.: C₃₀H₃₄Cl₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 830.0</p>	<p>F.Q.: C₅₀H₆₆Si₄Sn₂ Peso Molecular: 1016.8</p>
BB5	BB6	BB7
		
<p>F.Q.: C₃₈H₅₆I₂Si₄Sn₂ Peso Molecular: 1116.4</p>	<p>F.Q.: C₂₆H₄₆I₄Si₄Sn₂ Peso Molecular: 1216.0</p>	<p>F.Q.: C₃₈H₅₆Cl₂Si₄Sn₂ Peso Molecular: 933.5</p>

<p style="text-align: center;">BB8</p> 	<p style="text-align: center;">MC1</p> 	<p style="text-align: center;">MC2</p> 
<p>F.Q.: C₂₆H₄₆Cl₄Si₄Sn₂ Peso Molecular: 850.2</p>	<p>F.Q.: C₁₁₂H₁₀₄O₄Si₄Sn₄ Peso Molecular: 2165.0</p>	<p>F.Q.: C₅₀H₄₈O₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 1006.5</p>
<p style="text-align: center;">MC3</p> 	<p style="text-align: center;">MC4</p> 	<p style="text-align: center;">MC5</p> 
<p>F.Q.: C₄₉H₄₇NO₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 1007.5</p>	<p>F.Q.: C₄₈H₁₀₄NO₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 1007.5</p>	<p>F.Q.: C₄₈H₅₂S₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 1078.8</p>
<p style="text-align: center;">MC6</p> 	<p style="text-align: center;">MC7</p> 	<p style="text-align: center;">1,3,5-Tris(4-bromofenil)benceno</p> 
<p>F.Q.: C₃₆H₄₂Cl₂N₂S₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 1007.5</p>	<p>F.Q.: C₃₆H₄₂I₂N₂S₄Si₂Sn₂ Peso Molecular: 1178.4</p>	<p>F.Q.: C₂₄H₁₅Br₃ Peso Molecular: 543.1</p>
<p style="text-align: center;">PRE6</p> 	<p style="text-align: center;">PRE7</p> 	<p style="text-align: center;">BB9</p> 
<p>F.Q.: C₃₃H₃₉Cl₃Si₃ Peso Molecular: 626.3</p>	<p>F.Q.: C₈₇H₈₄Si₃Sn₃ Peso Molecular: 1570.0</p>	<p>F.Q.: C₆₉H₆₉I₃Si₃Sn₃ Peso Molecular: 1719.4</p>

BB10	PRE8	BB11
		
<p>F.Q.: C₆₉H₆₉Cl₃Si₃Sn₃ Peso Molecular: 1445.0</p>	<p>F.Q.: C₇₅H₁₂₀Si₉Sn₃ Peso Molecular: 1630.7</p>	<p>F.Q.: C₅₇H₁₀₅I₃Si₉Sn₃ Peso Molecular: 1780.1</p>
BB12	CC1	CC2
		
<p>F.Q.: C₅₇H₁₀₅Cl₃Si₉Sn₃ Peso Molecular: 1445.0</p>	<p>F.Q.: C₁₅₆H₂₃₄O₁₂Si₁₈Sn₆ Peso Molecular: 3519.4</p>	<p>F.Q.: C₁₈₀H₁₆₂O₁₂Si₆Sn₆ Peso Molecular: 3398.0</p>

Abreviaturas

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
COSY	Correlated spectroscopy
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
DOSY	Diffusion Ordered NMR spectroscopy
FAB	Fast atom bombardment
ESI-TOF	Electrospray ionisation time-of-flight
DRXMC	Difracción de rayos X de monocristal
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization
DFT	Density functional theory
MOFs	Metal-organic Frameworks
DTCs	Ditiocarbamatos
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
KOH	Hidróxido de Potasio
NaOH	Hidróxido de Sodio
BTODE	bis(tetraorganodiestanoxano)
THF	Tetrahidrofurano
C ₆ D ₆	Benceno deuterado
EtOH	Etanol
AgCl	Cloruro de plata
KCl	Cloruro de Potasio
KI	Ioduro de Potasio

Figura 1. Interacciones no-covalentes relevantes en la ingeniería de cristales.	3
Figura 2. Representación del enlace de hidrógeno dado en carboxilatos.	4
Figura 3. Tipos de interacciones π más estudiadas.	4
Figura 4. Potencial electrostático molecular en la superficie de la misma densidad: CF ₄ (a la izquierda), CF ₃ Cl (a la derecha), CF ₃ Br (a la izquierda abajo) y CF ₃ I (a la derecha abajo)	5
Figura 5. Interacciones halógeno•••halógeno. a) Efecto polar “flattening”, donde se muestran diferentes radios atómicos asociados (r), con regiones de densidad electrónica negativa y positiva, b) interacciones tipo I ($\theta_1 \approx \theta_2$).	6
Figura 6. Modos de coordinación de los ligantes carboxilato.	7
Figura 7. Fragmentos de la red cristalina mostrando cúmulos metálicos de estaño los cuales se formaron a partir de; a) ácido <i>cis,cis</i> -1,3,5-ciclohexantricarboxílico, b) ácido <i>trans</i> -1,2-ciclohexandicarboxílico.	8
Figura 8. Estructuras cristalinas con R ₂ Sn derivadas del ácido 1,1'-ferrocendicarboxílico.	8
Figura 9. Ejemplos representativos de estructuras oligonucleares derivados de compuestos organoestaño: a) macrociclo y b) criptando.	9
Figura 10. Estructuras de compuestos con las fórmulas a) [RSn(O)(O ₂ CR')] ₆ (estructura tipo tambor) y b) {[RSn(O)(O ₂ CR')] ₂ } (estructura tipo escalera).	10
Figura 11. Ejemplos de compuestos con la fórmula {[R ₂ Sn(O ₂ CR')] ₂ O} ₂ .	11
Figura 12. Estructuras de compuestos con la fórmula [(R ₂ Sn(O ₂ CR') ₂].	11
Figura 13. Diferentes modos de coordinación para carboxilatos con grupos triorganoestaño(IV).	12
Figura 14. Compuestos de coordinación de triorganoestaño(IV), a) coordinación monodentada, b) coordinación anisobidentada.	12
Figura 15. Estructuras macrocíclicas generadas por grupos de triorganoestaño y carboxilatos.	13
Figura 16. Modos de coordinación de los ditiocarbamatos con iones metálicos.	14
Figura 17. Bis-ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV) con geometrías de a) octaedro distorsionado y bipirámide trapezoidal distorsionada.	14
Figura 18. Formación de sistemas discretos a partir de ligantes ditiocarbamato: a) macrociclos, b) macrobiciclos, c) catenanos y d) esferas.	15
Figura 19. Anfitriones macrocíclicos de zinc que muestran selectividad para la inclusión de huéspedes ditópicos neutros.	16

Figura 20. Ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV) macrocíclicos con distintos grupos orgánicos en el átomo de Sn y con diferente tamaño de espaciador en el ligante.	18
Figura 21. Geometrías optimizadas para macrociclos de ditiocarbamato de paladio(II) con número de metilenos a) pares e b) impares.	19
Figura 22. Estructuras de anfitriones moleculares derivadas de moléculas orgánicas unidas por puentes de hidrógeno.	19
Figura 23. Ejemplos de estructuras metalo-supramoleculares.	20
Figura 24. Foto-dimerización de una estructura tipo caja.	20
Figura 25. Estructuras tipo semicapsula y criptando derivadas de grupos diorganoestaño y ditiocarbamatos tritópicos.	21
Figura 26. Estructuras dinucleares de estaño(IV) generadas por Pannel.	23
Figura 27. Tipo de estructuras que se pueden sintetizar con bloques de construcción organometalicos di- y trinucleares con ligantes ditópicos.	25
Figura 28. Espectro de RMN de ^1H del compuesto PRE1 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	27
Figura 29. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto PRE1 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	28
Figura 30. Espectro de RMN de 2D HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ el cual fue fundamental para la caracterización del compuesto PRE1 (CDCl_3 , 298 K).	28
Figura 31. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto PRE1 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz respectivamente, 298 K).	29
Figura 32. a) Estructura molecular del compuesto PRE1 , b) geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño del compuesto PRE1 .	29
Figura 33. Espectro de masas del compuesto PRE2 en la modalidad de FAB $^+$.	31
Figura 34. a) Estructura molecular del compuesto PRE2 , b) geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño del compuesto PRE2 .	32
Figura 35. Espectro de RMN de ^1H del precursor PRE3 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	35
Figura 36. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del precursor PRE3 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	36
Figura 37. Espectro de RMN HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del precursor PRE3 (CDCl_3 , 298 K).	36
Figura 38. Dos perspectivas de la estructura molecular del precursor PRE3 .	37
Figura 39. Perspectiva de la red cristalina de precursor PRE3 .	38

Figura 40. Espectro de RMN de ^1H de [4,4'-bis(dimetil((trifenilestanil)metil)silil)-1,1'-bifenilo] (PRE4) (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	38
Figura 41. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto PRE4 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	39
Figura 42. Espectros de RMN 2D (HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) del bloque constructor PRE4 (CDCl_3 , 298 K).	40
Figura 43. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor PRE4 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	41
Figura 44. Patrón simulado y experimental para el ion $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ del compuesto PRE4 .	41
Figura 45. a) Estructura molecular del compuesto PRE4 , b) geometría de coordinación alrededor del estaño.	42
Figura 46. Interacciones intermoleculares del tipo $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ en la red cristalina del compuesto PRE2 .	43
Figura 47. Espectro de RMN de ^1H del bloque constructor BB1 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	44
Figura 48. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor BB1 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	45
Figura 49. Espectro de dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto BB1 (CDCl_3 , 298 K).	45
Figura 50. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor BB1 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	46
Figura 51. Espectro de masas del bloque dinuclear BB1 en la modalidad de APCI.	47
Figura 52. Patrón isotópico calculado y experimental (MS-APCI) para el fragmento $[\text{M}-\text{I}]^+$ del compuesto BB1 .	47
Figura 53. a) Estructura molecular del bloque constructor BB1 , b) tetraedro formado alrededor del centro metálico.	48
Figura 54. Diferentes perspectivas de la red cristalina del compuesto BB1 , a) formación de una cadena polimérica a lo largo del eje c, b) perspectiva a lo largo de las cadenas poliméricas (plano ab).	49
Figura 55. Espectro de RMN de ^1H del bloque constructor BB2 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	50
Figura 56. Espectros de RMN de a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y b) bidimensional HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor BB2 (CDCl_3 , 298 K).	51
Figura 57. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor BB2 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	52

Figura 58. Estructura molecular del bloque dinuclear BB2 y la formación del poliedro alrededor del Sn1.	52
Figura 59. Interacciones intra e intermoleculares en la red cristalina del bloque BB2 .	53
Figura 60. Espectro de RMN de ^1H del compuesto BB3 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	54
Figura 61. Espectros de RMN de a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y b) HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto BB3 (CDCl_3 , 298 K).	55
Figura 62. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor BB3 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	56
Figura 63. Espectro de masas del compuesto BB3 en la modalidad de APCI.	56
Figura 64. Distribución isotópica calculada y experimental para el fragmento $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ del bloque constructor BB3 .	57
Figura 65. a) Estructura molecular del bloque constructor BB3 , b) geometría de coordinación alrededor del estaño.	58
Figura 66. Espectro de RMN de ^1H del bloque constructor BB4 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	58
Figura 67. Espectros de RMN de a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y b) HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor BB4 (CDCl_3 , 298 K).	59
Figura 68. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor BB4 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	60
Figura 69. Picos de masas simulado y experimental para el fragmento $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ del bloque dinuclear BB4 .	60
Figura 70. Estructura molecular del bloque constructor BB4 .	61
Figura 71. Interacciones supramoleculares en la red cristalina del compuesto BB4 .	62
Figura 72. Espectro de RMN de ^1H del compuesto MC1 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	70
Figura 73. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC1 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	71
Figura 74. Espectro de RMN bidimensional HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC1 (CDCl_3 , 298 K).	72
Figura 75. Espectro de RMN bidimensional HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC1 (CDCl_3 , 298 K).	72
Figura 76. Comparación de los patrones isotópicos calculados y experimentales en el espectro de masas ESI-TOF del compuesto MC1 .	75

Figura 77. Geometrías optimizadas por el método B3LYP/def2-SVP para ensamblajes [1+1] y [2+2] del compuesto MC1 , con energías relativas para los diferentes conformeros en cada caso.	76
Figura 78. Espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC2 (CDCl_3 , 298 K).	77
Figura 79. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC2 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	78
Figura 80. Espectro de RMN de ^1H -DOSY en C_6D_6 a 298 K.	79
Figura 81. Pico $[\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ del espectro de masas (ESI-TOF $^+$) simulado y experimental del compuesto MC2 .	79
Figura 82. Estructuras moleculares que conforman la unidad asimétrica de la red cristalina del compuesto MC2 . Parte de los grupos Sn-Ph presentan desorden que no es ilustrados.	80
Figura 83. Geometría de coordinación alrededor de los átomos de estaño en las estructuras moleculares de la red cristalina del compuesto MC2 .	82
Figura 84. Espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuestps MC2 con diferentes disolventes; CDCl_3 , MeOD-d_4 , DMSO-d_6 y Pyr-d_5 (79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	83
Figura 85. Conformeros para los compuestos a) MC2 y b) MC2 (H_2O) analizadas por cálculos teóricos (B3LYP/def2-SVP).	84
Figura 86. Espectro de RMN de ^1H del compuesto MC3 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	85
Figura 87. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC3 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	86
Figura 88. Espectros de dos dimensiones de RMN COSY ^1H - ^1H , HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC3 (CDCl_3 , 298 K).	87
Figura 89. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC3 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	88
Figura 90. Pico de masas APCI de alta resolución simulado y experimental para el ion molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ del compuesto MC3 .	88
Figura 91. Estructura molecular del compuesto MC3 .	89
Figura 92. Geometría de coordinación alrededor de los átomos de estaño en la estructura cristalina del compuesto MC3 . a) átomo de estaño que tiene coordinado una molécula de agua, b) átomo de estaño que está coordinado por una molécula de etanol.	92
Figura 93. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC4 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	90
Figura 94. Espectro de masas del compuesto MC4 y patrón isotópico experimental y calculado del fragmento $[\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{S}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ (M-Ph).	92

Figura 95. Espectro de RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC5 (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K)	93
Figura 96. Picos del espectro de masas (ESI) para el compuesto MC5 a) fragmento $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ y b) fragmento $[\text{M}-\text{PhCl}]^+$.	95
Figura 97. Estructura molecular del compuesto MC5 .	95
Figura 98. Geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño.	96
Figura 99. Confórmeros para el compuesto MC5 analizadas por cálculos teóricos (B3LYP/def2-SVP/def2-TZVP).	97
Figura 100. Interacciones supramoleculares del tipo $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ en la red cristalina del compuesto MC5 .	97
Figura 101. Estructura molecular del compuesto MC6·CH₂Cl₂ .	98
Figura 102. Geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada del estaño.	99
Figura 103. Espectro de RMN ^1H del precursor PRE6 y espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del precursor PRE6 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	102
Figura 104. Espectro de RMN ^1H del compuesto trinuclear PRE7 (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K)	104
Figura 105. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto trinuclear PRE7 (CDCl_3 , 150.9 MHz, 298 K).	105
Figura 106. Espectro de RMN de dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto trinuclear PRE7 (CDCl_3 , 298 K).	105
Figura 107. Espectros de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto trinuclear PRE7 (CDCl_3 , 119.2 y 223.8 MHz, 298 K).	106
Figura 108. Espectro de RMN ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño BB9 (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K).	107
Figura 109. Espectros de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño BB9 (CDCl_3 , 119.2 y 223.8 MHz, 298 K).	108
Figura 110. Espectro de RMN ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño BB10 (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K).	109
Figura 111. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño BB10 (CDCl_3 , 119.2 y 223.8 MHz, 298 K).	110
Figura 112. Espectro de masas del compuesto BBC10 en la modalidad de FAB^+ .	110
Figura 113. Espectro de RMN ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño PRE8 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	113
Figura 114. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño PRE8 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	113

Figura 115. Espectros de RMN HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño PRE8 (CDCl_3 , 298 K).	114
Figura 116. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño PRE8 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	115
Figura 117. a) Espectro de masas del compuesto PRE8 en la modalidad de APCI en alta resolución. b) Comparación de patrón isotópico experimental y simulado del ion $[\text{C}_{69}\text{H}_{115}\text{Si}_9\text{Sn}_3]^+$.	115
Figura 118. Espectro de RMN ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño BB11 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	117
Figura 119. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño BB11 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	118
Figura 120. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño BB11 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	118
Figura 121. Espectro de RMN de ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño BB12 (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).	121
Figura 122. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño BB12 (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).	121
Figura 123. Espectros de RMN en dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño BB12 (CDCl_3 , 298 K).	122
Figura 124. Espectros de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño BB12 (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).	123
Figura 125. Espectro de masas del compuesto BB12 con la técnica de APCI en alta resolución, así como el pico experimental y simulado del monómero.	124
Figura 126. Pico de masas en APCI alta resolución correspondiendo a un dímero formado a partir del bloque constructor trinuclear de estaño BB12 .	124
Figura 127. Estructura molecular del compuesto BB12 y su respectiva geometría de coordinación de los átomos de estaño (Sn1).	125
Figura 128. Fragmento dimérico formado en la red cristalina del bloque constructor BB12 .	126
Figura 129. Apilamiento de las estructuras del bloque constructor BB12 en la red cristalina.	127
Figura 130. Formación de macrociclos derivados del bloque constructor BB12 a través de interacciones $\text{C}\cdots\text{H}$ en la red cristalina.	127
Figura 131. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto CC1 (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K).	130
Figura 132. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto CC1 (CDCl_3 , 150.9 MHz, 298 K).	130
Figura 133. Espectros de RMN en dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la caja CC1 (CDCl_3 , 298 K).	131
Figura 134. Espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ del compuesto CC1 (CDCl_3 , 119.2 y 223.8 MHz, 298 K).	132
Figura 135. Espectro de difusión de RMN ^1H -DOSY en C_6D_6 a 298 K del compuesto CC1 .	133

Figura 136. Espectro de RMN ^1H del compuesto CC2 (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K).	135
Figura 137. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto CC2 (CDCl_3 , 150.9 MHz, 298 K).	135
Figura 138. Espectro de dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto CC2 (CDCl_3 , 298 K).	136
Figura 139. Espectro de RMN de ^1H -DOSY en C_6D_6 a 298.3 K del compuesto CC2 .	137
Figura 140. Estructuras obtenidas por medio de cálculos teóricos DFT (B3LYP/def2-SVP) de los compuestos tipo caja a) CC1 y b) CC2 .	138
Figura 141. Perspectiva del fragmento tipo escalera en la estructura molecular del compuesto CC3 .	141
Figura 142. a) Unidad asimétrica de la estructura del compuesto CC3 , b) estructura molecular tipo jaula completa.	141
Figura 143. Geometrías de coordinación alrededor de los átomos de estaño en la estructura del compuesto CC3 .	142
Figura 144. Interacciones intramoleculares en la jaula del compuesto CC3 .	143
Figura 145. Formación de la estructura tipo escalera del compuesto CC4 .	144
Figura 146. Geometrías de coordinación de los átomos de estaño en el compuesto CC4 .	144
Figura 147. a) Unidad asimétrica de la estructura del compuesto CC4 , b) estructura molecular tipo jaula completa.	145
Figura 148. Perspectiva de las cavidades en el compuesto CC4 .	146
Figura 149. Comparación del tamaño entre jaulas basadas en BTODE derivadas de bloques de construcción dinucleares.	147

SUMMARY

This thesis presents methods and strategies for the synthesis of new organometallic compounds, which we call “building blocks” and are intended to build supramolecular structures such as macrocycles, boxes and cages. This type of supramolecular structures have been of importance during the last decades for having important applications, such as the storage of chemical compounds, ionic and molecular recognition, substrate transport and catalysis reactions. In contrast to previous work, the project of this thesis is based on di- and trinuclear organotin (IV) blocks, which are relatively novel for the construction of supramolecular structures, and ditopic binders such as di-carboxylates and bis-dithiocarbamates. The self-assembly of the macrocycles and cages reported below was achieved.

Five precursors were synthesized for the formation of dinuclear building blocks (**BB**): 1,4-[(Me₃SiCH₂Ph₂)SnCH₂-C₁₂H₈-CH₂SnPh₂(CH₂SiMe₃)] (**PRE1**), 1,4-[Ph₃SnCH₂-C₁₀H₆-CH₂SnPh₃] (**PRE2**), 1,4-[ClCH₂SiMe₂-C₁₂H₈-Me₂SiCH₂Cl] (**PRE3**), 1,4-[Ph₃SnCH₂SiMe₂-C₁₂H₈-Me₂SiCH₂SnPh₃] (**PRE4**) and 1,4-[(Me₃SiCH₂)Ph₂SnCH₂SiMe₂-C₁₂H₈-(Me₂SiCH₂SnPh₂(CH₂SiMe₃))] (**PRE5**). From precursors **PRE2**, **PRE4** and **PRE5** 12 dinuclear building blocks were derived: 1,4-[IPh₂SnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPh₂] (**BB1**), 1,4-[I₂PhSnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPhI₂] (**BB2**), 1,4-[ClPh₂SnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPh₂Cl] (**BB3**), 1,4-[Cl₂PhSnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPhCl₂] (**BB4**), 1,4-[(Me₃SiCH₂)IPhSnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPhI(CH₂SiMe₃)] (**BB5**), 1,4-[(Me₃SiCH₂)I₂SnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnI₂(CH₂SiMe₃)] (**BB6**), 1,4-[(Me₃SiCH₂)ClPhSnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPhCl(CH₂SiMe₃)] (**BB7**), 1,4-[(Me₃SiCH₂)Cl₂SnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnCl₂(CH₂SiMe₃)] (**BB8**). Likewise, three precursors were synthesized for the formation of trinuclear building blocks; 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂Cl]C₆H₄}C₆H₃ (**PRE6**), 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnPh₃]C₆H₄}C₆H₃ (**PRE7**) and 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnPh(CH₂SiMe₃)₂]C₆H₄}C₆H₃ (**PRE8**) that derived in 4 tectones, viz. 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnPh₂I]C₆H₄}C₆H₃ (**BB9**), 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnPh₂Cl]C₆H₄}C₆H₃ (**BB10**), 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnI(CH₂SiMe₃)₂]C₆H₄}C₆H₃ (**BB11**) and 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnCl(CH₂SiMe₃)₂]C₆H₄}C₆H₃ (**BB12**). From blocks **BB1** and **BB2**, 4 macrocycles were derived in combination with aromatic dicarboxylic acids, i.e. biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, terephthalic acid, 2,5-pyridinedicarboxylic acid and 3,5-pyridinedicarboxylic acid: **MC1**, **MC2**, **MC3** and **MC4**. From the dinuclear blocks **BB2–BB4**, three additional macrocycles were synthesized using piperazine bis-dithiocarbamate as ditopic ligand (**MC5**, **MC6** and **MC7**, respectively). In addition, from the dinuclear blocks **BB2** and **BB4** two cage-type compounds based on bis(tetraorganodistannoxane) groups were derived, in which a different conformation was observed in each case, although they were derived from similar blocks changing only the halogen atoms at the tin atoms. From the trinuclear tectons **BB10** and **BB12**, two box-type compounds derived from aromatic dicarboxylic acids (biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid and naphthalene-2,6-dicarboxylic acid) were prepared.

Analysis of the dinuclear organotin blocks by means of single-crystal X-ray diffraction analysis showed that the tin atoms can be accommodated in the 3D space in a "syn" disposition. This occurred in the mono-halogenated blocks **BB1** and **BB3**, while for the tetra-halogenated block the "anti" disposition was observed. Crystals were also obtained for the trinuclear building block **BB12**, showing stacking through intermolecular interactions of Sn•••Cl type in the crystalline network. A dimeric fragment of this arrangement could be also observed by means of mass spectrometry (APCI⁺).

The crystal structures of **MC2**, **MC3**, **MC6** and **MC7** evidenced the formation of macrocyclic [1 + 1] assemblies. The X-ray diffraction study showed also that the tin atoms still presents Lewis acidity, since a solvent molecule (H₂O, EtOH) was coordinated as Lewis base to each tin atom. This also occurs in solution, as detected by the chemical shift variation in the ¹¹⁹Sn NMR spectra in the presence of coordinating solvents such as MeOD, DMSO-d₆ and pyridine-d₅; however, this coordination was not observed in the macrocyclic compounds derived from piperazine bis-dithiocarbamate (**MC6** and **MC7**). For macrocycle **MC1** derived from biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, a [2 + 2] assembly is proposed, since by means of DFT calculations it was found that the formation of a [1 + 1] cycle is difficult to achieve due to the large size of the biphenyl spacer. Macrocycles **MC6** and **MC7** have two different chemical configurations (*syn* and *anti*); however, in the crystal lattice of both samples the Sn–Cl and Sn–I groups, respectively, are *anti*. Theoretical DFT calculations showed that there is only a small energy difference between the two isomers, which is in agreement with the fast equilibrium found in solution as evidenced by a single set of ¹¹⁹Sn NMR signals at room temperature. The dinuclear blocks **BB2** and **BB4** could be assembled by means of the formation of bis-(distannoxane) type structures, joining four blocks. Finally, the box structures **CC1** and **CC2** were assembled in 2:3 reactions between blocks **BB10** or **BB12** and naphthalene-2,6-dicarboxylic acid or biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid and analyzed by elemental analysis, NMR, IR spectroscopy, mass spectrometry and theoretical calculations.

RESUMEN

En esta tesis se presentan métodos y estrategias para la síntesis de nuevos compuestos organometálicos, los cuales denominamos “bloques constructores”, ya que con ellos se pretende la construcción de estructuras supramoleculares tales como: macrociclos, cajas y jaulas. Estas estructuras supramoleculares han tenido gran importancia durante las últimas décadas por tener aplicaciones importantes, entre las cuales se encuentran el almacenamiento de moléculas, el reconocimiento iónico y molecular, el transporte de sustratos y reacciones de catálisis. A diferencia de otros trabajos, en este proyecto de tesis se partió de bloques di- y trinucleares de organoestaño (IV), lo cual es relativamente nuevo para la construcción de estructuras supramoleculares, y se seleccionaron ligantes ditópicos tales como dicarboxilatos y bis(ditiocarbamatos) orgánicos para las reacciones de auto-ensamble de macrociclos y jaulas que se reportan a continuación.

Se sintetizaron 5 precursores requeridos para la formación de los bloques constructores dinucleares (**BB**): 1,4-[(Me₃SiCH₂Ph₂)SnCH₂-C₁₂H₈-CH₂SnPh₂(CH₂SiMe₃)] (**PRE1**), 1,4-[Ph₃SnCH₂-C₁₀H₆-CH₂SnPh₃] (**PRE2**), 1,4-[ClCH₂SiMe₂-C₁₂H₈-Me₂SiCH₂Cl] (**PRE3**), 1,4-[Ph₃SnCH₂SiMe₂-C₁₂H₈-Me₂SiCH₂SnPh₃] (**PRE4**) y 1,4-[(Me₃)SiCH₂Ph₂SnCH₂Si-C₁₂H₈-Me₂SiCH₂SnPh₂(CH₂SiMe₃)] (**PRE5**). De los precursores **PRE2**, **PRE4** y **PRE5** se derivaron 12 bloques constructores dinucleares: 1,4-[IPh₂SnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPh₂I] (**BB1**), 1,4-[I₂PhSnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPh₂I₂] (**BB2**), 1,4-[ClPh₂SnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPh₂Cl] (**BB3**), 1,4-[Cl₂PhSnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPhCl₂] (**BB4**), 1,4-[(Me₃SiCH₂)IPhSnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPhI(CH₂SiMe₃)] (**BB5**), 1,4-[(Me₃SiCH₂)I₂SnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnI₂(CH₂SiMe₃)] (**BB6**), 1,4-[(Me₃SiCH₂)ClPhSnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnPhCl(CH₂SiMe₃)] (**BB7**), 1,4-[(Me₃SiCH₂)Cl₂SnCH₂Me₂Si-C₁₂H₈-SiMe₂CH₂SnCl₂(CH₂SiMe₃)] (**BB8**). Así mismo se sintetizaron tres precursores para los bloques de construcción trinucleares; 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂Cl]C₆H₄}C₆H₃ (**PRE6**), 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnPh₃]C₆H₄}C₆H₃ (**PRE7**) y 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnPh(CH₂SiMe₃)₂]C₆H₄}C₆H₃ (**PRE8**) que derivó en 4 tectones, 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnPh₂I]C₆H₄}C₆H₃ (**BB9**), 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnPh₂Cl]C₆H₄}C₆H₃ (**BB10**), 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnI(CH₂SiMe₃)₂]C₆H₄}C₆H₃ (**BB11**) y 1,3,5-tris{4'-[SiMe₂CH₂SnCl(CH₂SiMe₃)₂]C₆H₄}C₆H₃ (**BB12**). A partir de los bloques **BB1** y **BB2** se sintetizaron 4 macrociclos derivados de los ácidos dicarboxílicos aromáticos: ácido biphenyl-4,4'-dicarboxílico, ácido tereftálico, ácido 2,5-piridindicarboxílico y ácido 3,5-piridindicarboxílico (**MC1**, **MC2**, **MC3** y **MC4**, respectivamente). Con los bloques dinucleares **BB2–BB4** se sintetizaron tres macrociclos adicionales con el bis(ditiocarbamato) de piperazina (**MC5**, **MC6** y **MC7**, respectivamente). De los bloques dinucleares **BB2** y **BB4** se derivaron dos compuestos tipo jaula basados en unidades bis(tetraorganodiestanoxano), en los cuales se observa una conformación distinta en cada caso, sin importar que son derivadas de bloques similares cambiando solamente los átomos de halógeno enlazados al átomo de estaño. A partir de los tectones trinucleares **BB10** y

BB12 se prepararon dos compuestos tipo caja derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos (ácido fenil-4,4'-dicarboxílico y ácido naftalen-2,6-dicarboxílico).

Al analizar los bloques dinucleares de organoestaño por medio de difracción de rayos X de monocristal, se observó que los átomos de estaño pueden acomodarse en el espacio en disposición “syn”. Esto ocurrió en los bloques mono-halogenados **BB1** y **BB3**, mientras que para el bloque tetra-halogenado se observó la disposición “anti”. También se logró analizar la estructura molecular por medio de difracción de rayos X del bloque constructor trinuclear **BB12**, donde en la red cristalina se observa un apilamiento con interacciones intermoleculares de tipo Sn•••Cl. Un fragmento dimérico de este arreglo se pudo observar también por medio de espectrometría de masas (APCI).

Se obtuvieron cristales de los macrociclos **MC2**, **MC3**, **MC6** y **MC7**, en los cuales se observó la formación de un ensamble [1+1] por medio de difracción de rayos X. Por medio de este estudio se observó que el átomo de estaño aún presenta acidez de Lewis ya que se coordinó una molécula de disolvente (H₂O, EtOH) como base de Lewis a cada estaño. Esto ocurre también en solución, y el fenómeno se detectó por el cambio de desplazamiento químico en RMN de ¹¹⁹Sn en presencia de disolventes coordinantes tales como MeOD, DMSO-d₆ y piridina-d₅; no obstante, esta coordinación no se aprecia en los compuestos macrocíclicos derivados del bis(ditiocarbamato) de piperazina (**MC6** y **MC7**). Para el macrociclo **MC1** derivado del ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico se propone una estructura [2+2] ya que por medio de cálculos DFT se encontró que la formación de un ciclo [1+1] es difícil de alcanzar debido a que el tamaño del espaciador bifenilo generaría una estructura muy tensa. Los macrociclos **MC6** y **MC7** presentan dos configuraciones químicas diferentes (syn y anti); no obstante, en la red cristalina los grupos Sn-Cl y Sn-I, respectivamente, son *anti*. Cálculos teóricos mostraron que hay poca diferencia de energía entre los dos isómeros, lo que está de acuerdo con el equilibrio rápido encontrado en solución donde se observó un solo conjunto de señales en RMN de ¹¹⁹Sn a temperatura ambiente. Los bloques dinucleares **BB2** y **BB4** se ensamblaron por medio de la formación de estructuras tipo bis(diestanoxano), uniéndose cuatro bloques. Finalmente, las estructuras tipo caja **CC1** y **CC2** se ensamblaron en una reacción 2:3 entre los bloques **BB10** o **BB12** y el ácido naftalen-2,6-dicarboxílico o bifenil-4,4'-dicarboxílico, las cuales se analizaron por análisis elemental, espectroscopias de RMN e IR, espectrometría de masas y cálculos teóricos.

1. INTRODUCCIÓN

Inicialmente las interacciones no-covalentes recibieron interés por la formación de compuestos anfitrión/huésped y su relevancia en la formación de las estructuras secundarias y terciarias de proteínas; posteriormente se aplicaron en la construcción de entidades supramoleculares a partir de componentes moleculares. Estas construcciones están unidas por enlaces coordinativos, puentes de hidrógeno, interacciones $\pi\cdots\pi$, fuerzas de Van der Waals y otras interacciones débiles. Esto muestra que la química supramolecular es un área de investigación de vanguardia, debido a la gran cantidad de diversos ensamblajes que se pueden formar mediante el uso de una variedad de interacciones intermoleculares no covalentes. Ejemplos representativos son los frascos moleculares,^{1a} sistemas de relevancia biológica que tienen la capacidad de imitar la función de enzimas (enzyme mimics) y dispositivos moleculares, por ejemplo, sensores,^{1b,c} cables,^{1d,e} rectificadores,^{1f} y cristales líquidos.^{1g,h}

El método del auto-ensamble utilizando un centro metálico ha dado lugar a la síntesis de un gran número de estructuras en dimensión cero, en forma de macrociclos,^{2a} jaulas^{2b} y esferas,^{2c} en una dimensión, en forma de cadenas infinitas, estructuras helicoidales, tubos y escaleras,³ en dos dimensiones, en forma de redes tipo panal de abeja, y en tres dimensiones, en forma de los MOFs (metal organic frameworks).⁴ En estos últimos ensamblajes, el ligante polidentado y el centro metálico juegan un papel fundamental que nos permite crear arquitecturas complejas y poco comunes.

El auto-ensamble dirigido por un metal provee ventajas sobre las tradicionales síntesis:⁵

1. Se necesitan pocas subunidades para generar arquitecturas complejas y en su formación, los procesos de construcción se dirigen vía la formación de enlaces reversibles, lo que permite la corrección de errores durante el auto ensamble.
2. Las reacciones generalmente llevan a un solo producto, el termodinámicamente más estable.

La arquitectura estructural, es decir, la predicción de la dimensión y forma de la estructura supramolecular, son controladas por el centro metálico y los sitios de coordinación del ligante. Por lo tanto, debemos tener en cuenta ciertas características del metal como: el tamaño, el número de coordinación, la carga y el estado de oxidación. Mientras que para los ligantes debemos conocer: el número de sitios y el modo a través del cual se pueden coordinar a los metales, la longitud o tamaño de su cadena, la flexibilidad o rigidez de las partes que lo conforman, entre otras.⁵

Durante los últimos años se han sintetizado una gran variedad de estructuras metalo-supramoleculares con carboxilatos y ditiocarbamatos (DTCs), poniendo especial atención al grupo espaciador, ya que éste modula el tamaño de la cavidad. Además, con el fin de lograr

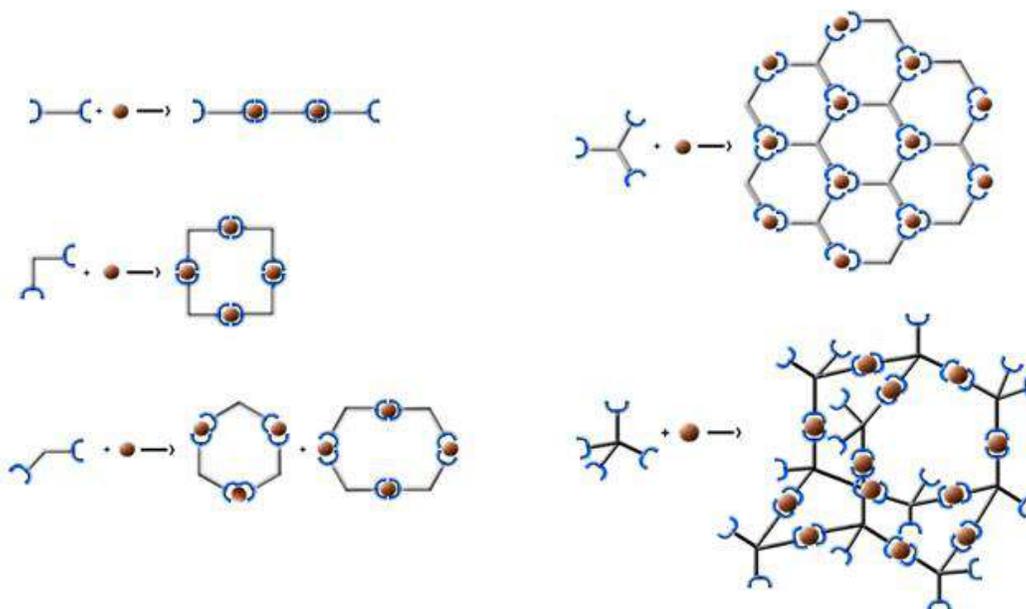
la inclusión de moléculas en las cavidades, el espaciador puede contener átomos donadores y aceptores de densidad electrónica capaces de interactuar con diferentes huéspedes.⁶ En la literatura se han reportado metalo-macrociclos de carboxilatos y ditiocarbamatos que tienen la función de ser receptores de moléculas neutras, cationes y especies aniónicas.^{6b,7} Así como también se ha estudiado el reconocimiento de pares iónicos, en donde una parte del macrociclo incluye un huésped aniónico y la otra el huésped catiónico.⁷

Una característica adicional de los compuestos metálicos tipo carboxilato y/o ditiocarbamato es su capacidad de asociación supramolecular involucrando a los centros metálicos (ácidos de Lewis), por ejemplo; entre átomos de estaño (Sn) y átomos donadores como el oxígeno (O), azufre (S) y los halógenos (bases de Lewis). Estas interacciones intermoleculares son importantes para la ingeniería de cristales y pueden ser empleadas para la formación dirigida de estructuras cristalinas específicas y, por lo tanto, es importante entender y conocer la direccionalidad y la influencia de la geometría molecular en estos procesos.⁸

2. ANTECEDENTES

2.1 El auto-ensamble

El auto-ensamble metal-dirigido es una poderosa técnica para la construcción de estructuras supramoleculares metálicas, por un camino espontáneo, preciso y reversible; de esta manera, múltiples bloques ensamblan estructuras supramoleculares con formas finitas y tamaños con un carácter direccional fuerte.⁹



Esquema 1. Auto-ensamble metal-dirigido.⁹

La base para la construcción de los macrociclos y cajas son los bloques de construcción (tectones), los cuales usualmente son simples estructuralmente, tienen la forma apropiada y tienen grupos que pueden interactuar con otros ligantes.

2.2 Interacciones no covalentes

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 interacciones intermoleculares: interacciones electrostáticas, $\pi \cdots \pi$, catión $\cdots \pi$, enlace de hidrógeno (Figura 1) y enlaces de halógeno.¹⁰

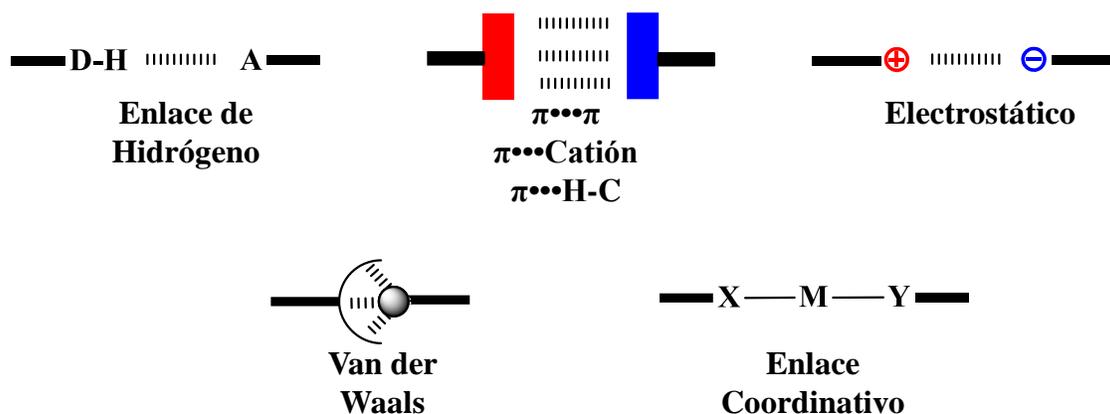


Figura 1. Interacciones no-covalentes relevantes en la ingeniería de cristales.¹⁰

Estas interacciones son importantes ya que son esenciales en los campos del reconocimiento molecular (anfitrión-huésped),¹¹ los procesos de co-cristalización de fármacos, las interacciones soluto-solvente para la formación de clatratos estables, entre otros.^{11,12} Entender claramente los fundamentos de estas interacciones nos permite incursionar en las áreas de: ingeniería de cristales,¹³ el diseño de nuevos materiales sólidos con propiedades físico-químicas deseadas y la química supra-molecular.^{14, 15}

Los enlaces de hidrógeno son descritos por la fórmula $X-H \cdots Y-Z$ son de las interacciones no covalentes más importantes para la formación de estructuras supramoleculares. La definición más reciente es: “la interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno proveniente de una molécula $X-H$, en el cual X es más electronegativo que H , y un átomo o grupo de átomos electronegativos o de carga (+) en la misma o entre moléculas diferentes.¹⁵ Algunos criterios para los enlaces de hidrógeno mencionados por Arunan y co. son: Las energías involucradas en la formación de un enlace de hidrógeno incluyen las de origen electrostático, las de tipo donador-aceptor, y las provenientes de dispersión. 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° . Un valor cercano a

180° implica mayor fuerza del enlace de hidrógeno y una distancia H•••Y menor. La distancia entre los átomos X–H generalmente se ve incrementada con la formación del enlace de hidrógeno, resultando en el desplazamiento hacia el rojo en la frecuencia de la vibración de estiramiento del enlace X–H en el espectro infrarrojo.^{15b}

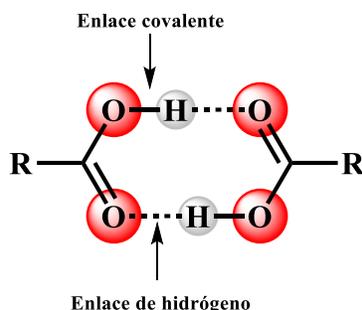


Figura 2. Representación del enlace de hidrógeno dado en carboxilatos.^{15b}

Las interacciones π constituyen una de las más importantes interacciones no covalentes. Se dividen en varios tipos (π - π , catión- π , C-H/ π , etc). Las interacciones π - π influyen en el plegamiento de varias proteínas y muchas interacciones en fármacos.^{15c} Se consideran cuatro prototipos de dímeros de benceno como modelos para efectos de interacciones aril-aril. El sándwich y las estructuras desplazadas de forma paralela presentan configuraciones cara a cara, mientras que las configuraciones en forma “T” y cara-borde que son del tipo C-H••• π son quizás las interacciones más descritas ampliamente.^{15d} Hunter y co. introdujeron un modelo de efectos del sustituyente en interacciones aromáticas borde a cara en donde la diferencia entre las energías de las interacciones se debe a cambios en:

- Interacciones electrostáticas entre la carga parcial positiva de átomos de hidrógeno en el borde de los anillos y la nube π de la cara de otro anillo.
- Interacciones electrostáticas entre los dipolos globales de los dos sustituyentes de los anillos.

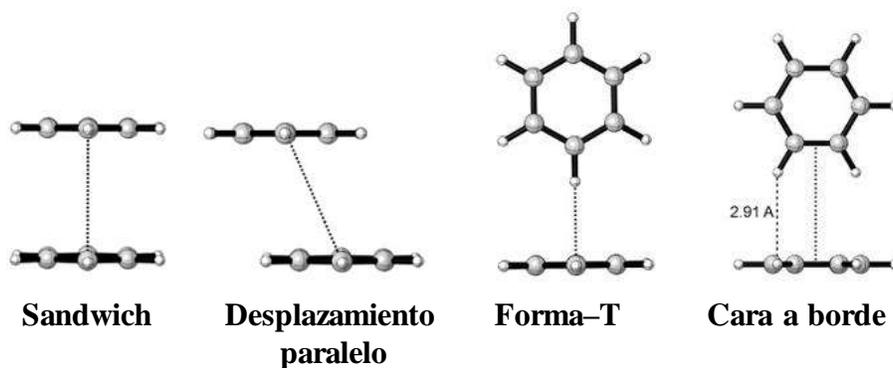
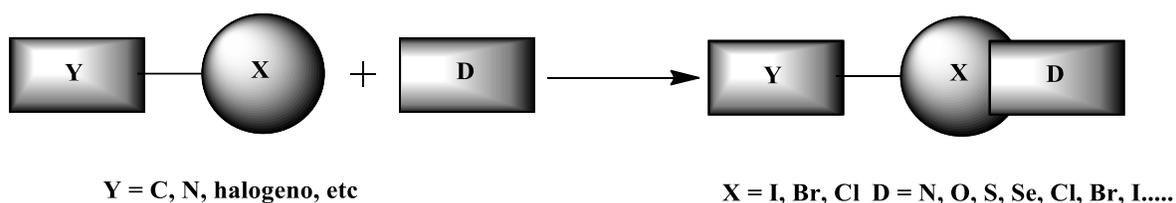


Figura 3. Tipos de interacciones π más estudiadas.^{15e}

Los enlaces de halógeno son interacciones no covalentes donde los átomos funcionan como especies electrofílicas y nucleofílicas. Las características geométricas y energéticas de las interacciones son descritas por las características moleculares y con la habilidad específica de establecer estas interacciones.¹⁶ En las moléculas orgánicas, la ubicación del halógeno en una posición periférica permite que éste se involucre en estas interacciones.

Los enlaces de halógeno intermoleculares, pueden ser descritos en general como $D \cdots X-Y$, donde X es el átomo de halógeno electrofílico (ácido de Lewis, enlace de halógeno donador), D es un donador de densidad electrónica (base de Lewis, enlace de halógeno aceptor) y Y es un carbono, nitrógeno o átomo de halógeno (Esquema 2).



Esquema 2. Esquema general para la formación de los enlaces de halógeno.

A lo largo del eje del enlace C-X el potencial positivo incrementa de flúor al yodo, esto es conocido como “polarizabilidad del átomo de halógeno”. El potencial electrostático es negativo en casi todo el alrededor del átomo de flúor debido a su tamaño pequeño; sin embargo, empiezan a emerger áreas de carga positivas para los átomos de Cl, Br y I. Esta área es representada por un anillo electroneutral y por un cinturón cargado negativamente (Figura 4).¹⁷

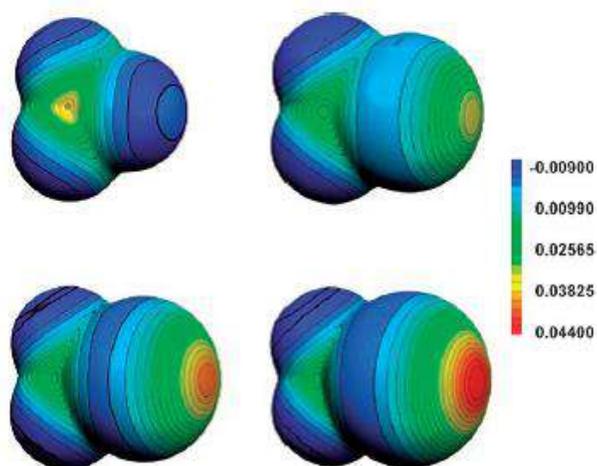


Figura 4. Potencial electrostático molecular en la superficie de la misma densidad: CF₄ (a la izquierda), CF₃Cl (a la derecha), CF₃Br (a la izquierda abajo) y CF₃I (a la derecha abajo).¹⁷

Con el modelo del potencial electrostático anisotrópico descrito anteriormente, los átomos de Cl, Br y I muestran carácter anfifílico (hidrofílico e hidrofóbico). Los átomos de halógeno pueden tener sitios deficientes de densidad electrónica cuando los contactos son por el polo (electrofílico), pero también tienen sitios ricos de densidad electrónica cuando los contactos son por el ecuador (nucleofílico).¹⁸ Los datos experimentales en las fases sólida, líquida y gas confirman que: la fuerza de los enlaces donadores incrementa en orden de cloro < bromo < yodo.¹⁹

Las características geométricas de las interacciones halógeno...halógeno (C-X...X-C, X = Cl, Br, I) se clasifican en dos tipos diferentes (tipo I y tipo II) basados en los ángulos geométricos de C-X...X; θ_1 y θ_2 .²⁰ Las interacciones de tipo I (Figura 5b) son simétricas y ocurren siempre alrededor de un centro de inversión cristalográfico. Estas interacciones son de tipo van der Waals por lo que son de las más cortas.

Las interacciones de tipo II (Figura 5c) que pueden ser asociadas a una polarización positiva en la región polar del átomo de Cl y una polarización negativa en la región ecuatorial.

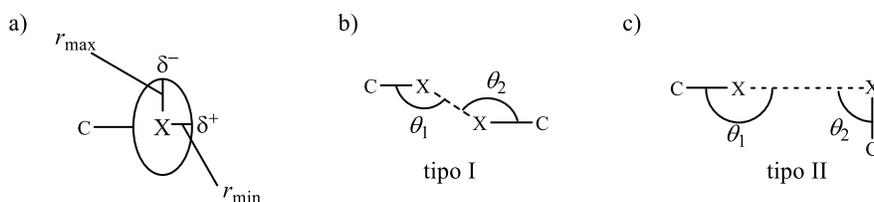


Figura 5. Interacciones halógeno...halógeno. a) Efecto polar “flattening”, donde se muestra diferentes radios atómicos asociados (r), con regiones de densidad electrónica negativa y positiva, b) interacciones tipo I ($\theta_1 \approx \theta_2$), c) interacciones tipo II.²⁰

2.3 Auto-ensamble con compuestos organoestaño(IV)

Los compuestos de organoestaño han recibido considerable atención durante los últimos años para aplicaciones industriales, la agricultura y la medicina.^{12a,b} Los compuestos de organoestaño exhiben enlaces metal-carbono relativamente fuertes y son generalmente estables en el ambiente.

Estudios previos con componentes organoestaño mononucleares demostraron un amplio potencial para el ensamble de macrociclos,²¹ compuestos tipo caja²² y agregados poliméricos incluyendo estructuras tipo MOF que se describirán a continuación.²³ Sin embargo, ensambles supramoleculares derivados de di-, tri- y otros precursores de organoestaño oligonucleares están casi inexplorados. Hasta el momento, solo hay una serie de jaulas del tipo bis(tetraorganodiestanoxano) basados en tectones dinucleares de organoestaño, con el tamaño de la cavidad variable en dependencia del ligante espaciador

orgánico entre los átomos de estaño, que se describen con más detalle en la sección de los ensamblajes con carboxilatos.²⁴

El número de candidatos para el auto-ensamble derivado de bloques de construcción organometálicos es reducido. En primer lugar, los bloques de construcción deben tener enlaces metal-carbono razonablemente estables desde el punto de vista cinético y termodinámico. En segundo lugar, porque las entidades organometálicas deben tener un centro metálico lo suficientemente grande para la combinación con ligantes con grupos quelato que son preferidos para el auto-ensamble debido a su mayor direccionalidad en comparación con ligantes monodentados.²⁵ Los compuestos de organoestaño cumplen con estos dos requisitos y, por lo tanto, son candidatos ideales.

2.3.1 Compuestos de organoestaño con ligantes carboxilato

Los ligantes carboxilato son idóneos para la formación de estructuras poliméricas y especies discretas. Los carboxilatos tienen modos de coordinación a metales similares a los ditiocarbamatos, siendo los más comunes; monodentado, isobidentado y anisobidentado (Figura 6).²⁶

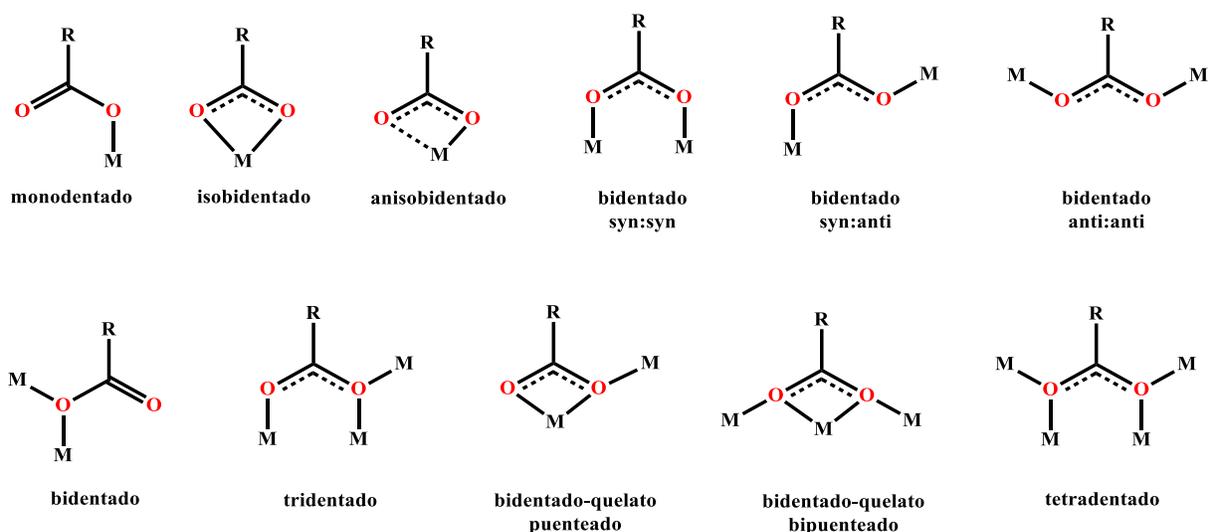


Figura 6. Modos de coordinación de los ligantes carboxilato.¹⁰

Entre grupos organoestaño y diferentes ácidos carboxílicos tales como ácido acético, ácido *trans*-1,2-ciclohexandicarboxílico, ácido *trans*-1,4-ciclohexandicarboxílico ácido isoftálico, ácido tereftálico etc., se ha reportado la formación de estructuras poliméricas y ciclo-oligoméricas, en las cuales el estaño se encuentra hexacoordinado con geometría de coordinación de bipirámide trapezoidal. Los cuatro átomos de oxígeno se localizan en las posiciones ecuatoriales y los grupos R en las posiciones axiales (Figura 7). El modo de coordinación de los grupos carboxilato es anisobidentado con distancias de enlace Sn–O de

2.14-2.15 Å y de 2.46-2.67 Å, respectivamente, [$\text{Sn}-\text{O}\Sigma r_{\text{cov}} = 2.53 \text{ \AA}$ y $\text{Sn}-\text{O}\Sigma r_{\text{vdw}} = 369 \text{ \AA}$].²⁷

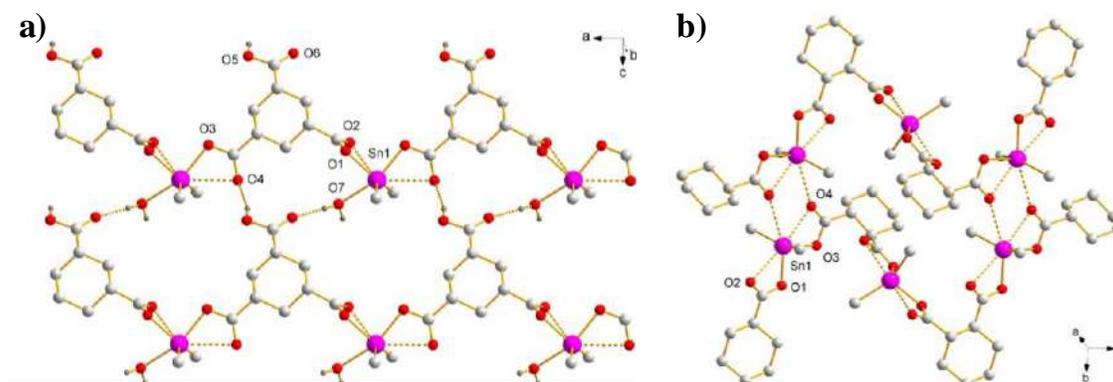


Figura 7. Fragmentos de la red cristalina mostrando cúmulos metálicos de estaño los cuales se formaron a partir de; a) ácido *cis-cis*-1,3,5-ciclohexanetricarboxílico, b) ácido *trans*-1,2-ciclohexandicarboxílico.²⁷

Con el ligante 1,3-bencendicarboxilato, el cual tiene un ángulo de 120° entre los grupos carboxilato, se ha obtenido una estructura macrocíclica trinuclear, en combinación con $n\text{Bu}_2\text{Sn}$.^{27b} Chandrasekhar y colaboradores reportaron la síntesis de macrociclos heterobimetálicos tetranucleares con el ligante 1,1'-ferrocendicarboxilato, en donde los átomos de estaño nuevamente se encuentran hexacoordinados con una geometría de bipirámide trapezoidal (Figura 8). A partir de este ligante se reportó también la formación de una especie tipo jaula con seis unidades de ferrocenilo.^{27c, d}

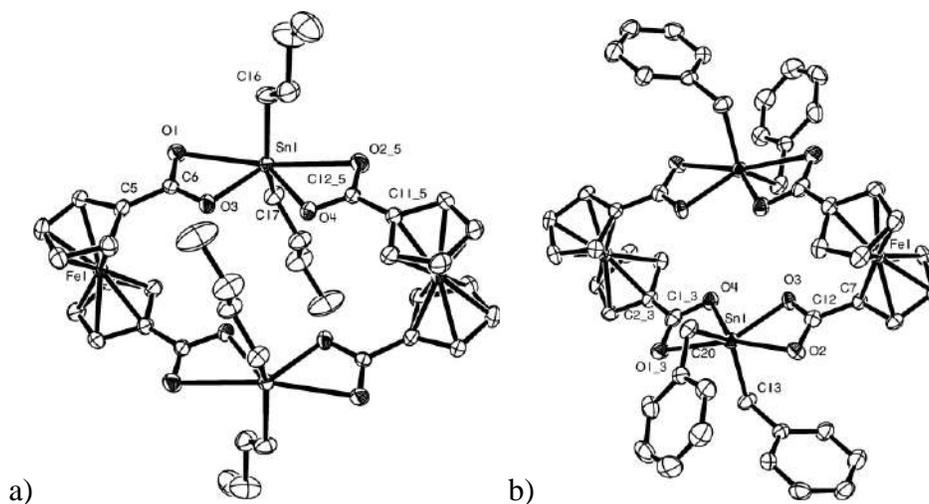


Figura 8. Estructuras cristalinas con R_2Sn derivadas del ácido 1,1'-ferrocendicarboxílico.^{27c,d}

Además, algunos compuestos de diorganoestaño con ligantes que contienen átomos heterodadores (O, N, S) han sido analizados en búsqueda de una relación estructura-actividad enfocándose en la actividad anticancerígena.²⁸

Los grupos de Ma. y Jurkschat han trabajado con arquitecturas supramoleculares derivados de bis(tetraorganoestanoxanos) con estructura de tipo escalera, para formar compuestos macrocíclicos o criptandos. El macrociclo de la Figura 9a muestra átomos de estaño con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada que están unidos por grupos ferrocendicarboxilato. Las dimensiones del macrociclo se pueden vislumbrar a través de las distancias Sn••Sn que son de 5.67 y 6.33 Å entre los átomos que conforman el esqueleto del macrociclo.^{28e} La estructura de la Figura 9b muestra un criptando relacionado que no involucra conectores; dicarboxilato, en este caso las unidades bis-tetraorganoestanoxano están unidas por grupos alifáticos que puentean a los átomos de Sn.^{29e}

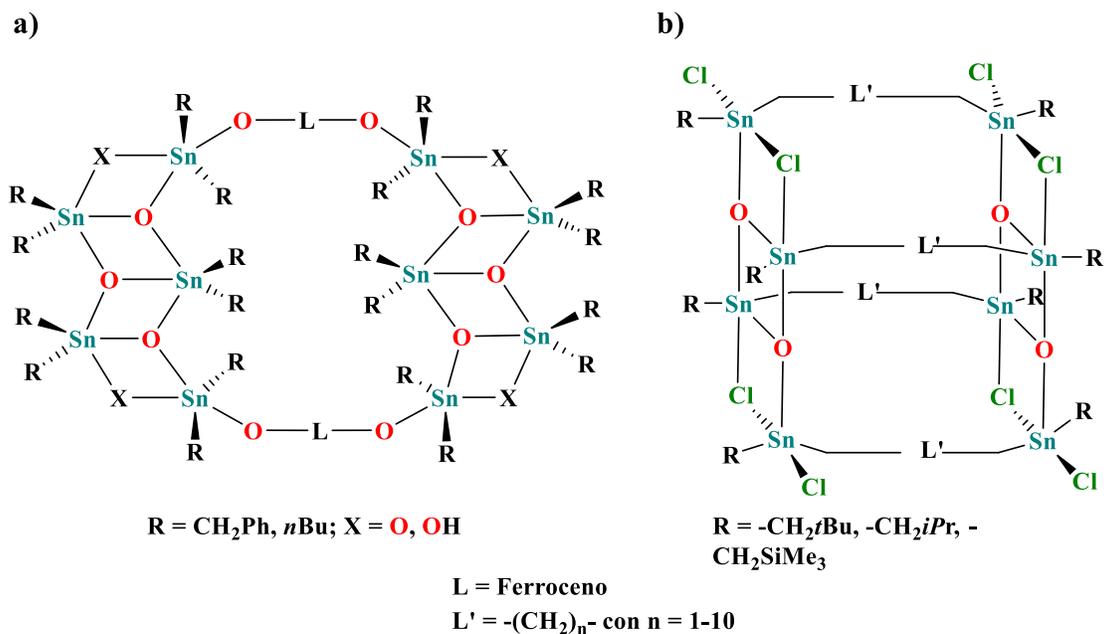


Figura 9. Ejemplos representativos de estructuras oligonucleares derivados de compuestos organoestaño: a) macrociclo^{28e} y b) criptando.^{28f}

2.3.2 Geometrías de coordinación para compuestos de organoestaño con carboxilatos

En el caso de carboxilatos con mono-organoestaño(IV) se pueden apreciar dos fórmulas generales: [RSn(O)(O₂CR')]₆ y {[RSn(O)(O₂CR')]₂, las cuales corresponden a estructuras tipo tambor y escalera, respectivamente. La estructura tipo tambor (Figura 10a) se define por dos anillos de seis átomos de la composición Sn₃O₃. Los átomos de estaño están hexacoordinados con tres enlaces Sn–OSn, un enlace R–Sn y dos enlaces con uno de los átomos de oxígeno de un carboxilato, siendo la coordinación del carboxilato del modo

bidentado.^{28g, h} Para la fórmula $\{[\text{RSn}(\text{O})(\text{O}_2\text{CR}')]\}_2$ por ejemplo R. Holmes et al. ha reportado un compuesto con la estructura tipo escalera, formado por medio de la unión de tres unidades diestanoxano, Sn_2O_2 , que contienen dos tipos de átomos de estaño; uno heptacoordinado y el otro hexacoordinado con geometrías de coordinación de bipirámide pentagonal y octaédrica, respectivamente (Figura 10b).²⁸ⁱ

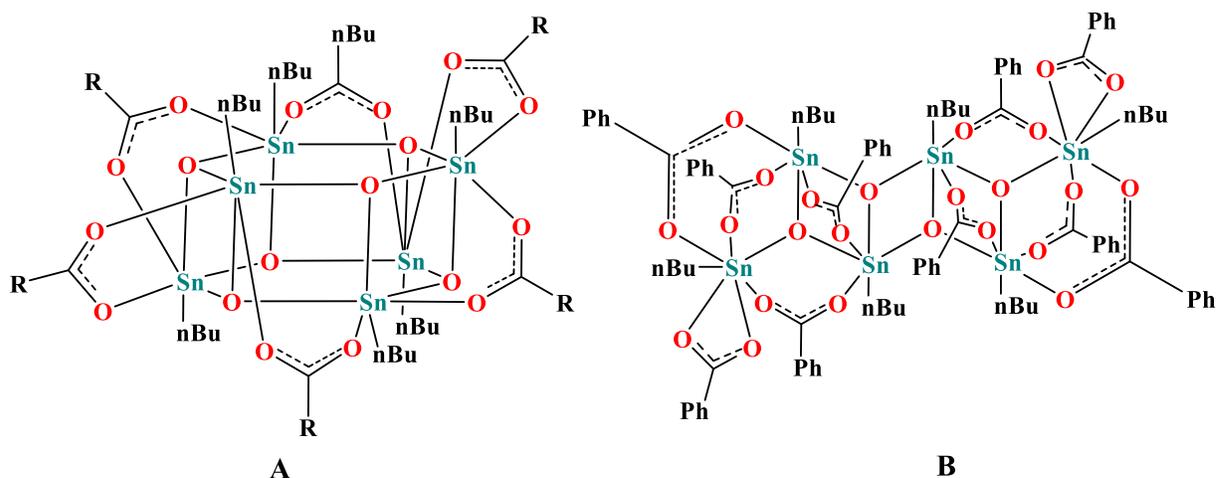


Figura 10. Estructuras de compuestos con las fórmulas a) $[\text{RSn}(\text{O})(\text{O}_2\text{CR}')]_6$ (estructura tipo tambor) y b) $\{[\text{RSn}(\text{O})(\text{O}_2\text{CR}')]_2$ (estructura tipo escalera).^{28g, h, i}

Para los carboxilatos de diorganoestaño podemos encontrar diversos compuestos con la fórmula $\{[\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR}')]_2\text{O}\}_2$ los cuales tienen fragmentos de bis(tetraorganoestanoxano). En el ejemplo de la Figura 11a se observan dos carboxilatos coordinados al átomo de estaño de distinto modo. Uno de ellos se encuentra coordinado a dos átomos de estaño de modo bidentado y el otro se coordina solo a un estaño de modo monodentado; no obstante, ambos átomos de estaño se encuentran pentacoordinados con geometrías de coordinación de bipirámide trigonal.^{28j} El compuesto de la Figura 11b presenta la coordinación de los carboxilatos a un solo átomo de estaño de modo anisobidentado, por lo que se observan dos tipos de estaño, siendo pentacoordinados y hexacoordinados con geometrías de coordinación de bipirámide trigonal y octaédrica.^{28k}

El tercer ejemplo (Figura 11c) es muy similar al primer ejemplo excepto que uno de los átomos de oxígeno genera un puente con otra molécula mientras que los tres carboxilatos restantes puentean cada uno a dos estaños intramoleculares de forma bidentada. De esta manera se tienen geometrías de bipirámide trigonal distorsionada para los átomos de estaño pentacoordinados y de bipirámide trapezoidal para el átomo de estaño hexacoordinado.^{28l} Para la estructura de la Figura 11d se observa que los cuatro grupos carboxilato puentean a dos unidades diorganoestaño (*exo*, *endo*) de un modo bidentado. Los átomos de estaño hexacoordinados tienen geometría octaédrica, con los átomos de oxígeno en posición del plano *ecuatorial* y los grupos fenilo en posición *axial* y los otros dos átomos de estaño se encuentran pentacoordinados con una geometría de bipirámide trigonal.^{28i, j}

El último ejemplo (Figura 11e) se forma a partir de un ligante con un átomo donador adicional, en este caso es un átomo de nitrógeno de piridina, que quelata a algunos átomos de estaño, en donde los átomos de estaño pentacoordinados con geometrías de coordinación de bipirámide trigonal y hexacoordinados con geometría octaédrica con un plano ecuatorial NO_3 y los grupos n-butilo en configuración trans en posiciones axiales.^{28m}

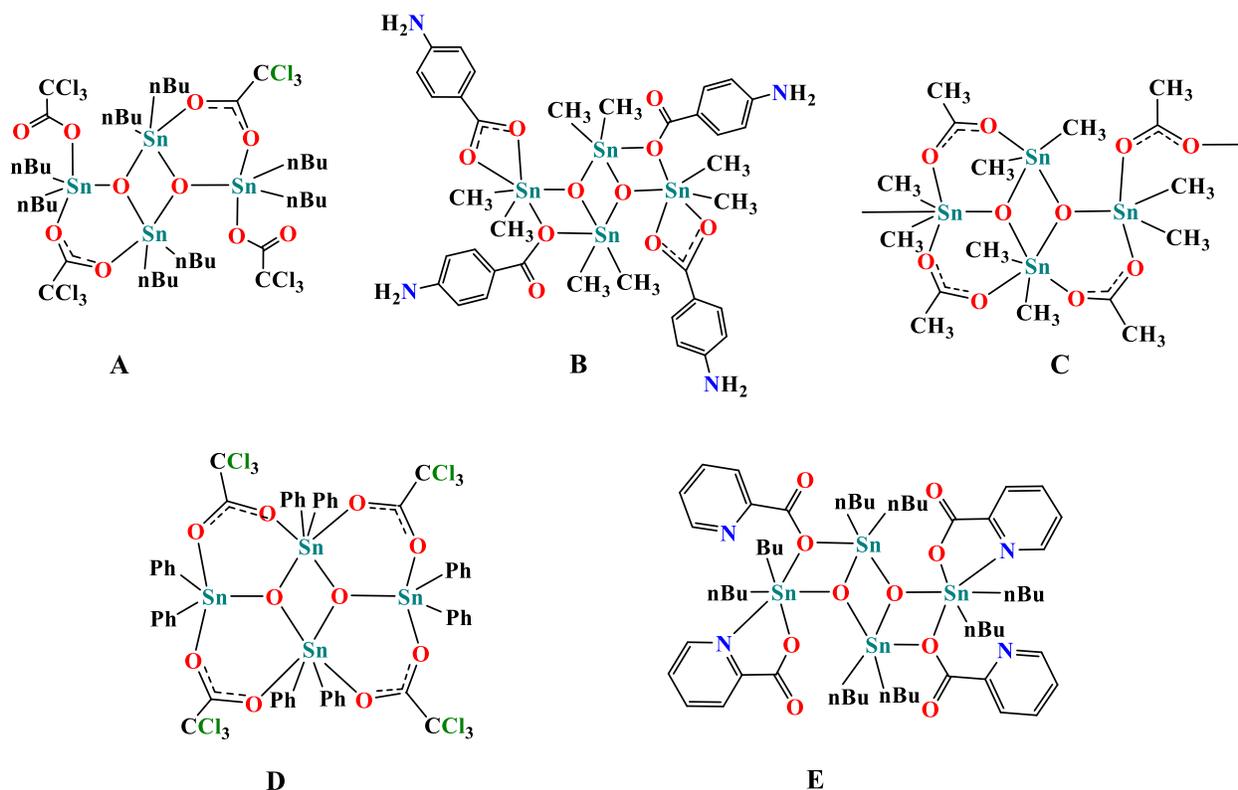


Figura 11. Ejemplos de compuestos con la fórmula $\{[\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR}')]\}_2$.^{28j-m}

Otros derivados de diorganoestaño(IV) con ácidos carboxílicos tienen la fórmula $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR}')_2]$ (Figura 12). El átomo de estaño tiene una geometría de bipirámide trapezoidal, donde el plano ecuatorial está definido por los oxígenos de los ácidos carboxílicos coordinándose de manera anisobidentada.²⁸ⁿ

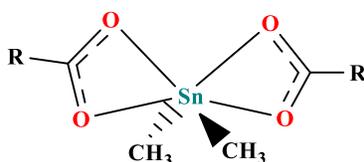


Figura 12. Estructura de compuestos con la fórmula $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR}')_2]$.²⁸ⁿ

Los compuestos más estudiados de organoestaño(IV) son derivados de grupos triorganoestaño(IV), en donde el ligante carboxilato se puede coordinar de modo

monodentado o bidentado; en el modo bidentado, la coordinación puede ser isobidentada, anisobidentada o puenteada (Figura 13). También se ha observado adicionalmente la coordinación de moléculas de disolvente al átomo de estaño.²⁶

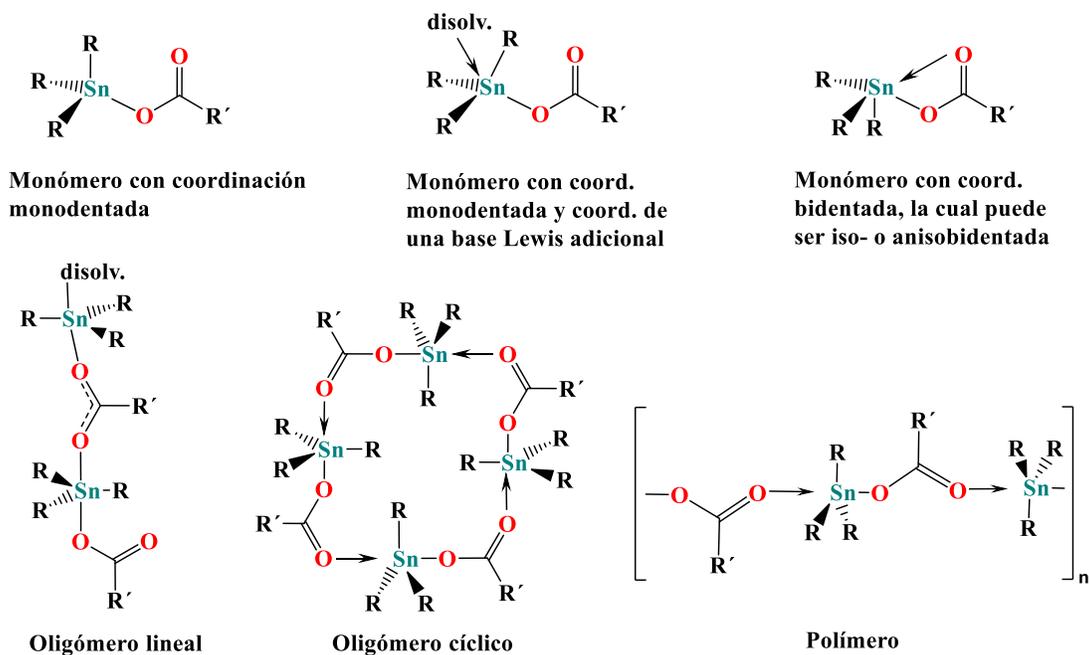


Figura 13. Diferentes modos de coordinación para carboxilatos con grupos triorganoestaño(IV).²⁶

Los compuestos de triorganoestaño se caracterizan frecuentemente por ser tetracoordinados, coordinándose el ligante carboxilato de modo monodentado y con una geometría de coordinación tetraédrica (Figura 14a);^{28o} sin embargo, cuando se cambian los grupos R del estaño de fenilos a metilos, el modo de coordinación del carboxilato es anisobidentado, y el estaño ahora se encuentra pentacoordinado con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal (Figura 14b).^{28p}

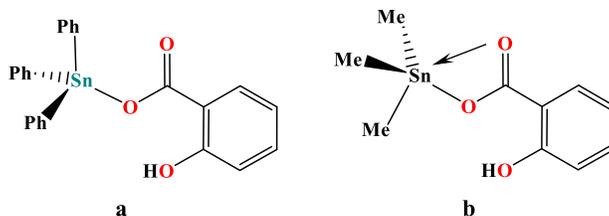


Figura 14. Compuestos de coordinación de triorganoestaño(IV), a) coordinación monodentada, b) coordinación anisobidentada.^{28p}

Los grupos triorganoestaño pueden generar estructuras macrocíclicas penta-^{28q} y hexanucleares,^{28r} al coordinarse con ligantes carboxilatos, los cuales se coordinan de modo

bidentado al centro metálico, el estaño se encuentra pentacoordinado con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal (Figura 15).

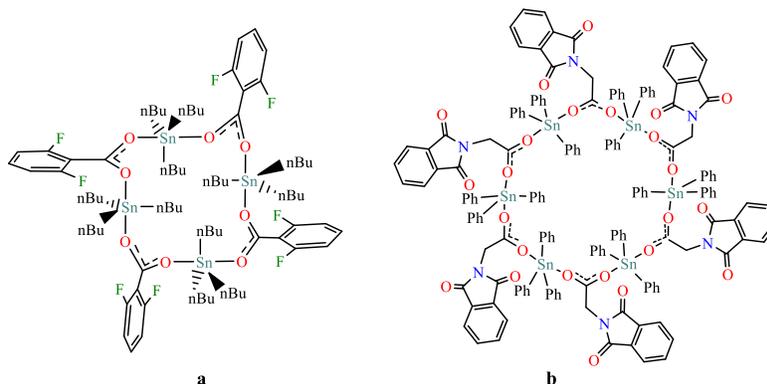
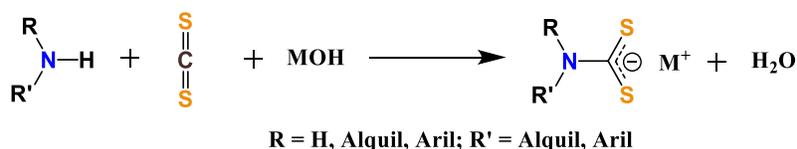


Figura 15. Estructuras macrocíclicas generadas por grupos de triorganoestaño y carboxilatos.^{28q, r}

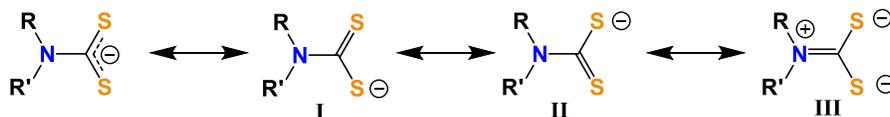
2.4 Ensamblas con ligantes ditiocarbamato

Un tipo de ligantes del grupo de los ditiolatos más estudiado han sido los ditiocarbamatos (DTCs), ya que tienen la capacidad de coordinarse fuertemente a centros metálicos incluyendo el estaño. Sus características de coordinación son muy parecidas a aquellas de los ácidos carboxílicos, con los cuales se han formado distintas estructuras. La síntesis de los ditiocarbamatos se lleva a cabo por un ataque nucleofílico de una amina primaria o secundaria a disulfuro de carbono en una solución alcalina y son aislados generalmente como sales de metales alcalinos (Esquema 3).²⁹



Esquema 3. Síntesis de ditiocarbamatos.²⁹

Los ligantes DTC forman quelatos fuertes con metales y tienen la propiedad de estabilizar metales en diferentes estados de oxidación, debido a que existe un efecto de deslocalización de los electrones π en el grupo de átomos NCSS^- . La alta densidad electrónica en el grupo ditiocarbamato es la causante de la alta afinidad de este grupo a diversos centros metálicos (Esquema 4).³⁰



Esquema 4. Híbridos de resonancia del anión DTC.³⁰

Los modos encontrados en la literatura respecto a la coordinación de los DTCs a iones metálicos son: monodentado (I), bidentado simétrico (II), bidentado asimétrico (III), bidentado biconectivo o puente (IV), quelato puente o bimetálico triconectivo (V) y quelato trimetálico tetraconectivo (VI) (Figura 16). Para compuestos de estaño se ha encontrado que la coordinación más común es bidentado asimétrico y simétrico, generando geometrías de coordinación del tipo bipirámide trapezoidal y octaédrica.³¹

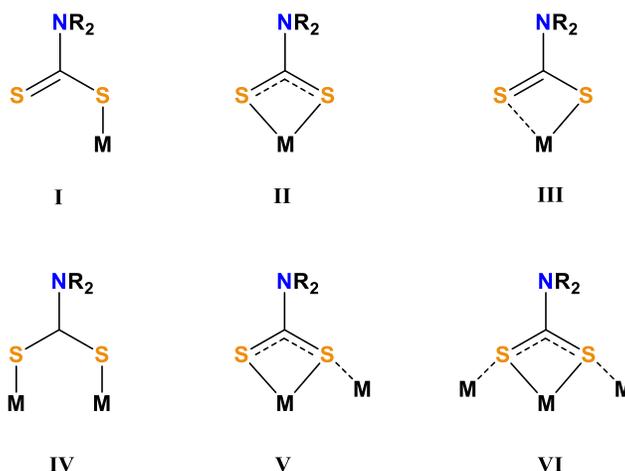


Figura 16. Modos de coordinación de los ditiocarbamatos con iones metálicos.³¹

La reacción de dicloruros de diorganoestaño con NaS_2CNR_2 , en condiciones anhidras, lleva a la formación de productos con la composición $\text{R}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$. Realizando un análisis de las preferencias geométricas alrededor del estaño en los bis(ditiocarbamatos) de estaño(IV) se encuentran dos prioridades: la geometría de octaedro distorsionado, en la cual los grupos R y los quelatos bidentados ditiocarbamato se encuentran en orientación *cis*, y la geometría de bipirámide trapezoidal distorsionada, donde los grupos R se encuentran en orientación *trans* (Figura 17).³²

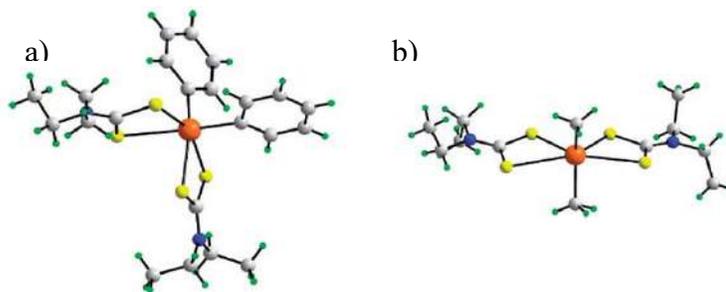


Figura 17. Bis-ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV) con geometrías de a) octaedro distorsionado y bipirámide trapezoidal distorsionada.³²

En combinación con metales de transición, los ligantes ditiocarbamato se han utilizado en la formación de sistemas discretos como son: macrociclos, criptandos,^{33a} catenanos,^{33b} cajas y esferas^{33c} (Figura 18). Una característica importante es la influencia de la geometría de

coordinación del metal sobre el control de la estructura que se formará. Por ejemplo, cuando se combinan dos centros metálicos como el Cu(II), Ni(II) y Au(III), que usualmente tienen una geometría tipo cuadrado plano, con ligantes homoditópicos (DTC), se forma un compuesto dinuclear macrocíclico (Figura 18a). A diferencia, cuando se utilizan centros metálicos como el Fe(III), Co(III) y Ni(IV), los cuales prefieren una geometría de coordinación de octaedro, se obtienen arquitecturas bicíclicas como el criptando formado en una estequiometría de 2:3 entre el metal y el ligante respectivo (Figura 18b).³⁴ De igual manera, es posible inducir la formación de estructuras tipo catenano y esfera (Figura 18c y 18d).³³

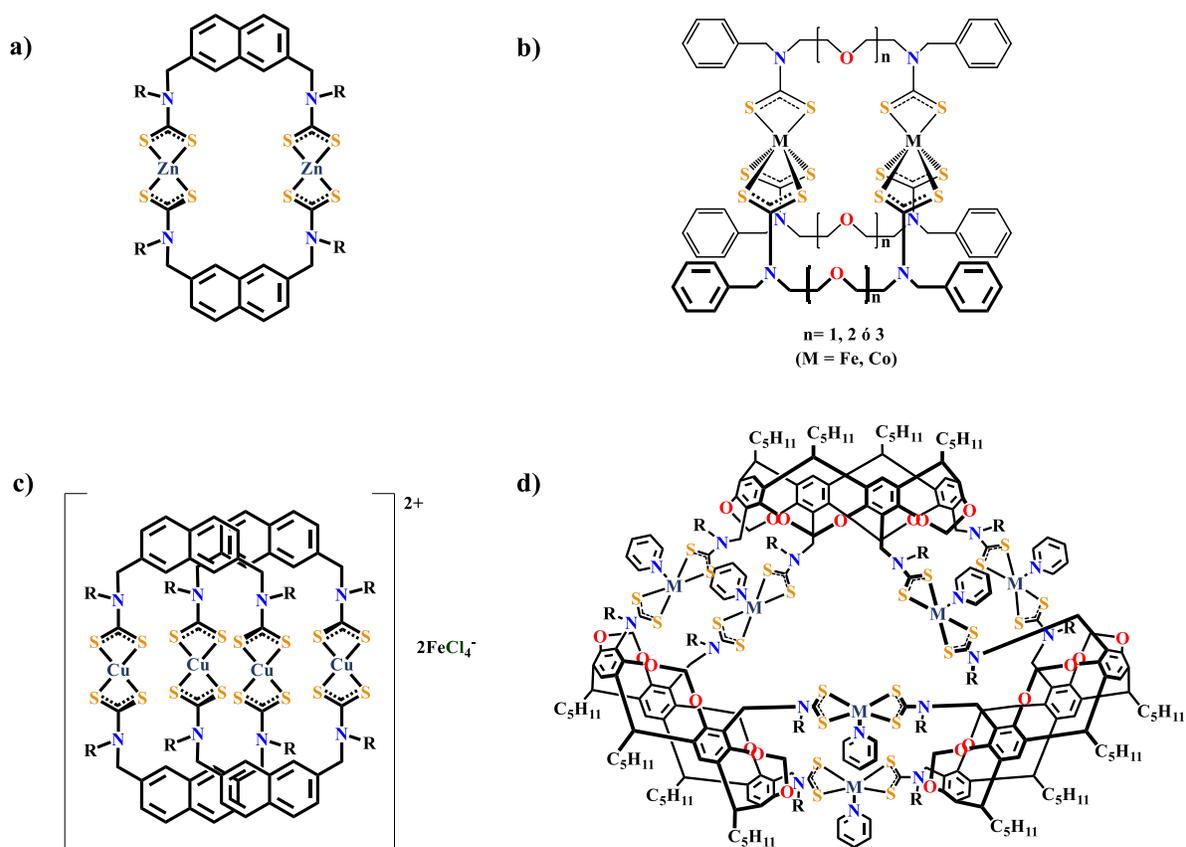


Figura 18. Formación de sistemas discretos a partir de ligantes ditiocarbamato: a) macrociclos, b) macrobicyclicos, c) catenanos y d) esferas.³³

Una de las aplicaciones más importantes para algunas de las estructuras antes mencionadas consiste en discriminar entre especies huésped neutras ditópicas. Por ejemplo, se realizaron experimentos de reconocimiento de diaminas, encontrándose que huéspedes ditópicos pequeños como el DABCO se logran incorporar selectivamente dentro de la cavidad del compuesto dinuclear que se muestra en la Figura 19a, coordinándose a los dos centros metálicos.³⁵

A diferencia, el huésped 4,4'-bipiridina no interactúa de la misma forma debido a su falta de compatibilidad con el tamaño de la cavidad del anfitrión; sin embargo, cuando se incrementa el tamaño de la cavidad, utilizando un espaciador más grande en el ligante, la selectividad cambia y en este caso, la 4,4'-bipiridina puede coordinarse dentro de la cavidad a los centros metálicos deficientes de electrones (Figura 19).³⁶

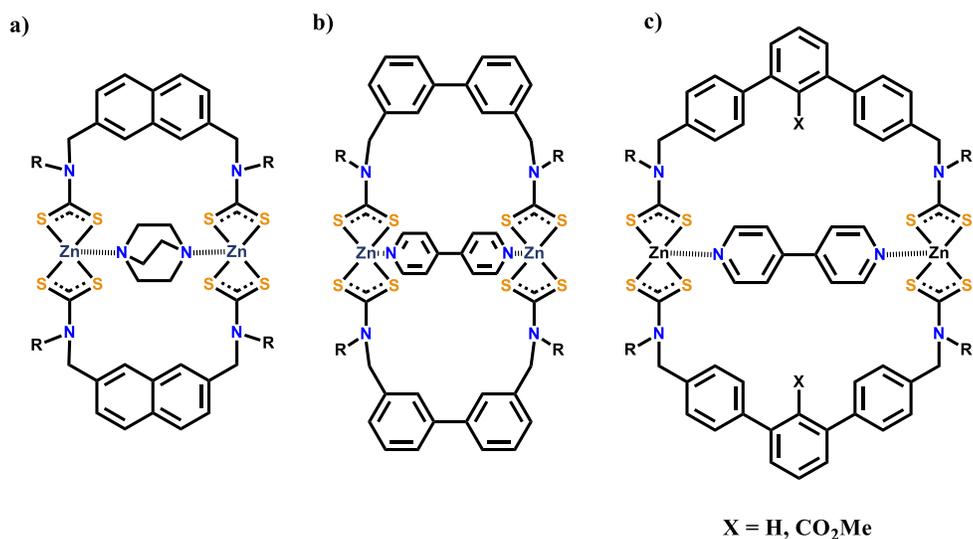
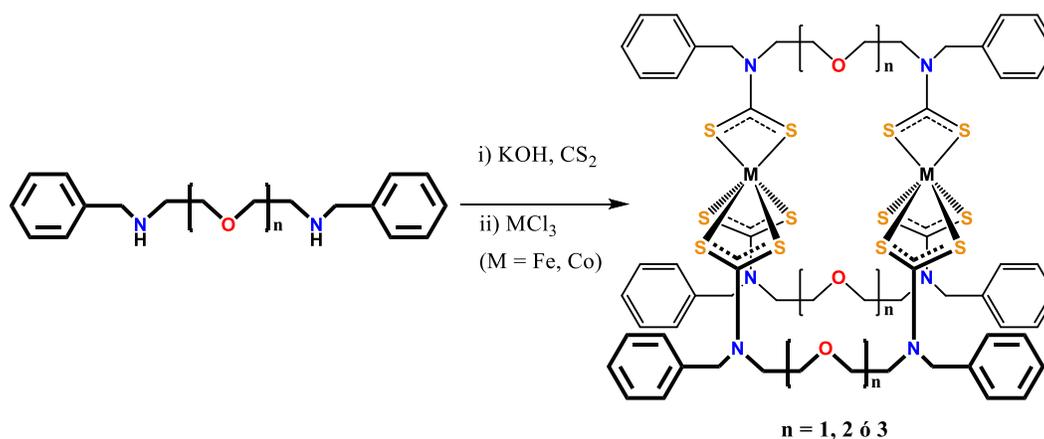


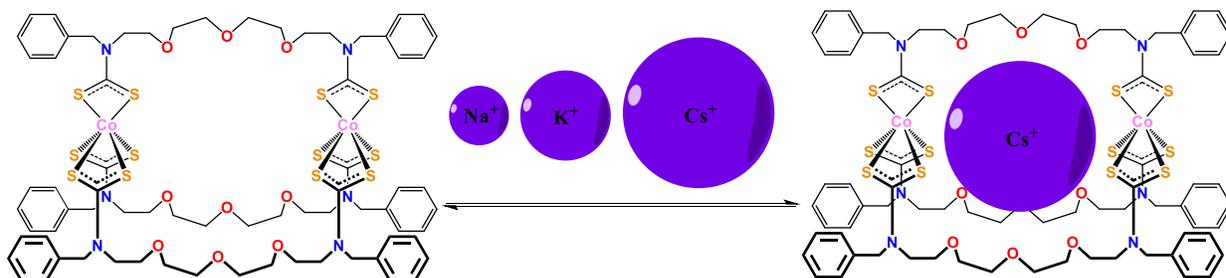
Figura 19. Anfitriones macrocíclicos de zinc que muestran selectividad para la inclusión de huéspedes ditópicos bases de Lewis.³⁶

Beer y colaboradores también han sintetizado estructuras bicíclicas (Esquema 5), las cuales se forman a través de poliéteres: al tener una cavidad rica de electrones (los átomos de oxígeno actúan como donadores de electrones) se logró la inclusión de huéspedes tipo catión.³⁷



Esquema 5. Síntesis de compuestos dinucleares tipo criptando.³⁷

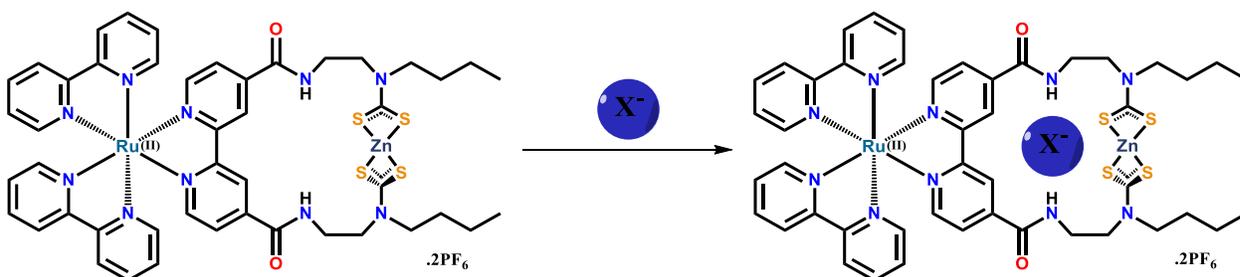
En los estudios de estos compuestos macrobíclicos se encontró que presentan interacciones fuertes y selectividad por cationes del grupo 1 de la tabla periódica, gracias a los átomos de oxígeno y el ajuste del tamaño de la cavidad (Esquema 6).



Esquema 6. Selectividad a la inclusión de cationes por compuestos macrobíclicos.³⁷

Para dirigir la inclusión de especies aniónicas se utilizan receptores con grupos formadores de puentes de hidrógeno, como las amidas,¹⁵ en donde también los mismos centros metálicos pueden actuar como ácidos de Lewis³⁷ o bien atraer el anión por ser cargados los centros metálicos positivamente.³⁸

En el análisis de macrociclos de Zn con Ru(bipy)₃, que contiene en el espaciador un grupo amida, se ha determinado que el centro metálico le confiere cierta asistencia para actuar como receptor de huéspedes aniónicos (Esquema 7).



Esquema 7. Inclusión de aniones a compuestos macrocíclicos.³⁸

Utilizando DTCs se han sintetizado compuestos de diorganoestaño (IV) con estructuras macrocíclicas de 24 y 26 miembros, empleando grupos espaciadores aromáticos y alifáticos (Figura 20).

Entre ellas, las estructuras de los derivados de dimetil y di-*n*-butil estaño tienen una geometría de coordinación alrededor del centro metálico de bipirámide trapezoidal distorsionada, en donde los dos grupos orgánicos unidos al estaño y los grupos ditiocarbamato están orientados *trans*. Sin embargo, en DTCs con difenil-estaño (Figura

20d) la coordinación alrededor del átomo de estaño puede generar también un octaedro distorsionado con los grupos R y ditiocarbamato en posición *cis*.³⁹

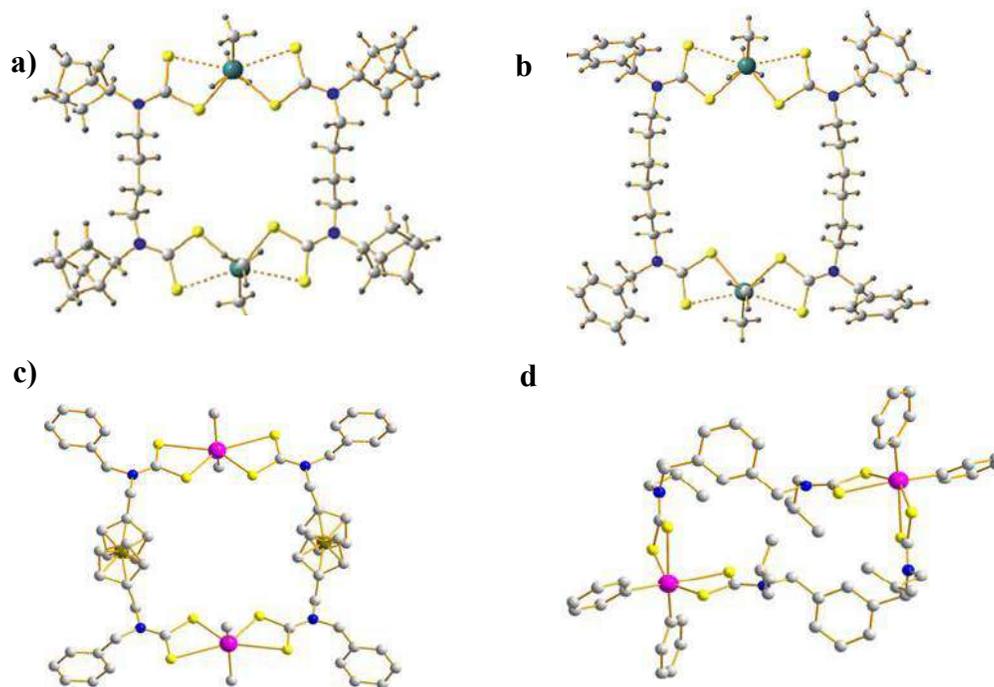


Figura 20. Ditiocarbamatos de diorganoestaño(IV) macrocíclicos con distintos grupos orgánicos en el átomo de Sn y con diferente tamaño de espaciador en el ligante.³⁹

Se han reportado macrociclos de bis(ditiocarbamato) de paladio con grupos espaciadores $[S_2NC(CH_2)_n CNS_2]$, donde el modo de coordinación de éstos es isobidentado con las distancias de enlace Pd–S 2.32 Å; la simetría en el modo de coordinación se refleja también en el rango de distancias C–S entre 1.30–1.32 Å, indicando una completa deslocalización de la densidad electrónica π en el grupo ditiocarbamato.

Por medio de cálculos teóricos se analizó una serie homóloga de estructuras de ditiocarbamato, en los cuales va incrementando la cadena alifática de 4 a 11 grupos metileno, observando que las diferencias estructurales dependen del número de grupos metileno en el espaciador, ya sean “pares o impares”. Cuando el número de metilenos es “par”, los macrociclos tienen una forma rectangular, en la que los metilenos se acomodan en forma de zig-zag (Figura 21a). En el caso del número impar el macrociclo tiene una topología de hexágono, en el cual los metilenos se acomodan en forma de “V” (Figura 21b).⁴⁰

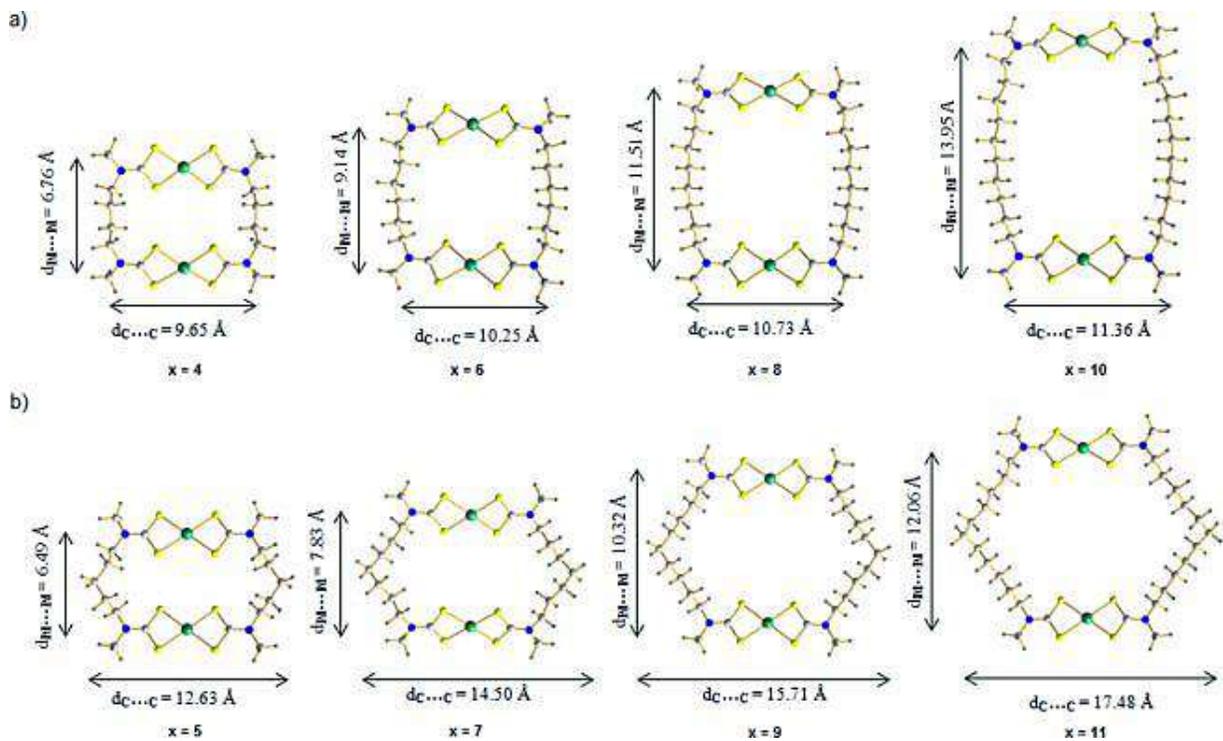


Figura 21. Geometrías optimizadas para macrociclos de ditiocarbamato de paladio(II) con número de metileno a) pares e b) impares.⁴⁰

2.5 Ensamblés metalo–supramoleculares tipo caja

En años recientes se ha intensificado la síntesis de ensamblés tipo caja o esfera debido a que son un objetivo atractivo para una serie de aplicaciones tales como inclusión, catálisis, etc.^{41,42} Estos ensamblés se pueden generar por puentes de hidrógeno y enlaces de coordinación. Ejemplos de ensamblés formados por puentes de hidrógeno han sido obtenidos a partir de moléculas orgánicas como las reportadas por Rebek⁴² y Atwood⁴³ (Figura 22).

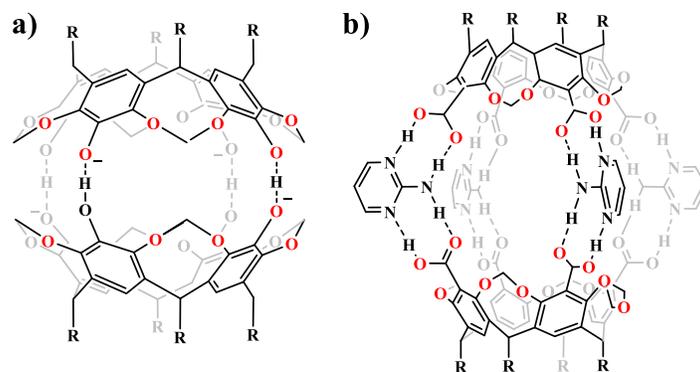


Figura 22. Estructuras de anfitriones moleculares derivadas de moléculas orgánicas unidas por puentes de hidrógeno.⁴⁴

Cajas metalo-supramoleculares han sido sintetizados por Fujita,^{45a} Severin,^{45b} Raymond,^{45c} Steels,^{45f, g} Robson,^{45h} entre otros (Figura 23).⁴⁵ⁱ

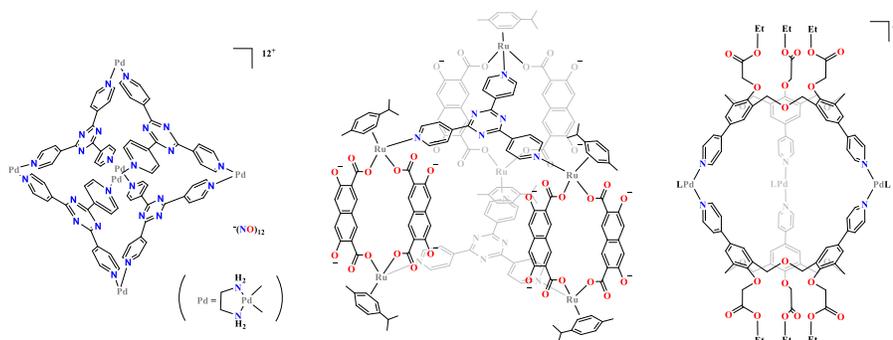


Figura 23. Ejemplos de estructuras metalo-supramoleculares.⁴⁵

Para un ensamble metalo-supramolecular, características importantes son el número de sitios de enlace disponibles en el metal o cúmulo metálico, la orientación relativa de estos sitios enlazantes en el metal, el número de sitios básicos (Lewis) en un ligante, el modo de coordinación de estos sitios, y el ángulo entre los sitios coordinativos de los ligantes.⁴⁶ Estas estructuras supramoleculares son atractivas debido a su formación por medio del auto-ensamble de componentes relativamente simples, quienes proveen un entendimiento del mismo y la habilidad de controlar las diferentes formas estructurales.

Muchas estructuras tipo caja exhiben una química “anfitrión/huésped” involucrando las cavidades centrales.^{47, 48} En primera instancia, éstas pueden incluir disolvente o contraiones, pero en varios casos hay evidencia de anfitriones que inducen la forma y el tamaño del ensamble funcionando como templates. Aparte del uso para el reconocimiento molecular, estas estructuras supramoleculares tienen una gran variedad de aplicaciones potenciales, por ejemplo; como materiales fotofísicos,⁴⁹ electrónicos,⁵⁰ y magnéticos, en catálisis, separación, transporte, entre otros.⁵¹ Una de las aplicaciones más utilizadas para las cajas es como huéspedes de pequeñas moléculas o iones, las cuales se adsorben en los poros o canales, y como catalizadores supramoleculares, esperando que se observe una reactividad diferente en una reacción tradicional (microreactores).⁵²

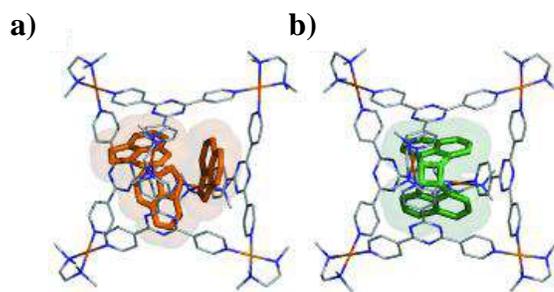


Figura 24. Foto-dimerización de una estructura tipo caja.⁵²

A pesar del gran número de compuestos metal-orgánicos tipo caja sintetizados, existen algunos aspectos de desventaja, tales como: la prevalencia de iones metálicos para la formación de polímeros de coordinación, la presencia de una carga positiva global elevada, el requerimiento de esfuerzos sintéticos costosos para la funcionalización de las cavidades, etc., por lo que se busca el desarrollo de estrategias alternativas.⁵³

Durante los últimos años han recibido gran interés agregados derivados de tectones orgánicos por enlaces covalentes reversibles.⁵⁴ Los ensamblajes basados en tectones organometálicos constituyen una alternativa más para el ensamble molecular que hasta la fecha todavía se ha explorado de poco.⁵⁵ En combinación con ligantes orgánicos, generalmente se logran ensamblajes neutros y los sustituyentes orgánicos unidos a los centros metálicos proporcionan sitios adicionales para la funcionalización y aumentan la solubilidad en una amplia gama de solventes orgánicos.

En 2008 López y Tlahuext reportaron la formación de un compuesto tipo capsula derivado de ligantes tris[2-(N-alquilditiocarbamato)etil]amina, los cuales se coordinan a átomos de estaño. Se confirmó la coordinación de los grupos ditiocarbamato a los átomos de estaño por medio de RMN de ¹¹⁹Sn con desplazamientos químicos en el rango de [redacted] ppm.

En espectroscopia de IR se observan las bandas de vibración para los grupos C-N_{dtc} y CS₂ en el rango de $\tilde{\nu} = 1451$ a 1518 cm^{-1} y 954 a 996 cm^{-1} , respectivamente. En el análisis de rayos X de monocristal de las capsulas se observó un poliedro de bipirámide trigonal actuando como nodos los átomos de Sn y N con distancias Sn...Sn y N...N de 10.7 y 6.8 Å, respectivamente. Los ligantes ditiocarbamato se coordinan al átomo de estaño de modo anisobidentado con distancias de enlace covalente Sn-S en el rango de 2.44–2.58 Å e interacciones secundarias Sn...S de 2.67-2.71 Å. Los átomos de estaño se encuentran hexacoordinados con una geometría de coordinación de octaedro distorsionado (Figura 25).⁵⁶

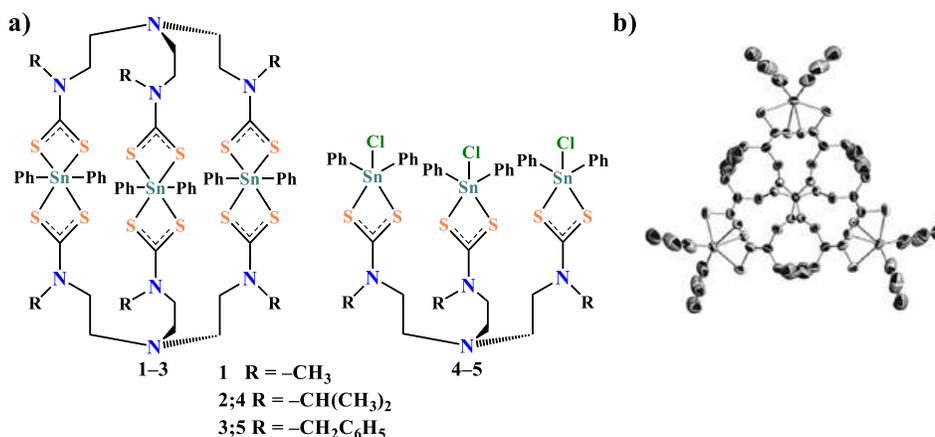
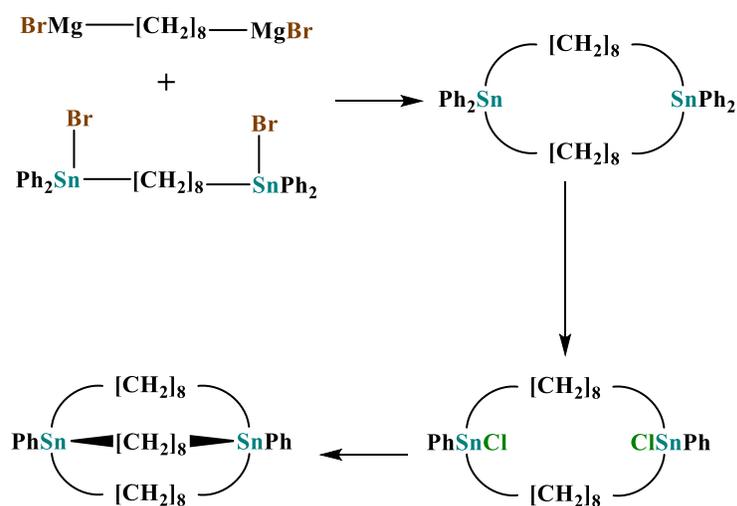


Figura 25. Estructuras tipo semicapsula y criptando derivadas de grupos diorganoestaño y ditiocarbamatos tritópicos.⁵⁶

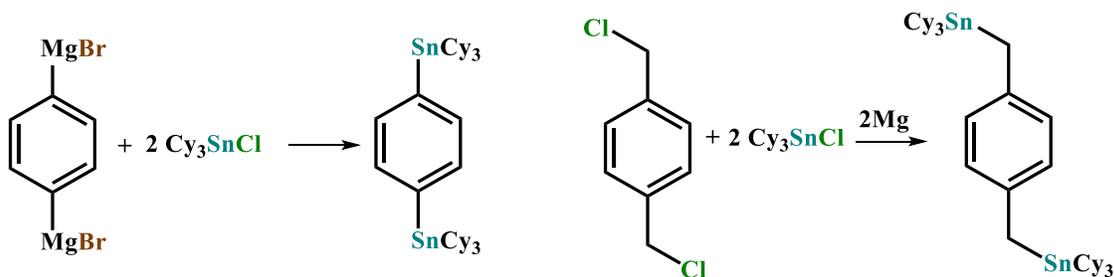
2.6 Bloques constructores de diorganoestaño (IV)

Uno de los primeros investigadores en formar bloques constructores di- y oligonucleares de organoestaño han sido M. Newcomb y co., quienes sintetizaron compuestos dinucleares de estaño a partir de di-halogenuros alifáticos a través de reacciones de Grignard, las reacciones llevaron a la formación de macrociclos y compuestos tipo jaula (Esquema 8). El estudio de rayos X de monocristal del compuesto tipo jaula evidenció un compuesto en forma cilíndrica con distancias Sn•••Sn de 8.45 Å. En la estructura cristalina, el estaño se encuentra tetracoordinado y en solución el estudio por RMN de ^{119}Sn arrojó una constante de acoplamiento [$^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$] de 332 Hz, lo cual se espera para estaños de estaño con esfera de coordinación tetraédrica.⁵⁷



Esquema 8. Formación de estructuras tipo macrociclo y jaula de Sn partiendo de bloques dinucleares de estaño con espaciadores alifáticos.⁵⁷

En la última década, Jousseume ha descrito la preparación de varios compuestos dinucleares con espaciadores tipo arileno, alquileno o bencileno, partiendo de los respectivos halogenuros y Cy_3SnCl en reacciones de Grignard (Esquema 9).^{58a,b}



Esquema 9. Síntesis para la formación de bloques dinucleares de $-\text{SnCy}_3$, con espaciadores aromáticos.^{58a,b}

Pannel y col. reportaron la síntesis de compuestos bis(trifenilestaño) partiendo de α,α' -dicloro-p-xileno y 1,4-dibromobutano como precursores halogenados. La síntesis se llevó a cabo con buenos rendimientos:



Esquema 10. Síntesis de compuestos dinucleares de estaño por el grupo de Pannel.^{58c}

Uno de los compuestos dinucleares de estaño, así como su derivado di-halogenado se estudiaron también por medio de DRXMC. Ambos presentan átomos de estaño tetracoordinados con geometrías tetraédricas distorsionadas. En el compuesto con Ph_3Sn (a) se observa que los grupos $\text{Ph}_3\text{Sn-}$ están en disposición *syn* a diferencia del compuesto dihalogenado, donde los grupos $\text{Ph}_2\text{ISn-}$ se encuentran en posición *anti* (Figura 26).^{58c}

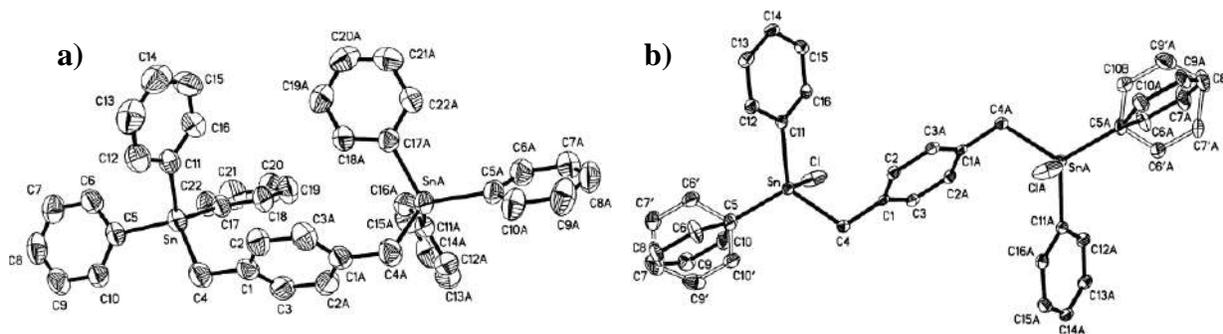


Figura 26. Estructuras dinucleares de estaño(IV) generadas por Pannel.^{58c}

3. OBJETIVO GENERAL

Diseñar, sintetizar y analizar ensambles discretos de organoestaño a partir de bloques de construcción dinucleares y ligantes ditópicos tipo ditiocarbamato y carboxilato para generar sistemas tipo macrociclo y caja.

3.1 Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones de reacción para la síntesis de bloques de construcción dinucleares y trinucleares de organoestaño (IV), empleando como precursores a haluros orgánicos.
2. Emplear sales de ácidos carboxílicos y ditiocarbamatos como ligantes conectores de las entidades metálicas, para la formación de estructuras supramoleculares.
3. Estudiar los efectos de los bloques de construcción sobre la estructura molecular en la formación de sistemas macrocíclicos y sistemas tipo jaula.
4. Caracterizar los bloques constructores, macrociclos y cajas por medio de técnicas espectroscópicas (RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn , COSY ^1H - ^1H , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C , IR), espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.
5. Analizar los resultados obtenidos.

4. HIPÓTESIS

Al utilizar bloques de construcción de estaño dinucleares y trinucleares y no solamente un fragmento con un solo centro metálico, se podrá coordinar a un mayor número de grupos carboxilato y ditiocarbamato, lo que permite aumentar la complejidad del ensamble.

Teniendo en cuenta los puntos anteriores, se espera la formación de estructuras discretas tales como macrociclos o estructuras tipo jaula, dependiendo de la modalidad del bloque de construcción y la estequiometría bloque metálico:ligante utilizada en la síntesis. Las estructuras resultantes serán conformadas por sistemas que contienen 2, 4, 6... átomos de estaño (Figura 27).

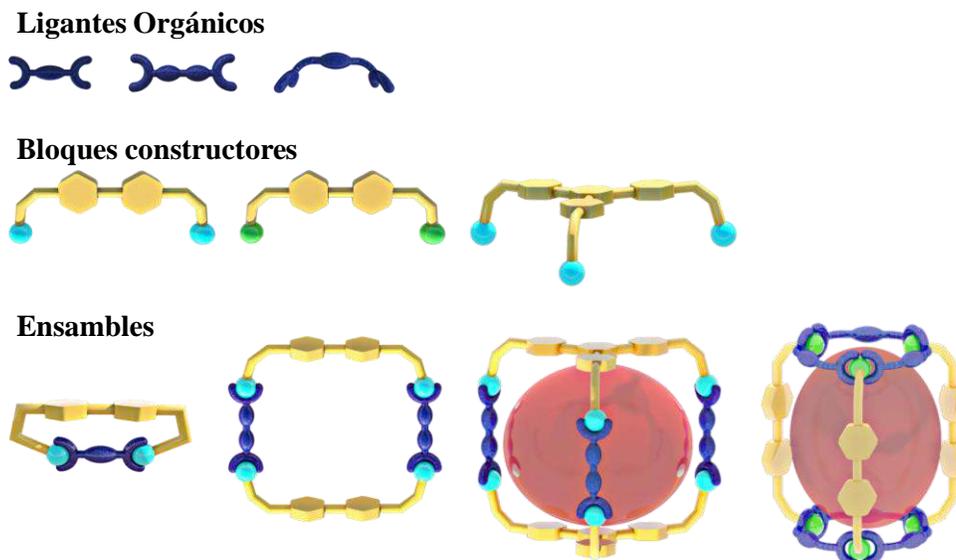


Figura 27. Tipo de estructuras que se pueden sintetizar con bloques de construcción organometálicos di- y trinucleares con ligantes ditópicos.

5. METODOLOGÍA

Los compuestos di- y trinucleares de estaño se sintetizarán empleando como precursores haluros aromáticos tales como 4,4-bis(clorometil)-1,1'-bifenilo, 1,4-[ClCH₂(CH₃)₂Si-C₁₂H₈-Si(CH₃)₂CH₂Cl] y 1,3,5-tris{4'-[Si(CH₃)₂CH₂Cl]C₆H₄}C₆H₃ por medio de reacciones de Grignard, en presencia de compuestos de di- y triorganoestaño con grupos aromáticos que por medio de una o más reacciones de halogenación permiten intercambiar uno o más anillos aromáticos enlazados al átomo de estaño por átomos de halógeno (iodo o cloro).

Una vez obtenidos los bloques constructores, por medio de la técnica del autoensamble se sintetizarán macrociclos y cajas, utilizando los siguientes ácidos carboxílicos: ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, ácido tereftálico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido 3,5-piridindicarboxílico y ácido 2,6-naftalendicarboxílico, los cuales se desprotonan previamente con una base (KOH o NaOH), así como el ditiocarbamato de potasio de piperazina.

Los bloques dinucleares di-halogenados se utilizarán para la formación de estructuras tipo bis(tetraorganoestanoxano) esperando generar a su vez estructuras tipo jaula.

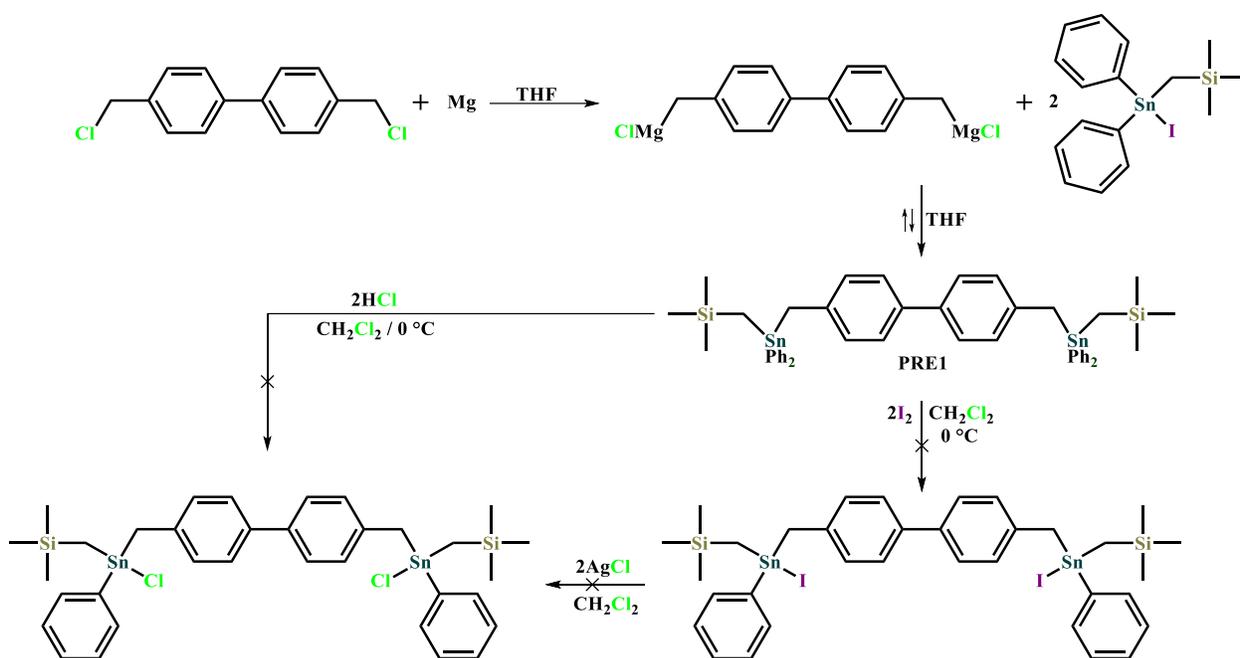
Una vez obtenidos los compuestos en forma pura se analizarán por análisis elemental y por medio de diferentes técnicas espectroscópicas tales como: IR, RMN de ¹H, ¹³C, ²⁹Si, ¹¹⁹Sn, y RMN de dos dimensiones (HSQC, HMBC, COSY y DOSY), espectrometría de masas en la modalidad de FAB, ESI y APCI, así como por difracción de rayos X de monocristal.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Formación de compuestos dinucleares de estaño

6.1.1 Síntesis del bloque constructor dinuclear PRE1

Con la idea de sintetizar nuevos bloques constructores de organoestaño, primero se obtuvo el compuesto **PRE1**. Para ello se combinaron el 4,4'-bis(clorometil)-1,1'-bifenil y $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SnI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en una reacción de Grignard. El producto se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento global del 80 %. Se analizó el compuesto **PRE1** por análisis elemental %C: 61.3 y %H: 6.0 (teórico) y %C: 61.3 y %H: 6.0 (experimental).



Esquema 11. Síntesis del compuesto **PRE1** así como la metodología que se exploró para la formación de los respectivos bloques constructores halogenados.

El compuesto **PRE1** se caracterizó por medio de RMN de ^1H en $\text{Si}(\text{Me})_3$ cual se observa una señal simple en $\delta -0.03$ ppm que corresponde a los grupos metilo. Se encuentra desplazada a campos altos debido a la protección que le confiere al estar enlazados al átomo de silicio de manera análoga al . Debido a la simetría de la molécula se observa una sola señal para los grupos CH_3 (singulete), la cual integra para átomos de 18 hidrógeno. La señal en 0.20 ppm integra para 4 hidrógenos, la cual se asigna a los hidrógenos del carbono 2. También estos hidrógenos están protegidos, en este caso por los átomos de estaño y

silicio; otra señal en δ 2.81 ppm integra para 4 hidrógenos y corresponde a los hidrógenos del carbono 1. Se desplaza a mayor frecuencia con respecto a las señales anteriores debido a la desprotección para el anillo aromático. En la región aromática se puede observar un conjunto de señales, las cuales integran para 28 hidrógenos (Figura 28), que es lo esperado para una estequiometría 1:2 del grupo espaciador y el grupo organoestaño(IV), respectivamente.

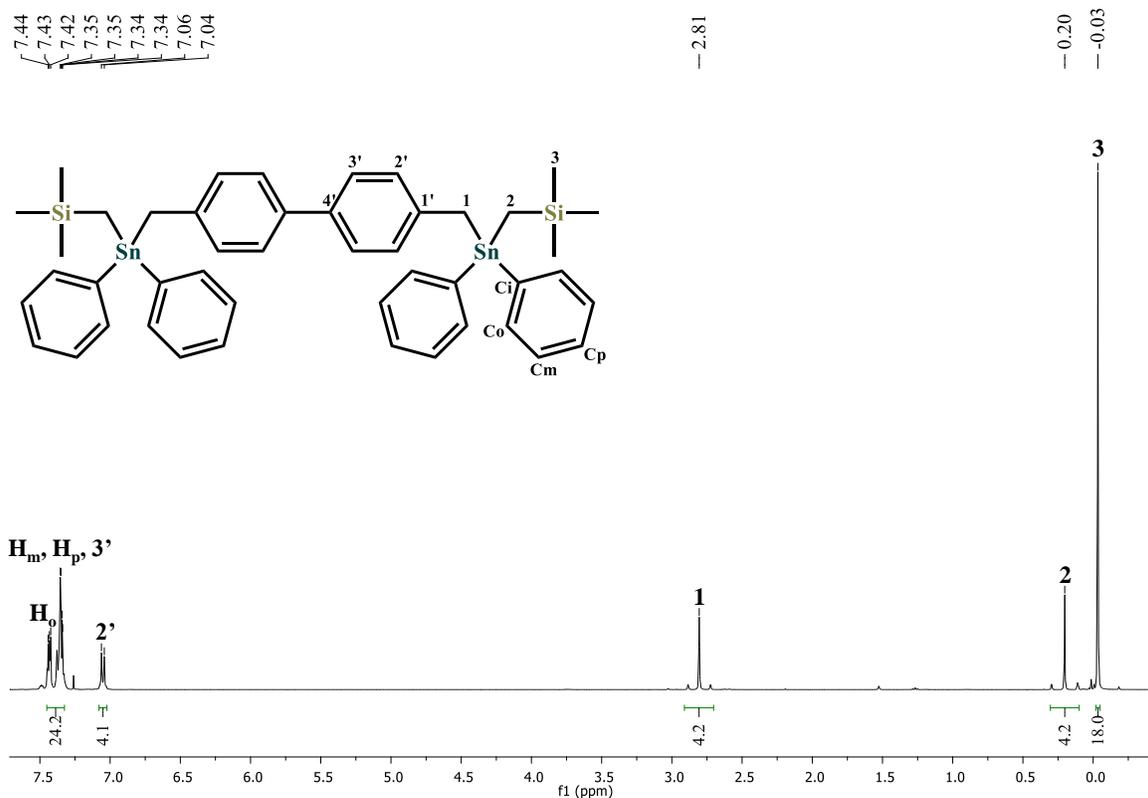


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **PRE1** (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa la señal para los grupos Si-Me en 1.9 ppm, en -5.2 ppm se observa la señal para el carbono C2, y en δ 21.1 ppm se encuentra la señal para el carbono C1 (Figura 29). El número de señales observadas en la parte aromática concuerda con el número de señales de la molécula propuesta; debido a la simetría se observan solo señales para los átomos de carbono indicados en la estructura molecular.

La caracterización completa del compuesto **PRE1** se logró utilizando espectros de RMN de dos dimensiones tales como HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$. Una muestra de esto es el espectro HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 30), en el cual se observa que la señal en δ 1.9 ppm en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ asignada a los grupos metilo acopla con la señal en -0.03 ppm de RMN de ^1H ; las señales en δ -5.2 y 21.1 ppm en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ acoplan

con las señales en δ 0.20 y 2.81 ppm en el espectro de RMN de ^1H , respectivamente. De manera análoga se asignaron los protones a cada carbono para toda la molécula.

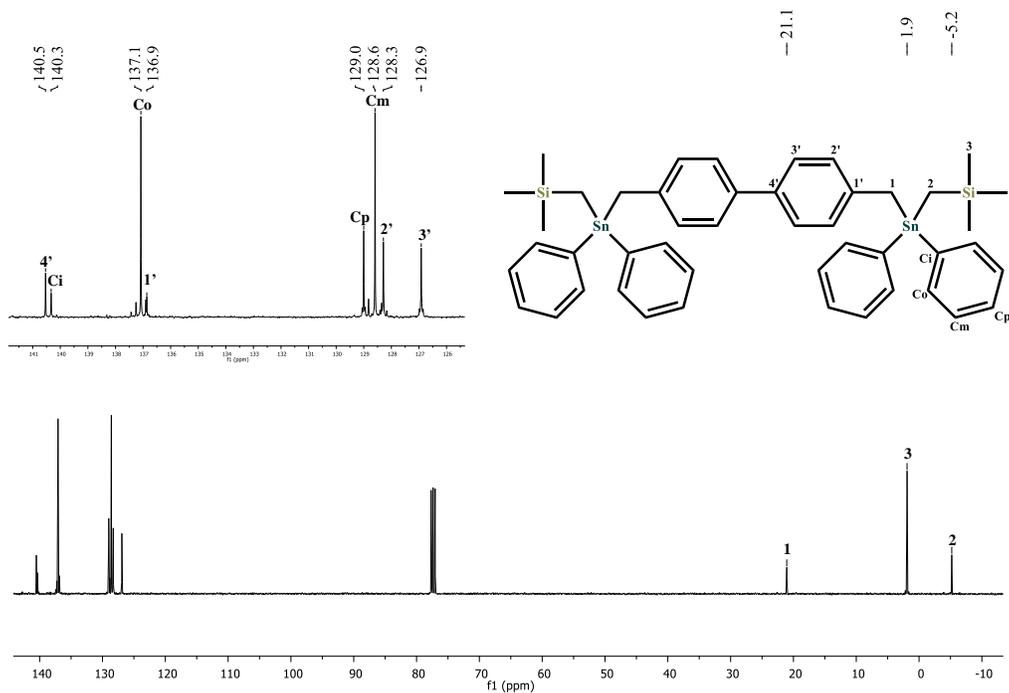


Figura 29. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **PRE1** (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).

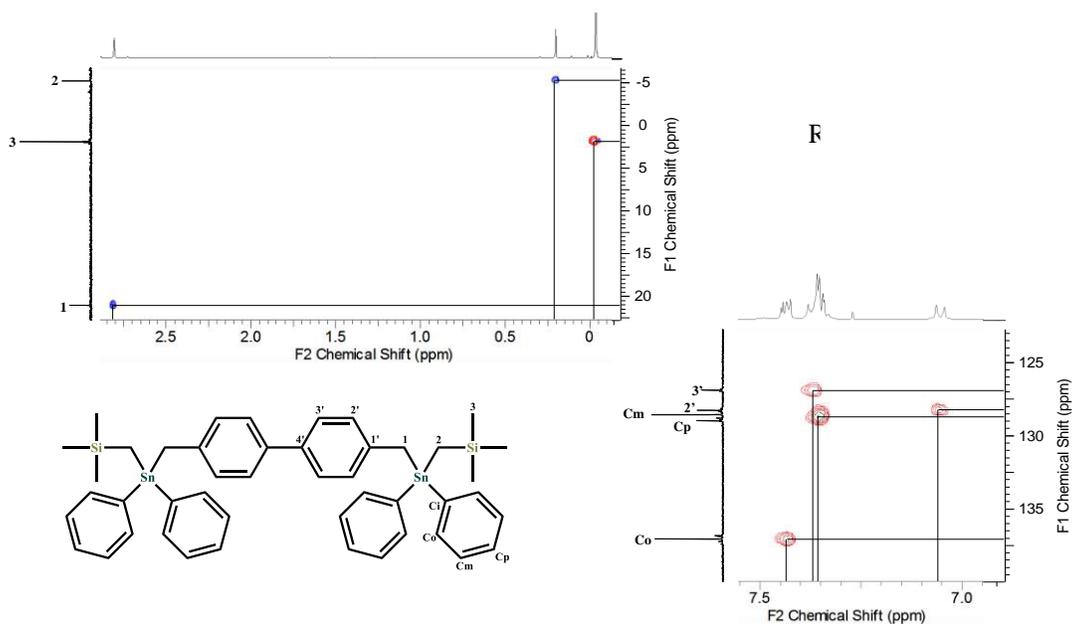


Figura 30. Espectro de RMN de 2D HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ el cual fue fundamental para la caracterización del compuesto **PRE1** (CDCl_3 , 298 K).

En los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observan señales para el compuesto **PRE1** en δ 2.9 y -69 ppm (Figura 31), respectivamente. El desplazamiento de estas señales concuerda con las reportadas en la literatura para compuestos similares con números de coordinación tetraédricas.^{12, 17}

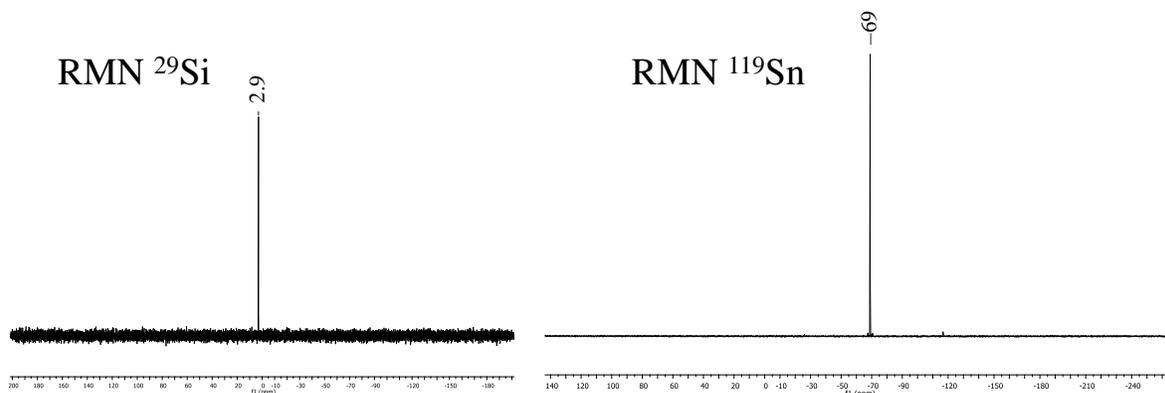


Figura 31. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **PRE1** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz respectivamente, 298 K).

Se obtuvieron cristales del compuesto **PRE1** que fueron adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal (DRXMC) (Tabla 1). En la estructura del compuesto **PRE1** se observan dos unidades de organoestaño. El átomo de estaño es tetracoordinado con las siguientes distancias de enlace: $\text{Sn}(1)\text{--C}(11)$ 2.141(3) Å, $\text{Sn}(1)\text{--C}(9)$ 2.141(3) Å, $\text{Sn}(1)\text{--C}(21)$ 2.147(3) Å y $\text{Sn}(1)\text{--C}(10)$ 2.167(3) Å. La geometría alrededor del centro metálico es tetraedro distorsionado con ángulos de enlace entre 104.4 y 115.77(12)°: $\text{C}(9)\text{--Sn}(1)\text{--C}(10)$ 107.21(13)°, $\text{C}(11)\text{--Sn}(1)\text{--C}(21)$ 107.33(11)° y $\text{C}(10)\text{--Sn}(1)\text{--C}(21)$ 104.42(13)°, $\text{C}(9)\text{--Sn}(1)\text{--C}(11)$ 111.97(11)°, $\text{C}(11)\text{--Sn}(1)\text{--C}(10)$ 109.80(12)° y $\text{C}(9)\text{--Sn}(1)\text{--C}(21)$ 115.77(12)° (Figura 32). Se tienen distancias $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$ de 12.6 Å, siendo de extensión total de la estructura de 25.5 Å.

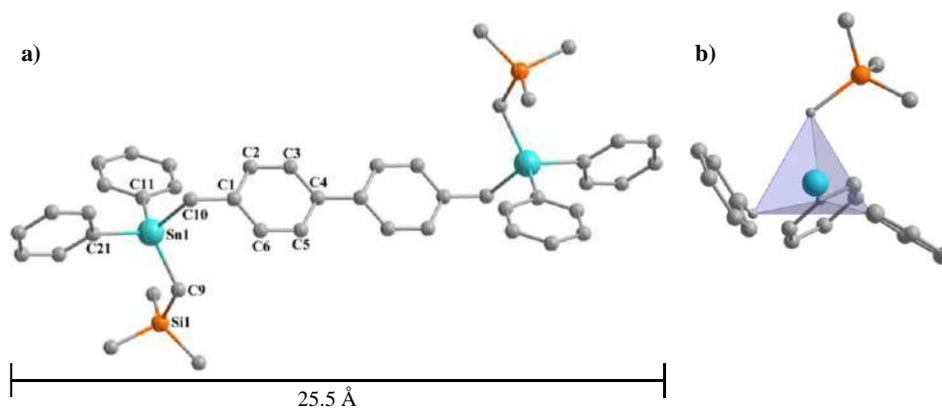
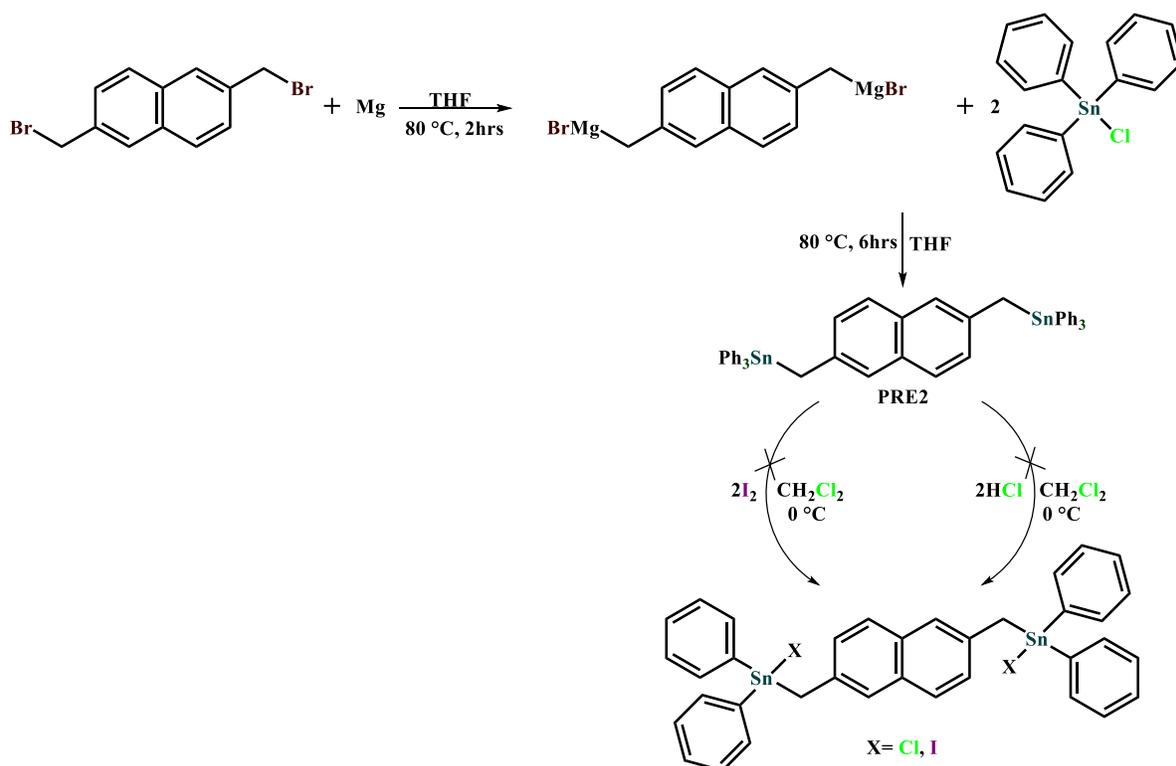


Figura 32. a) Estructura molecular del compuesto **PRE1**, b) geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño del compuesto **PRE1**.

Para la halogenación de los átomos de estaño se utilizó I_2 y HCl , en la cual se tiene la ruptura del enlace $Sn-Csp^2$, Csp^2-Csp^2 y Csp^3-Sn por lo que al término de la reacción se tiene una mezcla de productos, los cuales no son posibles de separar por métodos estándares (lavados y cromatografía), por lo que se buscó otras vías de síntesis de bloques constructores.

6.1.2 Síntesis del compuesto PRE2

De forma paralela se trabajó en la preparación del análogo al compuesto $Ph_3Sn-CH_2-C_{12}H_8-CH_2-SnPh_3$ con un grupo naftaleno como espaciador entre los grupos trifenilestaño. El compuesto **PRE2** se sintetizó a partir del 2,6-bis(bromometil)naftaleno, preparándose primero el reactivo de Grignard respectivo seguido por la reacción con Ph_3SnCl (Esquema 12). El producto se obtuvo como un sólido blanco en un rendimiento del 80 %, el cual es soluble en diclorometano, cloroformo y THF.



Esquema 12. Síntesis del compuesto **PRE2** así como la metodología que se exploró para la formación de los respectivos bloques constructores halogenados.

El análisis de los datos de RMN de 1H del compuesto **PRE2** muestra una señal simple en δ 3.1 ppm que integra para 4H y corresponde a los grupos CH_2 , y un conjunto de señales para 36 hidrógenos en la región aromática. En el espectro de RMN $^{13}C\{^1H\}$ se observa la señal de los grupos CH_2 en δ 20.3 ppm y en la región aromática se tienen 10 señales como

esperado para una molécula con simetría. En el espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal en $\delta -118$ ppm, la cual es comparable con los valores de los compuestos relacionados reportados por Jousseaume, y Pannel (ver antecedentes).^{58a, b, c}

En el espectro de masas del compuesto **PRE2** obtenido por medio de la técnica FAB⁺, se observa el ion molecular $[\text{M}]^+$ en 853 m/z con una intensidad del 5%. Se comparó la distribución isotópica de este pico con la distribución isotópica teórica, con gran similitud. Se observan dos picos intensos adicionales en 351 m/z $[\text{Ph}_3\text{SnH}]^+$ y 154 m/z $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}]^+$, los cuales tienen una intensidad de 100 y 80 %, respectivamente (Figura 33).

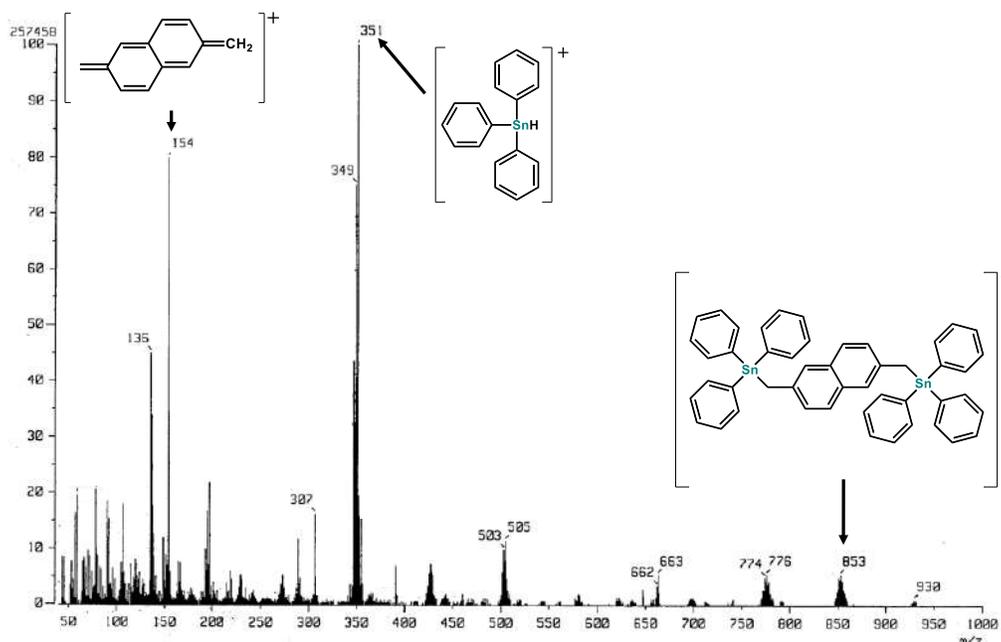


Figura 33. Espectro de masas del compuesto **PRE2** en la modalidad de FAB⁺.

Se realizó el análisis de la estructura del compuesto **PRE2** por medio de DRXMC (Tabla 1). Se observa que los dos grupos $\text{Ph}_3\text{Sn}-$ se encuentran enlazados al espaciador de naftileno en forma anti, similar a lo encontrado para **PRE1**. El estaño se encuentra tetracoordinado con las siguientes distancias de enlace: $\text{Sn1}-\text{C1}$ 2.167(5) Å, $\text{C7}-\text{Sn1}$ 2.139(4) Å, $\text{Sn1}-\text{C19}$ 2.139(4) Å y $\text{C13}-\text{Sn1}$ 2.133(5) Å. La geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño es de tetraedro distorsionado con ángulos de enlace entre 108.6 y 110.6°: $\text{C13}-\text{Sn1}-\text{C1}$ 110.31(19)°, $\text{C7}-\text{Sn1}-\text{C19}$ 110.20(17)°, $\text{C1}-\text{Sn1}-\text{C7}$ 110.64(19)°, $\text{C1}-\text{Sn1}-\text{C19}$ 108.60(17)°, $\text{C7}-\text{Sn1}-\text{C13}$ 108.72(17)° y $\text{C13}-\text{Sn1}-\text{C19}$ 110.20(17)° (Figura 34). Se tiene una distancia $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$ de 10.6 Å a lo largo de la estructura de 21.5 Å.

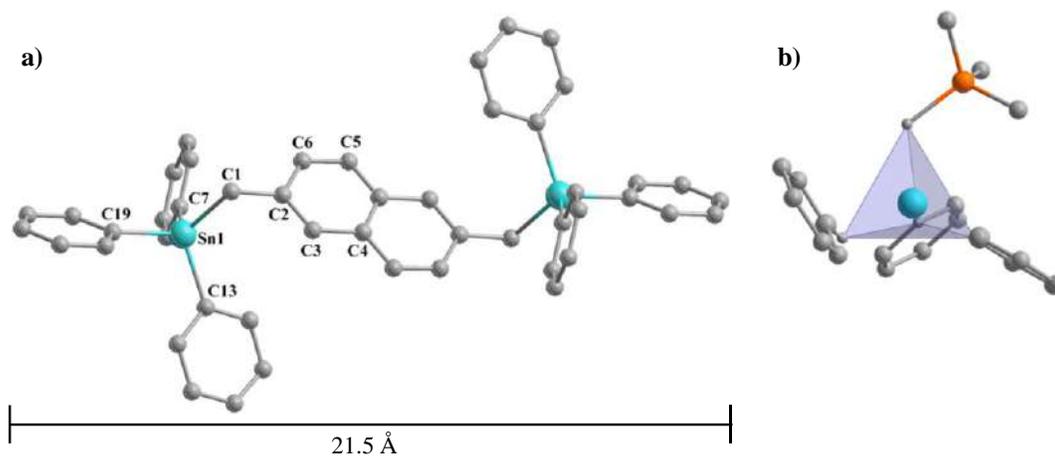


Figura 34. a) Estructura molecular del compuesto **PRE2**, b) geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño del compuesto **PRE2**.

Tabla 1. Resumen de los datos cristalográficos de los compuestos **PRE1** y **PRE2**.

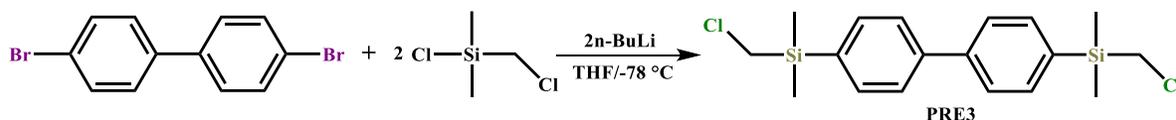
Compuesto	Compuesto PRE1	Compuesto PRE2
Formula Empírica	C ₂₃ H ₂₇ SiSn	C ₄₈ H ₄₀ Sn ₂
Peso molecular	450.2	854.18
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	10.5349(6)	12.795(2)
<i>b</i> (Å)	10.6728(4)	9.9680(17)
<i>c</i> (Å)	10.9913(6)	15.558(3)
α (°)	97.265(4)	90
β (°)	116.653(6)	91.162(3)
γ (°)	99.772(11)	90
<i>V</i> (Å ³)	1059.29(11)	1983.9(6)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _{calc} (Mg/m ³)	1.412	1.430
μ (mm ⁻¹)	1.265	1.290
<i>F</i> (000)	458	856
Tamaño del Cristal (mm)	0.18 x 0.07 x 0.07	0.23 x 0.14 x 0.12
Reflexiones colectadas	16752	20202
Datos/restricciones/parámetros	4867/0/229	3901/0/226
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.046	1.044
Índices finales de <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0358; wR ₂ = 0.0702	R ₁ = 0.0464; wR ₂ = 0.1005
Índices de <i>R</i> (todos los datos)	R ₁ = 0.0525; wR ₂ = 0.0746	R ₁ = 0.0681; wR ₂ = 0.1096

Como se mencionó en el compuesto **PRE1** debido a la mezcla de productos obtenidos en las reacciones de halogenación de los compuestos se y a su dificultad para separarlos, se tuvo que idear otro método de síntesis para los bloques constructores.

6.2 Formación y caracterización estructural de compuestos dinucleares de estaño con átomos de silicio en el espaciador

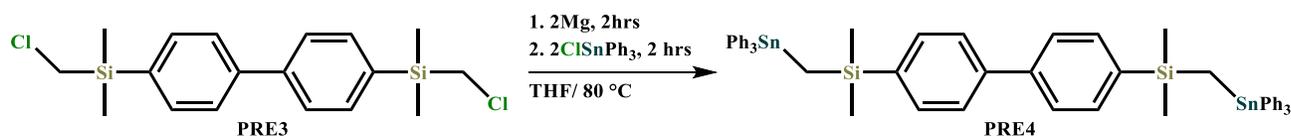
Desafortunadamente, partiendo de los compuestos **PRE1** y **PRE2** la síntesis de los bloques constructores halogenados no fue muy exitosa, ya que la reacción generó también la ruptura del enlace al grupo metileno unido al anillo aromático del grupo espaciador, por lo que se obtuvieron mezclas de compuestos, las cuales no se lograron separar de forma cuantitativa. Por lo tanto, se inició la búsqueda de otra estrategia para la formación de los bloques constructores, que consistió en agregar un grupo Me_2Si - entre el anillo aromático y el grupo CH_2Cl ; el enlace $\text{CH}_2(\text{Me}_2)\text{Si}-\text{Csp}^2$ es más estable que el enlace $\text{ClH}_2\text{C}-\text{Csp}^2$ y no se rompe al hacer la halogenación. Esto fue mostrado por el grupo de Jurkschat en estudios previos con compuestos dinucleares de organoestaño (IV).^{23b}

Para ello, se han sintetizado bloques constructores dinucleares de organoestaño empleando como precursor el 4,4'-dibromo-1,1'-bifenilo, el cual se hizo reaccionar con n-butillitio seguido por una reacción con cloro(clorometil)dimetilsilano para la obtención del precursor **PRE3** (Esquema 13). Se purificó el producto de la reacción en columna de silica gel (SiO_2) teniendo como fase móvil una solución de iso-hexano:éter (30:1). Se obtiene el producto con un rendimiento de 70 %. El análisis elemental confirma la pureza de este precursor: %C: 58.8 y %H: 6.6 teórico; %C: 58.8 y %H: 6.6 exp.



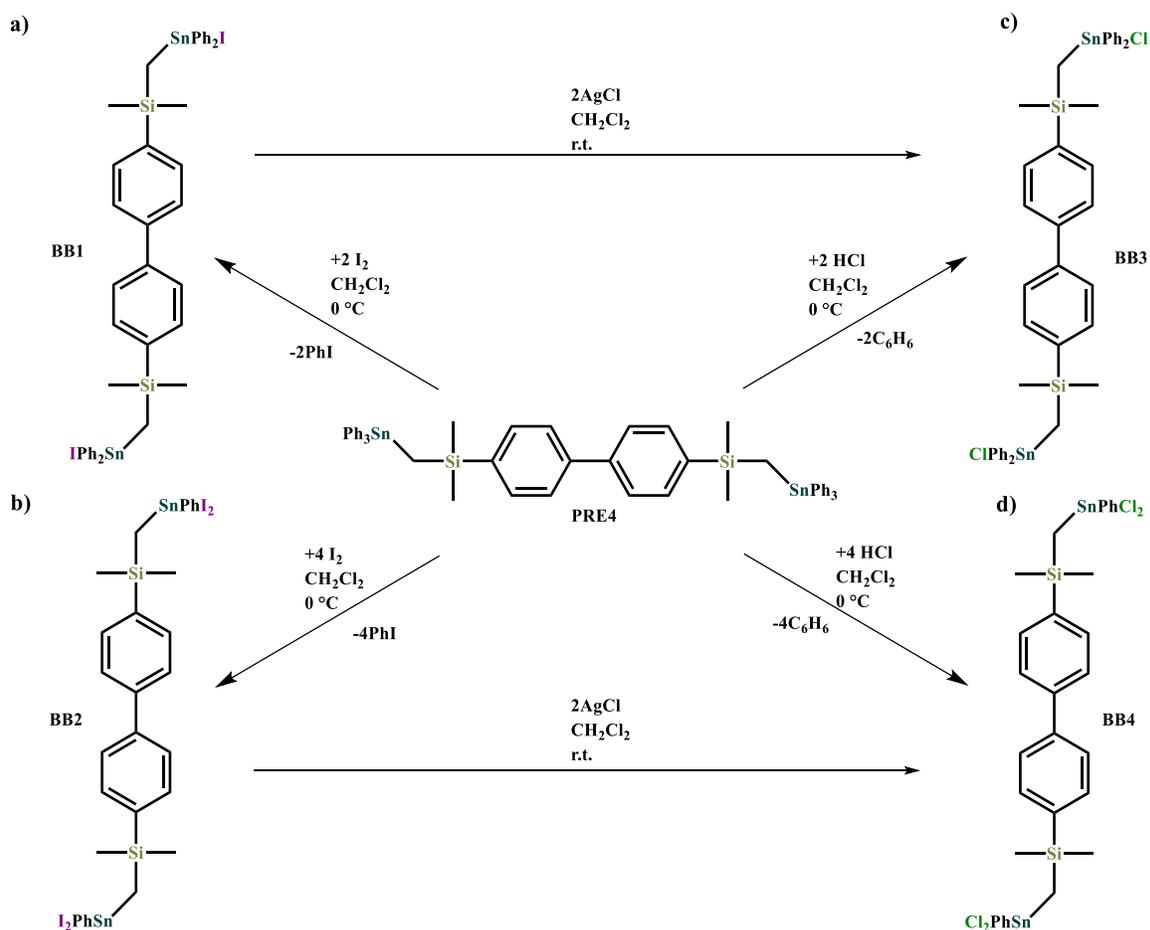
Esquema 13. Formación del precursor **PRE3** a partir de cloro(clorometil)dimetilsilano y 4,4'-dibromo-1,1'-bifenilo.

Una vez formado el precursor, se hizo reaccionar con Ph_3SnCl en una reacción de Grignard para la formación del compuesto **PRE4** (Esquema 14). Se purificó el compuesto por medio de lavados con $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (10:1). El análisis elemental del compuesto **PRE4** arrojó los valores %C: 65.3 y %H: 5.5 (experimental), %C: 65.1 y %H: 5.5 (teórico), lo cual nos confirma la pureza de este compuesto.



Esquema 14. Síntesis del bloque constructor dinuclear de estaño **PRE4**.

A través de reacciones de halogenación con iodo elemental y HCl se obtuvieron los bloques dinucleares **BB1**, **BB2**, **BB3** y **BB4** en dependencia de la estequiometría de los reactivos de la reacción (Esquema 15). La reacción de la formación de los bloques de **BB3** y **BB4** es más sencilla con AgCl a partir de **BB2** y **BB1** que en HCl de **PRE4**, puesto que en el primer caso la sustitución del iodo por el cloro ocurre al 100 %. Los productos de las reacciones se obtienen prácticamente puro, por lo que no se aplica ningún método de purificación. Estos bloques son útiles para la formación de ensamblajes supramoleculares con sales de ácidos carboxílicos y ditiocarbamatos. Los bloques constructores se caracterizaron por análisis elemental. **BB1**: %C: 46.0 y %H: 4.1 (teórico) y %C: 45.8 y %H: 4.1 (experimental); **BB2**: %C: 30.2 y %H: 2.9 (teórico) y %C: 30.7 y %H: 3.0 (experimental); **BB3**: %C: 55.2 y %H: 4.9 (teórico) y %C: 54.9 y %H: 4.9 (experimental) y **BB4**: %C: 43.4 y %H: 4.1 (teórico) y %C: 43.5 y %H: 4.3 (experimental), lo cual nos confirma la pureza de los compuestos.



Esquema 15. Síntesis de los bloques constructores dinucleares de estaño derivados del compuesto **PRE4**, a) bloque dinuclear **BB1** con un átomo de iodo enlazado a cada átomo estaño, b) bloque dinuclear **BB2** con dos átomos de iodo enlazados a cada átomo de estaño,

- c) bloque dinuclear **BB3** con un átomo de cloro enlazados a cada átomo de estaño, d) bloque dinuclear **BB4** con dos átomos de cloro enlazados a cada átomo de estaño.

6.2.1 Caracterización estructural de BB1–BB4 y sus precursores

6.2.1.1 Precursor PRE3

El precursor **PRE3** se caracterizó por RMN de ^1H , observando la señal de los grupos Si–CH₃ en δ 0.37 ppm, al cual corresponden 12 hidrógenos de acuerdo a la integración, y la señal para los grupos CH₂ en δ 2.90 ppm con 4 hidrógenos; la señal AB en la zona aromática integra como es esperado para 8 hidrógenos (Figura 35).

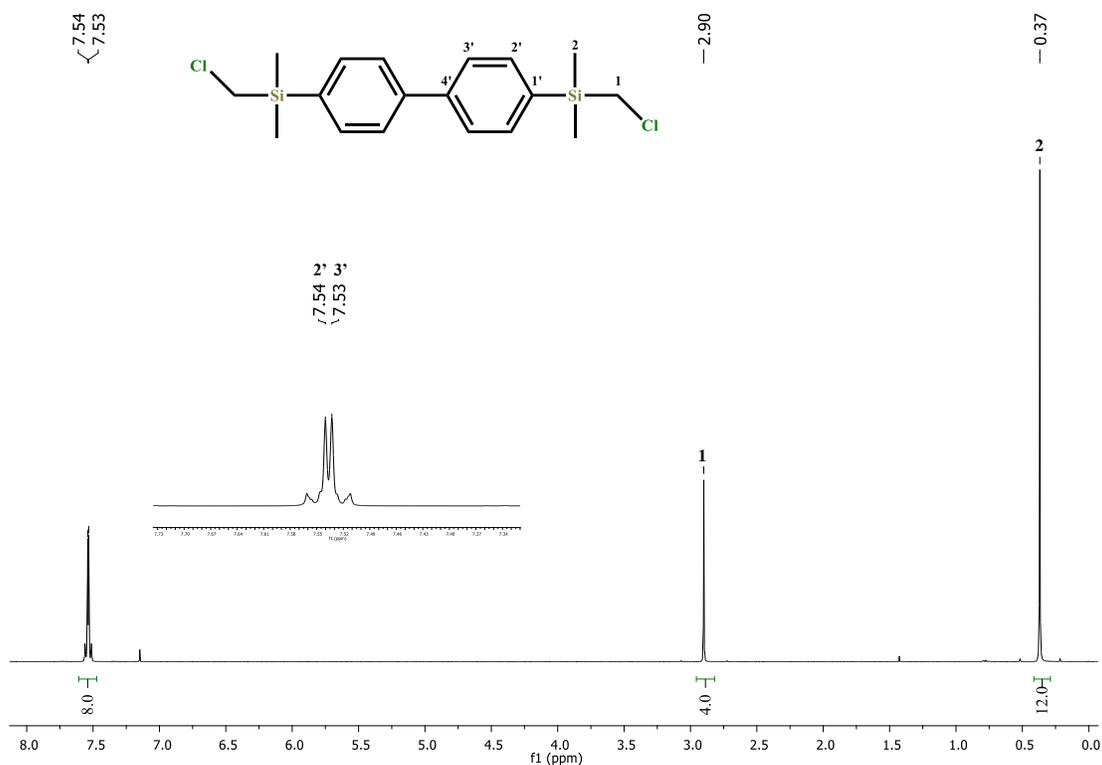


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H del precursor **PRE3** (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 36) se observan señales para los grupos Si-CH₃ en δ 4.4 ppm y los grupos CH₂ en δ 30.4 ppm, la cual en comparación con **PRE1** se desplazó a mayor frecuencia debido a la presencia de un átomo electronegativo (cloro).

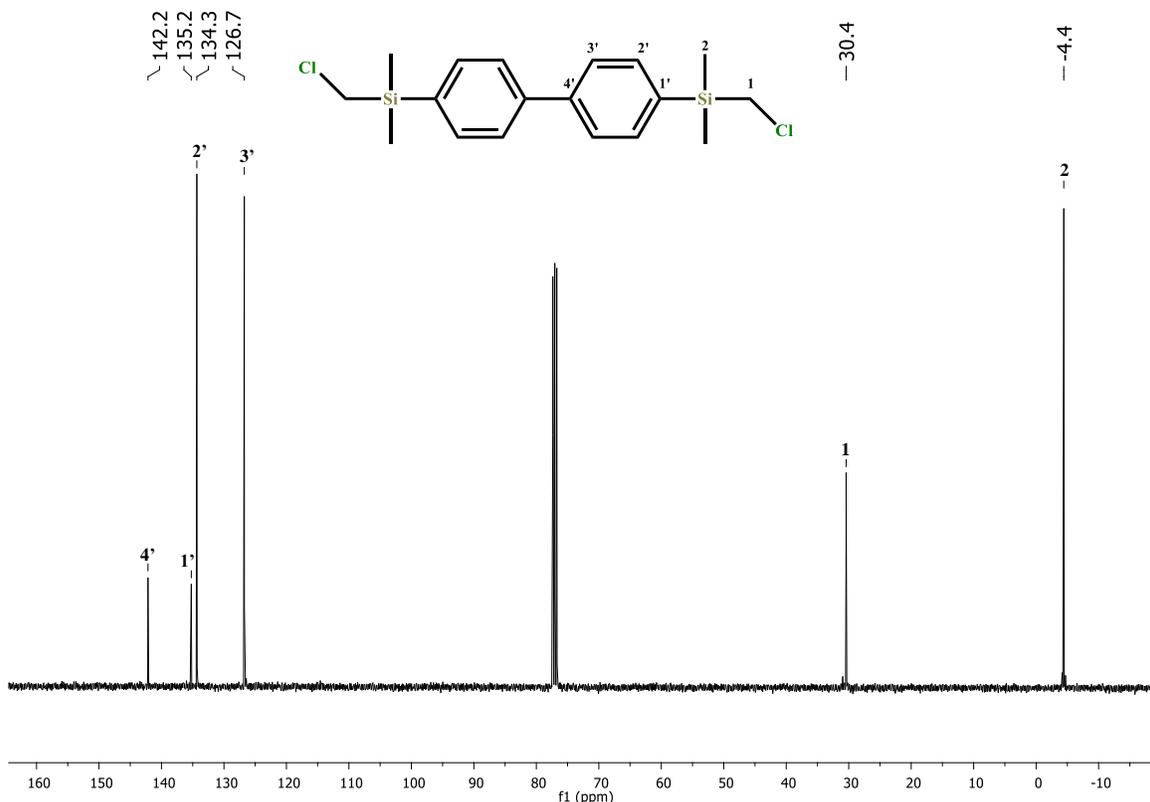


Figura 36. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del precursor **PRE3** (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).

Se realizó la elucidación con espectros de RMN de 2D (HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) (Figura 37), la cual se utilizará como referencia para la caracterización por RMN de los bloques constructores que se describen más adelante. De acuerdo con el número de señales en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se confirma que la molécula es simétrica. En el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observa una sola señal en $\delta -3.1$ ppm confirmando lo anterior.

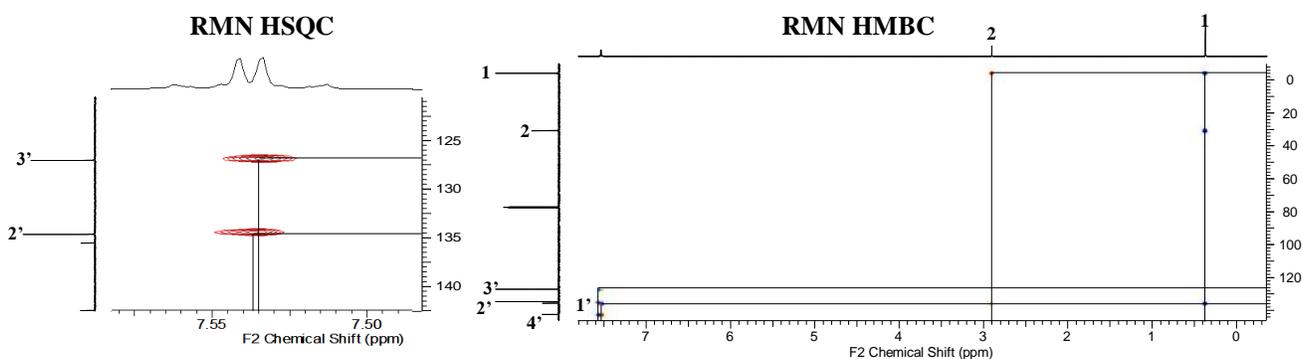


Figura 37. Espectro de RMN HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del precursor **PRE3** (CDCl_3 , 298 K).

Se obtuvieron cristales de **PRE3** para su estudio por medio de DRXMC (Figura 38a, los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 4, página 67). El átomo de silicio se encuentra tetracoordinado con una geometría tetraédrica con las siguientes distancias de enlace: Si1–C1 1.8783(18) Å, Si1–C22 1.844(2) Å, Si1–C21 1.8076(19) Å, Si1–C23 1.862(2) Å y ángulos de enlace: C22–Si1–C1 110.73(9)°, C21–Si1–C22 109.59(10)°, C23–Si1–C22 112.34(11)°, C21–Si1–C1 105.52(8)°, C1–Si1–C23 110.78(9)° y C23–Si1–C21 107.60(10)°. Es importante destacar que los anillos aromáticos no están en un mismo plano (no son coplanares) con un ángulo de torsión C3–C4–C14–C13 de 141.4° (Figura 38b).

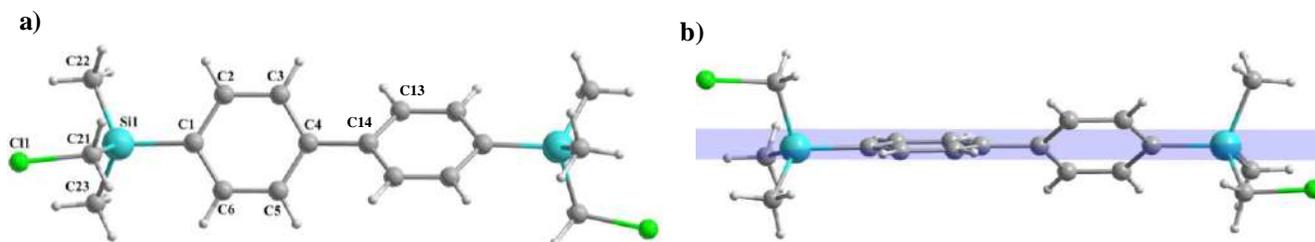


Figura 38. Dos perspectivas de la estructura molecular del precursor **PRE3**.

En la red cristalina se observa un arreglo en dos dimensiones formado por interacciones supramoleculares entre las moléculas del precursor **PRE3**, las cuales se acomodan en forma de una estructura tipo “herringbone”, donde los contactos más importantes son C–H•••Cl 2.92 Å, C–H•••Csp² 2.69 Å y C–H•••Csp² 2.85 Å (Figura 39) las cuales son menores a la suma de los radios de van der Waals ($\sum r_{\text{vdW}} \text{H}\cdots\text{Cl} = 2.95 \text{ \AA}$; $\text{H}\cdots\text{Csp}^2 = 2.90 \text{ \AA}$).

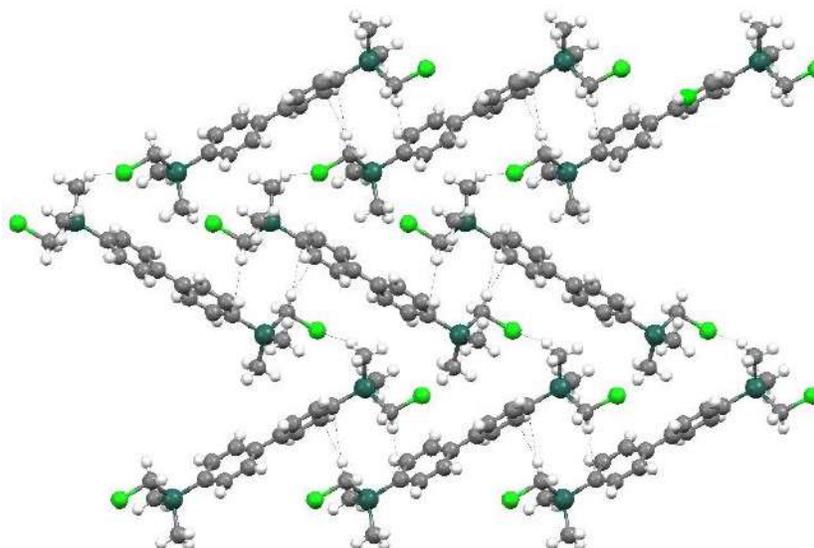


Figura 39. Perspectiva de la red cristalina del precursor **PRE3**.

6.2.2.2 Compuesto dinuclear de estaño PRE4

El compuesto **PRE4** fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía de RMN en 1D (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$) y 2D (HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal. En el espectro de RMN de ^1H se observa una señal para los grupos CH_2 en δ 0.64 ppm que integra para 4 átomos de hidrógenos y otra para los grupos SiMe_2 en δ 0.15 ppm que integra para 12 átomos de hidrógenos; ambas señales son desplazadas a menor frecuencia comparada con el precursor **PRE1** con una diferencia de $\Delta\delta = 2.26$ ppm y $\Delta\delta = 0.22$ ppm respectivamente. Debido a que se llevó a cabo la sustitución del átomo de cloro por el grupo SnPh_3 . Para los hidrógenos metilénicos se observan satélites, las cuales indican el acoplamiento con el átomo de estaño, con una constante de acoplamiento de $^2J_{\text{Sn-H}} = 75$ Hz.

Las señales en la parte aromática entre δ 7.23–7.40 ppm integran para 38 hidrógenos, lo cual es lo que se espera para el compuesto **PRE4** (Figura 40).

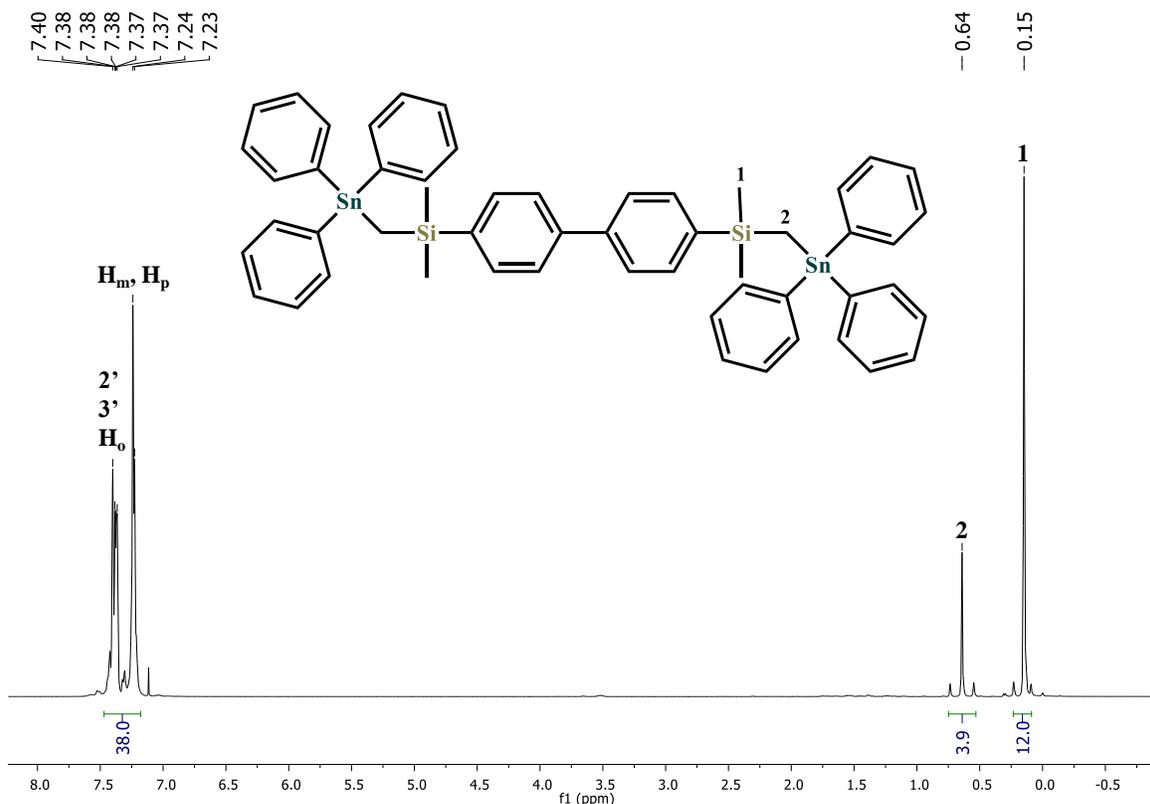


Figura 40. Espectro de RMN de ^1H de [4,4'-bis(dimetil((trifenilestanil)metil)silil)-1,1'-bifenilo] (**PRE4**) (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales para los grupos $\text{Si}-\text{CH}_3$ y CH_2 en -5.3 y 0.4 ppm, respectivamente, las cuales son desplazadas a campo alto en comparación con el precursor **PRE4** debido a que ya no se tiene el átomo de cloro (Figura 41). Para las señales en δ 128.7 (C_m) y δ 137.2 (C_o) se observan satélites por el acoplamiento con el átomo de estaño con valores de $^3J_{\text{Sn}-\text{C}_m} = 62$ y $^2J_{\text{Sn}-\text{C}_o} = 50$ Hz. Constantes similares se han observado para el compuesto reportado por Tiekink y co.^{23b,d}

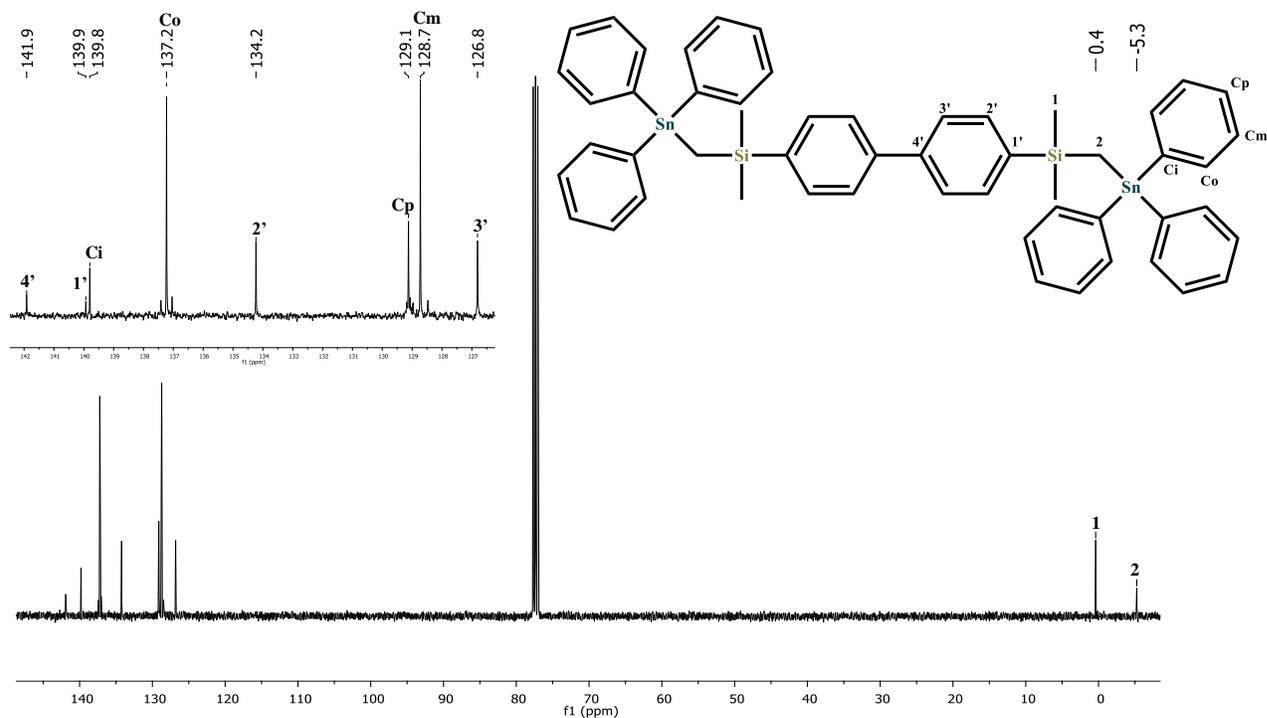


Figura 41. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **PRE4** (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).

En el espectro HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa el acoplamiento de las señales de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ con las de RMN de ^1H , lo que facilitó la asignación de las señales de carbono (Figura 42). Cabe destacar que para la caracterización completa se utilizaron también espectros de RMN de 2D COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y se compararon las señales del precursor **PRE4** con el compuesto **PRE3** para la elucidación de la región aromática.

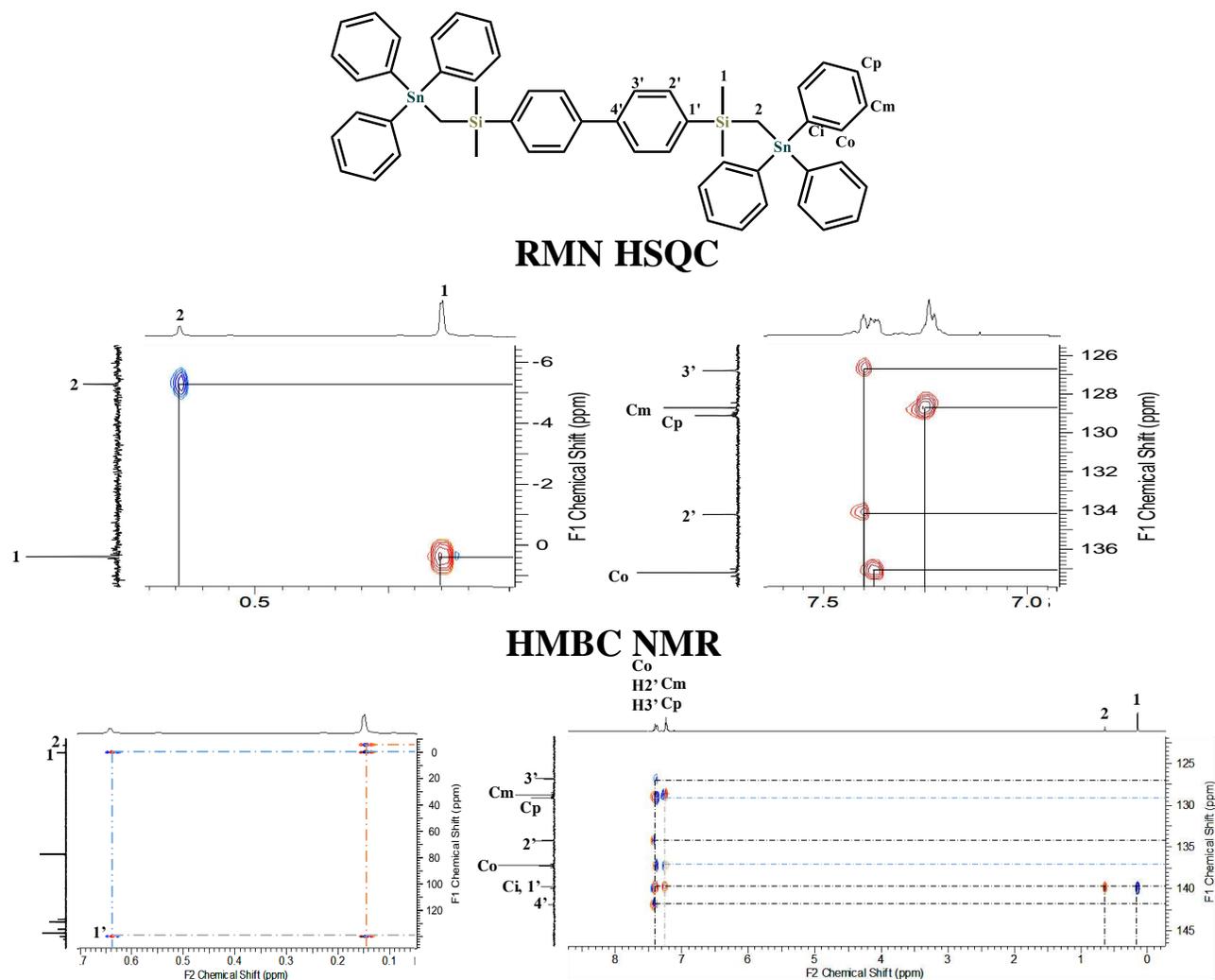


Figura 42. Espectros de RMN 2D (HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) del bloque constructor **PRE4** (CDCl_3 , 298 K).

En el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal en $\delta -1.6$ ppm y en el espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal en $\delta -90$ ppm (Figura 43), lo cual da indicio de la formación del enlace covalente Sn-C.

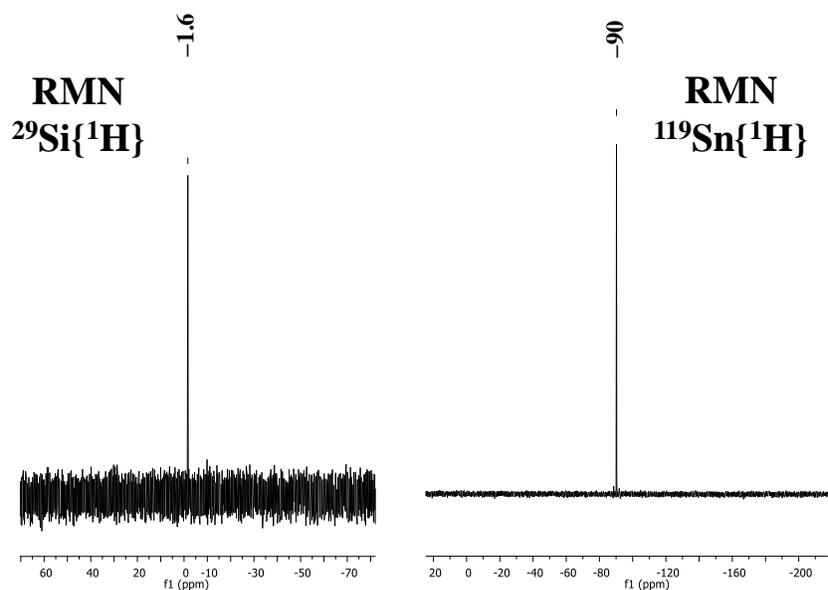


Figura 43. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor **PRE4** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

En el espectro de masas utilizando la técnica modalidad de ESI-TOF se observa un pico en 919.14 m/z, el cual se atribuye al ion molecular del compuesto **PRE4** con la pérdida de un fenilo $[\text{M}-\text{Ph}]^+$. La comparación del patrón isotópico del pico experimental y el calculado revela la misma distribución isotópica para la formula $[\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ (Figura 44).

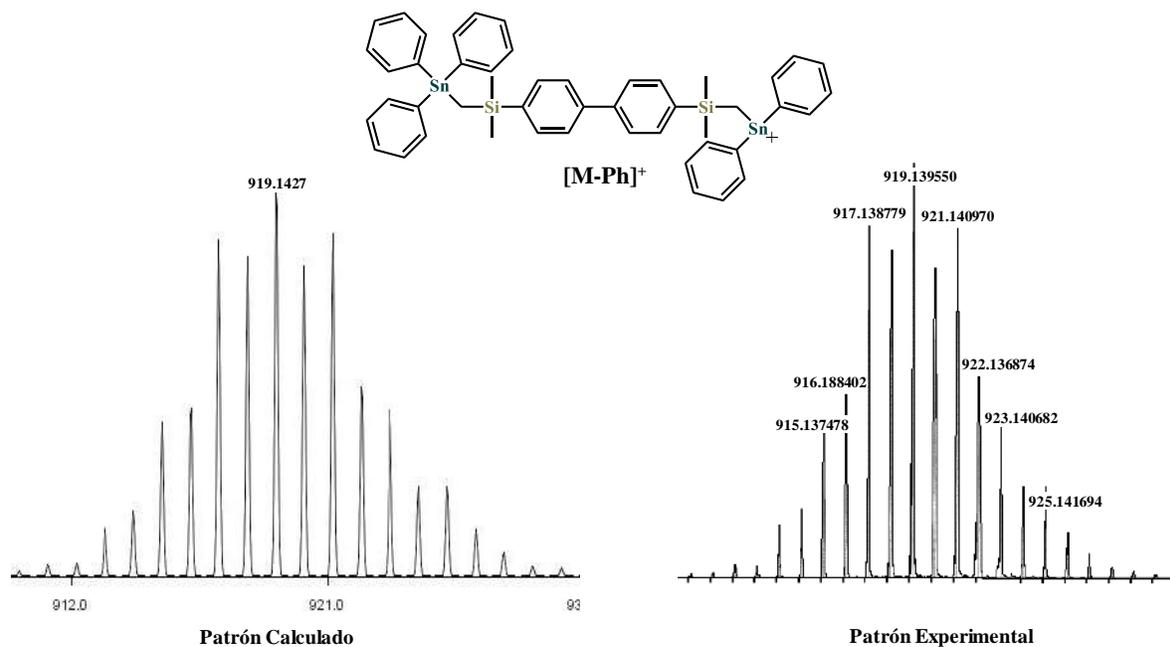


Figura 44. Patrón simulado y experimental para el ion $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ del compuesto **PRE4**.

Se cristalizó el compuesto **PRE4** y se estudió por difracción de DRXMC (los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 4, página 67), a donde observa que el átomo de estaño es tetracoordinado lo cual se corrobora con el desplazamiento químico en RMN ^{119}Sn con distancias de enlace C21-Sn1 2.140(10) Å, Sn1-C51 2.150(11) Å, C31-Sn1 2.094(13) Å y C41-Sn1 2.160(10) Å, con una geometría de coordinación de tetraedro distorsionado con ángulos de enlace C31-Sn1-C51 111.1(4)°, C21-Sn1-C31 112.5(4)°, C41-Sn1-C51 107.9(4)°, C31-Sn1-C41 101.7(4)°, C21-Sn1-C41 114.2(4)° y C21-Sn1-C51 109.2(4)° (Figura 45). Se tienen distancias $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$ de 16.9 Å, siendo el tamaño a lo largo de la estructura de 27.2 Å.

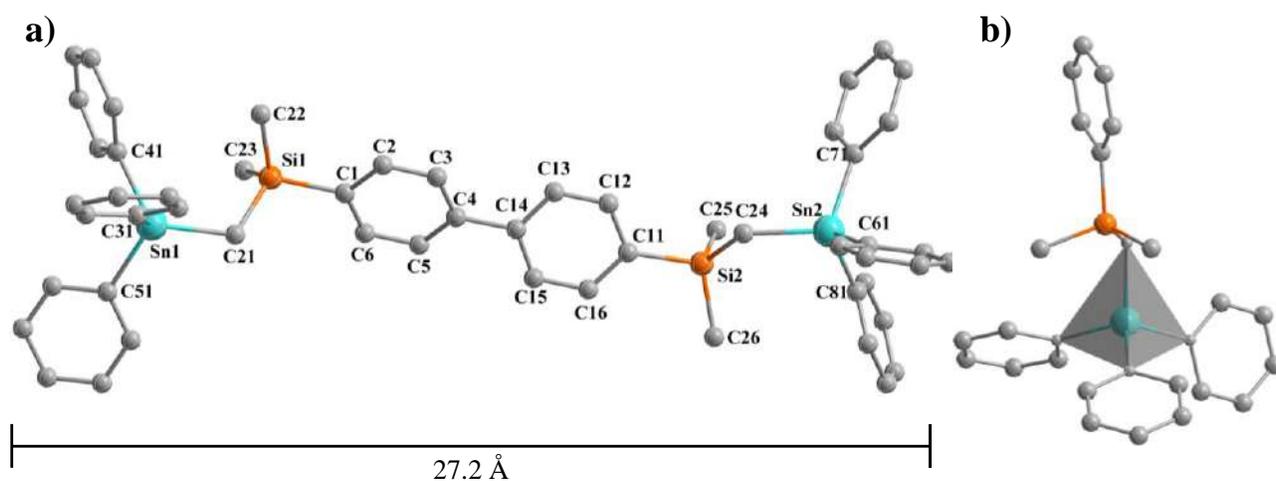


Figura 45. a) Estructura molecular del compuesto **PRE4**, b) geometría de coordinación alrededor del estaño.

En la red cristalina se observan interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$, cuyas distancias son de 2.86 y 2.87 para $\text{C44-H}\cdots\text{C1}$ y $\text{C44-H}\cdots\text{C6}$, respectivamente, las cuales son dentro del rango reportado entre 2.78–3.48 Å.⁵⁹ Al conectar dos moléculas del compuesto **PRE2** con estas interacciones se observa la formación de un macrociclo (Figura 46a). Se observan otras interacciones del tipo $\text{C-H}\cdots\text{Csp}^2$ con distancias de 2.80 y 2.90 Å, así como interacciones $\text{C-H}\cdots\text{Csp}^2$ de 2.89 y 2.87 Å las cuales pueden darse por el apilamiento de las moléculas en la red cristalina (Figura 46c).

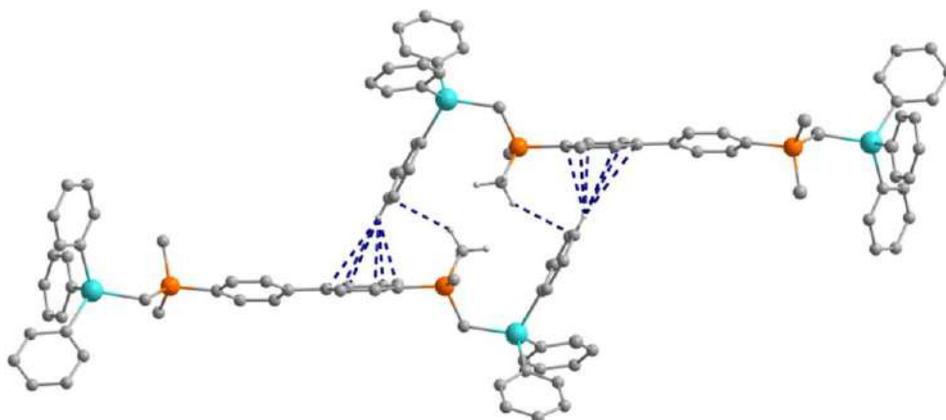


Figura 46. Interacciones intermoleculares del tipo C–H••• π en la red cristalina del compuesto **PRE4**.

6.2.2.3 Análisis del bloque constructor dinuclear de estaño **BB1**

A partir del compuesto **PRE4** se sintetizaron los bloques constructores di- y tetrahalogenados. En el espectro de RMN de ^1H del bloque constructor **BB1** se observan las señales para los grupos Si–CH₃ y CH₂ en δ 0.45 (integra para 12 hidrógenos) y δ 1.23 ppm (integra para 4 hidrógenos), respectivamente, las cuales son desplazadas en comparación con el compuesto **PRE4** por $\Delta\delta = 0.30$ ppm (Si–CH₃) y $\Delta\delta = 0.59$ ppm (CH₂) a mayor frecuencia debido a la sustitución de un anillo aromático por un átomo de iodo que es más electronegativo y desprotege a los protones adyacentes. Para la señal de los hidrógenos metilénicos se observan las satélites del acoplamiento con el átomo de estaño teniendo una constante de acoplamiento $^2J_{\text{Sn-H}} = 82$ Hz. Por otra parte, se observa en la parte aromática un conjunto de señales, las cuales integran para 28 hidrógenos, lo que se espera tener de acuerdo a la estructura propuesta (Figura 47).

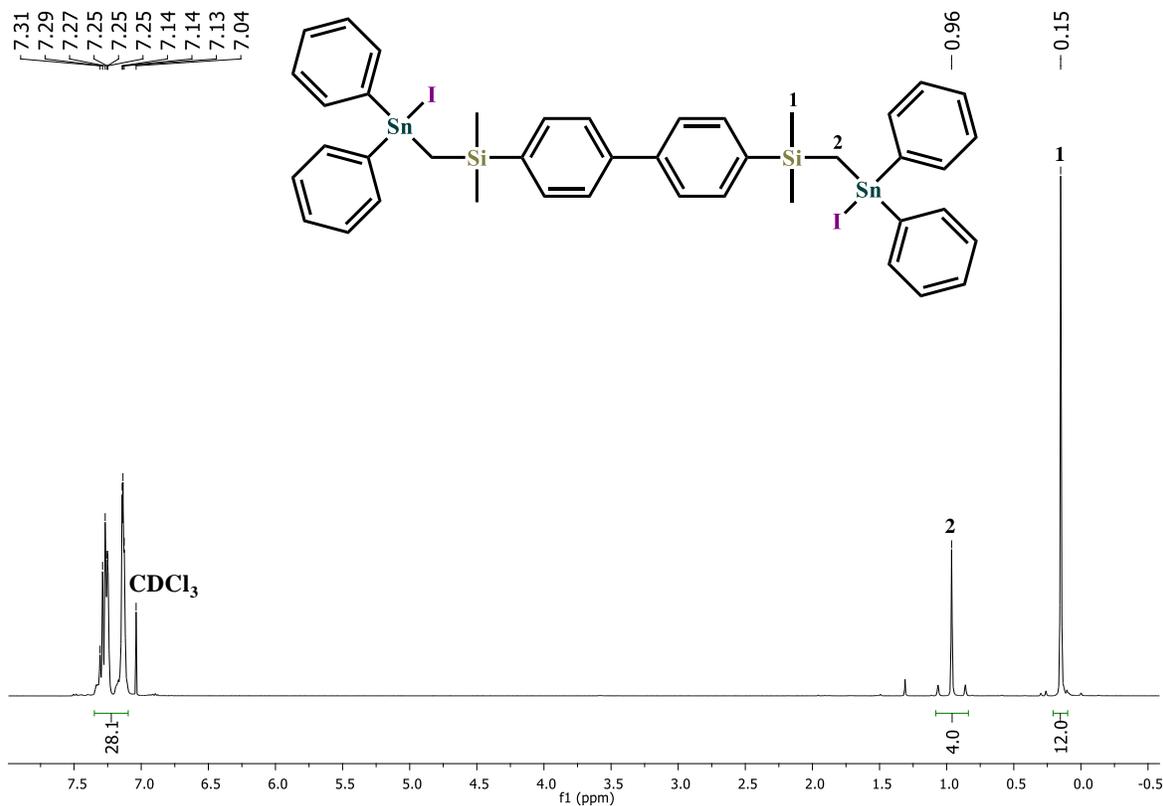


Figura 47. Espectro de RMN de ^1H del bloque constructor **BB1** (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

El mismo efecto de RMN ^1H se ve reflejado en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en el cual se observan las señales de los grupos metileno en δ 2.7 ppm y de los grupos CH_3 en δ 0.2 ppm, con desplazamiento por la presencia del yodo a mayor frecuencia en comparación con **PRE4**; en la región aromática se observan 8 señales que son las que esperamos tener de acuerdo a los átomos de carbono magnéticamente equivalentes por la simetría de la molécula (Figura 48).

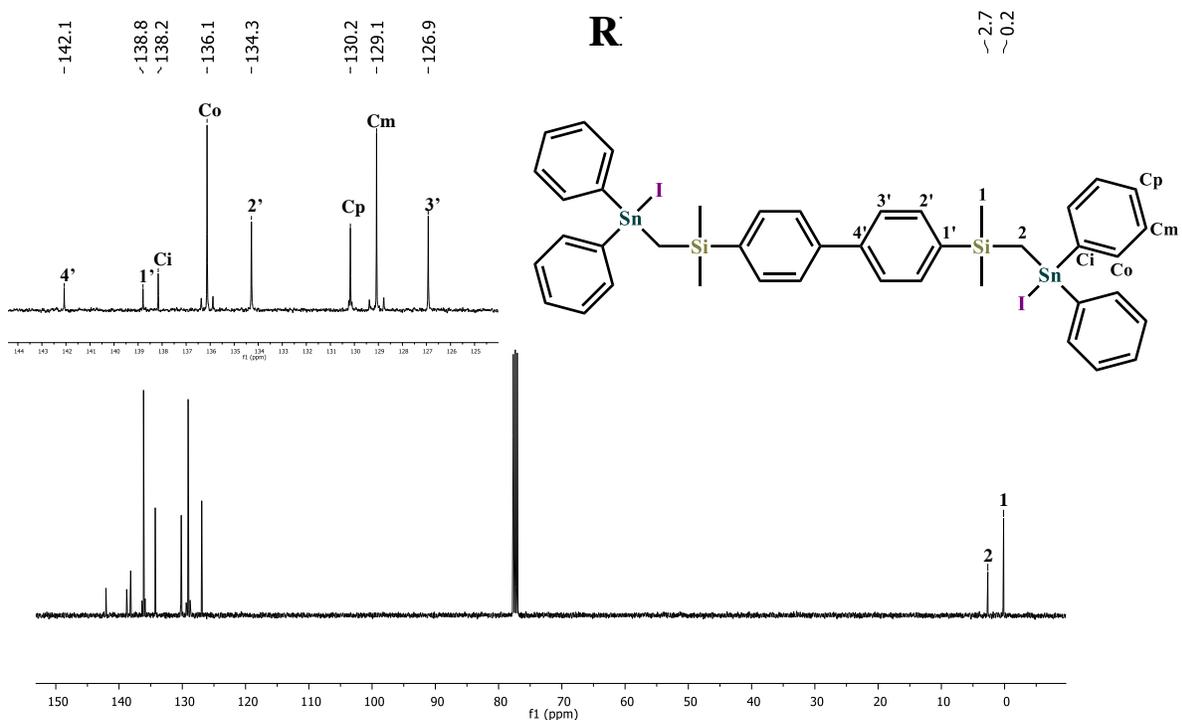


Figura 48. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor **BB1** (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa que la señal para los hidrógenos del SiMe_2 acopla con la señal de carbono en δ 0.2 ppm y la señal de los hidrógenos del CH_2 en δ 0.96 ppm acopla con la señal de carbono en δ 2.7 ppm (Figura 49), lo que confirma la asignación de la región alifática. De la misma manera se analizaron los acoplamientos en la parte aromática, haciendo uso de espectros de RMN en 2D adicionales (COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

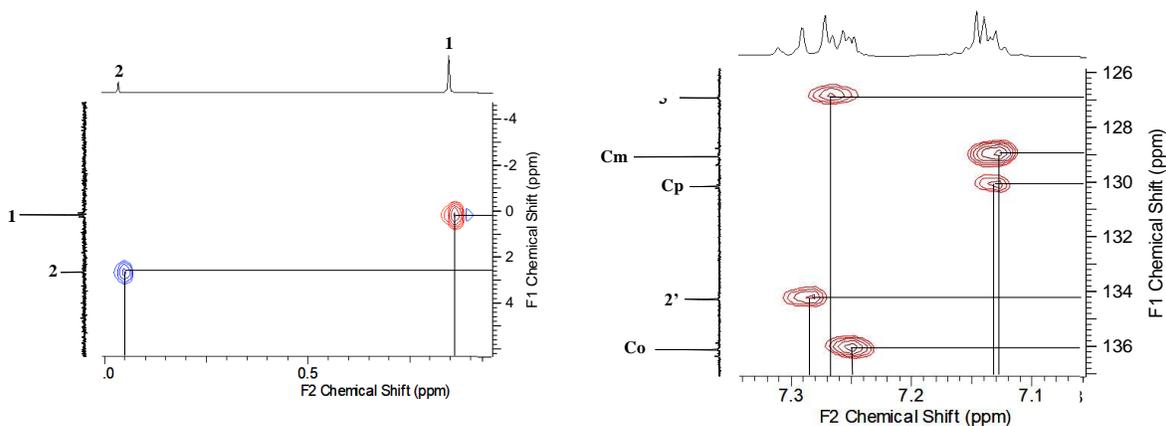


Figura 49. Espectro de dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **BB1** (CDCl_3 , 298 K).

En los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observan señales en -1.8 y -64 ppm, respectivamente (Figura 50).

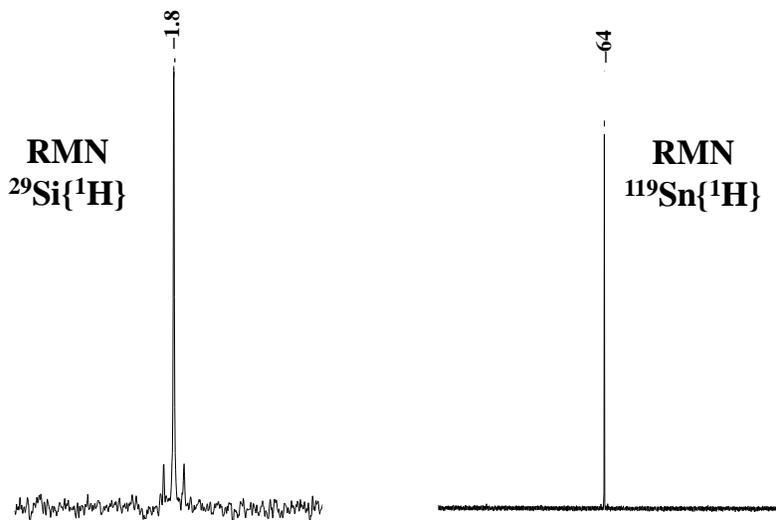


Figura 50. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor **BB1** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

Para facilitar la comparación de los datos espectroscópicos de RMN, se generó una tabla que resume los datos de RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 5, página 68).

Se analizó el bloque dinuclear **BB1** por medio de espectrometría de masas en la modalidad APCI (ionización química a presión atmosférica), en el cual se observa un fragmento en 1018.9 m/z que se asigna al bloque constructor con la pérdida de un grupo fenilo $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ y otro fragmento en 969.0 m/z que se asigna al bloque constructor con la pérdida de un átomo de yodo $[\text{M}-\text{I}]^+$ (Figura 51).

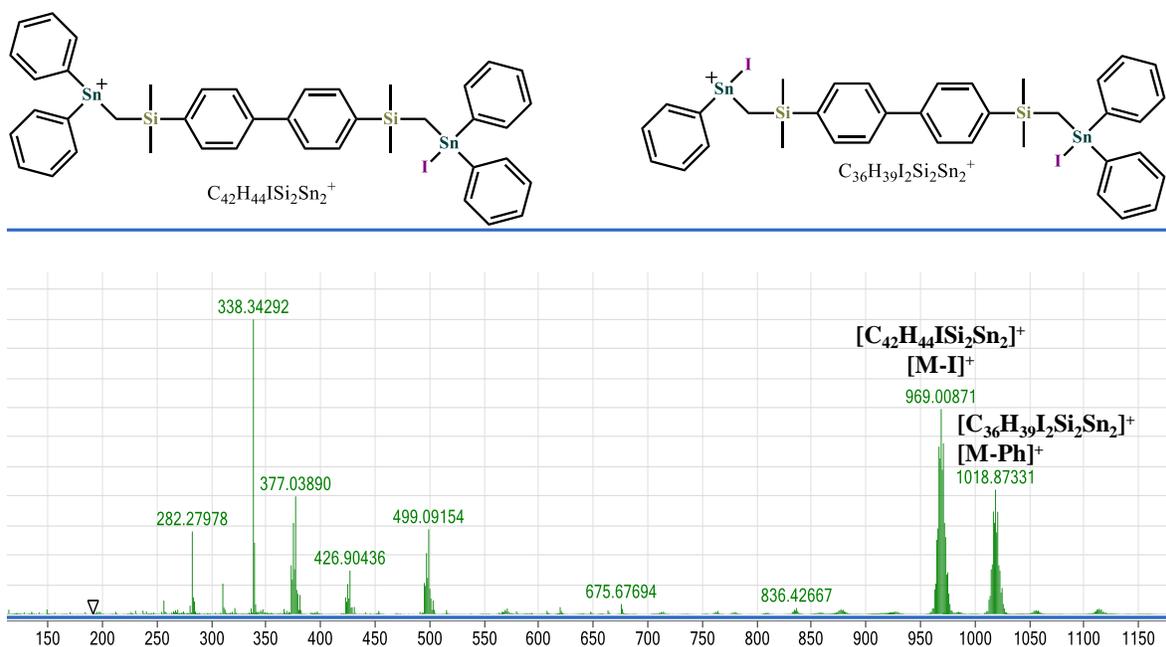


Figura 51. Espectro de masas del bloque dinuclear **BB1** en la modalidad de APCI.

El patrón isotópico del pico experimental en 969.0 m/z se comparó con el patrón del pico simulado teóricamente, observándose una semejante distribución isotópica (Figura 52).

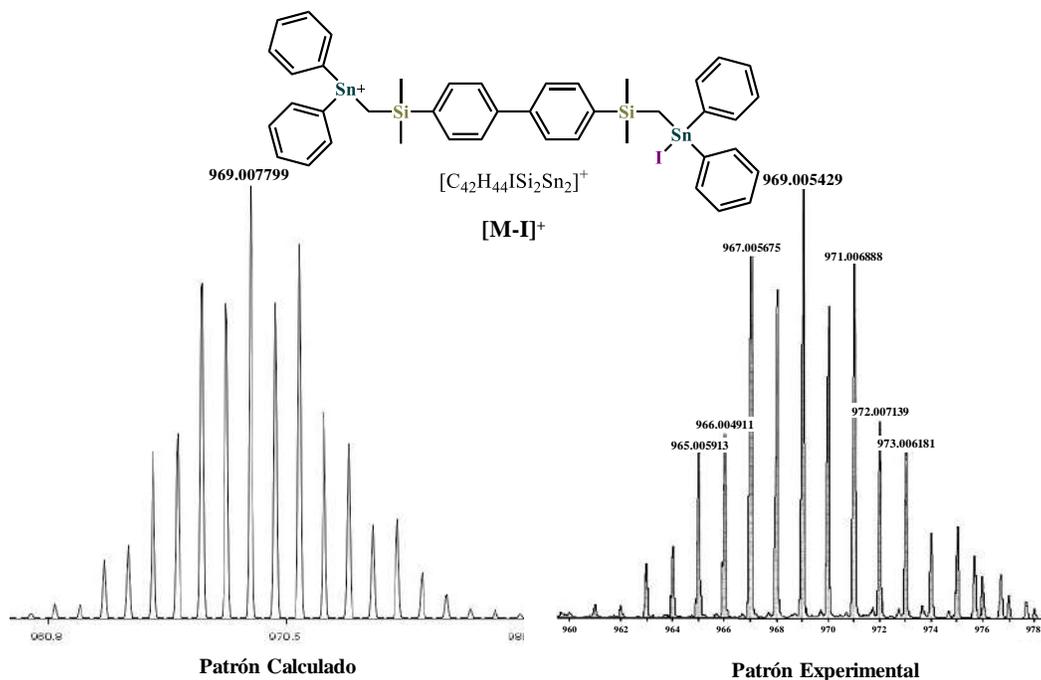


Figura 52. Patrón isotópico calculado y experimental (MS–APCI) para el fragmento $[M-I]^+$ del compuesto **BB1**.

En la estructura molecular determinada por DRXMC del bloque de construcción **BB1** (los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 4, página 67), se observa que el átomo de estaño se encuentra tetracoordinado con una geometría de coordinación de tetraedro distorsionado con distancias de enlace [Å]: Sn1–C21 2.136(14), C31–Sn1 2.140(8), C41–Sn1 2.143(7), Sn1–I1 2.7234(15) y ángulos de enlace [°]: C21–Sn–C41 de 111.7(5), C31–Sn–C41 108.6(4), C21–Sn–I1 104.0(5), C31–Sn–I1 105.2(3), C21–Sn1–C31 120.3(6) y C41–Sn1–I1 105.8(3) (Figura 53). Se observa que los átomos de yodo y/o estaño están orientados “syn”, lo cual da un buen indicio para la formación de macrociclos con ligantes tipo dicarboxilato y bis-dtc. Se tienen distancias Sn•••Sn de 11.2 Å y distancias I•••I de 27.2 Å.

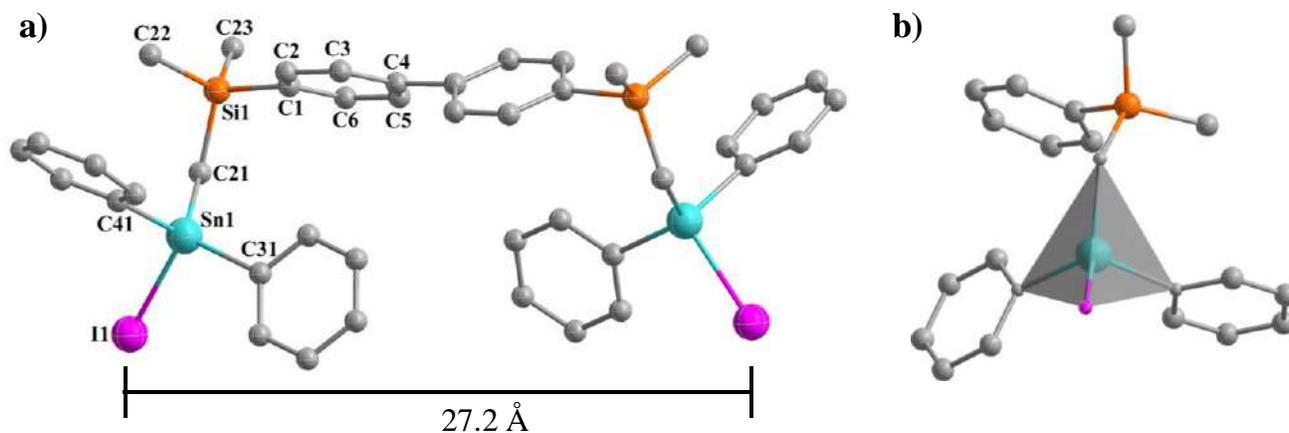


Figura 53. a) Estructura molecular del bloque constructor **BB1**, b) tetraedro formado alrededor del centro metálico.

En la red cristalina se observan diversas interacciones van der Waals, las cuales estabilizan en el orden de la red cristalina tales como: contactos Sn•••H–Csp² con una distancia Sn•••C de 3.86 Å que conectan las moléculas a través de los bordes, formando un polímero en dirección del *eje c* (Figura 54a). En la Figura 54b con la perspectiva del plano *ab* se observan cadenas poliméricas, las cuales tienen conectividad por interacciones electrostáticas del tipo C–H•••Csp² con una distancia de 2.88 Å, las cuales estabilizan la red cristalina en las tres dimensiones.

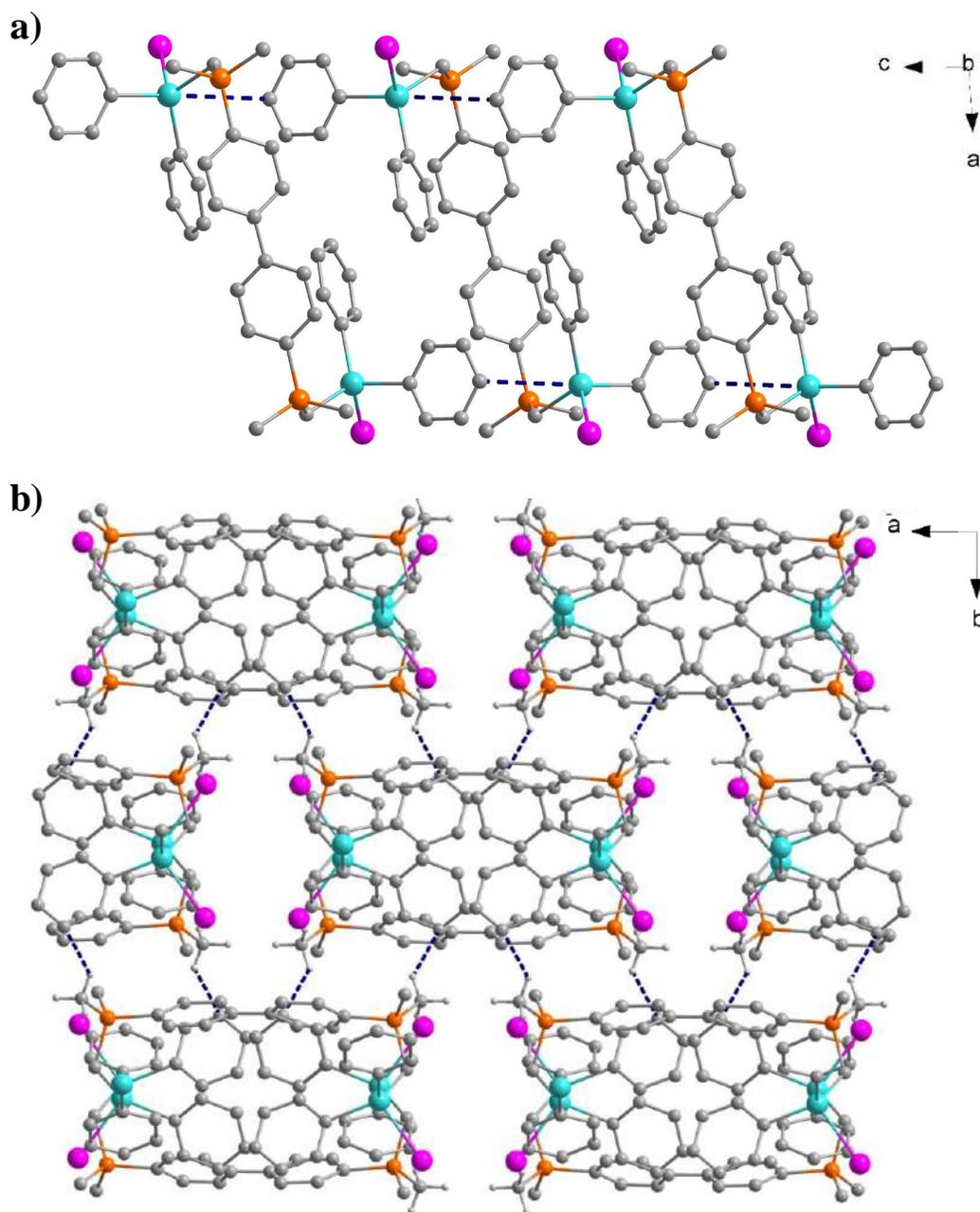


Figura 54. Diferentes perspectivas de la red cristalina del compuesto **BB1**, a) formación de una cadena polimérica a lo largo del eje c, b) perspectiva a lo largo de las cadenas poliméricas (plano ab).

6.2.2.4 Análisis del bloque constructor dinuclear de estaño **BB2**

Para el bloque constructor **BB2** se observan señales en el espectro RMN de ^1H en δ 1.73 y 0.50 ppm para los grupos Si-CH₃ y CH₂ respectivamente, las cuales son desplazadas a

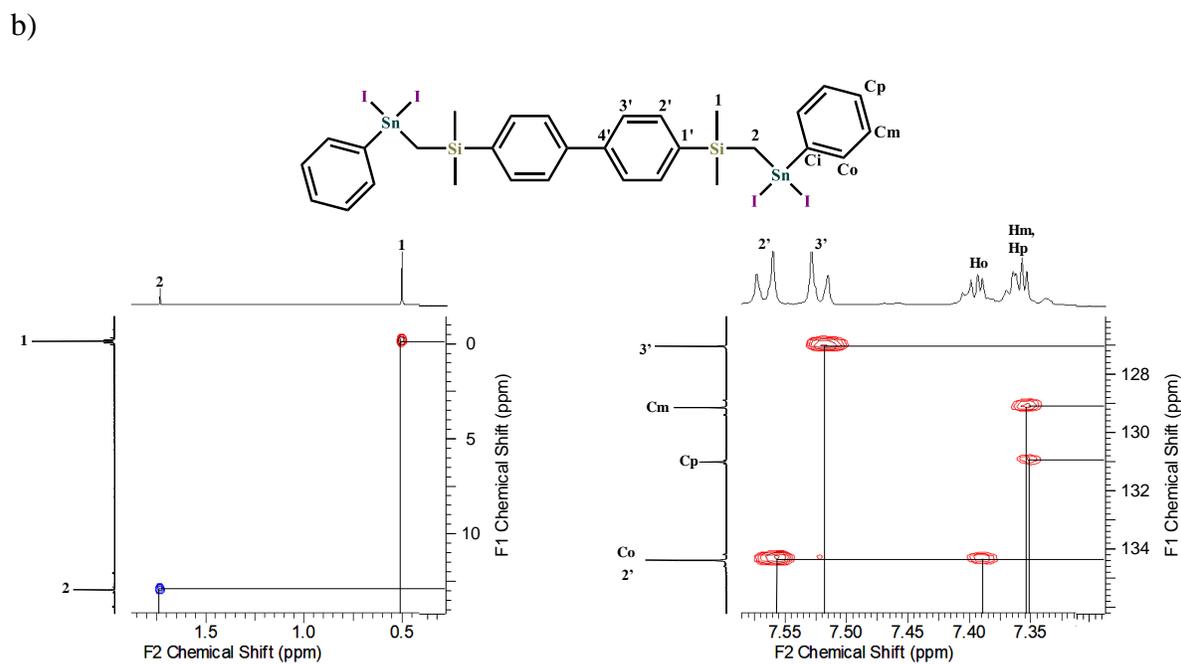


Figura 56. Espectros de RMN de a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y b) bidimensional HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor **BB2** (CDCl_3 , 298 K).

En los espectros de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observan señales en $\delta -1.9$ y -208 ppm, respectivamente (Figura 57). Se nota una gran diferencia de desplazamiento en la señal de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ya que se tienen dos átomos de iodo enlazados a cada estaño que protegen a éste, desplazándolo a campo más alto o menores frecuencias.

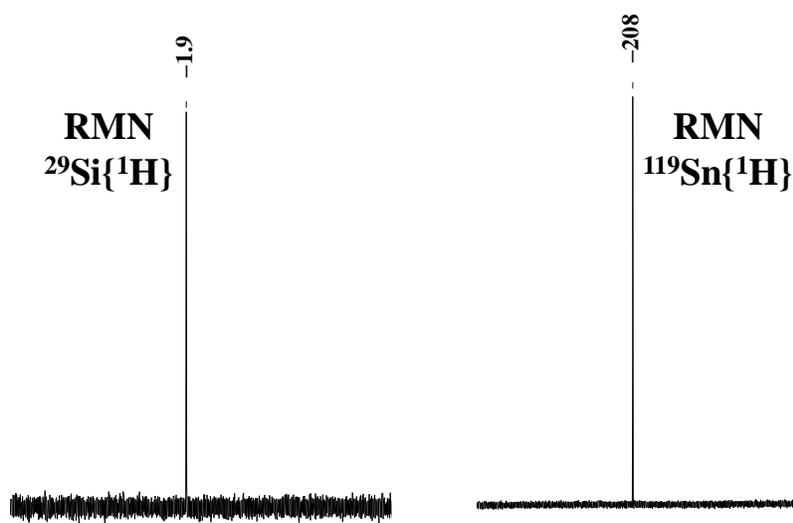


Figura 57. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor **BB2** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

Se analizó la estructura del bloque dinuclear **BB2** por medio de DRXMC (Figura 58, los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 4, página 67), en cual se observa la formación de la estructura anteriormente discutida por RMN, los átomos de estaño se encuentran en orientación *anti* al igual que en el bloque **BB4**.

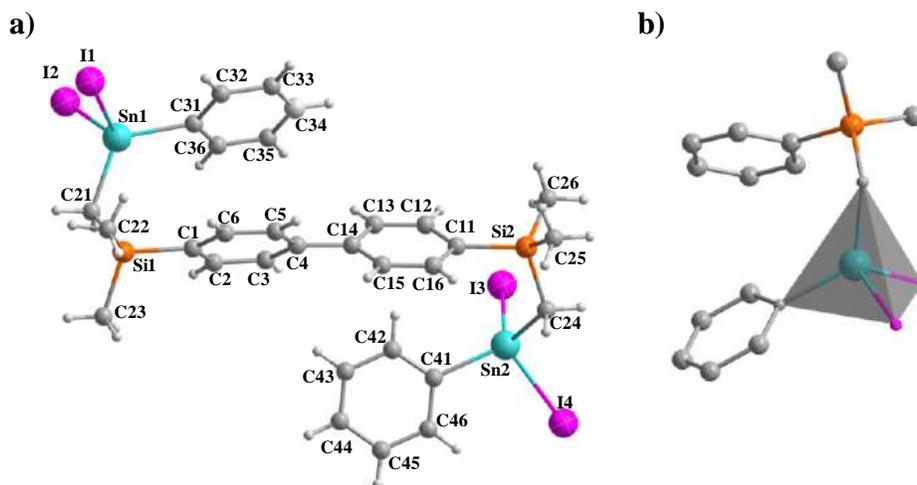


Figura 58. Estructura molecular del bloque dinuclear **BB2** y la formación del poliedro alrededor del Sn1.

El estaño se encuentra tetracoordinado con distancias de enlace Sn–I en el rango de 2.6787(6)–2.7220(5) Å y Sn–C de 2.139(5)–2.125(5) Å con una geometría de coordinación tetraédrica, con ángulos de enlace en el rango de 103.05(14)–125.2(2)°. En la Tabla 2 se muestran las distancias y ángulos de enlace.

Sn1–I1	2.6787(6)	I1–Sn1–I2	105.68(2)	I2–Sn1–C31	107.94(16)
Sn1–I2	2.7196(5)	C21–Sn1–I1	111.86(14)	C21–Sn1–C31	119.6(2)
Sn1–C21	2.125(5)	C31–Sn1–I1	106.79(16)		
Sn1–C31	2.130(6)	I2–Sn1–C21	104.05(14)		
Sn2–I3	2.6955(5)	I3–Sn2–I4	105.51(17)	I4–Sn2–C41	103.05(14)
Sn2–I4	2.7220(5)	I3–Sn2–C24	109.59(14)	C24–Sn2–C41	125.2(2)
Sn2–C24	2.139(5)	I3–Sn2–C41	107.24(14)		
Sn2–C41	2.131(5)	I4–Sn2–C24	104.43(15)		

En la red cristalina se aprecian interacciones π – π tanto intra- e intermoleculares. Una de las interacciones más importantes es la interacción π – π intermolecular con una distancia de 3.86 Å, la cual orienta el sustituyente Sn–Ph paralelo al espaciador y favorece que la conformación más estable sea la *anti*. La segunda interacción π – π ocurre entre dos moléculas vecinas con una distancia de 4.80 Å (Figura 59a). También se observan interacciones C–H••• π (de forma “T”) las cuales se forman entre el anillo aromático enlazado al átomo de estaño y un anillo aromático del grupo espaciador (bifenilo) con una distancia C–H••• π de 2.82 Å (Figura 59b).

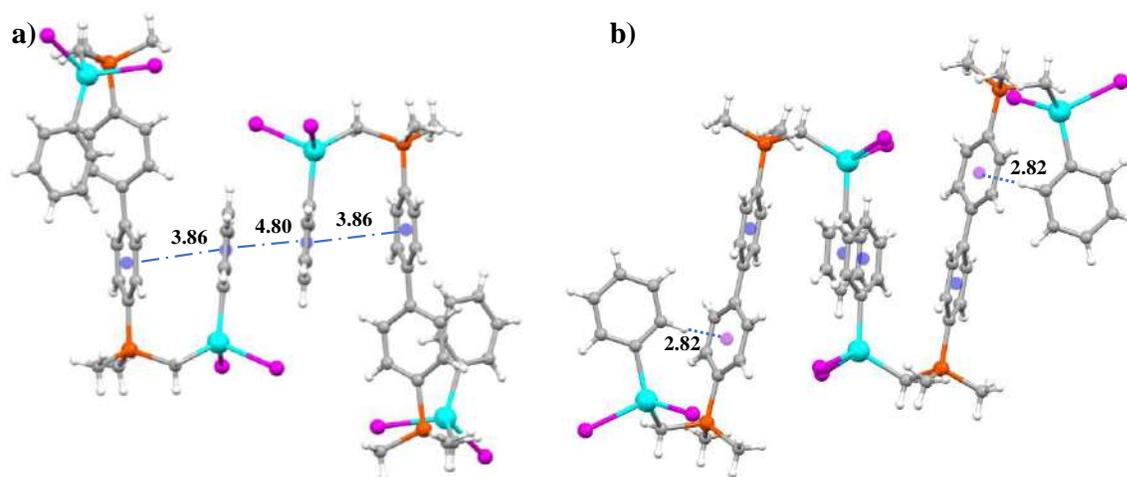


Figura 59. Interacciones π – π y C–H••• π intra- e intermoleculares en la red cristalina del bloque **BB2**.

6.2.2.5 Análisis del bloque constructor dinuclear de estaño **BB3**

El bloque constructor **BB3** se caracterizó por medio de espectrometría de masas en la modalidad de APCI, RMN en una y dos dimensiones (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$, HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) y por medio de DRXMC.

En el espectro de RMN de ^1H para el bloque constructor **BB3** se pueden observar las señales de los grupos CH_2 y $\text{Si}-\text{CH}_3$ en 1.01 y 0.41 ppm, respectivamente, las cuales son desplazadas a mayor frecuencia ($\Delta\delta = 0.37$ ppm y $\Delta\delta = 0.26$ ppm) comparadas con el bloque constructor **PRE4** debido a la desprotección que le confiere el átomo electronegativo cloro. En comparación con el análogo yodado **BB1**, las señales están desplazadas a frecuencias mayores ($\Delta\delta = 0.05$ ppm y $\Delta\delta = 0.26$ ppm). La señal de los grupos metileno exhibe una constante de acoplamiento $^2J_{\text{Sn}-\text{H}} = 81$ y $^2J_{\text{Sn}-\text{H}} = 85$ para los núcleos ^{117}Sn y ^{119}Sn . Las señales para CH_2 y SiMe_2 integran para 4.0 y 12.0 hidrógenos, respectivamente, y se observan señales en la región aromática de 7.19–7.37 ppm, las cuales integran para 28 hidrógenos (Figura 60), que es lo que se espera para este bloque constructor.

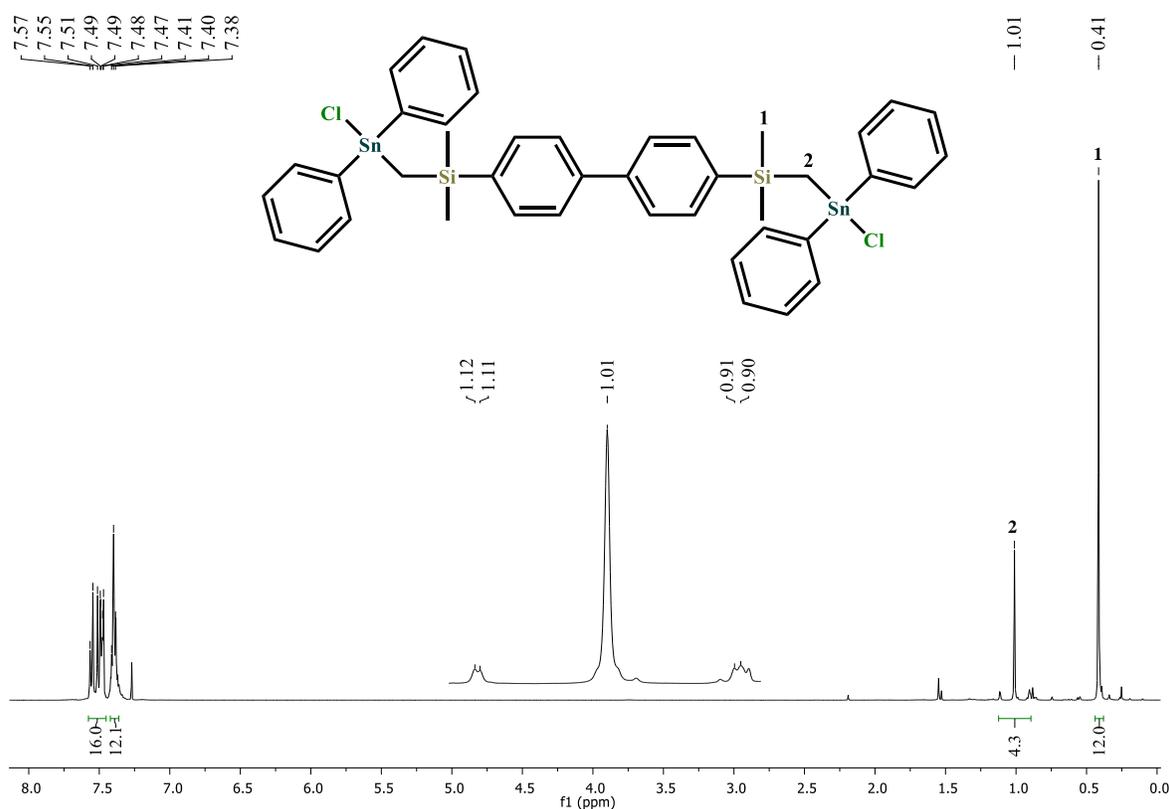
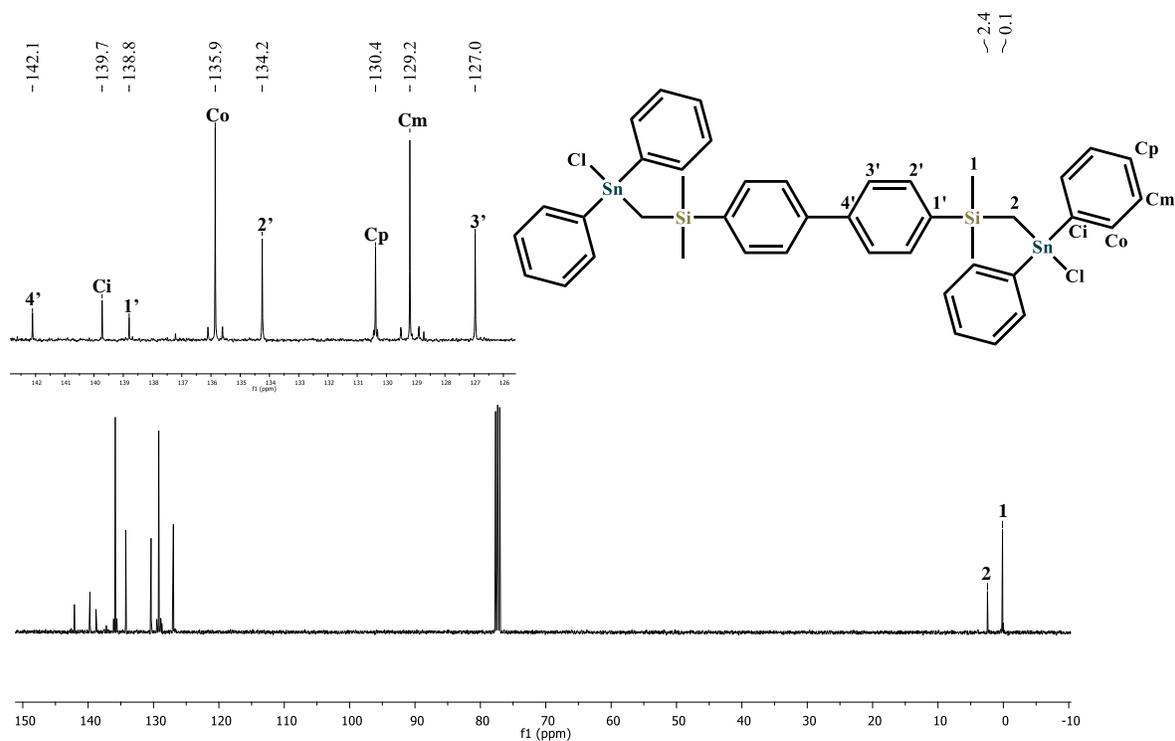


Figura 60. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **BB3** (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales en 2.4 y 0.1 ppm para los grupos CH_2 y $\text{Si}-\text{CH}_3$, respectivamente; que se encuentran desplazadas a menor frecuencia

en comparación con el análogo de yodo (**BB1**). En la región aromática se aprecian 8 señales para este compuesto. La caracterización completa se logró por medio de espectros de RMN de RMN de ^{13}C de 1 y 2 dimensiones (HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) (Figura 61).

a)



b)

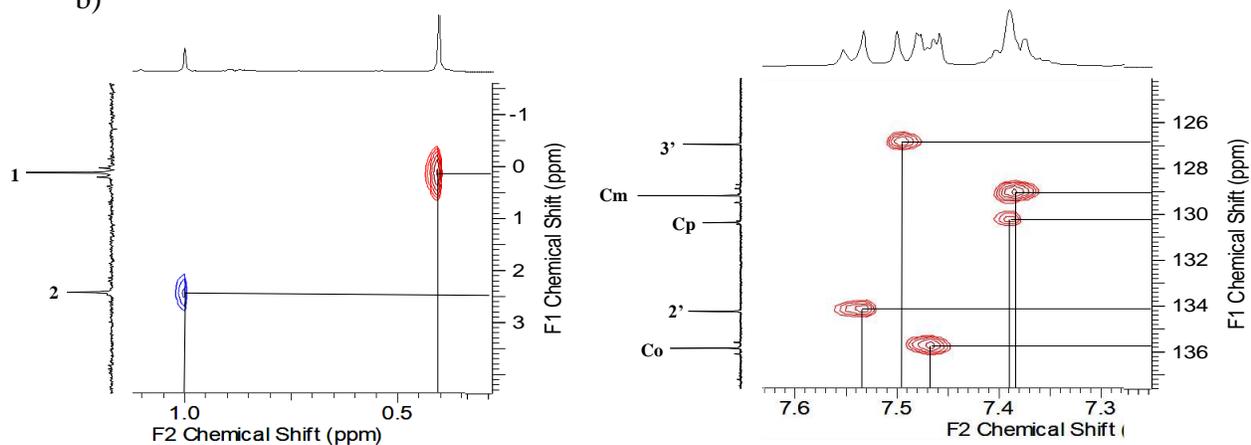


Figura 61. Espectros de RMN de a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y b) HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **BB3** (CDCl_3 , 298 K).

En los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observan señales en δ -2.2 y 26 ppm, respectivamente (Figura 62).

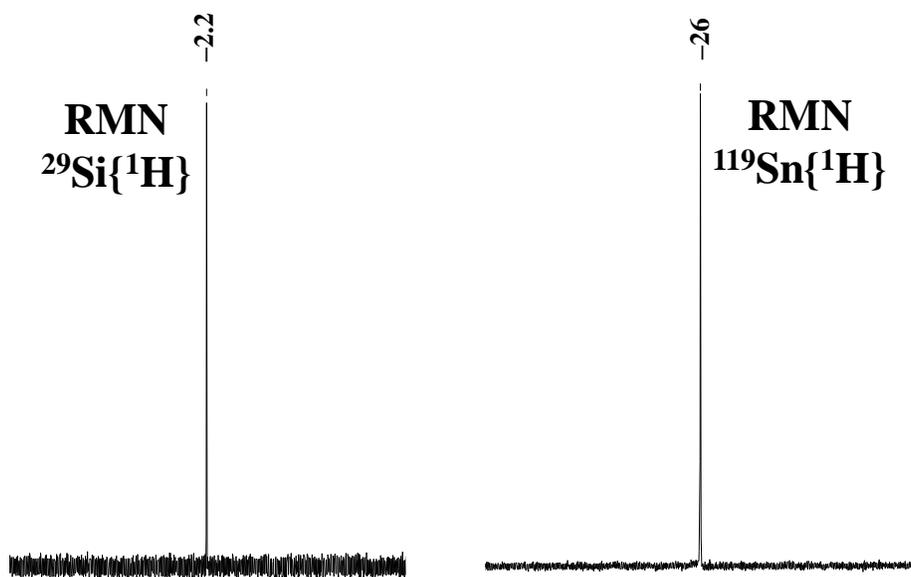


Figura 62. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor **BB3** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

En el espectro de masas el pico base se observa 877.0 m/z que es asignado al ion molecular con la pérdida de un átomo de cloro $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. El fragmento análogo se observó también en el caso del bloque constructor **BB1**, en este caso con la pérdida de un yoduro.

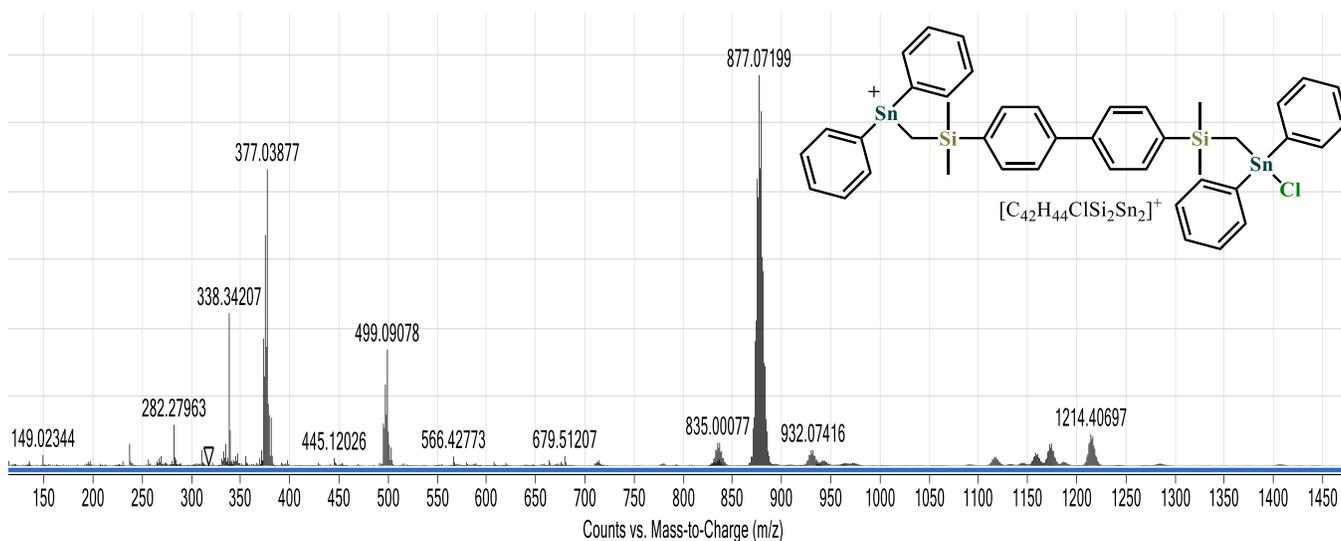


Figura 63. Espectro de masas del compuesto **BB3** en la modalidad de APCI.

Se analizó el patrón isotópico del pico en 877 m/z $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, observándose la misma distribución isotópica que en el pico calculado (distribución isotópica dada para moléculas con dos átomos de estaño) (Figura 64).

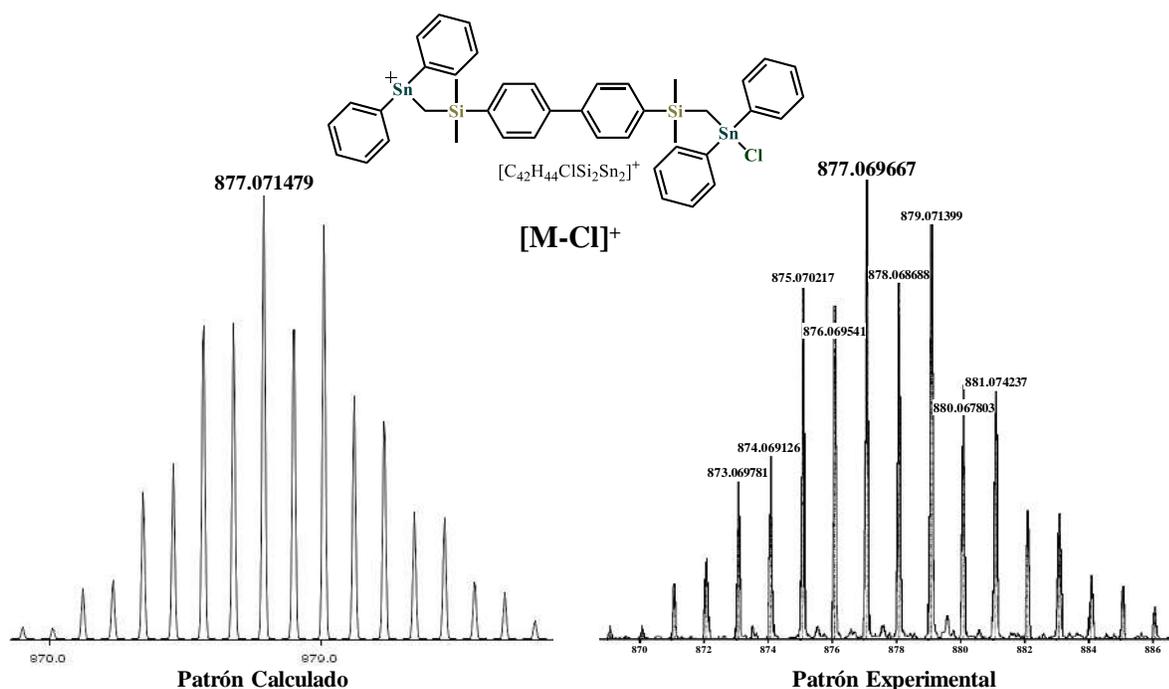


Figura 64. Distribución isotópica calculada y experimental para el fragmento $[M-Cl]^+$ del bloque constructor **BB3**.

En la estructura molecular extraída de la estructura cristalina por medio de DRXMC del bloque de construcción **BB3** (los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 4, página 67), se observa el átomo de estaño tetracoordinado con una geometría de coordinación de tetraedro distorsionado con ángulos de enlace $[\circ]$ de C9–Sn1–C11 101.57(14), C9–Sn1–C11 121.09(19), C9–Sn1–C21 116.40(17), C11–Sn1–C11 103.99(14), C11–Sn1–C21 106.1(2) y C21–Sn1–C11 105.78(14) (Figura 65). Al igual que en el bloque constructor **BB1**, en **BB3** se observa que los átomos de estaño están orientados “syn”. Esto es debido a que las estructuras son isomorfas como lo ilustra la gran similitud de las celdas unitarias con valores de $a = 16.107(3)$; $b = 17.700(2)$; $c = 15.009(2)$ Å; $\beta = 93.955(14)^\circ$; $V = 4268.5(11)$ Å³ para la estructura **BB1** y de $a = 16.3164(16)$; $b = 17.5919(10)$; $c = 14.5457(11)$ Å; $\beta = 98.957(9)^\circ$; $V = 4124.2(6)$ Å³ para la estructura **BB2**.

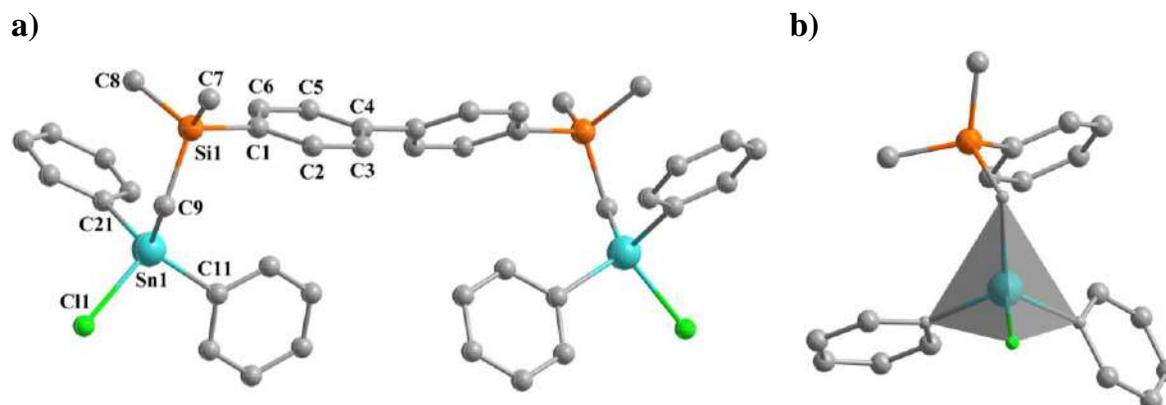


Figura 65. a) Estructura molecular del bloque constructor **BB3**, b) geometría de coordinación alrededor del estaño.

6.2.2.6 Análisis del bloque constructor dinuclear de estaño **BB4**

En el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **BB4** se observan señales para los grupos CH_2 y $\text{Si}-\text{CH}_3$ en δ 1.23 (integra para 4H) y 0.45 ppm (integra para 12H), respectivamente, con un desplazamiento a mayor frecuencia de aproximadamente $\Delta\delta \approx 0.04$ ppm en comparación con **BB3** debido a que se tienen más átomos electronegativos (cloro). Para la señal del grupo metileno se observan dos satélites resultado del acoplamiento con los núcleos ^{117}Sn y ^{119}Sn con valores de $^2J_{\text{Sn}-\text{H}} = 99$ y $^2J_{\text{Sn}-\text{H}} = 103$ Hz. Las señales en la región aromática entre δ 7.22–7.52 ppm integran para 18 átomos de hidrógeno (Figura 66).

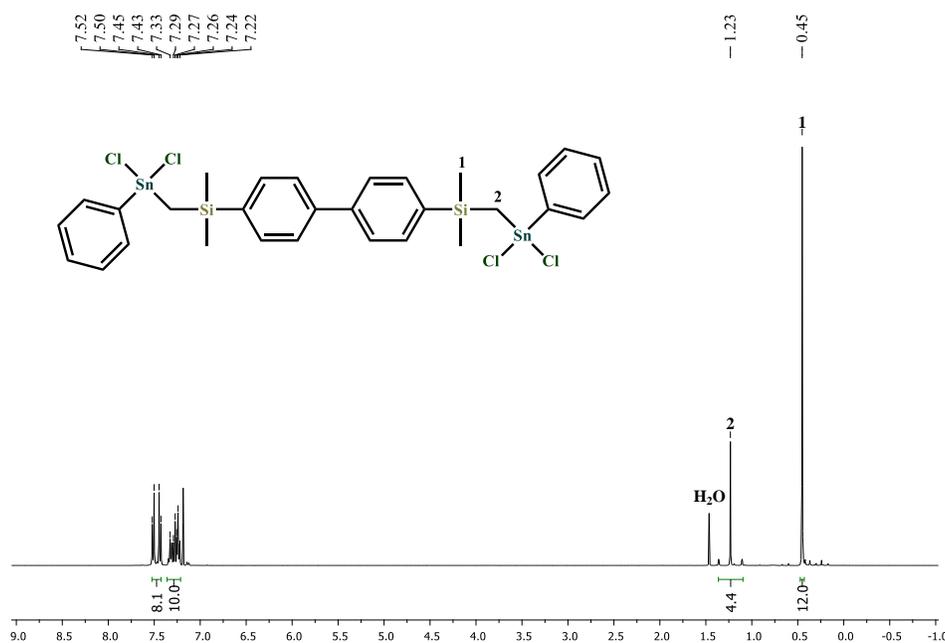


Figura 66. Espectro de RMN de ^1H del bloque constructor **BB4** (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ las señales en δ 11.0 y -0.2 ppm corresponden a los grupos CH_2 y $\text{Si}-\text{CH}_3$, respectivamente. En la región aromática se localizan 8 señales que corresponden a la cantidad de átomos de carbono magnéticamente no equivalentes (Figura 67, Tabla 5, página 68).

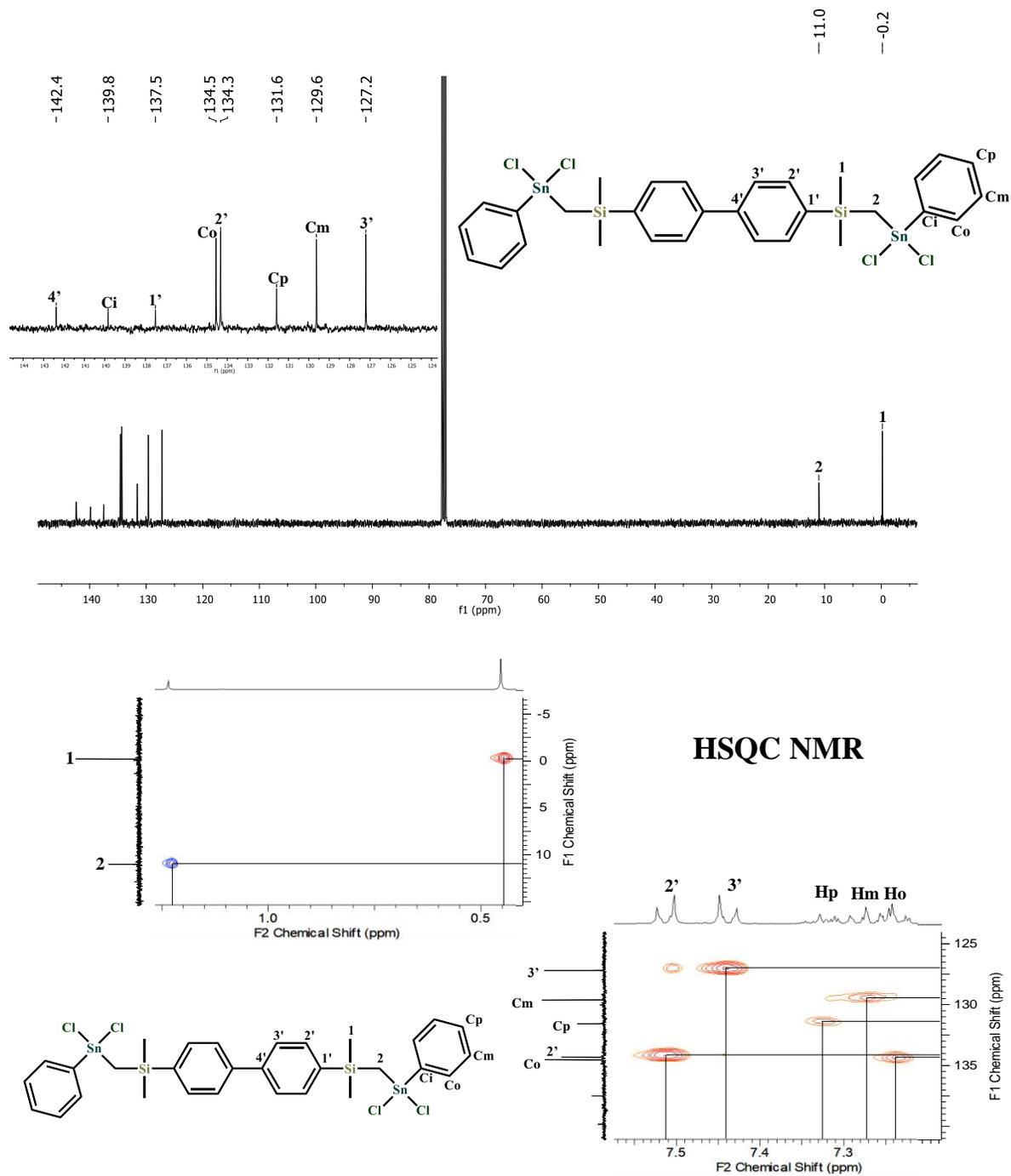


Figura 67. Espectros de RMN de a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y b) HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor **BB4** (CDCl_3 , 298 K).

En los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observan señales características en δ -2.8 y 54 ppm, respectivamente (Figura 68).

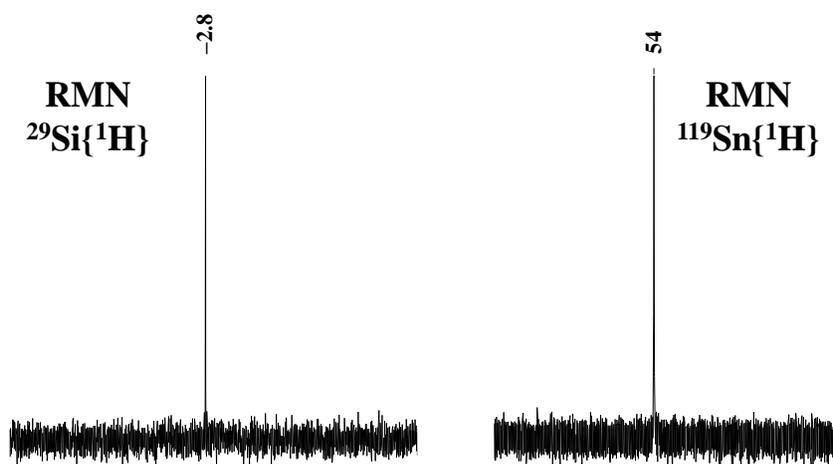


Figura 68. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor **BB4** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

Discutir Referencias

En el espectro de masas de **BB4** por la modalidad APCI se observa un pico en 794.5 m/z, el cual es atribuido a la molécula del bloque dinuclear menos la pérdida de un átomo de cloro, al igual que en los bloques anteriores. La distribución isotópica experimental de este pico se compara con la calculada teóricamente, observándose el mismo patrón (Figura 69).

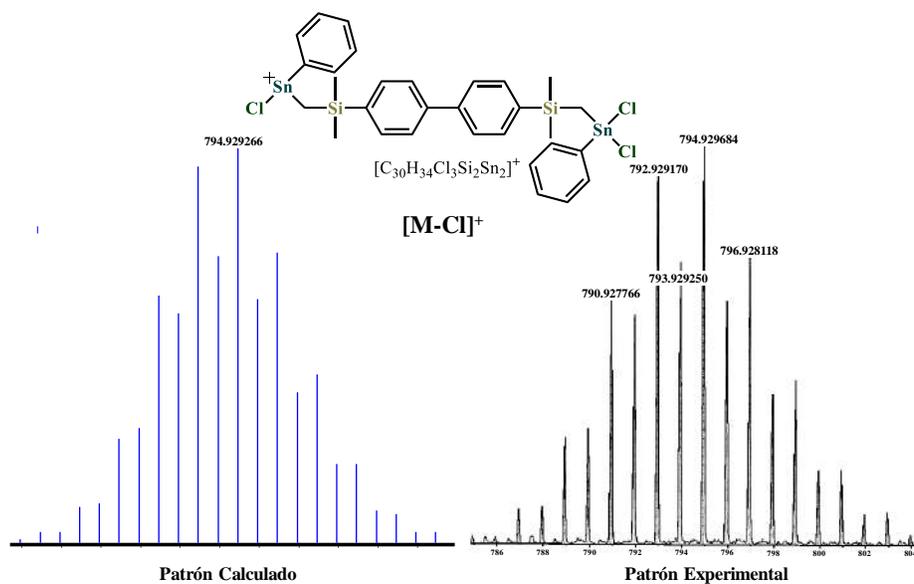


Figura 69. Patrón isotópico simulado y experimental para el fragmento $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ del bloque dinuclear **BB4**.

En la estructura molecular en estado sólido del bloque de construcción **BB4** (los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 4, página 67) se observa el átomo de estaño tetracoordinado con las siguientes distancias de enlace en el rango Sn–C 2.109(2)–2.113(2) Å (Figura 70a) y una geometría de coordinación de tetraedro distorsionado con los ángulos en el rango Sn–Cl 2.3427(7)–2.3496(6)° (Figura 70b, Tabla 3). A diferencia de los bloques constructores **BB1** y **BB3**, en **BB4** los átomos de estaño están en orientación espacial “anti”.

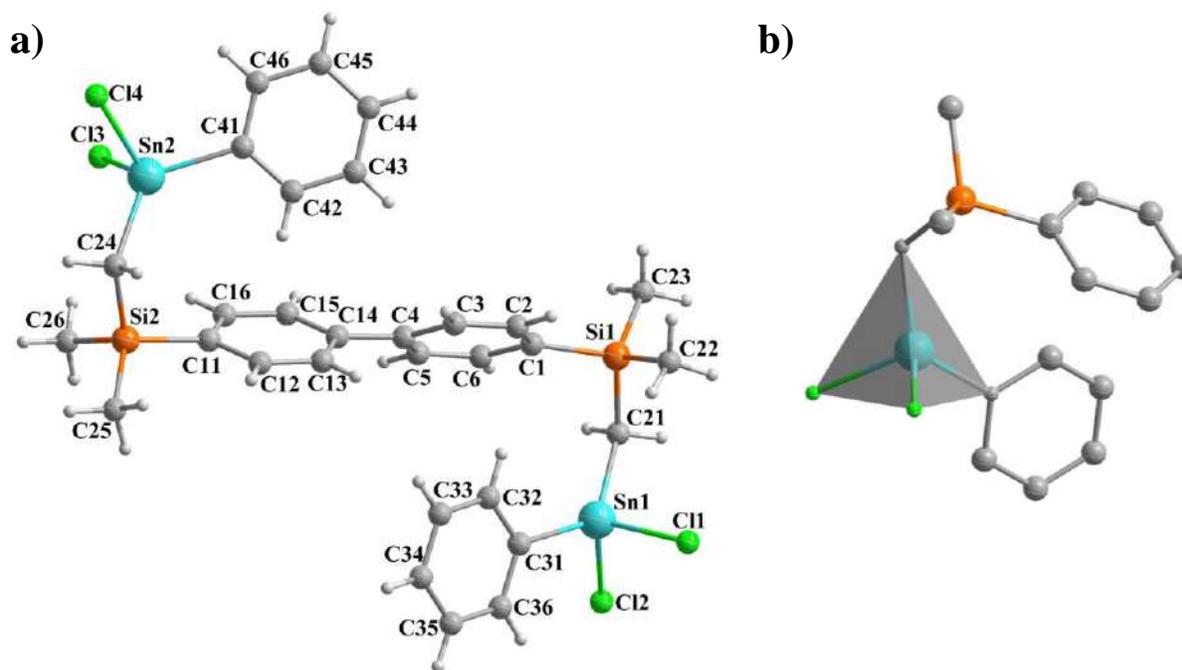


Figura 70. Estructura molecular del bloque constructor **BB4**.

Tabla 3. Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto BB2 .					
Sn1–Cl1	2.3493(7)	Cl1–Sn1–Cl2	101.53(3)	Cl2–Sn1–C21	107.32(6)
Sn1–Cl2	2.3458(6)	Cl1–Sn1–C31	104.55(6)	C21–Sn1–C31	129.99(9)
Sn1–C21	2.110(2)	Cl1–Sn1–C21	104.95(7)		
Sn1–C31	2.112(2)	Cl2–Sn1–C31	105.16(6)		
<hr/>					
Sn2–Cl3	2.3427(7)	Cl3–Sn2–C24	109.47(7)	Cl3–Sn2–Cl4	99.81(3)
Sn2–Cl4	2.3496(6)	Cl3–Sn2–C41	107.60(7)	C24–Sn2–C41	124.72(9)
Sn2–C24	2.109(2)	Cl4–Sn2–C24	108.34(6)		
Sn2–C41	2.113(2)	Cl4–Sn2–C41	103.99(6)		

En la red cristalina se observan contactos de tipo C–H••• π con una distancia H•••centroide de 2.42 Å, en los cuales una de las caras del anillo aromático apunta directamente a uno de los átomos de hidrógeno (Figura 71). Estas interacciones han recibido interés ya que contribuyen al empaquetamiento de la red cristalina para diversos compuestos orgánicos.⁵⁹

En la Figura 71b se observa la formación de un polímero 1D en dirección del *eje c*, formado a partir de interacciones $\pi \cdots \pi$ con una distancia centroide \cdots centroide de 3.39 Å.

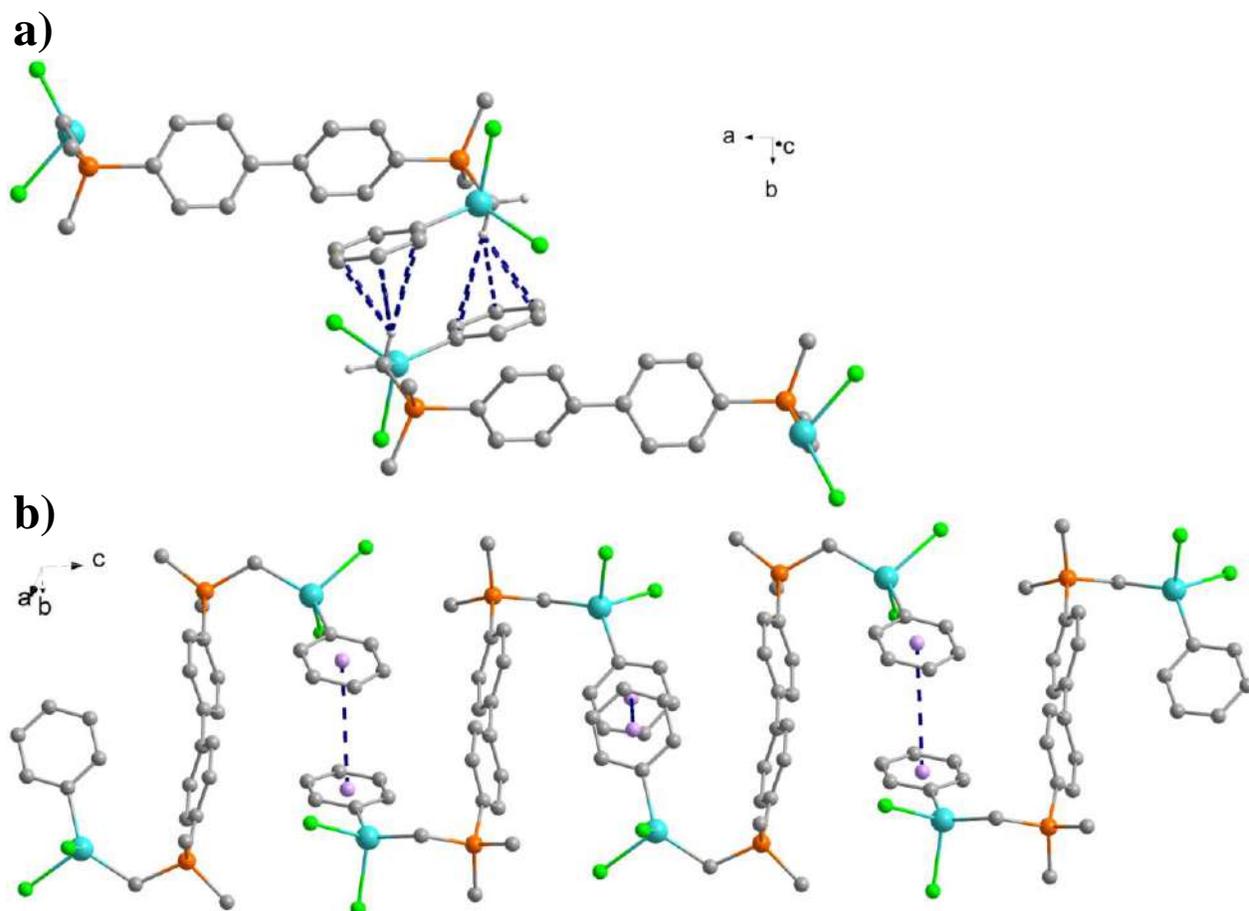
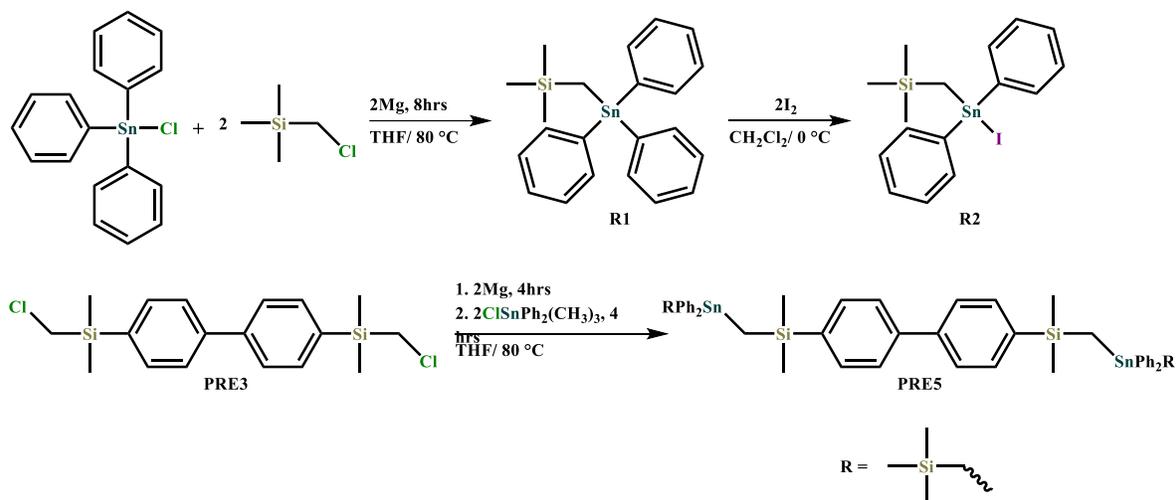


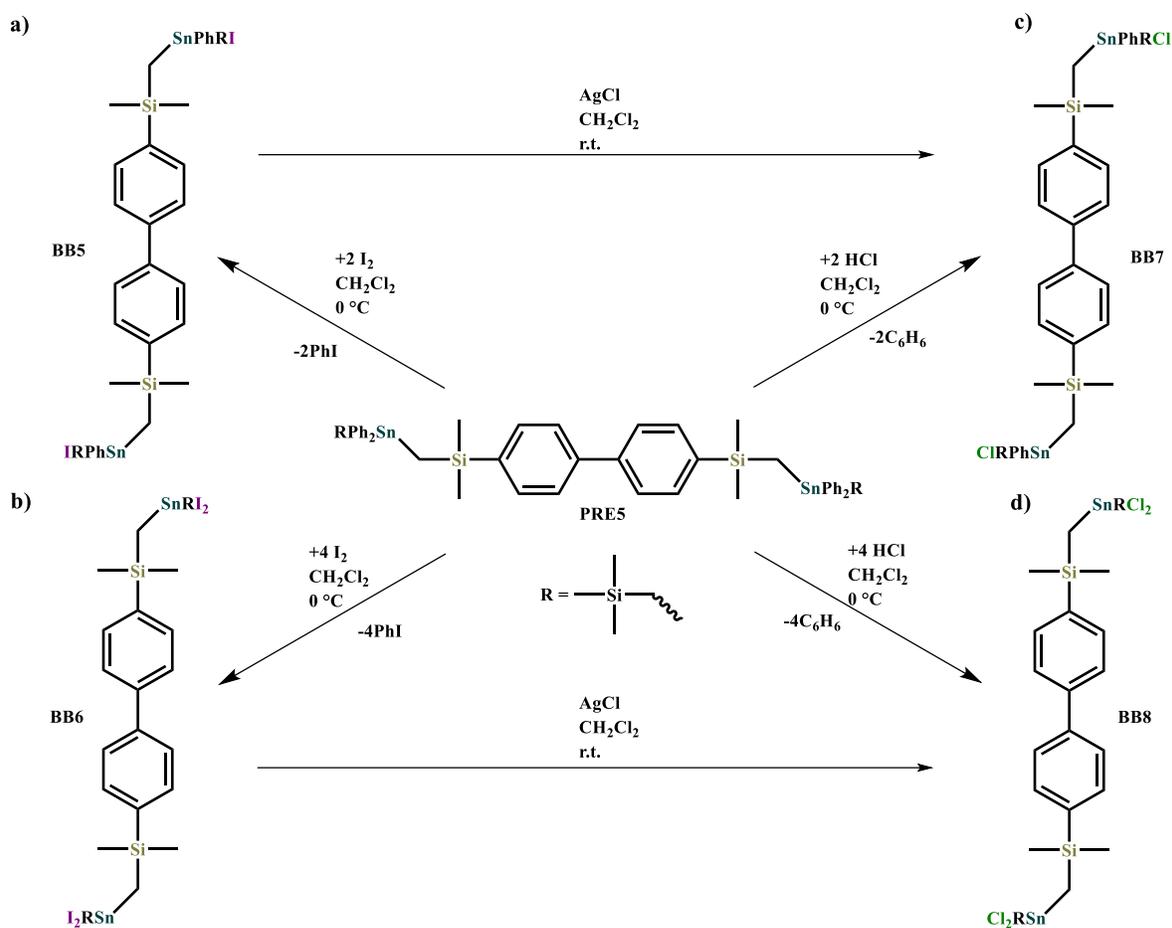
Figura 71. Interacciones supramoleculares en la red cristalina del compuesto **BB4**.

Para la formación del compuesto **PRE5** primeramente se sintetizo el compuesto mono-nuclear de estaño **R1** atreves de una reacción de Grignard del Ph_3SnCl y $(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{SnCH}_2\text{Cl}$, posteriormente el producto se hace reaccionar con yodo para la formación de **R2**, la reacción ha sido reportada por Jurkschat.³³ Posteriormente se hace reaccionar el compuesto mono-nuclear de estaño (**R2**) con el compuesto **PRE3** dando a lugar el compuesto **PRE5**. El compuesto **PRE5** es de consistencia viscosa a diferencia del compuesto **PRE4** sin embargo los dos son solubles en los mismos disolventes (THF, diclorometano y cloroformo), su reactividad para formar los respectivos bloques constructores con HCl y I_2 es similar.



Esquema 16. Síntesis del compuesto **PRE5**.

De la misma manera que el compuesto **PRE4** se derivaron del compuesto **PRE5** los compuestos **BB5**, **BB6**, **BB7** y **BB8**, (Esquema --) los cuales se analizaron por medio de análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$, espectros de dos dimensiones como; HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, espectrometría de masas (FAB); sin embargo su preparación y caracterización espectroscópica no se discuten con más detalle, debido a su similitud con los bloques constructores anteriores, en lo que solo se cambia uno de los grupos R en el átomo de estaño (un grupo fenilo por un grupo CH_2SiMe_3). Los compuestos **BB5** y **BB7** contienen átomos de estaño quirales, lo que se refleja en las señales de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los grupos CH_2 , SiMe_2 y SiMe_3 . Las secuencias de reacciones para su obtención se ilustran en el Esquema 16. La diferencia de los desplazamientos químicos en RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ es de 40 ppm, ya que la señal del compuesto **PRE5** se desplaza a -50 ppm debido a que no se protege tanto por no enlazarse a uno de los anillos aromáticos a diferencia de **PRE5**. En RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de los bloques **BB5**–**BB8** se observa la tendencia a desplazarse las señales a campo bajo cuando se sustituyen los anillos aromáticos por uno y dos halógenos, esto se muestra en la Tabla --- (página 69). Sin embargo se las señales de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de los bloques sustituidos con átomos de yodo (**BB5** y **BB6**) tienden a desplazarse a menor frecuencia (-11 y -2 ppm, respectivamente) comparadas con los bloques con sustituyentes de cloro enlazados al estaño **BB7** y **BB8** que se desplazan a 100 y 142 ppm, debido a que el átomo de cloro es más electronegativo y pequeño comparado con el átomo de yodo lo cual hace que tenga un mayor efecto desprotector y el átomo de yodo aparte de ser desprotector también tiene un carácter donador por lo que el átomo de estaño no se desprotege tanto como en los bloque con cloro.



Esquema 17. Síntesis de los bloques constructores dinucleares de estaño derivados del compuesto **PRE5**, a) bloque dinuclear **BB5** con un átomo de yodo enlazado a cada estaño, b) bloque dinuclear **BB6** con dos átomos de yodo enlazados a cada estaño, c) bloque dinuclear **BB7** con un átomo de cloro enlazado a cada estaño, d) bloque dinuclear **BB8** con dos átomos de cloro enlazados a cada estaño.

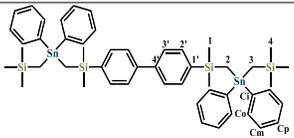
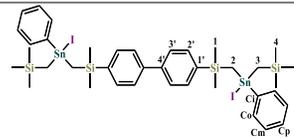
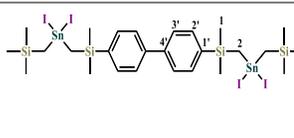
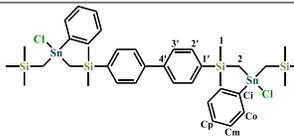
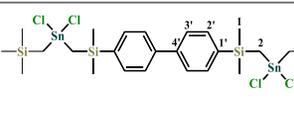
Tabla 4. Resumen los datos cristalográficos de los bloques constructores.

Compuesto	PRE3	PRE4	BB2	BB3	BB4
Formula Empírica	C ₁₈ H ₂₄ Cl ₂ Si ₂	C ₅₄ H ₅₄ Si ₂ Sn ₂	C ₃₀ H ₃₄ I ₄ Si ₂ Sn ₂	C ₄₂ H ₄₄ Cl ₂ Si ₂ Sn ₂	C ₃₀ H ₃₄ Cl ₄ Si ₂ Sn ₂
Peso molecular	367.45	996.53	1096.13	913.23	829.93
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	C2/c	C2/c	P2 ₁ /c
a (Å)	9.661(3)	12.2144(16)	16.107(3)	16.3164(16)	16.5484(3)
b (Å)	16.1013(5)	13.0014(18)	17.700(2)	17.5919(10)	11.6040(2)
c (Å)	13.0109(6)	16.7371(17)	15.009(2)	14.5457(11)	18.5309(3)
α (°)	90	92.822(10)	90	90	90
β (°)	108.529(4)	105.703(10)	93.955(14)	98.957(9)	106.873(2)
γ (°)	90	110.002(13)	90	90	90
V (Å³)	1919.13(13)	2374.7(6)	4268.5(11)	4124.2(6)	3405.26(11)
Z	4	2	4	4	4
D_{calc} (Mg/m³)	1.272	1.394	1.706	1.471	1.619
μ (mm⁻¹)	0.458	1.137	2.700	1.426	1.870
F (000)	776	1012	2120	1832	1640
Tamaño del Cristal (mm³)	0.39 x 0.26 x 0.19	0.08 x 0.06 x 0.03	0.12 x 0.07 x 0.02	0.16 x 0.13 x 0.09	0.15 x 0.13 x 0.10
Reflexiones colectadas	14021	29233	12109	9618	78925
Datos/restricciones/parámetros	3575/0/203	8845/36/528	3790/0/183	4043/0/219	7817/0/347
Goodness-of-fit on F²	1.437	0.931	0.973	0.989	1.125
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0344 wR ₂ = 0.0990	R ₁ = 0.0808 wR ₂ = 0.1413	R ₁ = 0.0795 wR ₂ = 0.1991	R ₁ = 0.0472 wR ₂ = 0.0940	R ₁ = 0.0238 wR ₂ = 0.0627
Índices de R (todos los datos)	R ₁ = 0.0407 wR ₂ = 0.1011	R ₁ = 0.1952 wR ₂ = 0.1694	R ₁ = 0.1729 wR ₂ = 0.2362	R ₁ = 0.0821 wR ₂ = 0.1033	R ₁ = 0.0326 wR ₂ = 0.0649

Tabla 5. Desplazamientos químicos de RMN de los átomos de carbono y los respectivos átomos de hidrógenos de los bloques.

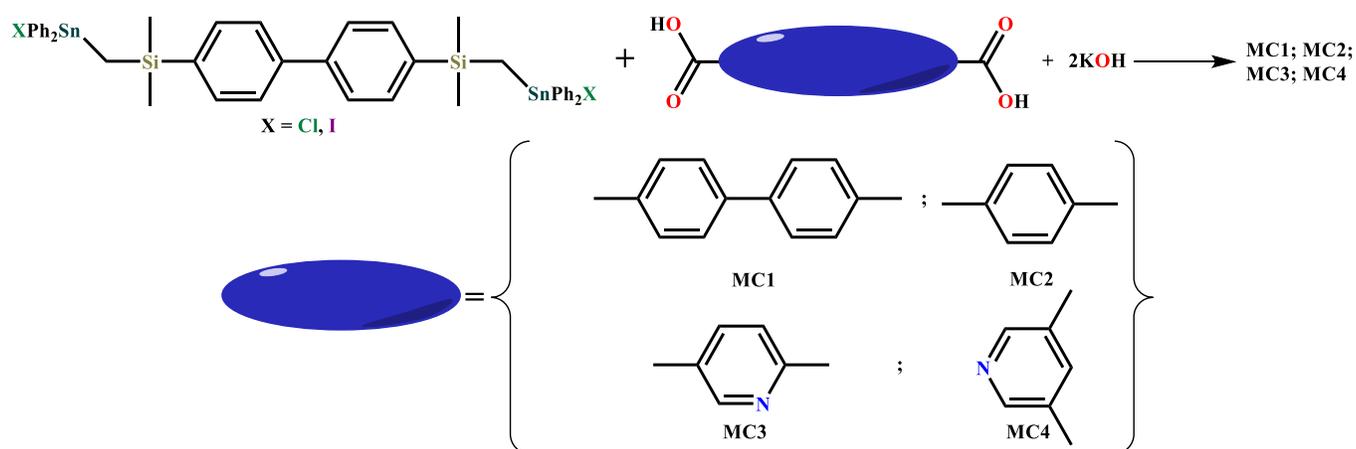
	PRE4		BB1		BB2		BB3		BB4	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$								
1	0.4	0.15	0.2	0.15	-0.1	0.50	0.1	0.41	-0.2	0.45
2	-5.3	0.64	2.7	0.96	13.0	1.73	2.4	1.01	11.0	1.23
1'	139.9	---	138.8	---	137.3	---	138.8	---	137.5	---
2'	134.2	7.41	134.3	7.28	134.4	7.56	134.2	7.55	134.3	7.51
3'	126.8	7.39	126.9	7.26	127.1	7.51	127.0	7.51	127.2	7.44
4'	141.9	---	142.1	---	142.3	---	142.1	---	142.4	---
i	139.8	---	138.2	---	137.6	---	139.7	---	139.8	---
o	137.2	7.38	136.1	7.25	134.4	7.39	135.9	7.48	134.5	7.24
m	128.7	7.25	129.1	7.13	129.2	7.36	129.2	7.40	129.6	7.28
p	129.1	7.25	130.2	7.14	131.0	7.35	130.4	7.41	131.6	7.32
$\delta^{119}\text{Sn}$	-90		-64		-208		26		54	
$\delta^{29}\text{Si}$	-1.6		-1.8		-1.9		-2.2		-2.8	

Tabla 6. Desplazamientos químicos de RMN de los carbonos y sus respectivos hidrógenos de los bloques constructores.

										
	PRE5		BB5		BB6		BB7		BB8	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
1	0.4	0.23	0.1, 0.3	0.36, 0.43	0.0	0.53	-0.3, -0.1	0.38, 0.44	0.2	0.52
2	-4.1	0.52	4.2	0.99	13.5	1.55	4.6	0.78	13.2	1.07
3	-3.3	0.16	4.0	0.55, 0.57	13.3	1.0	4.5	0.37	12.6	0.48
4	1.9	-0.08	1.8	0.36, 0.43	1.5	0.11	1.7	0.05	1.3	0.09
1'	140.3	---	139.1	---	138.1	---	139.2	---	138.1	---
2'	134.2	7.53	134.3	7.57	134.5	7.64	134.2	7.57	134.3	7.64
3'	126.8	7.53	127.0	7.57	127.2	7.63	127.0	7.57	127.3	7.64
4'	141.9	---	142.1	---	142.4	---	142.1	---	142.4	---
i	141.6	---	140.1	---	---	---	142.3	---	---	---
o	137.0	7.46	135.6	7.48	---	---	135.2	7.45	---	---
m	128.5	7.33	128.9	7.34	---	---	129.0	7.36	---	---
p	128.8	7.33	128.8	7.33	---	---	129.9	7.37	---	---
$\delta^{119}\text{Sn}$	-50		-11		-2		100		142	
$\delta^{29}\text{Si}$	-1.8, 2.8		-2.0, 3.1		-1.9, 3.6		-2.4, 2.7		-3.0, 2.6	

6.3 Formación de macrociclos a partir de bloques de construcción de organoestaño dinucleares

Los bloques constructores descritos anteriormente se utilizaron para la formación de estructuras macrocíclicas empleando ligantes tipo dicarboxilato y bisditiocarbamato. Para la formación de la primera serie de compuestos macrocíclicos se utilizaron los bloques constructores **BB1** y **BB3**, KOH como base y una serie de ligantes dicarboxílicos tales como: ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, ácido tereftálico, ácido 2,5-piridindicarboxílico y ácido 3,5-piridindicarboxílico (Esquema 17).



Esquema 18. Síntesis de compuestos macrocíclicos entre **BB1** o **BB3** y ácidos dicarboxílicos con diferentes grupos espaciadores.

6.3.1 Análisis del compuesto **MC1** derivado del ácido 4,4'-bifenildicarboxílico

La síntesis del compuesto **MC1** se realiza desde el 4,4'-bifenildicarboxilato de potasio y el bloque constructor **BB1** o **BB3** con una estequiometría 1:1. El producto se obtiene con un rendimiento aproximado del 70% para los dos bloques constructores y es soluble en solventes como: benceno, diclorometano, cloroformo, THF, DMSO y DMF, siendo muy poco soluble en metanol, y prácticamente insoluble en etanol y agua. La pureza del compuesto **MC1** se confirmó por análisis elemental: %C: 62.1 y %H: 4.8 (teórico) y %C: 61.8 y %H: 4.9 (experimental).

Para el compuesto **MC1** no se observan en el espectro de IR las bandas de vibración de estiramiento $\nu(\text{O-H})$ en $\tilde{\nu}$ 2543–3200 cm^{-1} del ácido carboxílico, así como las bandas de flexión O–H en 924 cm^{-1} , lo cual indica la coordinación de los átomos de oxígeno al estaño. Se observan bandas de las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas características para carboxilatos metálicos, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ en $\tilde{\nu}$ 1612 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ en $\tilde{\nu}$ 1289 cm^{-1} . Al compararlas con las frecuencias de las bandas correspondientes del 4,4'-bifenildicarboxilato de potasio hay una diferencia de $\Delta\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 32 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ y

$\Delta\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 101 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$.⁶² Se observa una diferencia de $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) = 323 \text{ cm}^{-1}$, lo cual indica que los carboxilatos se coordinan de forma anisobidentada.

El compuesto **MC1** se analizó por medio de RMN de ^1H donde se observa una señal para los grupos CH_2 en δ 1.11 ppm, la cual integra para 8 hidrógenos. En δ 0.41 ppm se observa una señal para los grupos $\text{Si}-\text{CH}_3$, la cual integra para 24 hidrógenos. Estas señales cambiaron su desplazamiento químico por $\Delta\delta = 0.05\text{--}0.15$ ppm para los grupos metileno y $\Delta\delta = 0.26\text{--}0.0$ ppm para los grupos SiMe_2 con respecto a los bloques constructores **BB1** y **BB3**. La señal del grupo metileno exhibe las satélites producto del acoplamiento con el átomo de estaño con un valor de $^2J_{\text{Sn-H}} = 86 \text{ Hz}$ que es ligeramente mayor en comparación con las materias primas. En la región aromática se observan señales en δ 7.42–8.18 ppm que integran para 72 hidrógenos (Figura 72). Las integrales en los espectros de RMN de ^1H fueron normalizados para un ensamble macrocíclico [2+2], no obstante, podría haberse formado también un ensamble [1+1], [3+3]...o [m+m], siendo este último la opción de un polímero.

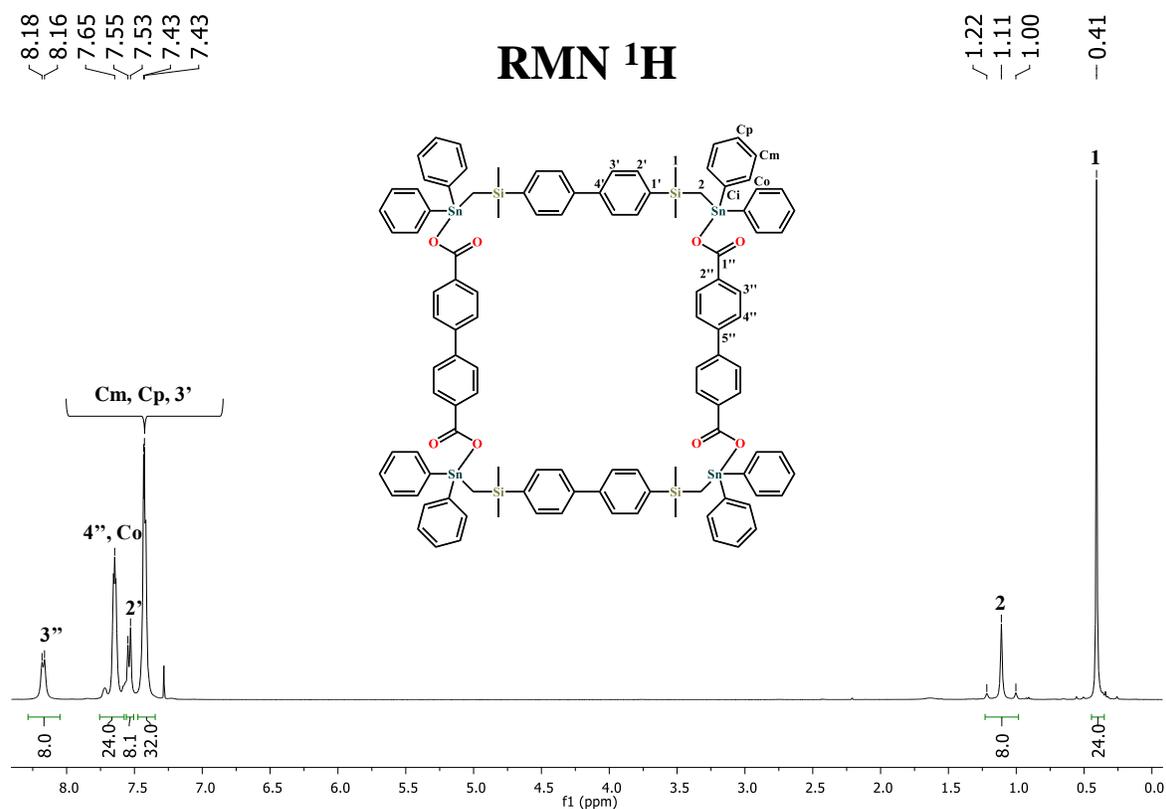


Figura 72. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **MC1** (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales en δ 1.1 y 0.2 ppm correspondientes a los grupos CH_2 y $\text{Si}-\text{CH}_3$, respectivamente, con una diferencia de desplazamiento de $\Delta\delta = 1.3\text{--}1.6$ ppm para los grupos metileno en comparación con **BB1** y

BB3. Estos grupos se ven más afectados por la coordinación del grupo carboxilato al átomo de estaño y se desplacen a menor frecuencia debido a la protección que sufren al coordinarse el carboxilato al átomo de estaño. También se observa una señal en δ 172.1 ppm, la cual es característica de los grupos carboxilato. En la región aromática se observan 12 señales para este compuesto, lo cual concuerda con la simetría de la molécula es lo esperado (Figura 73).

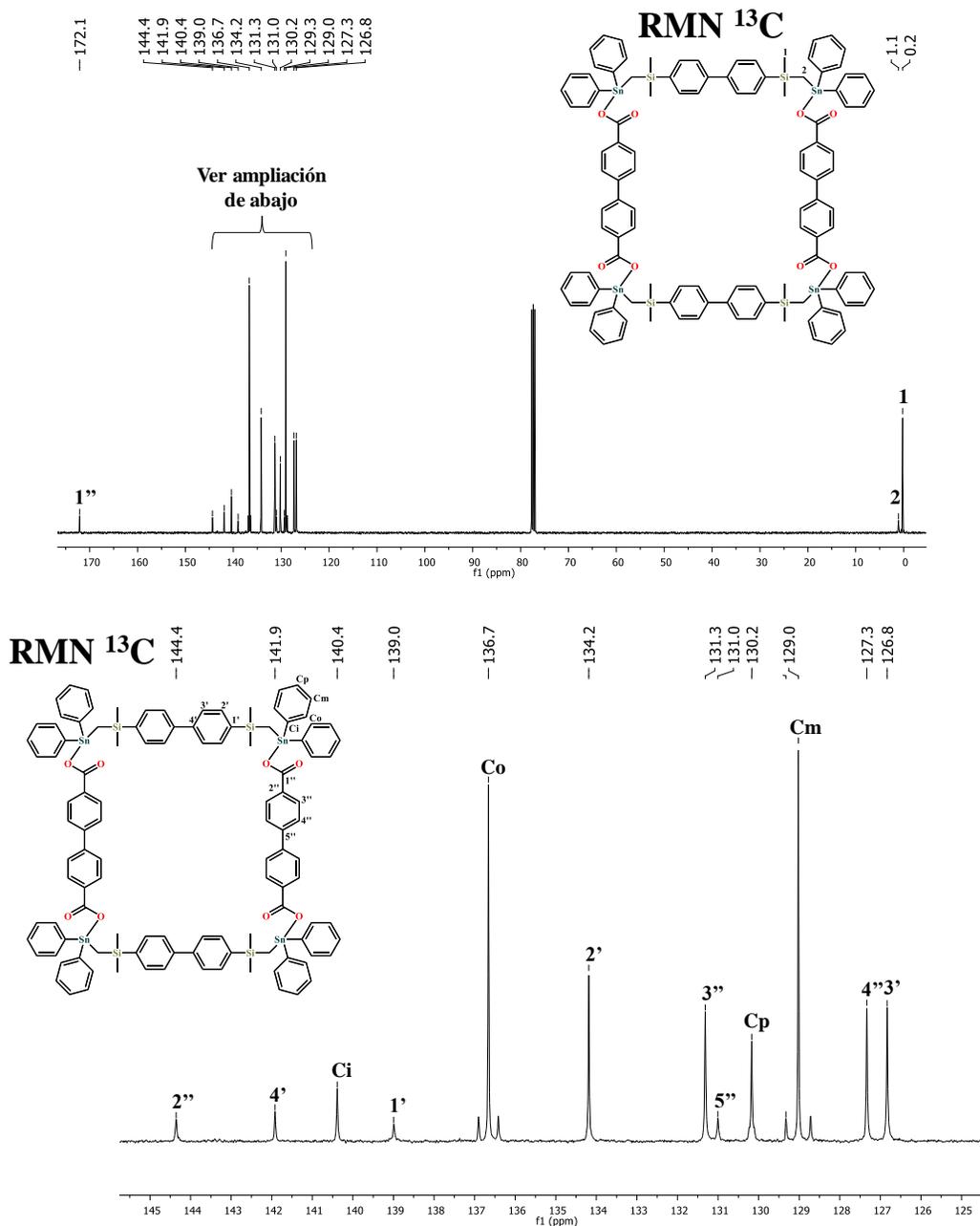


Figura 73. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **MC1** (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).

Para la asignación inequívoca del compuesto **MC1** se utilizaron experimentos bidimensionales de RMN (COSY ^1H - ^1H , HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) (Figura 74).

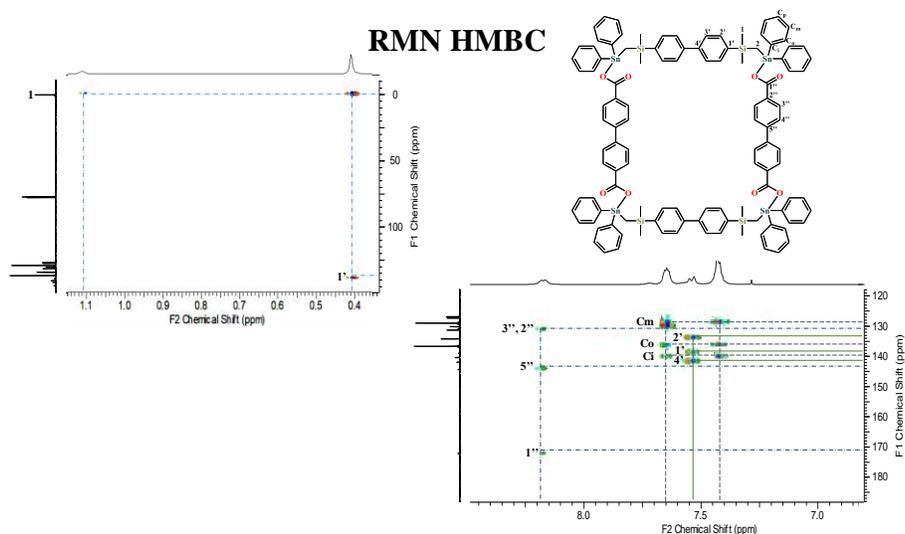


Figura 74. Espectro de RMN bidimensional HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **MC1** (CDCl_3 , 298 K).

Con el espectro de correlación ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a un enlace (HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), se realizó la asignación de las señales de los hidrógenos enlazados a cada átomo de carbono. La señal del grupo SiMe_2 acopla con la señal de hidrógeno en 0.41 ppm y la señal de los grupos CH_2 acopla con la señal en 1.11 ppm (Figura 75).

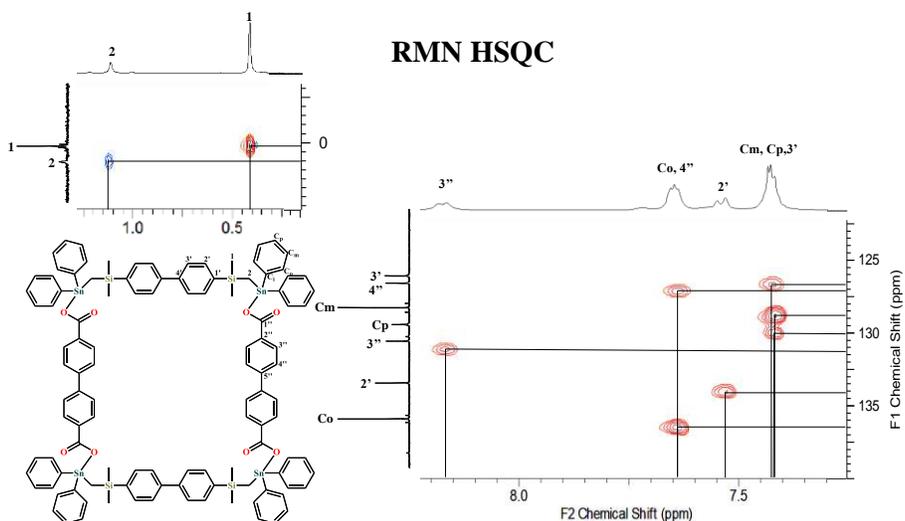


Figura 75. Espectro de RMN bidimensional HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **MC1** (CDCl_3 , 298 K).

Tabla 7. Desplazamientos químicos de RMN de los átomos de carbono y los respectivos átomos de hidrógeno de los bloques.

	MC1		MC2		MC3		MC4	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
1	0.2	0.41, s	0.1	0.19, s	0.0, 0.1	0.15	0.8	0.41
2	1.1	1.11, s	0.9	0.90, s	1.0, 1.0	0.87	1.5	1.05
1'	139.0	---	137.7	---	137.8, 137.9	---	138.0	---
2'	134.2	7.55, d	134.1	7.38, m	134.3	7.55	134.4	7.46
3'	126.8	7.43, m	125.9	7.21, m	125.8, 125.8	7.37	125.8	7.23
4'	141.9	---	140.0	---	139.5, 139.9	---	140.0	---
i	140.4	---	140.7	---	140.2, 140.4	---	140.6	---
o	136.7	7.65, m	136.6	7.61, m	136.8, 136.8	7.74	136.5	7.64
m	129.0	7.43, m	129.1	7.38, m	129.0, 129.2	7.49	129.1	7.46
p	130.2	7.43, m	130.2	7.54, s	130.2, 130.4	7.48	130.3	7.46
1''	172.1	---	171.3	---	169.5, 169.5	---	169.1	---
2''	131.0	---	133.7	---	150.6	---	126.9	---
3''	131.3	8.17, d	130.0	7.54, s	151.5	8.79	154.9	9.23
4''	127.3	7.65, m	---	---	128.2	---	138.4	8.02
5''	144.4	---	---	---	125.0	7.71	---	---
6''	---	---	---	---	138.1	7.77	---	---
$\delta^{119}\text{Sn}$	-27		-34		-24, -27		-26	
$\delta^{29}\text{Si}$	-2.3		-2.1		-2.1		-2.2	

En los espectros de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observan en cada uno un singulete en δ -2.30 y -27.4 ppm, respectivamente. Para este compuesto se llevó a cabo un experimento de RMN de ^1H tipo DOSY (diffusion-ordered NMR spectroscopy) para tener información sobre el tamaño de la molécula. El coeficiente de difusión a temperatura ambiente en benceno deuterado es $1.85 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, lo que aplicando la ecuación de Einstein-Stokes (Ecuación 2) corresponde a un radio hidrodinámico de $r_H = 19.5 \text{ \AA}$ ($\text{Ø} = 39 \text{ \AA}$). Se considera que en solución existe un equilibrio entre agregados oligoméricos o lineales de mayor tamaño. Este tipo de equilibrio ha sido reportado para otros carboxilatos de diorganoestaño.^{26, 28}

$$r_H = \frac{kT}{6\pi D} \quad (2)$$

Siendo: k = constante de Boltzmann; r_H = radio hidrodinámico; D = coeficiente de difusión; T = temperatura [K].

El análisis del compuesto **MC1** por espectrometría de masas por medio de la técnica ESI-MS en diclorometano como solvente generó un pico en 1970.0 m/z correspondiente al fragmento $[\text{C}_{99}\text{H}_{97}\text{O}_6\text{Si}_4\text{Sn}_4]^+$. La distribución isotópica de este pico está de acuerdo con la presencia de 4 átomos de estaño, lo cual nos sugiere la presencia de un fragmento del macrociclo [2+2]. De la misma forma se observa que el ensamble **MC1** se fragmentó a una entidad con un pico en 1819.8 m/z que se asigna a $[\text{C}_{87}\text{H}_{91}\text{O}_6\text{Si}_4\text{Sn}_4]^+$ de acuerdo a la comparación entre los patrones isotópicos experimentales con los simulados. También se observa un pico en 887.4 m/z que se asigna al fragmento $[\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ (Figura 76).

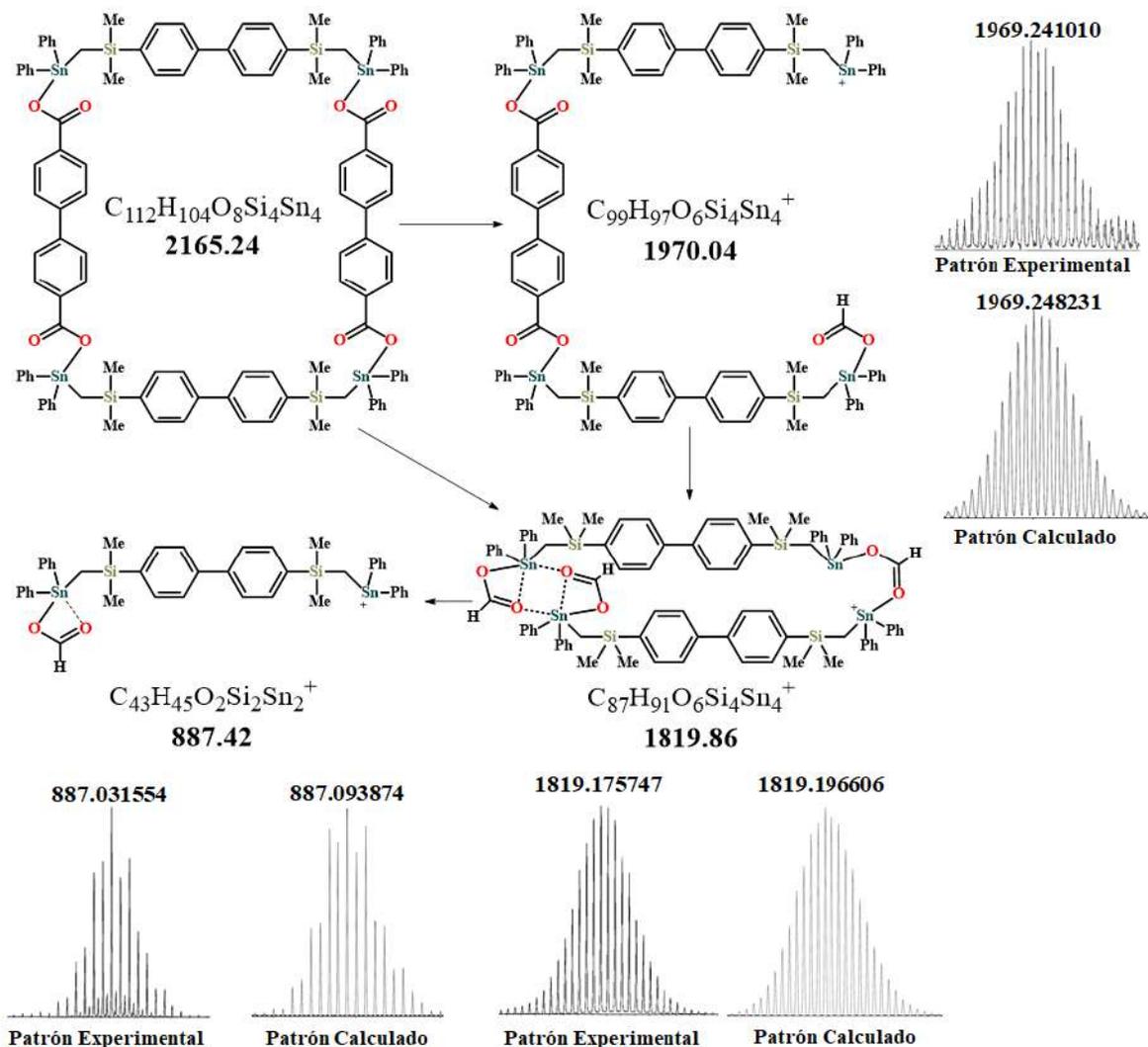


Figura 76. Comparación de los patrones isotópicos calculados y experimentales en el espectro de masas ESI-TOF del compuesto **MC1**.

Se llevaron a cabo cálculos teóricos DFT del compuesto **MC1** que demuestran que entre los ensambles [1+1] y [2+2] la estructura macrocíclica más estable es la segunda ya que la estructura [1+1] resulta demasiado tensa y requiere para su formación el doblamiento de los espaciadores en ambos tectones que lo constituyen. En cada caso se analizaron diferentes conformeros con el resultado que tienen poca diferencia de energía entre sí. Este resultado explica que en solución existen equilibrios conformacionales de baja energía de activación, llevando a un solo juego de señales en los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$. Para la estructura de menor energía (0.0 kcal/mol) del agregado [2+2], las distancias intramoleculares entre los átomos de estaño vecinos son de 12.2 y 15.5 Å, la estructura tiene distancias transversales Sn•••Sn de 13.0 y 25.5 Å. Debido al gran número de átomos pesados, todas las estructuras fueron optimizadas con la base B3LYP/def2-SVP (Figura

77), recomendada para la consideración de efectos relativistas cuando hay presentes elementos pesados, en este caso el estaño.^{40a} Todos los experimentos fueron realizados en el programa Gaussian 09^{40b} y las visualizaciones con el programa Chemcraft v1.8.^{40c}

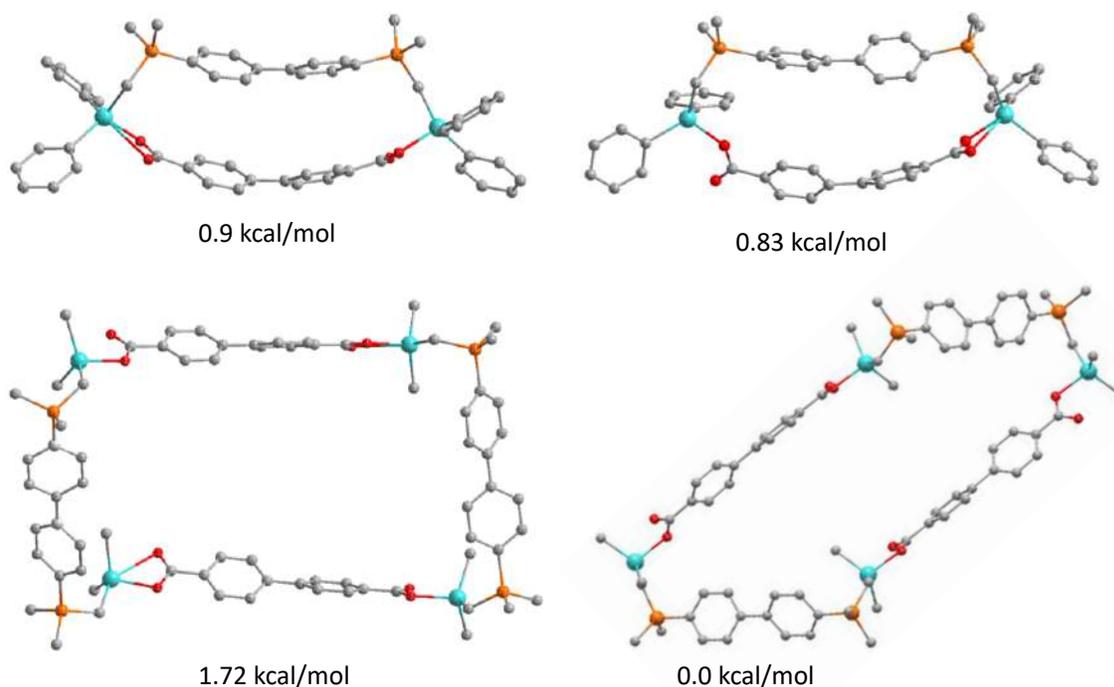


Figura 77. Geometrías optimizadas por el método B3LYP/def2-SVP para ensamblas [1+1] y [2+2] del compuesto **MC1**, con energías relativas para dos diferentes conformeros en cada caso.

6.3.2 Análisis del compuesto **MC2** derivado del ácido tereftálico

Se sintetizó el compuesto **MC2** desde el ácido tereftálico y los bloques constructores **BB1** y **BB3**, obteniéndose un sólido amarillo con un rendimiento del 90%. Este sólido es soluble en diclorometano, cloroformo, THF, tolueno y parcialmente soluble en metanol. La pureza del compuesto **MC2** se analizó por análisis elemental: %C: 59.6 y %H: 4.8 (teórico) y %C: 58.7 y %H: 5.0 (experimental).

El compuesto **MC2** se caracterizó por medio de espectroscopía de infrarrojo, donde ya no presenta las bandas de absorción para $\nu(\text{O-H})$ en $\tilde{\nu}$ 2534–3100 cm^{-1} y las bandas de flexión $\delta(\text{O-H})$ en $\tilde{\nu}$ 926 cm^{-1} de la materia prima (ácido tereftálico). Se observan las bandas características para la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del grupo COO, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1612 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1333 \text{ cm}^{-1}$, cuya diferencia presenta un valor de $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) = 292 \text{ cm}^{-1}$, indicando que la coordinación del grupo carboxilato al estaño es de forma anisobidentada.⁶³

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **MC2** presenta una señal en 0.19 ppm asignada a los grupos Si-CH₃ y en 0.90 ppm y una señal para los grupos CH₂, las cuales integran para

12 y 4 hidrógenos, respectivamente. Para la señal del grupo metileno se midió una constante de acoplamiento con el átomo de estaño de $^2J_{\text{Sn-H}} = 76$ Hz que es menor a la constante derivada para **BB3** (81/85 Hz). Los hidrógenos de los grupos metileno son desplazados a mayor frecuencia $\Delta\delta = 0.49$ ppm comparados con los del compuesto **MC1**. En el área aromática aparecen un conjunto de señales, las cuales integran para 32 hidrógenos, asumiendo la información para un macrociclo [1+1]. No obstante, como en el caso de **MC1**, la proporción de integrales podría indicar también la presencia de un sistema [2+2], [3+3] ó [n+n]. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales en δ 0.9 y 0.1 ppm para los grupos CH_2 y Si-CH_3 , respectivamente, y en δ 171.3 ppm se detectó una señal, la cual es característica de grupos carboxílicos ($-\text{COO}$) coordinados a iones metálicos.²⁷ En la región aromática se tienen 10 señales, las cuales se esperarían para el macrociclo. En la Tabla 7 se resume la caracterización completa para el compuesto **MC2**.

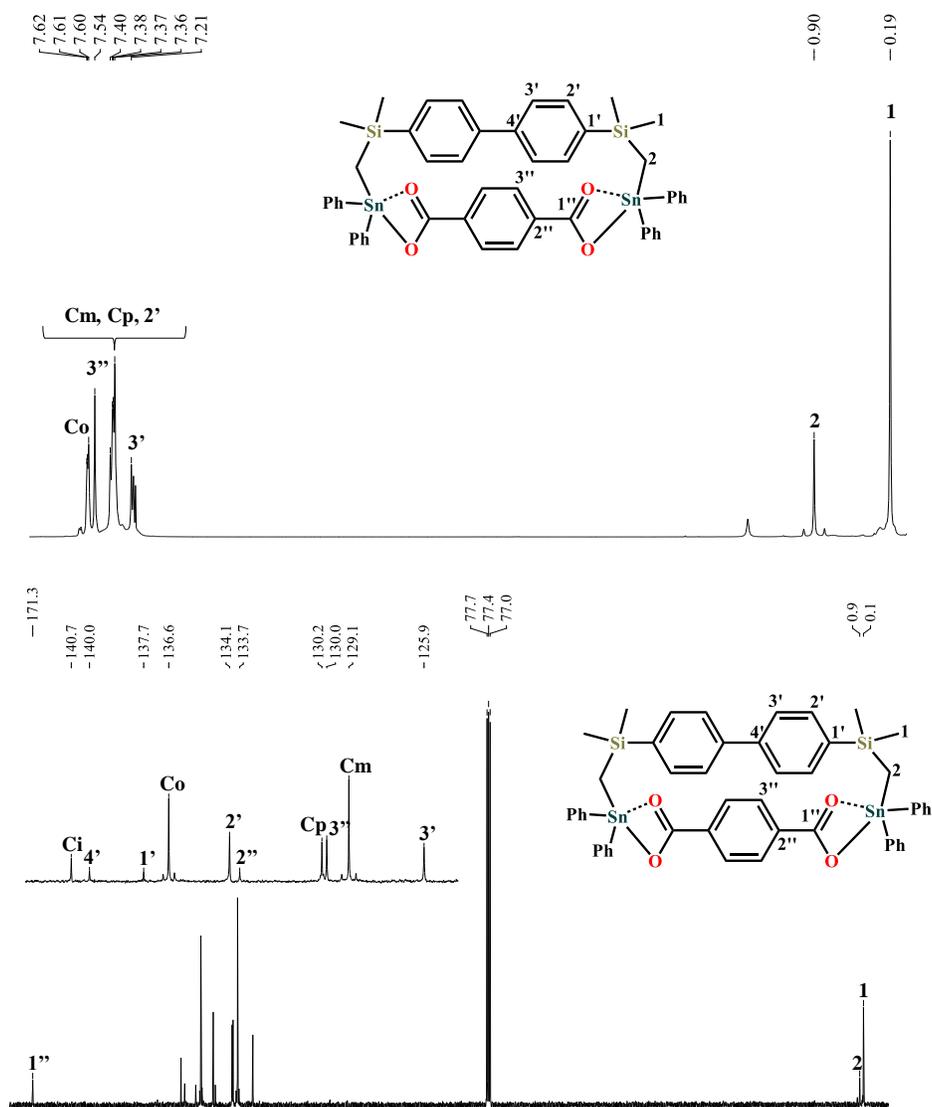


Figura 78. Espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **MC2** (CDCl_3 , 298 K).

En los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observan señales en δ -2.1 y -34 ppm, respectivamente (Figura 78). El desplazamiento en RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ es típico para un compuesto tetracoordinado.

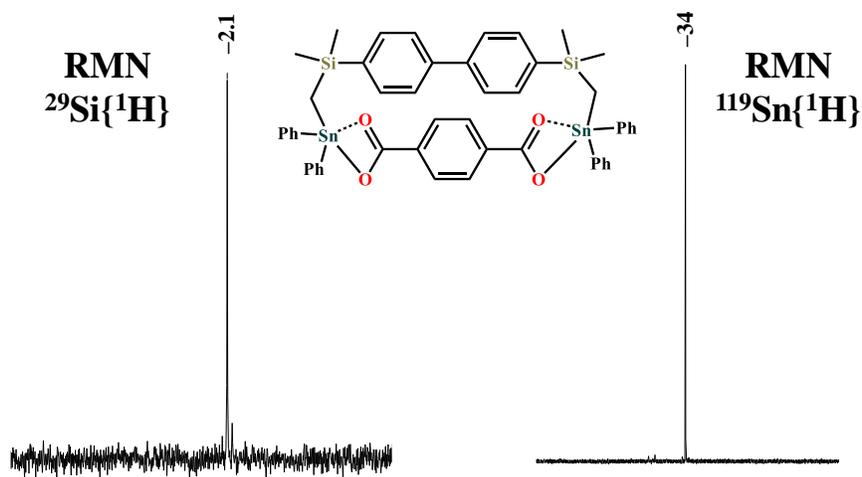


Figura 79. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **MC2** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

Para este compuesto también se llevó a cabo el experimento de RMN de ^1H -DOSY, revelando un coeficiente de difusión de $4.96 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente en benceno deuterado, el cual se empleó en la ecuación de Einstein-Stokes (Ecuación 2), obteniendo un radio hidrodinámico de $r_H = 7.3 \text{ \AA}$ ($\text{Ø} = 14.6 \text{ \AA}$). Comparado con el valor obtenido para el compuesto **MC1**, éste es ≈ 2.5 veces menor y concuerda muy bien con las dimensiones del macrociclo [1+1], por lo que se concluye que este es el ensamble que se formó en este caso (Figura 79), debido a la presencia de un espaciador más pequeño.

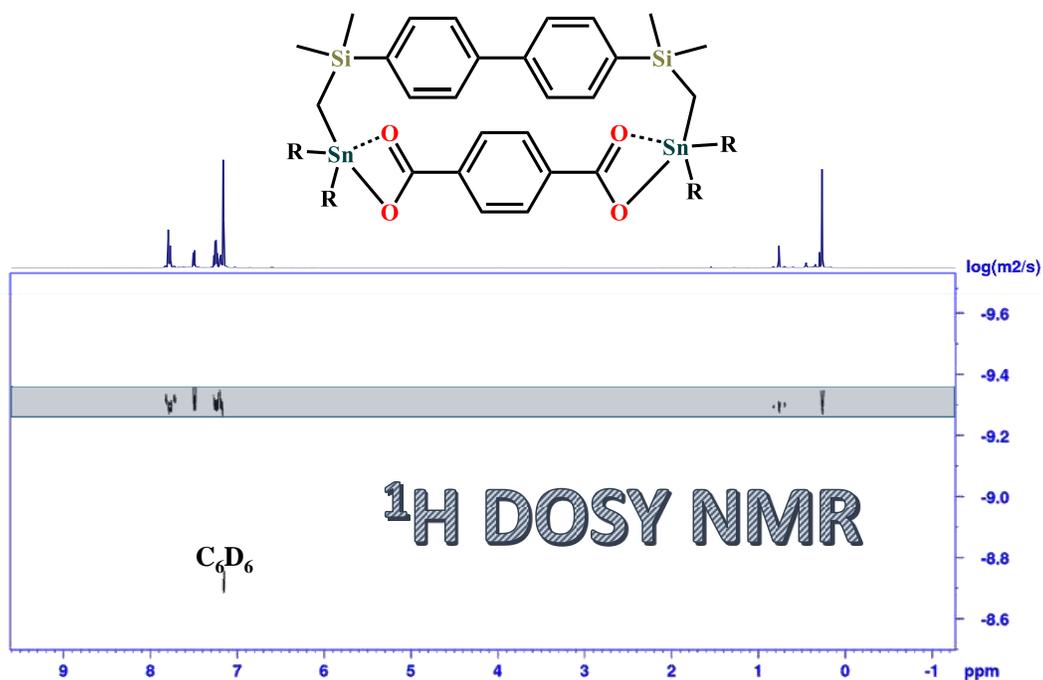


Figura 80. Espectro de RMN de ^1H -DOSY en C_6D_6 a 298 K.

En el espectro de masas de **MC2** se observan dos patrones isotópicos en 887.0 m/z. El más pequeño se asignó al fragmento tras la pérdida del grupo $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$. El patrón isotópico experimental coincide con el simulado para el fragmento $[\text{C}_{36}\text{H}_{90}\text{O}_4\text{Si}_4\text{Sn}_4]^{2+}$. La masa más grande se asignó al fragmento $[\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ el cual también ha sido observado en el espectro del compuesto **MC1** (Figura 80).

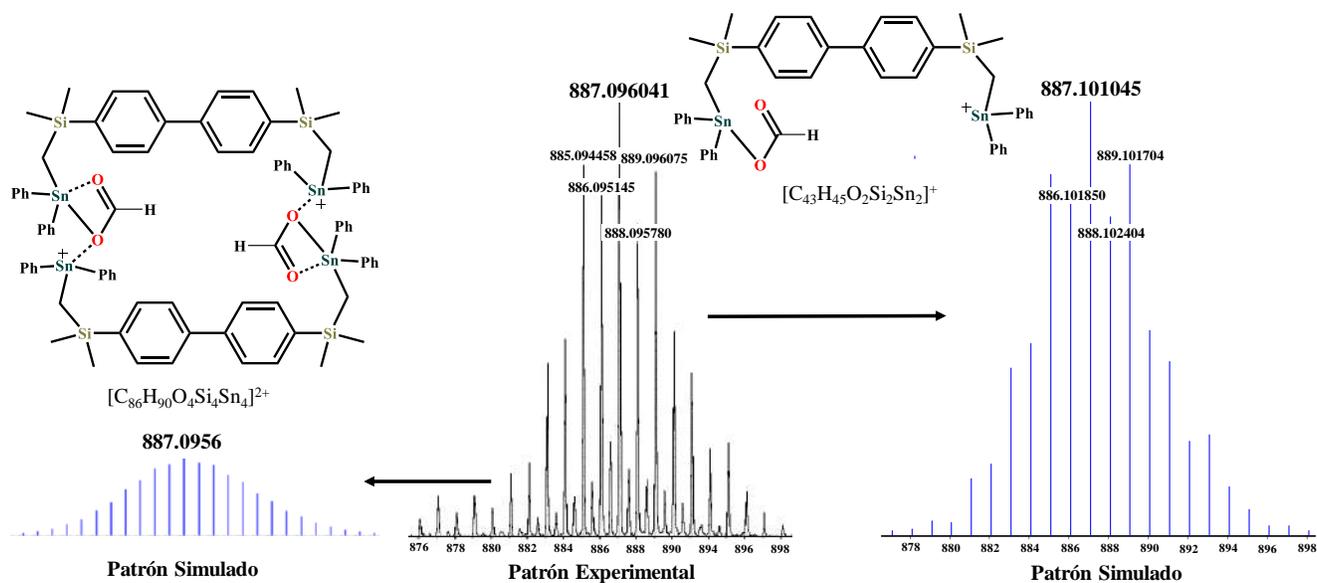


Figura 81. Pico $[\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ del espectro de masas (ESI-TOF $^+$) simulado y experimental del compuesto **MC2**.

El compuesto **MC2** se caracterizó también por medio de DRXMC (los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 13, página 102), evidenciando que la estructura macrocíclica de este compuesto corresponde a la estequiometría 1:1 entre el bloque constructor y el di-anión del ácido tereftálico. La unidad asimétrica está confirmada por dos diferentes estructuras moleculares, de las cuales para la primera (Figura 81a) se observa la coordinación de una molécula de agua a un átomo de estaño con una distancia Sn4–O12 de 2.502(3) Å y una molécula de etanol con una distancia de enlace Sn3–O11 de 2.424(3) Å. En la estructura de la Figura 81b se ilustra la segunda molécula, en la cual se coordina una molécula de agua a cada átomo de estaño con distancias de enlace Sn1–O5 de 2.408(3) Å y Sn2–O6 de 2.519(4) Å.

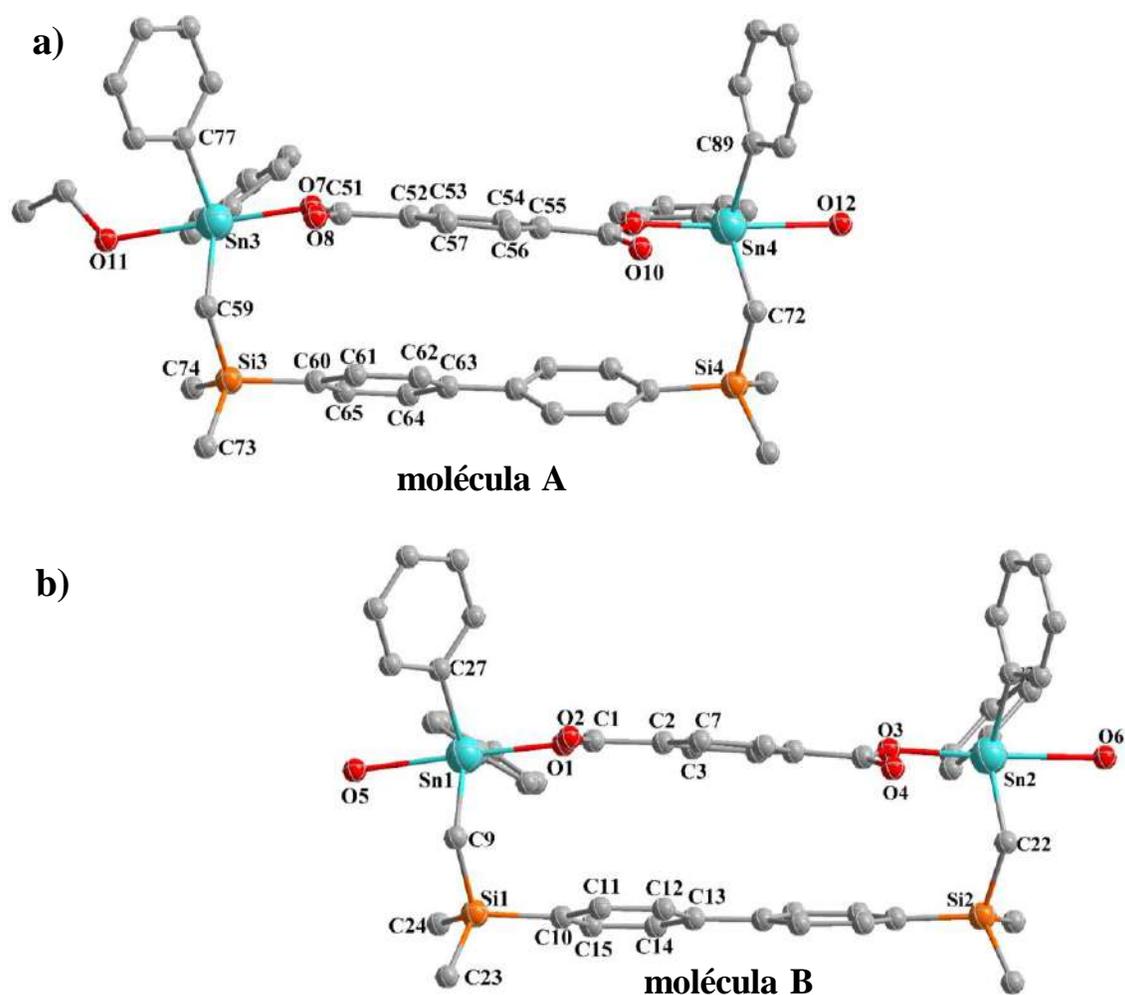


Figura 82. Estructuras moleculares que conforman la unidad asimétrica de la red cristalina del compuesto **MC2**. Parte de los grupos Sn–Ph presentan desorden que no es ilustrado.

En la molécula A, los átomos de estaño se encuentran pentacoordinados con las siguientes distancias de enlace en el rango 2.102(3)–2.519(4) Å, con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada, en la cual se encuentran en posición axial los átomos de oxígeno (O7, O11, O9 y O12) y en posición ecuatorial los átomos de carbono, como lo ilustran los ángulos de enlace en la Tabla 8. (Figura 79). En la molécula B, cada átomo de estaño está coordinado por una molécula de agua y se encuentran también pentacoordinados con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada con ángulos de enlace alrededor del estaño de 87.4–178.9°, los átomos de oxígeno se encuentran en posición axial y los átomos de carbono en posición ecuatorial. Las distancias de O•••Sn que no coordinativas están en el parámetro de 3.123(4)–3.349(4) Å.

Tabla 8. Distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto **MC2**.

	Å		[°]		[°]
C9–Sn1	2.116(4)	C9–Sn1–C33A	124.49(19)	C27–Sn1–O1	96.62(15)
C27–Sn1	2.132(4)	C9–Sn1–C33A	124.49(19)	C27–Sn1–O5	87.11(14)
C33A–Sn1	2.178(3)	C9–Sn1–O1	97.78(15)	C33A–Sn1–O5	87.24(15)
O1–Sn1	2.155(3)	C9–Sn1–O5	83.96(14)	O1–Sn1–C33A	87.51(16)
O5–Sn1	2.408(3)	C27–Sn1–C33A	116.51(18)	O1–Sn1–O5	174.53(11)
C22–Sn2	2.108(4)	C22–Sn2–C39	117.57(19)	C39–Sn2–O3	98.05(14)
C39–Sn2	2.137(5)	C22–Sn2–C45B	121.7(5)	C45A–Sn2–C22	126.58(19)
C45A–Sn2	2.102(3)	C22–Sn2–O3	98.05(14)	C45A–Sn2–C39	110.37(18)
O3–Sn2	2.158(3)	C22–Sn2–O6	82.64(15)	C45A–Sn2–O3	93.70(16)
O6–Sn2	2.519(4)	C39–Sn2–O6	82.14(14)	C45A–Sn2–O6	81.86(16)
Sn3–O7	2.132(3)	O7–Sn3–O11	175.98(12)	O11–Sn3–C77	85.71(15)
C77–Sn3	2.128(5)	C77–Sn3–C59	118.43(17)	O7–Sn3–C83A	88.7(2)
Sn3–C59	2.120(4)	C59–Sn3–C83A	129.1(2)	C83A–Sn3–O11	87.4(2)
C83A–Sn3	2.171(5)	C77–Sn3–C83A	87.4(2)	C77–Sn3–O7	96.67(16)
O11–Sn3	2.424(3)	O7–Sn3–C59	97.73(16)	C59–Sn3–O11	83.90(15)
Sn4–O9	2.129(3)	O9–Sn4–O12	176.94(12)	O12–Sn4–C95	89.30(15)
C89–Sn4	2.130(5)	C72–Sn4–C89	116.71(18)	C72–Sn4–O9	100.31(16)
Sn4–C72	2.115(5)	C72–Sn4–C95	124.29(18)	C89–Sn4–O12	82.36(14)
Sn4–C95	2.151(5)	O12–Sn4–C72	82.73(15)	C95–Sn4–C89	116.60(18)
Sn4–O12	2.502(3)	O9–Sn4–C89	96.42(15)	C95–Sn4–O9	88.75(16)

Las distancias Sn•••Sn, Si•••Si y Sn•••Si intramoleculares del compuesto **MC2** están en el rango de 11.057(1)–11.283(1), 10.902(2)–10.932(2) y 3.407(1)–3.451(1) Å, respectivamente. Las distancias centroide•••centroide en el rango de 4.25–4.63 Å entre los fragmentos C₆H₄ del bifenileno y el ligante tereftálico indica interacciones π–π, las cuales

son confirmadas por el desplazamiento químico de los átomos de hidrógeno $C_{\text{eff}}\text{-H}$ a campo alto ($\Delta\delta = 0.15\text{--}0.30$ ppm con respecto al bloque constructor **BB3**).

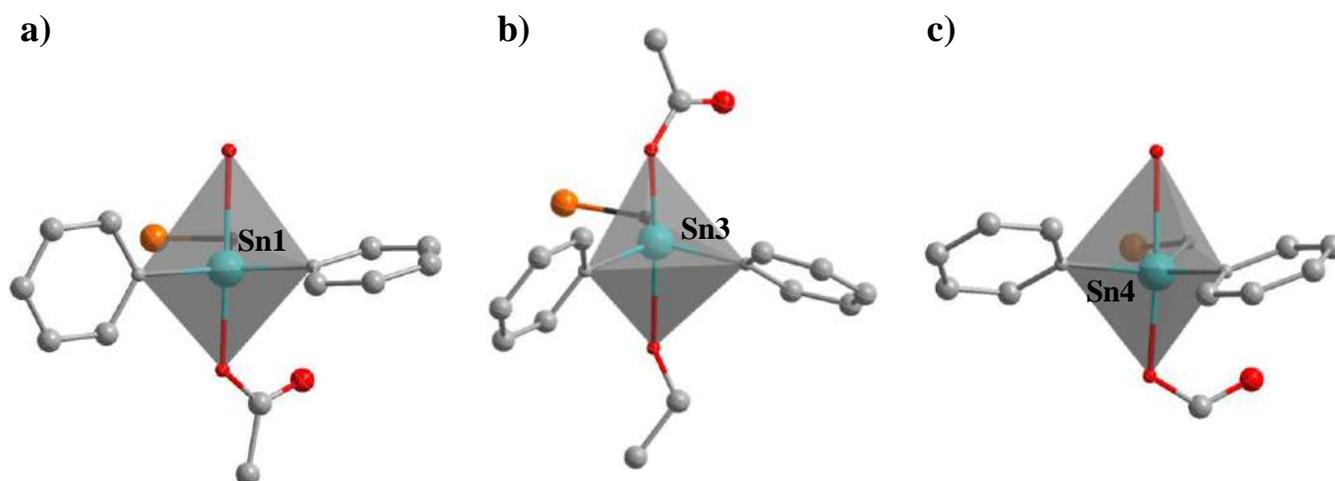


Figura 83. Geometría de coordinación alrededor de los átomos de estaño en las estructuras moleculares de la red cristalina del compuesto **MC2**.

Debido a que en estado sólido se observa la coordinación de moléculas de disolvente coordinantes (H_2O y EtOH) en el átomo de estaño. Se diseñó un experimento por medio de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ utilizando diferentes disolventes deuterados los cuales son capaces de coordinarse al átomo de estaño debido a la acidez de este. Los disolventes utilizados fueron MeOD-d_4 , DMSO-d_6 y Pyr-d_5 los cuales al compararse con el desplazamiento químico observado con CDCl_3 se desplaza a frecuencias menores en -118 , -168 y -135 ppm respectivamente, confirmando el aumento del número de coordinación en el átomo de estaño de estaños tetracoordinados a pentacoordinados. Lo cual nos hace pensar que hay asociación de estos disolventes con los macrociclos de estaño.

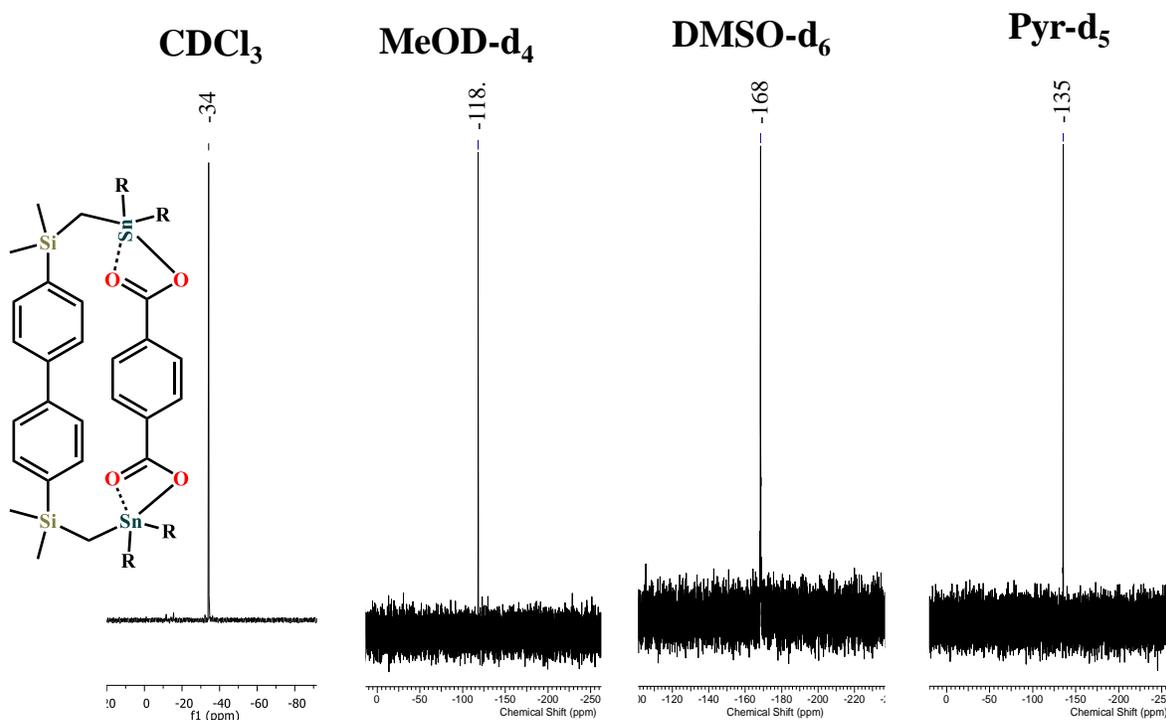


Figura 84. Espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuestps **MC2** con diferentes disolventes; CDCl_3 , MeOD-d_4 , DMSO-d_6 y Pyr-d_5 (79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

Como se estableció por RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , en el producto obtenido de la reacción de preparación de **MC2** no había disolvente coordinado a los átomos de estaño. Aparentemente, la coordinación ocurre al cristalizar el compuesto en una mezcla de $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$. Es por ello que se realizaron cálculos teóricos DFT con la base B3LYP/def2-SVP para dos composiciones moleculares, sin coordinación de agua (**MC2**) y con coordinación de agua (**MC2(H₂O)**).

Para los conformeros de la molécula libre de solvente que se distinguen por la orientación de los grupos $-\text{CH}_2-$ y COO^- (*syn* y *anti*), se observa una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada para los átomos de estaño con coordinación anisobidentada de los grupos carboxilato. Las distancias de enlace en el rango de Sn-Csp^2 2.16–2.17, Sn-O 2.11–2.94 Å, ángulos de enlace O–Sn–O 49.1–50.1°.

Para los conformeros de la molécula con agua en el poliedro de coordinación de los átomos de estaño es de bipirámide trigonal con coordinación monodentada de los grupos carboxilato, en la serie de estructuras “a, b, c” se varió la posición de los grupos metileno en *syn* y *anti* y las serie de estructuras “d, e, f” se analizaron con moléculas de agua coordinadas al estaño, así como variando de *syn* y *anti* la disposición de los grupos metileno y cambiando la coordinación de isobidentada a anisobidentada. La estructura optimizada de la figura 85e con moléculas de disolvente coordinadas al estaño tiene una

energía de 2.89 Kcal/mol, la cual se obtiene experimentalmente por DRXMC, sin embargo, la diferencia de energía no es mucha por lo que en solución se puede tener una mezcla de las estructuras analizadas teóricamente, esto se confirmó por RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ya que solo se observa una señal.

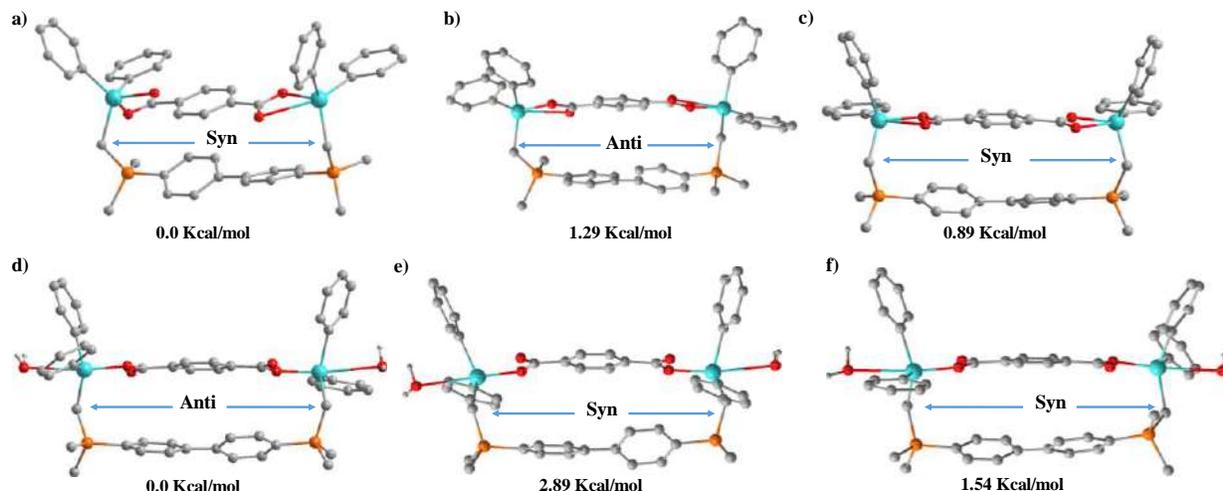


Figura 85. Confórmeros para los compuestos a) **MC2** y b) **MC2(H₂O)** analizadas por cálculos teóricos (B3LYP/def2-SVP).

6.3.3 Análisis del compuesto **MC3** derivado del ácido 2,5-piridindicarboxílico

Con el uso del ligante ácido 2,5-piridindicarboxílico se pretendía la generación de una jaula al combinarlo con los tectones dinucleares **BB1** y **BB3**. Esta propuesta se basaba en la observación previa que éste ligante forma un macrociclo trinuclear por la generación de un quelato involucrando la coordinación del carboxilato en posición 2 y el N. No obstante, al reaccionar el ligante con los bloques constructores **BB1** y **BB3** en presencia de hidróxido de potasio, no se observó la coordinación del nitrógeno sino únicamente del carboxilato generándose el ensamble [1+1] análogo al compuesto con el ácido tereftálico (**MC2**). El compuesto **MC3** se obtuvo como un sólido amarillo con un rendimiento del 50%. El rendimiento bajo se atribuye a la solubilidad del compuesto en metanol y las sales KCl y KI en el medio de reacción por lo que no fue posible extraer el producto en su totalidad. Este sólido es soluble en metanol, diclorometano, cloroformo, THF, tolueno, es parcialmente soluble en etanol y prácticamente insoluble en agua y hexano. La pureza del compuesto **MC3** se analizó por análisis elemental: %C: 58.4, %H: 4.7 y %N: 1.4 (teórico) y %C: 57.7, %H: 4.8 y %N: 1.3 (experimental).

Para corroborar la formación del compuesto **MC3**, se analizó el espectro de infrarrojo, en el cual ya no se observan las bandas de absorción anchas, típicas de las vibraciones $\nu(\text{O-H})$ en $\tilde{\nu}$ 2800–3100 cm^{-1} y las bandas de flexión $\delta(\text{OH})$ en $\tilde{\nu}$ 1008 cm^{-1} de la materia prima. En el espectro se presentan las bandas de las vibraciones simétricas y asimétrica del grupo

carboxilato en $\nu_s(\text{COO}) = 1318 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1651 \text{ cm}^{-1}$ con una diferencia de $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_s) = 333 \text{ cm}^{-1}$, por lo que se deduce que la coordinación del grupo carboxilato con el estaño es de forma anisobidentada.

El compuesto **MC3** se analizó también por espectroscopia de resonancia magnética nuclear tanto uni-dimensional como con experimentos bidimensionales. En el espectro de RMN de ^1H (Figura 84) se observa una señal en δ 0.15 ppm asignada a los grupos metilo y una señal en 0.87 ppm para los grupos metileno; para esta señal se observa el acoplamiento con el átomo de estaño en $^2J_{\text{Sn-H}} = 76 \text{ Hz}$ que es similar al valor encontrado para **MC2**. En la parte aromática se observa un conjunto de señales en δ 7.16–8.80 ppm, para los cuales se deduce por los espectros de dos dimensiones (COSY ^1H - ^1H , HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) se deduce que las señales en 8.79 ppm son para el hidrógeno del carbono adyacente al átomo de nitrógeno en la piridina ($\text{H}3''$) debido a la desprotección por el átomo de nitrógeno. Se midieron las integrales de las señales en RMN de ^1H , las cuales concuerdan con la estructura propuesta.

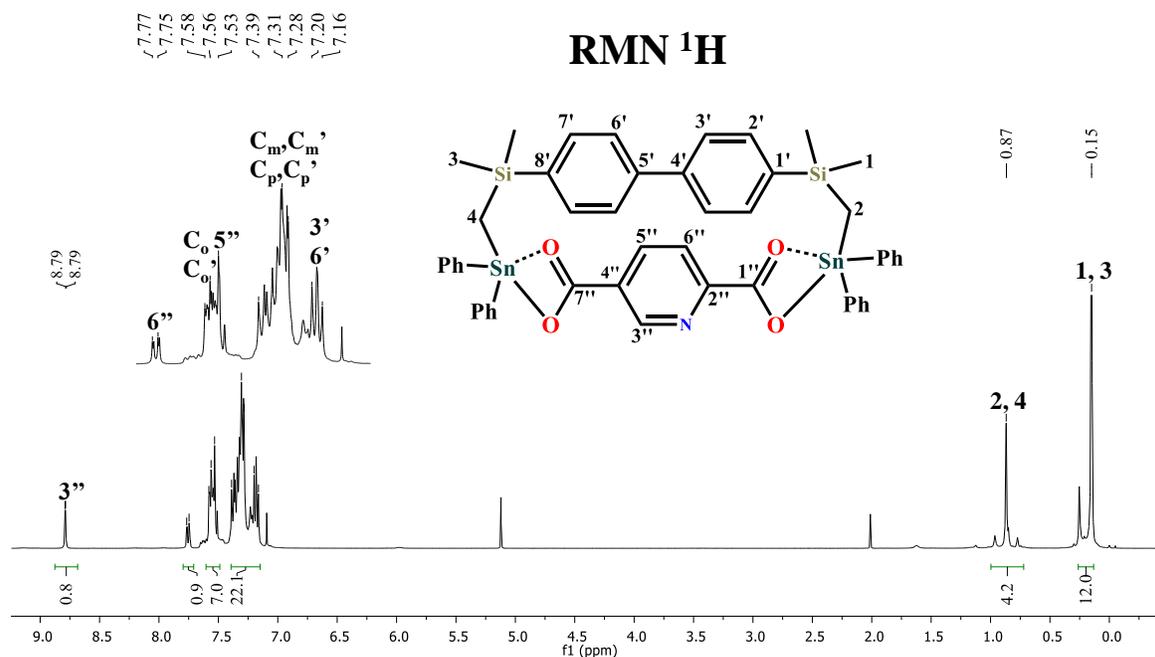


Figura 86. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **MC3** (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa que la mayoría de las señales se duplican en comparación con el análogo con ácido tereftálico, esto debido a que el compuesto es asimétrico; por lo tanto, las señales para los grupos metileno se observan en δ 1.0 y 1.1 ppm y las señales de los grupos SiMe_2 en δ 0.0 y 0.1 ppm (Figura 85).

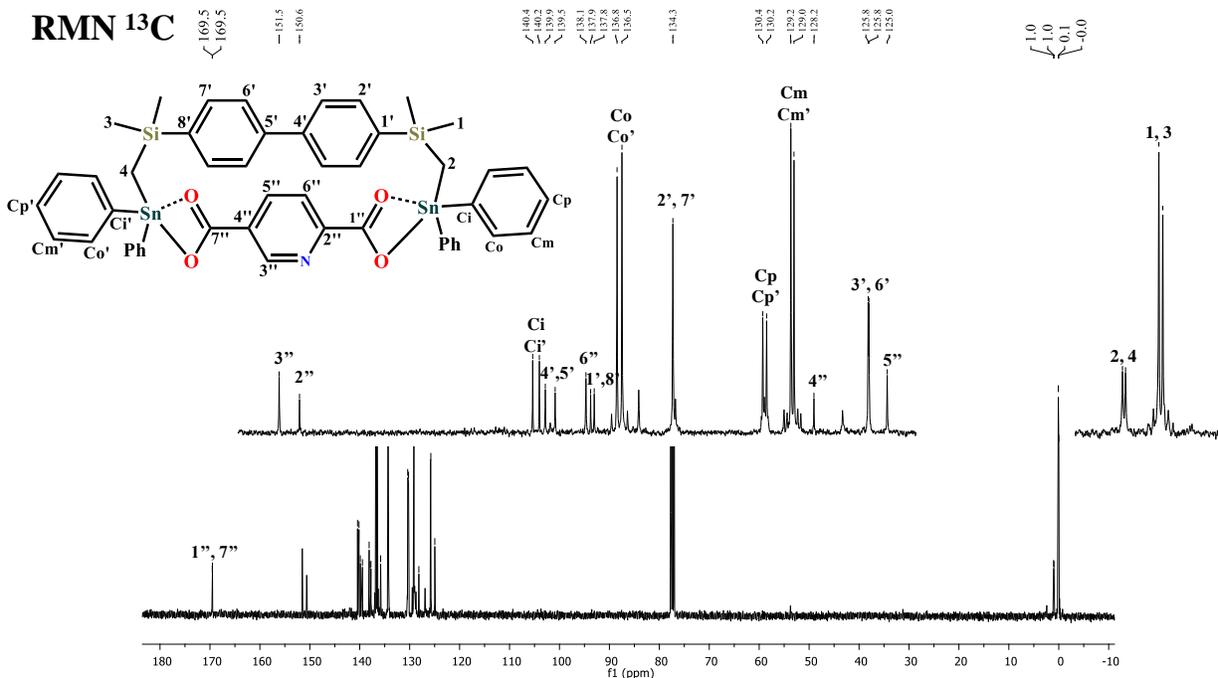


Figura 87. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **MC3** (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).

Se logró la caracterización completa del compuesto **MC3** con experimentos en dos dimensiones tales como COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$, HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En la Tabla 7 (página 75) se muestran los desplazamientos químicos del compuesto **MC3**.

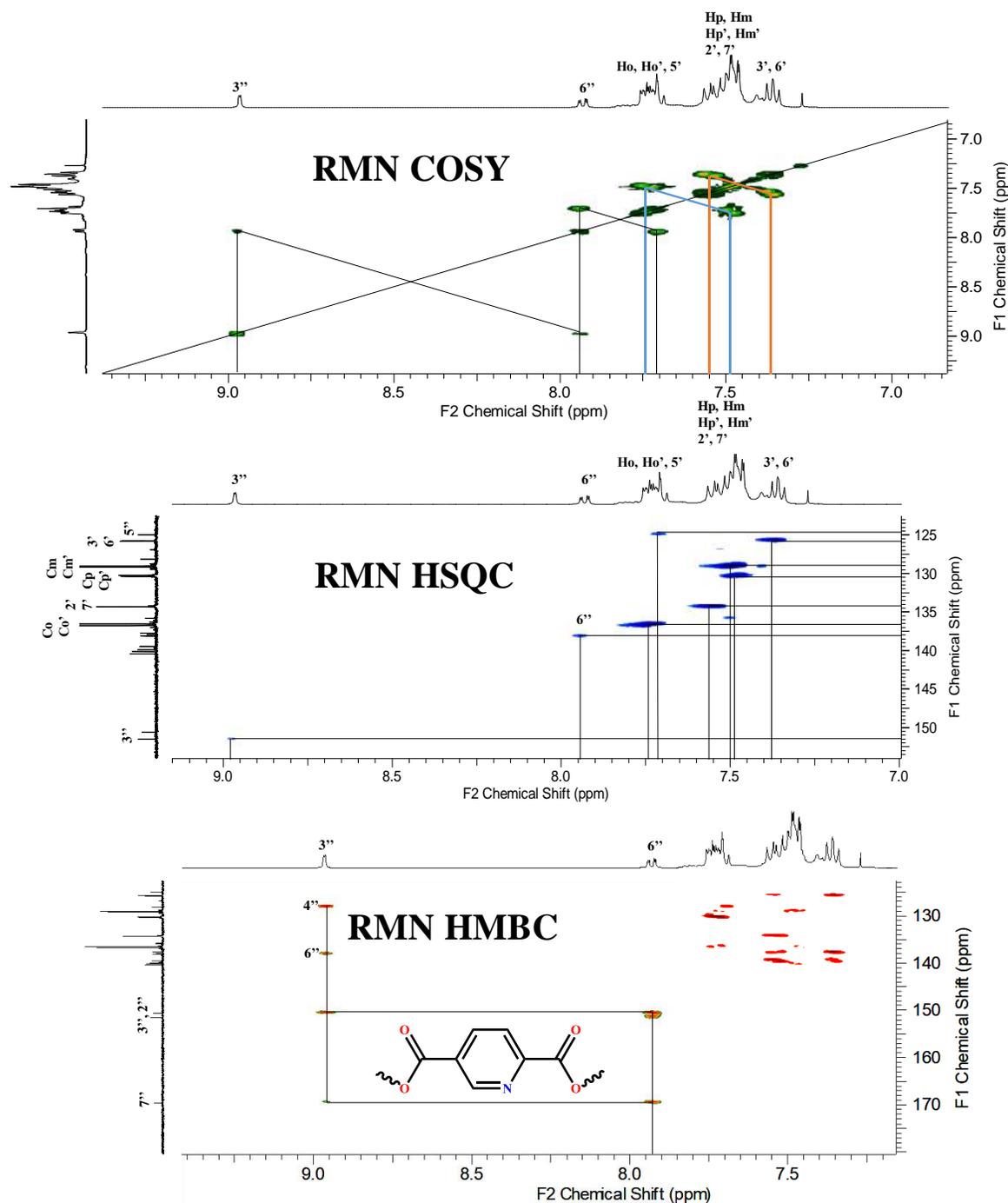


Figura 88. Espectros de dos dimensiones de RMN COSY ^1H - ^1H , HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto MC3 (CDCl_3 , 298 K).

Como era de esperarse, en el espectro de RMN de ^{119}Sn se observan dos señales en δ -24 y -27 ppm para este compuesto debido a que la molécula es asimétrica; no obstante, no se observa el mismo efecto en RMN de silicio solo se observa una señal en δ -2.1 ppm (Figura 87).

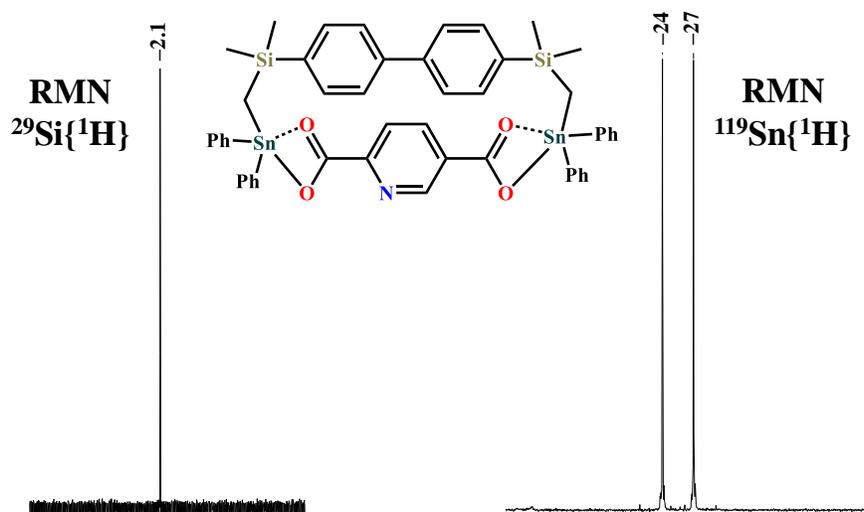


Figura 89. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **MC3** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

En la Figura 88 se muestra el espectro de masas APCI del compuesto **MC3** que contiene el pico del ion molecular más un protón $[\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{NO}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ en 1008 m/z, lo que se comprobó al comparar el espectro experimental con el calculado, dando la misma distribución isotópica. El hecho de poder observar en este caso el ion molecular se atribuye a la presencia del nitrógeno piridínico, cuya basicidad permite la ionización de la molécula mediante la protonación por el MeOH presente en el medio de preparación de la muestra.

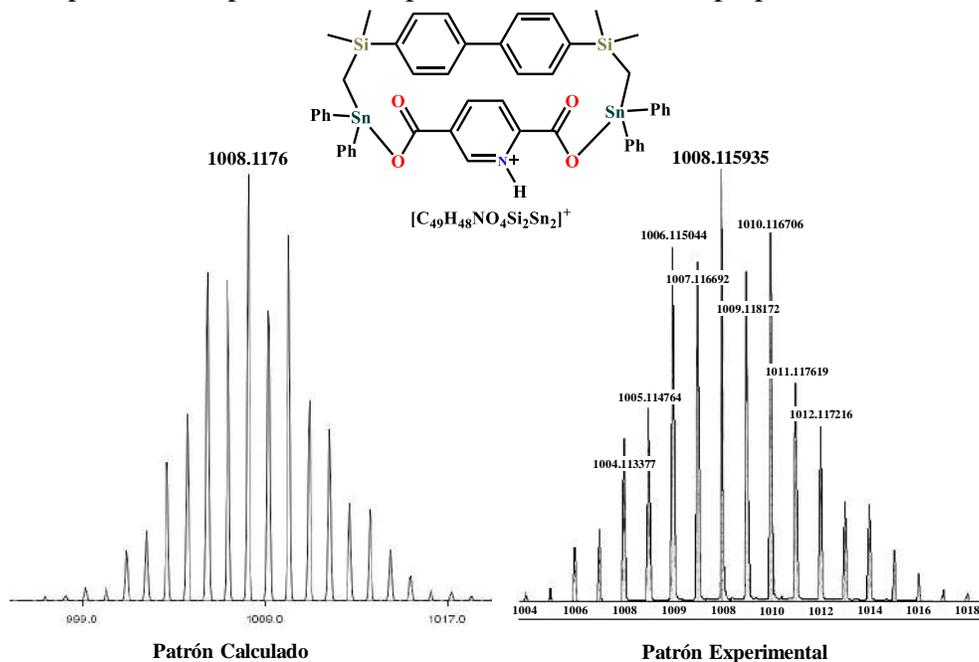


Figura 90. Pico de masas APCI de alta resolución simulado y experimental para el ion molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ del compuesto **MC3**.

El compuesto **MC3** se estudió también por medio de DRXMC (los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 13, página 102). Primeramente, se observa que se obtuvo el macrociclo [1+1], en el cual un átomo de oxígeno de cada carboxilato se coordinó a un átomo de estaño con distancias de enlace Sn1–O1 2.129(2) Å y Sn2–O3 2.153(2) Å. No obstante, no hubo coordinación por parte del nitrógeno, a diferencia de otros compuestos de organoestaño con el ligante a 2,5-piridindicarboxilato.²² Esto se atribuye a la distancia de separación entre los grupos carboxilato en el ligante 2,5-pdc que es aparentemente idónea para la generación del macrociclo. Al igual que en una de las estructuras moleculares del compuesto **MC2**, se observa la coordinación de una molécula de agua en cada uno de los átomos de estaño con una distancia de enlace Sn1–O5 de 2.480(2) Å mientras que el otro átomo de estaño está coordinado por una molécula de etanol con una distancia de enlace Sn2–O6 de 2.390(3) Å. Estas distancias de enlace están por debajo de la suma de los radios de van der Waal, $\Sigma r_{vdw} \text{ Sn,O} = 3.69 \text{ Å}$ (Figura 89).

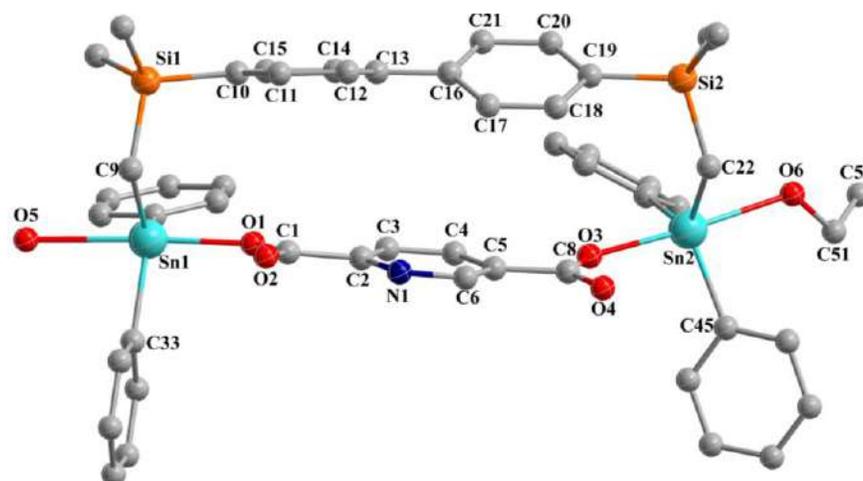


Figura 91. Estructura molecular del compuesto **MC3** (algunas etiquetas de átomos fueron omitidas para mayor claridad).

La distancia Sn•••Sn es de 11.0 Å, la distancia Si•••Si es de 10.9 Å y las distancias Sn•••Si son de 3.43 y 11.7 Å. Los grupos –CH₂– están orientados hacia el frente en la perspectiva de la Figura 89, lo que orienta a los átomos de estaño relativamente paralelo a los respectivos átomos de silicio. La distancia π ••• π entre el anillo de bifenilo y el anillo de la piridina es 3.95 Å.

Como ya se mencionó, a diferencia del compuesto examinado por RMN, en la estructura cristalina de **MC3** los átomos de estaño se encuentran pentacoordinados con distancias de enlace en el rango de 2.112(3)–2.480(2) Å con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada con los ángulos de enlace variando de 82.52(9) a 176.21(8) Å (Figura 90), teniendo en posición axial los átomos de oxígeno (Sn1–O1, Sn1–O1, Sn2–O3 y Sn2–O6) y en posición ecuatorial los átomos de carbono (Sn1–C9, Sn1–

C27, Sn1–C33, Sn2–C22, Sn2–C39A y Sn2–C45). En la Tabla 9 se observan las distancias de enlace y los ángulos de enlace.

Tabla 9. Distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto MC3 .					
	Å		[°]		[°]
Sn1–O1	2.129(2)	O1–Sn1–O5	176.21(8)	C27–Sn1–O9	124.78(12)
Sn1–O5	2.480(2)	O1–Sn1–C27	88.43(11)	C33–Sn1–O9	117.41(13)
Sn1–C9	2.122(3)	O1–Sn1–C33	95.68(10)	C27–Sn1–O5	89.36(11)
Sn1–C27	2.156(4)	C9–Sn1–O1	99.94(11)	O5–Sn1–C33	82.52(9)
Sn1–C33	2.135(3)	C9–Sn1–O5	83.85(10)	C33–Sn1–C27	115.81(13)
Sn2–O3	2.153(2)	O3–Sn2–O6	173.94(9)	C22–Sn2–C45	116.78(14)
Sn2–O6	2.390(3)	O3–Sn2–C39A	87.47(14)	C39A–Sn2–O6	86.55(13)
Sn2–C22	2.112(3)	C22–Sn2–O3	97.01(12)	C45–Sn2–O3	95.05(12)
Sn2–C39A	2.193(3)	C22–Sn2–O6	85.57(11)	C45–Sn2–O6	88.65(13)
Sn2–C45	2.136(3)	C22–Sn2–C39A	124.48(16)	C45–Sn2–C39A	117.86(16)

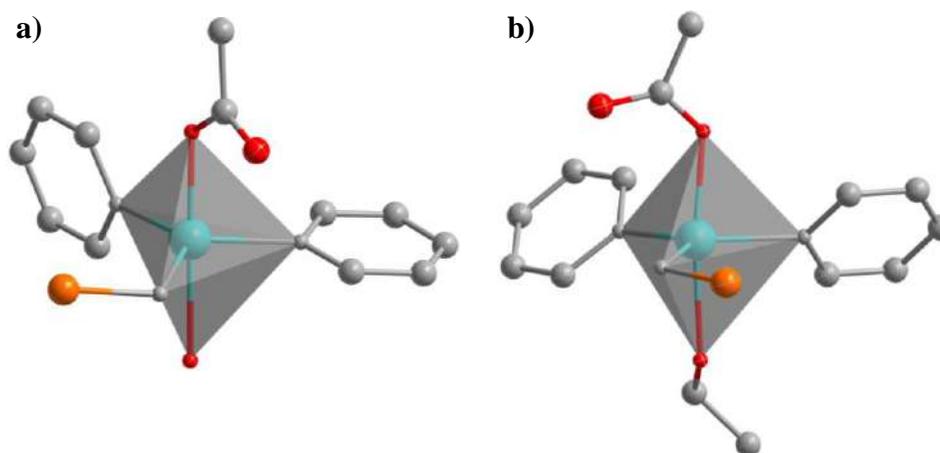


Figura 92. Geometría de coordinación alrededor de los átomos de estaño en la estructura cristalina del compuesto **MC3**. Fragmento donde a) el átomo de estaño que tiene coordinado una molécula de agua (Sn←OH₂), b) átomo de estaño que está coordinado por una molécula de etanol (Sn←OHEt).

6.3.4 Análisis de los compuestos **MC4**, **MC5** y **MC6** derivados del bis–ditiocarbamato de piperazina

También se exploró la formación de compuestos supramoleculares de los bloques de construcción dinucleares de estaño con bis–ditiocarbamatos, haciendo uso del bis–ditiocarbamato derivado de la piperazina. En un primer intento se usaron los bloques constructores dinucleares **BB1** y **BB3**, generando el macrociclo [1+1] **MC4**, con un

rendimiento del 85%. El producto es un sólido blanco, el cual es soluble en solventes como benceno, diclorometano, cloroformo, THF, DMSO y metanol, parcialmente soluble en etanol e insoluble en hexano, iso-hexano, ciclohexano y agua. La pureza del compuesto **MC4** se analizó por análisis elemental: %C: 52.6, %H: 5.0 y %N: 2.6 (teórico) y %C: 53.1, %H: 5.2 y %N: 2.7 (experimental).

En el espectro de infrarrojo del compuesto **MC4** se observa la banda de vibración del enlace N–CSS en 1410 cm^{-1} y la banda de la vibración simétrica se observa en $\nu_s(\text{CSS}) = 994\text{ cm}^{-1}$, las cuales están dentro del rango reportado en la literatura.²⁴ La banda para el enlace Sn–S se observa en 443 cm^{-1} .

Se analizó el compuesto **MC4** por medio de RMN de uno y dos dimensiones. En el espectro de RMN de ^1H se observa una señal para los grupos metileno de la piperazina en 3.65 ppm, los cuales son desplazados a campo bajo debido a la desprotección proporcionada por la electronegatividad del átomo de nitrógeno y la deslocalización de su par de electrones libres en el grupo ditiocarbamato. En 0.21 ppm se observa un singulete, el cual corresponde a los grupos SiMe_2 ; es desplazado por una diferencia de $\Delta\delta = 0.2\text{ ppm}$ a menor frecuencia comparada con la señal del bloque constructor **BB3**. En 1.02 ppm se observa un singulete para los metilenos adyacentes al estaño. Para esta señal se logran observar satélites que corresponden al acoplamiento con los isótopos ^{117}Sn y ^{119}Sn del átomo de estaño teniendo valores de $^2J_{\text{Sn-H}} = 77$ y $^2J_{\text{Sn-H}} = 88\text{ Hz}$. La integración de las señales de RMN ^1H concuerdan para la formación de un compuesto [1+1], considerando lo observado en los compuestos anteriores.

En RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ uno de los primeros indicios de la obtención del compuesto ditiocarbamato de estaño es la señal en $\delta 197.1\text{ ppm}$ que de acuerdo a los antecedentes de la literatura corresponde al carbono en el grupo ditiocarbamato.³⁹ La señal de los grupos metileno de la piperazina se localiza en $\delta 49.9\text{ ppm}$ y es desplazada a campo bajo comparado con la señal del metileno adyacente al estaño en $\delta 3.2\text{ ppm}$. Esta señal es desplazada a mayor frecuencia por $\Delta\delta \approx 2.0\text{ ppm}$ comparada con los compuestos **MC1**, **MC2** y **MC3**. La señal de los grupos metilo se encuentra en 0.5 ppm y el número de señales en la región aromática (8 señales) indica una molécula simétrica. Se efectuó la asignación completa del compuesto **MC4** con experimentos de dos dimensiones tales como COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$, HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, y en la Tabla 10 se resumen los datos de los desplazamientos químicos de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

En el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal en 1.7 ppm y en el espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ una señal en -108 ppm, las cuales son desplazadas a campo alto comparado con los compuestos carboxilato (**MC1**, **MC2** y **MC3**) (Figura 91) indicando una mayor protección del metal por los átomos de azufre del ligante tipo dtc. No obstante, el desplazamiento en el espectro de RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ indica una geometría de coordinación tetraédrica.

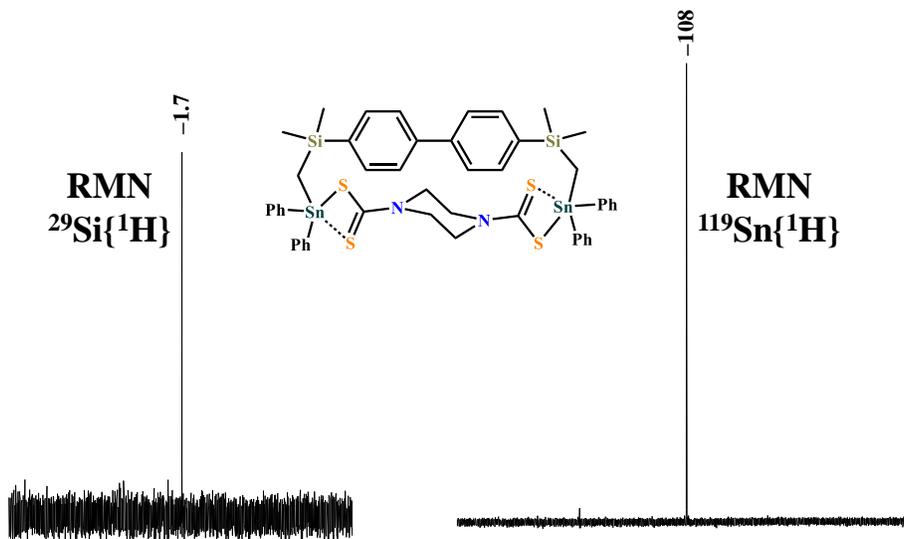


Figura 93. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **MC4** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

El compuesto **MC4** se analizó por espectrometría de masas tipo ESI- MS^+ en una solución diclorometano:acetonitrilo (50:50) como solvente; en el espectro se observa un pico en 1001.3 m/z, el cual se asigna al fragmento $[\text{M-Ph}]^+$ con la composición $[\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{S}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$. La pérdida de un anillo aromático es común en espectros de masas de ditiocarbamatos de difenilestaño. La comparación de la distribución isotópica de este pico con la calculada (simulada) refleja la misma forma de patrón (Figura 92). Debido a estos datos se sugiere que la estructura formada para el compuesto ditiocarbamato **MC4** es el macrociclo [1+1].

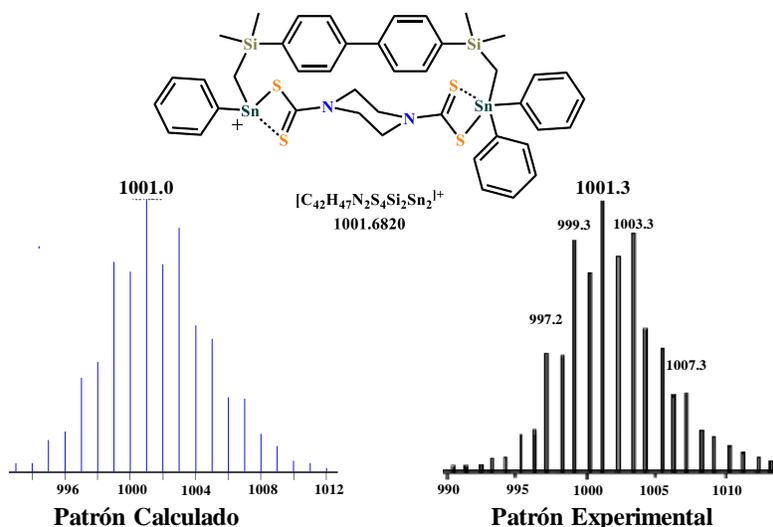


Figura 94. Espectro de masas del compuesto **MC4** y patrón isotópico experimental y calculado del fragmento $[\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{S}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ (M-Ph).

Así mismo se sintetizó el compuesto **MC5** a partir del bloque constructor **BB4** y el bis-ditiocarbamato de piperazina de potasio con una estequiometría de reacción 1:1, obteniéndose un sólido cristalino de color blanco, en un rendimiento del 85%, el cual es soluble en benceno, diclorometano, cloroformo y THF e insoluble en agua, metanol, etanol, y hexano.

En el espectro de infrarrojo del compuesto **MC5** se observa la banda de vibración del enlace N–CSS en 1427 cm^{-1} y la banda asimétrica de $\nu_a(\text{CSS})$ se observa en 998 cm^{-1} . La banda de vibración para el enlace Sn–S se observa en 444 cm^{-1} (stretching).

El compuesto se analizó por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en el cual se observa la señal característica para los ditiocarbamatos (NCS_2) de organoestaño en 197.8 ppm. La señal asignada a los grupos metilo $\text{Si}(\text{Me})_2$ se observa en δ 11.9 ppm. En el espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal en -251 ppm, la cual comparada con la señal del ditiocarbamato **MC4** tiene una diferencia de desplazamiento de $\Delta\delta = 143$ ppm hacia campo alto esto debido a que uno de los anillos aromáticos en el estaño fue sustituido por un átomo de cloro y que cambia el número de coordinación de tetracoordinado a ser pentacoordinado, lo cual protege más al estaño (Figura 93).

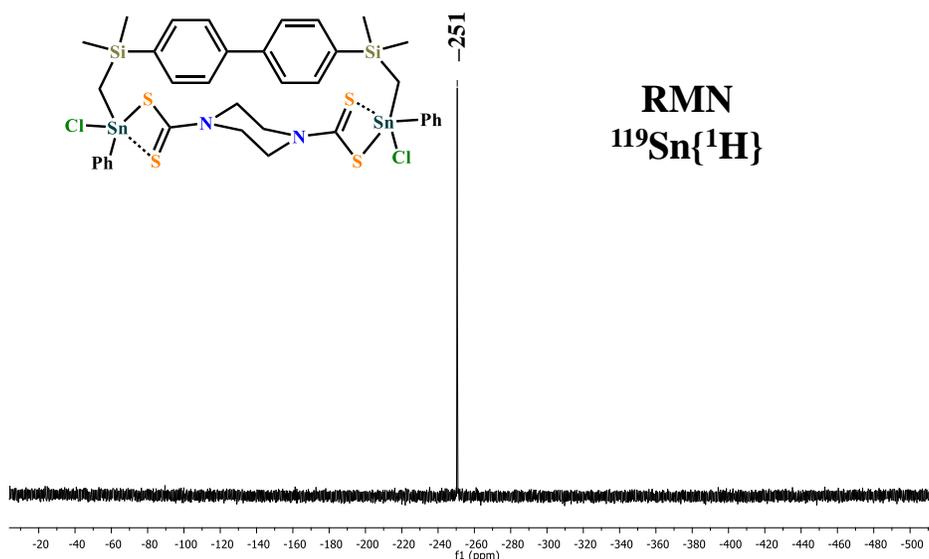


Figura 95. Espectro de RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **MC5** (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K).

En la Tabla 10 se muestra la comparación de los desplazamientos químicos de los macrociclos derivados del ditiocarbamato de piperazina (**MC5**, **MC6** y **MC7**)

Tabla 10. Desplazamientos químicos de los macrociclos de ditiocarbamato.						
	MC5		MC6		MC7	
	δ ¹ H	δ ¹³ C	δ ¹ H	δ ¹³ C	δ ¹ H	δ ¹³ C
1	0.21	0.5	---	---	---	---
2	1.01	3.2	1.23	11.8	1.24	31.3
1'	---	139.0	---	138.7	---	138.7
2'	7.70	135.7	7.78	135.7		135.1
3'	7.61	125.4	7.66	124.9	7.70	125.1
4'	---	140.3	---	139.7	---	139.9
i	---	144.5	---	143.6	----	142.0
o	7.49	136.5	7.84	135.1	7.84	135.9
m	7.28	128.7	7.34	128.8	7.37	128.8
p	7.27	129.3	7.34	130.2	7.37	130.2
1''	---	197.1	---	197.8	---	199.4
2''	3.65	49.9	3.53	48.8	3.58	49.2
¹¹⁹ Sn		-108	-251		-209; -334	
²⁹ Si		1.7	---		-6.6	

El compuesto **MC5** se analizó por espectrometría de masas utilizando la técnica de ESI-MS. En el espectro de masas se observa un pico en 959.2 m/z, el cual corresponde al fragmento del macrociclo [M-Cl]⁺ con la composición [C₃₆H₄₂ClN₂S₄Si₂Sn₂]⁺ (Figura 94a). Se simuló la distribución isotópica de este pico y se observa que es idéntico a la distribución isotópica del pico experimental. Otro pico en 883.2 m/z se asignó al fragmento [M-PhCl]⁺ [C₃₀H₃₇ClN₂S₄Si₂Sn₂]⁺, que se puede explicar con una eliminación reductiva de clorobenceno (Sn^{IV} => Sn^{II}) (Figura 94b); al observar la distribución isotópica de este pico con el simulado teóricamente se aprecia la similitud entre ambos, lo cual está de acuerdo con la formación del sistema.

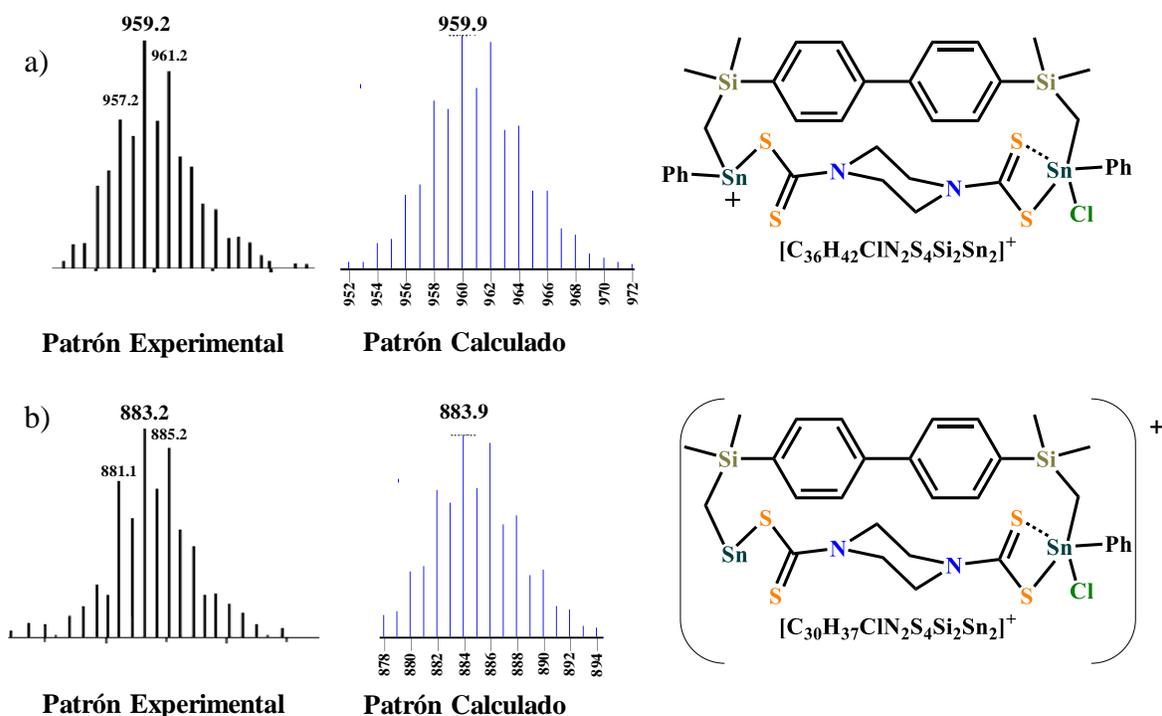


Figura 96. Picos del espectro de masas (ESI) para el compuesto **MC5** a) fragmento $[M-Cl]^+$ y b) fragmento $[M-PhCl]^+$.

El compuesto **MC5** se analizó por medio de DRXMC (Tabla 13, página 102). Se observa la formación del macrociclo con una estequiometría 1:1, en el cual el átomo de estaño se encuentra pentacoordinado debido a la coordinación de dos átomos de azufre, dos átomos de carbono y uno de cloro, con distancias de enlace [Å] Sn1–Cl1 2.4604(8), Sn1–C9 2.133(3), C11–Sn1 2.131(3). El grupo ditiocarbamato se enlaza de forma anisobidentada con distancias de enlace S1–Sn1 2.4811(7) Å y S2–Sn1 2.6681(8) Å (Figura 95).

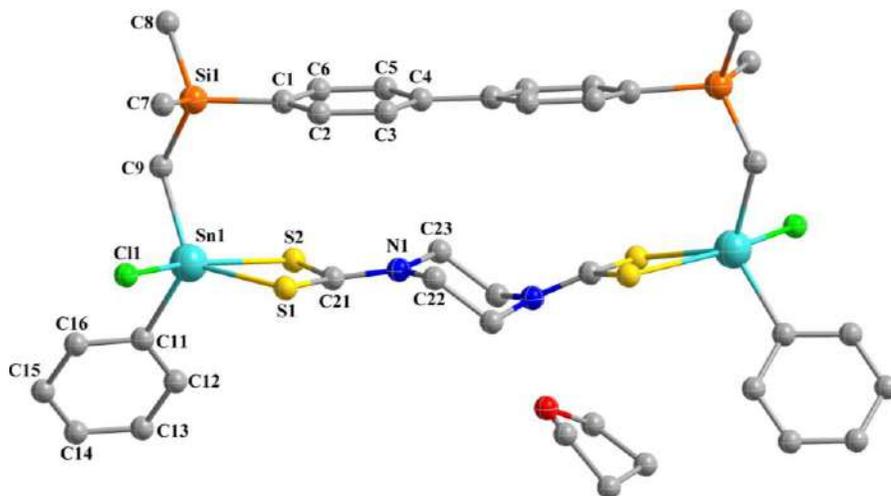


Figura 97. Estructura molecular del compuesto **MC5·THF** (se omitió el desorden en el anillo de piperazina para mayor claridad).

Los átomos de estaño tienen una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada (Figura 96) donde los átomos C11 y S2 ocupa las posiciones axiales, como se ilustra a través de los ángulos de enlace en la Tabla 11, los cuales están en el rango 87.15(3)–156.70(3) Å.

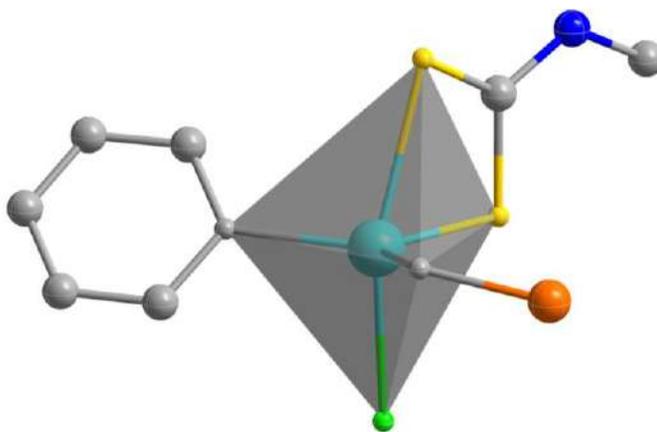


Figura 98. Geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño.

Tabla 11. Distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto MC5					
Sn1–Cl1	2.4604(8)	Cl1–Sn1–S1	87.15(3)	C9–Sn1–S2	94.94(8)
Sn1–S1	2.4811(7)	Cl1–Sn1–S2	156.70(3)	C11–Sn1–Cl1	95.75(8)
Sn1–S2	2.6681(8)	S1–Sn1–S2	69.55(2)	C11–Sn1–S1	118.68(8)
Sn1–C9	2.133(3)	C9–Sn1–Cl1	96.84(8)	C11–Sn1–S2	96.04(8)
Sn1–C11	2.131(3)	C9–Sn1–S1	121.48(8)	C11–Sn1–C9	118.89(11)

Los átomos de cloro enlazados a los átomos de estaño pueden estar en *cis* o *trans*, al igual que el grupo metileno puede estar en *syn* o *anti*. En la estructura molecular de la red cristalina de **MC5** la orientación de los átomos de cloro se encuentran en *trans* y los grupos metileno en posición *anti*. Por lo que se realizaron cálculos teóricos a nivel B3LYP/def2-SVP/def2-TZVP para observar cuál de las conformaciones sería la más estable, estos mostraron que la diferencia de energía es relativamente baja por lo que en solución pueden persistir cada una de estas conformaciones, esto se demuestra por RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ en la cual se observó solo una señal (pagina --), debido a esta diferencia de energía también se optimizaron macrociclo [2+2] por lo que también se tienen energía muy baja por lo que en solución también podrían existir, aunque no se observó por DRXMC (Figura 97).

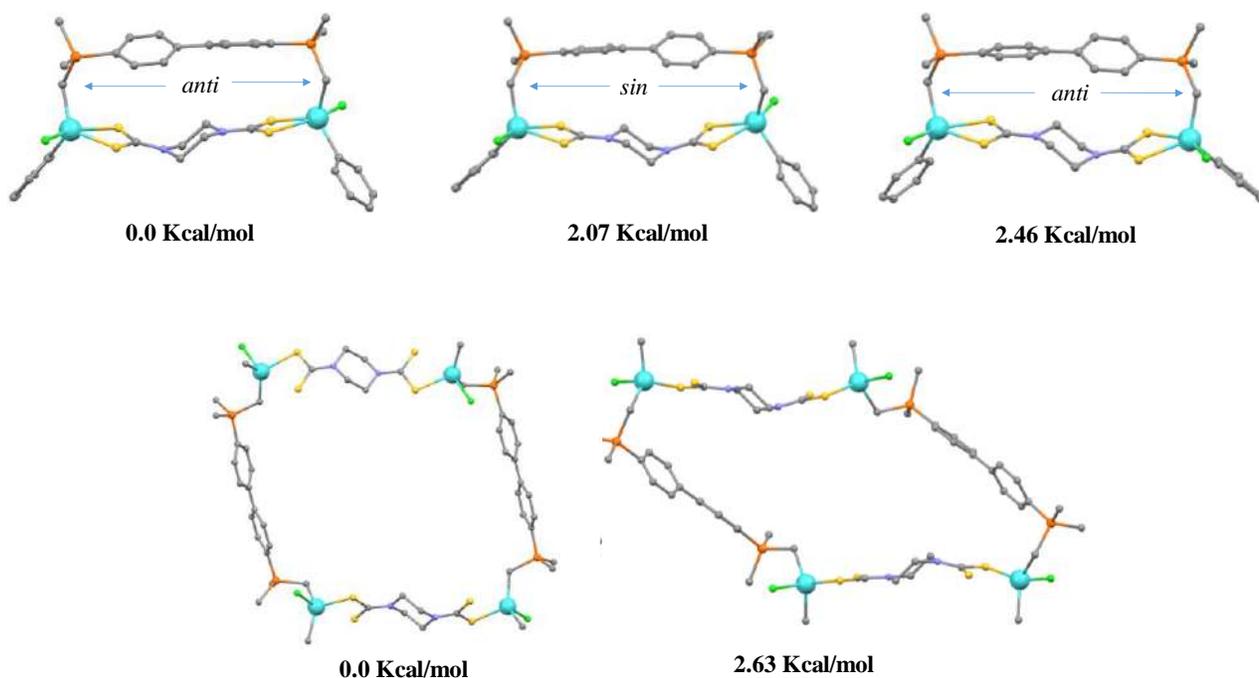


Figura 99. Conformeros para el compuesto **MC5** analizadas por cálculos teóricos (B3LYP/def2-SVP/def2-TZVP).

En la red cristalina se observa la formación de un polímero en una dimensión en dirección del eje “a” a través de interacciones supramoleculares del tipo C8–H8B•••C11 con una distancia de H•••Cl de 2.82 Å (Figura 98).

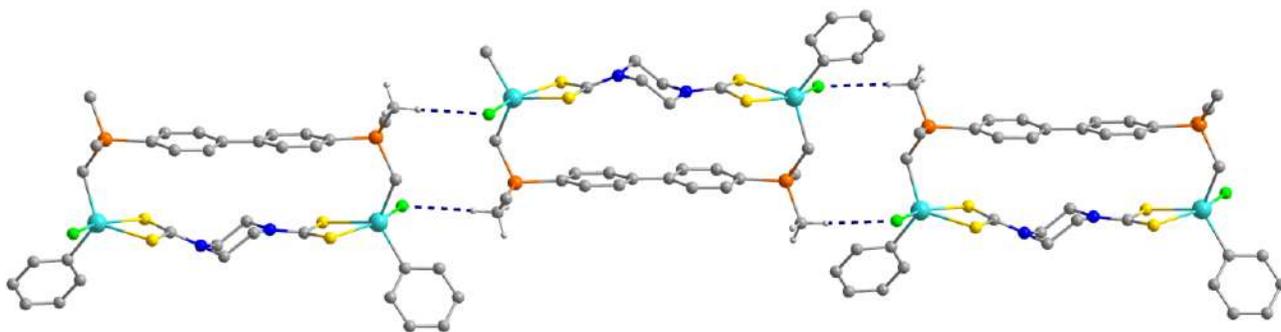


Figura 100. Interacciones supramoleculares del tipo C–H•••Cl en la red cristalina del compuesto **MC5**.

Utilizando el bloque de construcción tetrayodado **BB2**, se preparó el compuesto **MC6** que es análogo al macrociclo **MC5** con un átomo de yodo en lugar de cloro enlazado a cada estaño. Con excepción del desplazamiento en RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ que cambia a $\delta -209$ y 334 ppm, los demás datos espectroscópicos de IR y RMN son muy similares (ver Tabla 7) y no se discuten por ello.

Se cristalizó el compuesto **MC6** en diclorometano como disolvente y se analizó por medio de DRXMC (Tabla 13). En la estructura cristalina podemos observar la formación del macrociclo [1+1], en donde los átomos de estaño están coordinados al ligante ditiocarbamato de manera anisobidentada y no hay coordinación de disolvente al estaño. Debido a la simetría del sistema, el espaciador de la piperazina presenta un desorden de posición (en la Figura 99 se muestra solo un isómero). De la misma manera que en el compuesto **MC5**, los átomos de halógeno y los grupos CH₂ entre los átomos de Si y Sn se encuentran en orientación *anti*, uno respecto al otro. La distancia Sn...Sn es de 11.4 Å, la de Si...Si de 11.0 Å y la de Sn...Si de 3.47 Å.

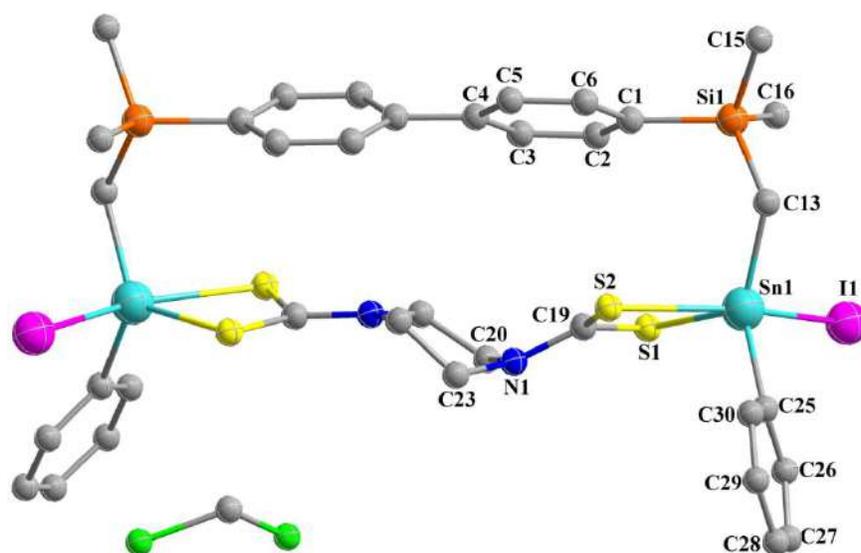


Figura 101. Estructura molecular del compuesto **MC6·CH₂Cl₂** (se omitió el desorden en el anillo de piperazina para mayor claridad).

Los átomos de estaño se encuentran pentacoordinados con distancias de enlace [Å]: Sn–Cl 2.8396(9), Sn1–S1 2.465(3), Sn1–S2 2.717(3), Sn1–C13 2.111(9) y Sn1–C25 2.130(9). Se observa que la geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño es de bipirámide trigonal distorsionada como lo demuestran los siguientes ángulos de enlace más ilustrativos son los ecuatoriales C13–Sn1–C25, C13–Sn1–S1, S1–Sn1–C25 alrededor de 120°, en la Tabla 12 se muestran las distancias y ángulos de enlace del poliedro.

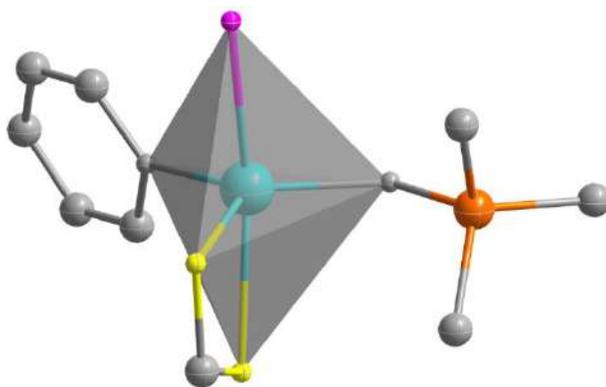


Figura 102. Geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada del estaño.

Tabla 12. Distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto **MC6**.

Sn1–I1	2.8396(9)	S1–Sn1–I1	87.54(6)	C13–Sn1–S2	92.4(3)
Sn1–S1	2.465(3)	S1–Sn1–S2	69.14(8)	C13–Sn1–C25	126.8(4)
Sn1–S2	2.717(3)	S2–Sn1–I1	156.64(7)	C25–Sn1–I1	98.5(3)
Sn1–C13	2.111(9)	C13–Sn1–I1	100.8(3)	C25–Sn1–S1	110.0(3)
Sn1–C25	2.130(9)	C13–Sn1–S1	120.0(3)	C25–Sn1–S2	88.7(3)
Sn2–I2	2.8424(10)	S3–Sn2–I2	85.72(7)	C14–Sn2–S4	92.8(3)
Sn2–S3	2.464(3)	S3–Sn2–S4	69.44(8)	C14–Sn2–C31	121.4(4)
Sn2–S4	2.689(2)	S4–Sn2–I2	155.12(7)	C31–Sn2–I2	99.3(3)
Sn2–C14	2.122(10)	C14–Sn2–I2	98.4(3)	C31–Sn2–S3	117.7(3)
Sn2–C31	2.136(11)	C14–Sn2–S3	119.0(3)	C31–Sn2–S4	93.6(3)

Tabla 13. Resumen de los datos cristalográficos de los compuestos macrocíclicos.

Compuesto	MC2·EtOH	MC3	MC6·THF	MC7·CH ₂ Cl ₂
Formula Empírica	C ₁₀₆ H ₁₂₀ O ₄ Si ₄ Sn ₄	C ₅₁ H ₅₅ NO ₆ Si ₂ Sn ₂	C ₄₄ H ₅₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ S ₄ Si ₂ Sn ₂	C ₃₇ H ₅₀ Cl ₂ I ₂ N ₂ S ₄ Si ₂ Sn ₂
Peso molecular	2205.13	1071.52	1131.56	1263.24
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	C2/c
a (Å)	23.2566(8)	12.3515(3)	10.6421(4)	33.1971(13)
b (Å)	22.4589(5)	21.6773(7)	12.0091(5)	10.5654(3)
c (Å)	21.6301(7)	19.0550(5)	19.5276(9)	26.4009(12)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	112.486(4)	95.038(3)	103.164(4)	96.377(4)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å³)	10438(6)	5082.2(3)	2430.08(18)	9202.5(6)
Z	4	4	2	8
D_{calc} (Mg/m³)	1.403	1.400	1.546	1.824
μ (mm⁻¹)	1.051	1.076	1.396	2.8060
F (000)	4496.0	2176.0	1140	4896.0
Tamaño del cristal (mm³)	0.40 x 0.40 x 0.10	0.35 x 0.25 x 0.15	0.19 x 0.13 x 0.07	0.38 x 0.09 x 0.03
Reflexiones colectadas	45708	25454	22313	24651
Datos/restricciones/ Parámetros	18362/253/1280	11541/7/611	7049/8/330	10766/130/523
Goodness-of-fit on F²	1.053	1.061	1.057	1.272
Índices finales de R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0423 wR ₂ = 0.0907	R ₁ = 0.0414 wR ₂ = 0.805	R ₁ = 0.0383 wR ₂ = 0.0799	R ₁ = 0.0803 wR ₂ = 0.1564
Índices de R (todos los datos)	R ₁ = 0.0600 wR ₂ = 0.1025	R ₁ = 0.0558 wR ₂ = 0.0874	R ₁ = 0.0593 wR ₂ = 0.0888	R ₁ = 0.1038 wR ₂ = 0.1625

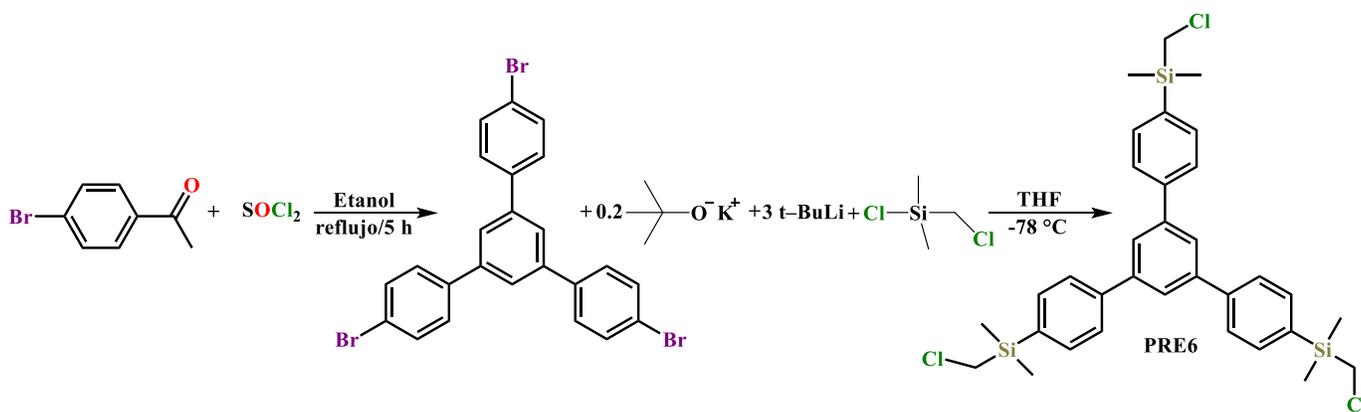
6.4 Síntesis de bloques constructores trinucleares

Se reporta la construcción de los primeros bloques trinucleares semiflexibles, para uso en la formación de estructuras 3D tales como cajas por medio del método de autoensamble metal-dirigido.

6.4.1 Análisis del precursor PRE6

En la búsqueda de nuevos bloques constructores se sintetizó el **precursor PRE6** (Esquema 18), utilizando como materia prima el 1,3,5-tris(4-bromofenil)benzeno que se preparó de acuerdo a la literatura a partir de bromoacetofenona y cloruro de tionilo.⁶⁶

Con el 1,3,5-Tris(4-bromofenil)benzeno se sintetizó el precursor **PRE6**, utilizando 4-bromoacetofenona, SOCl_2 , cloro(clorometil)dimetilsilano y $t\text{-BuLi}$ como reactivos. El $t\text{BuO}^-\text{K}^+$ se empleó con el fin de catalizar la reacción. Es importante mantener la temperatura de la reacción a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. El producto se obtuvo en forma de un sólido blanco con un rendimiento del 40 %. La pureza de este compuesto se comprueba con el análisis elemental: %C 63.3 y %H 6.4 (experimental); %C 63.3 y %H 6.3 (teórico).



Esquema 19. Síntesis del precursor **PRE6**.

Este precursor **PRE6** se caracterizó por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de RMN de ^1H (Figura 101) se observan dos señales en la región alifática en δ 0.49 y 3.02 ppm, las cuales corresponden a los grupos $\text{Si}-\text{CH}_3$ y metileno, respectivamente, con una integral correspondiendo a 18 y 6 hidrógenos. De igual manera las señales en la región aromática integran para un total de 15 hidrógenos. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 102) se observan dos señales en -4.1 y 30.7 ppm asignadas a los grupos $\text{Si}-\text{CH}_3$ y metileno, respectivamente y se observan 6 señales en la región aromática indicando simetría C_3 en solución al observar solo la tercera parte de la molécula en RMN. Se logró la asignación completa de los carbonos utilizando espectros de dos dimensiones tales como HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, lo cual fue de gran ayuda también para la

caracterización de los bloques constructores sintetizados posteriormente a partir de este precursor.

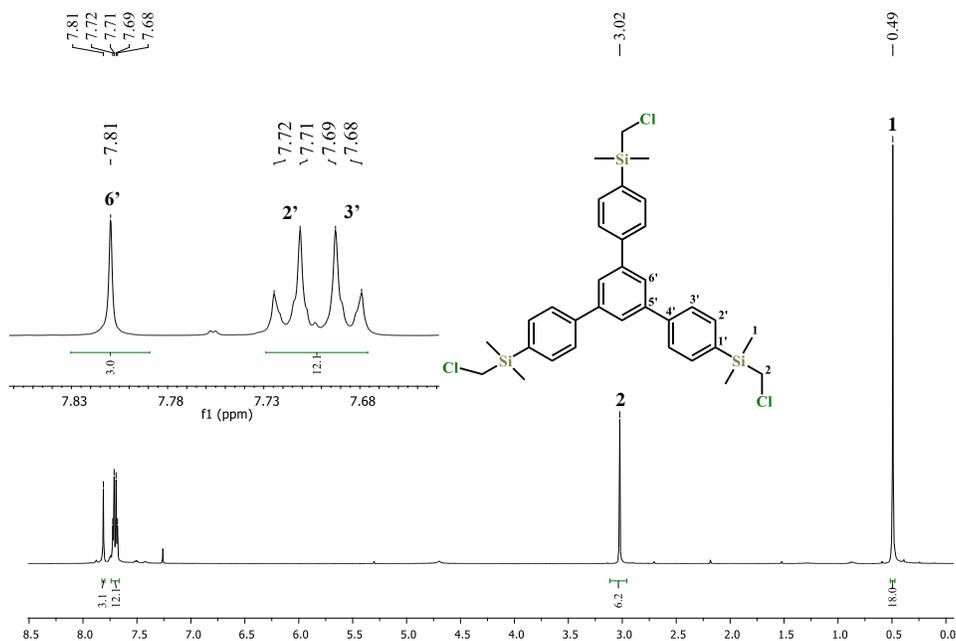


Figura 102. Espectro de RMN ^1H del precursor **PRE6** (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

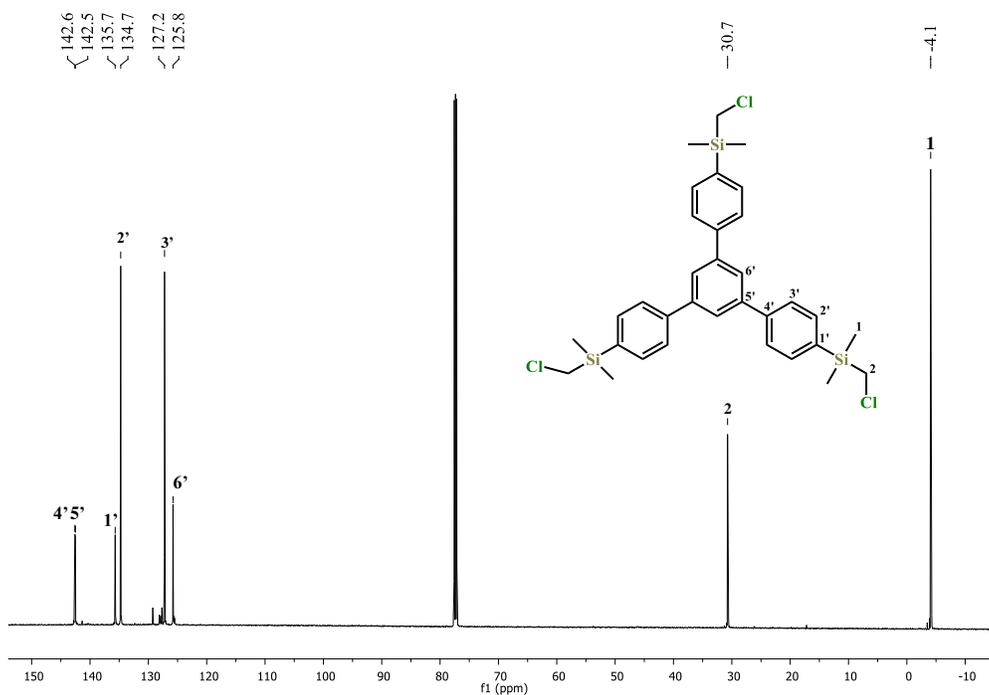
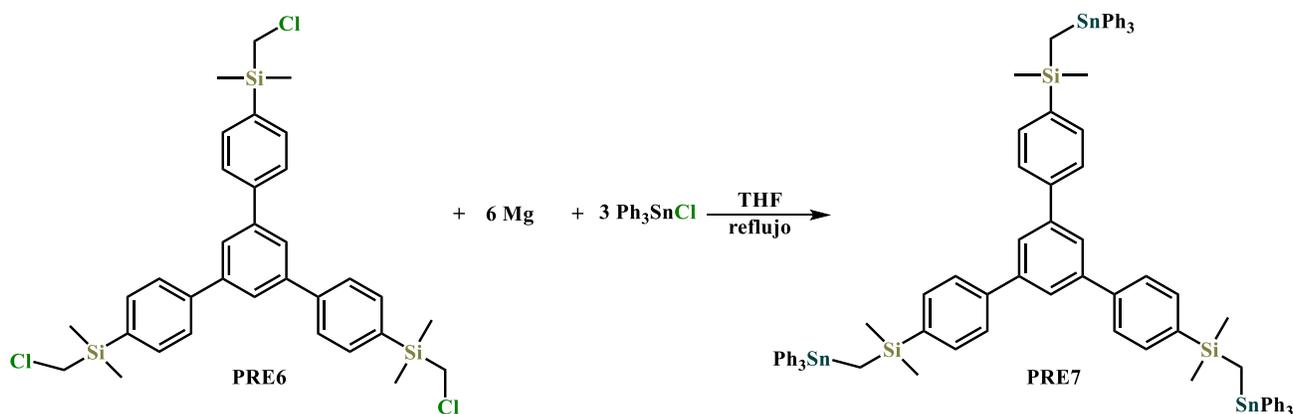


Figura 103. Espectro de RMN ^1H del precursor **PRE6** y espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del precursor **PRE6** (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).

Al igual que para el precursor **PRE3**, para este compuesto (**PRE6**) se observa una sola señal en RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ en 3.1 ppm, debido a la simetría de la molécula (en este caso C_3).

6.4.2 Síntesis y análisis del compuesto trinuclear de estaño **PRE7**

Para la síntesis del compuesto trinuclear **PRE7** (Esquema 19) se realizó una reacción de Grignard en presencia de cloruro de trifenilestaño, formándose un sólido blanco con un rendimiento de la reacción de 85 %. La pureza de este compuesto se comprueba con el análisis elemental: %C 66.7 y %H 5.6 (experimental); %C 66.6 y %H 5.4 (teórico).



Esquema 20. Síntesis del compuesto trinuclear de estaño **PRE7**.

El compuesto **PRE7** se caracterizó por RMN de una dimensión (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$) y dos dimensiones (HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$) (Figura 105). En el espectro de RMN de ^1H se observan las señales características de los grupos SiMe_2 y metileno en δ 0.27 y 0.77 ppm, respectivamente, las cuales en comparación con el compuesto **PRE4** muestran un ligero desplazamiento a mayor frecuencia. En la parte aromática se observa un conjunto de señales en la región de δ 7.3 a 7.8 ppm, las cuales han sido asignadas por medio de espectros de RMN bidimensionales. El sigulete en δ 7.78 ppm es asignado al hidrógeno que se encuentra en el anillo central de la estructura (H6'); al igual que en el precursor **PRE6**, se diferencia la señal tipo AB característica para los hidrógenos 2' y 3' en δ 7.58 y 7.61 ppm. Una parte fundamental para saber si se llevó a cabo la unión de las tres unidades metálicas es mediante el análisis de las integrales; al integrar las diferentes regiones del espectro de RMN ^1H observamos que los grupos metilo y metileno integran para 18 y 6 hidrógenos, respectivamente, y en la región aromática se tiene una sumatoria de 60 hidrógenos: 3 hidrógenos para el anillo central, 12 para los tres anillos adyacentes, 18

para los hidrógenos en posición orto de los anillos aromáticos unidos al átomo de estaño y 27 hidrógenos para las posiciones *meta* y *para* (Figura 103).

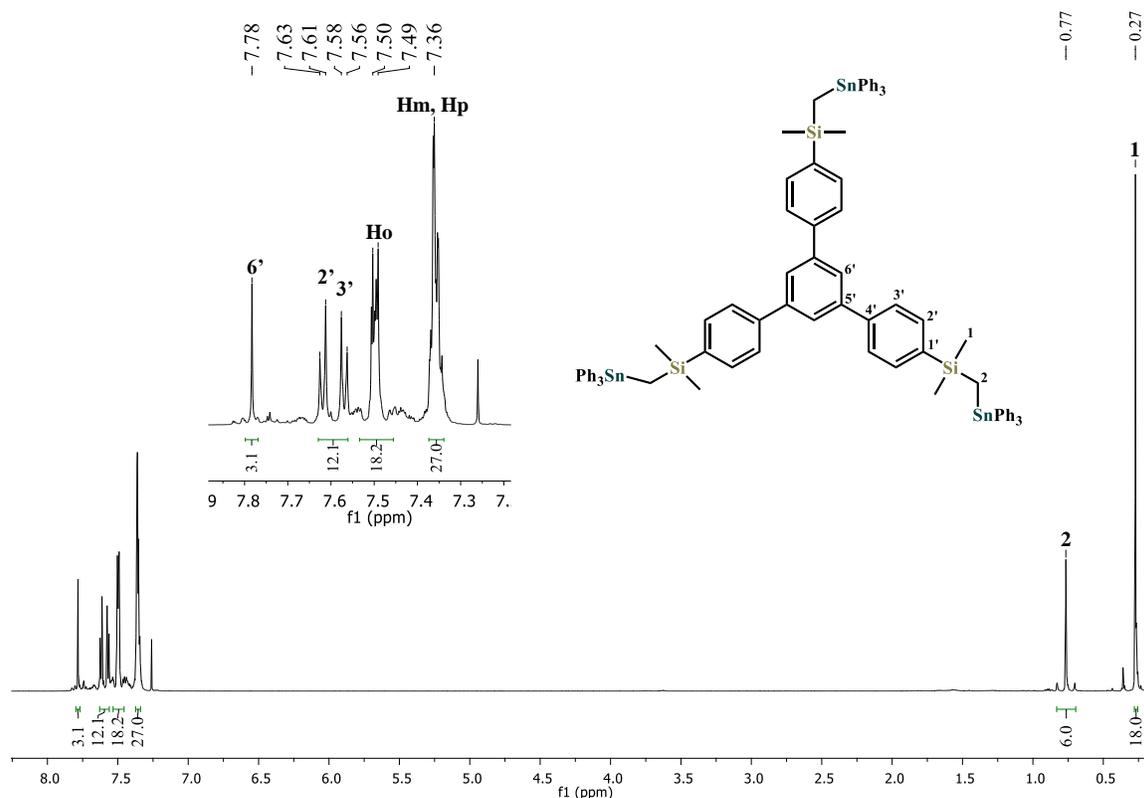


Figura 104. Espectro de RMN ^1H del compuesto trinuclear **PRE7** (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales en la región alifática para los carbonos CH_2 y $\text{Si}-\text{CH}_3$ en -5.3 y 0.4 ppm, respectivamente. En la región aromática se contabiliza un total de 10 señales siendo las más desplazadas para el carbono 4' en δ 142.7 ppm, 5' en δ 141.8 ppm y 1' en 140.3 ppm, las cuales corresponden a los carbonos que unen los anillos aromáticos en la estructura. Se observa que la señal en δ 125.6 ppm para el carbono 6' es la menos desplazada de los carbonos aromáticos debido a la protección que recibe estando en el centro de la estructura. Para los carbonos *orto*, *meta* y *para* de los anillos aromáticos unidos al estaño se observan desplazamientos químicos idénticos al análogo dinuclear **PRE4** (Figura 104), esto debido a que el fragmento $-\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{SnPh}_3$ es idéntico en los dos compuestos.

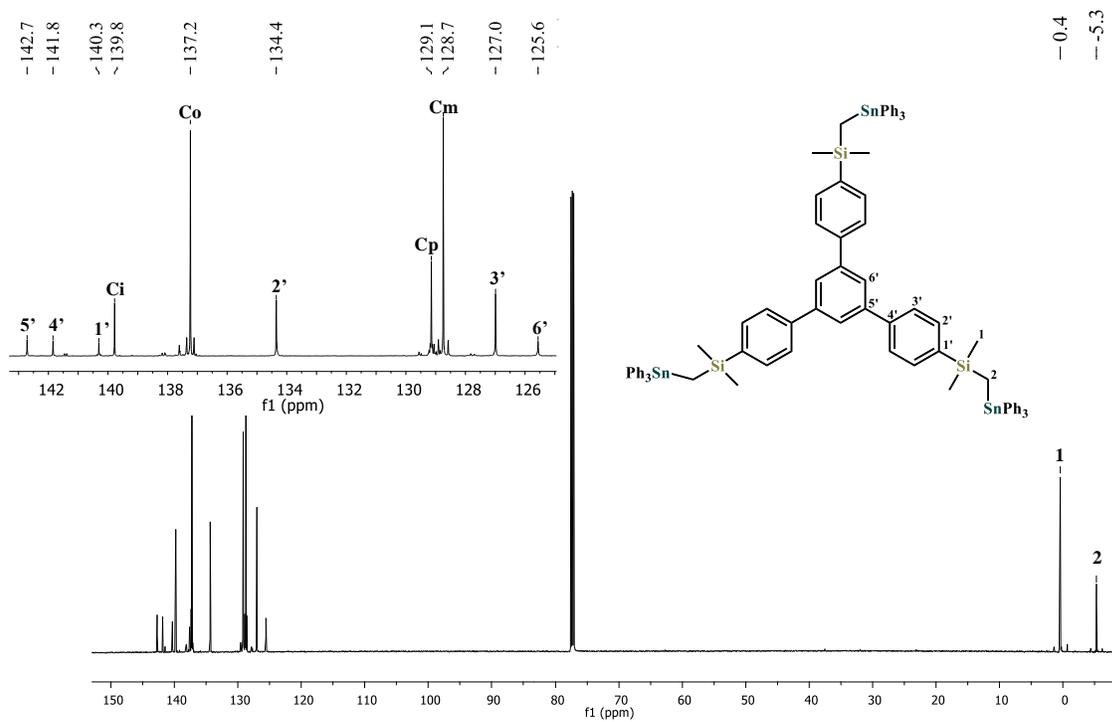


Figura 105. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto trinuclear **PRE7** (CDCl_3 , 150.9 MHz, 298 K).

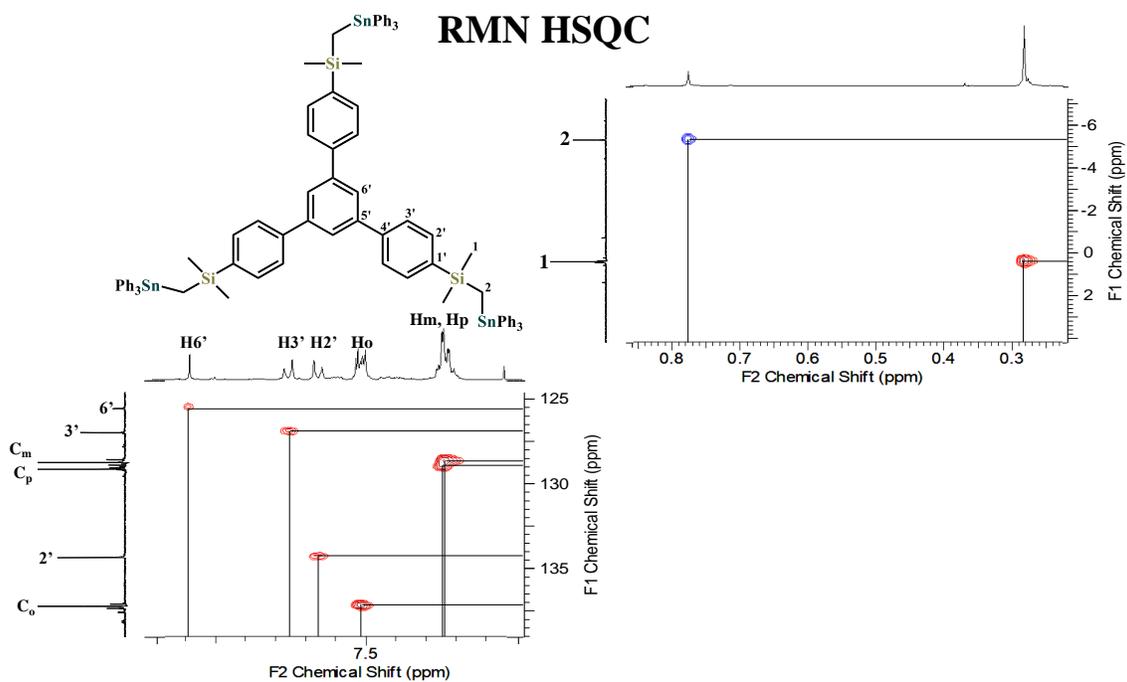


Figura 106. Espectro de RMN de dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto trinuclear **PRE7** (CDCl_3 , 298 K).

De acuerdo con los datos de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observa una sola señal en 1.5 y -90 ppm, respectivamente, con desplazamientos similares al compuesto **PRE4**.

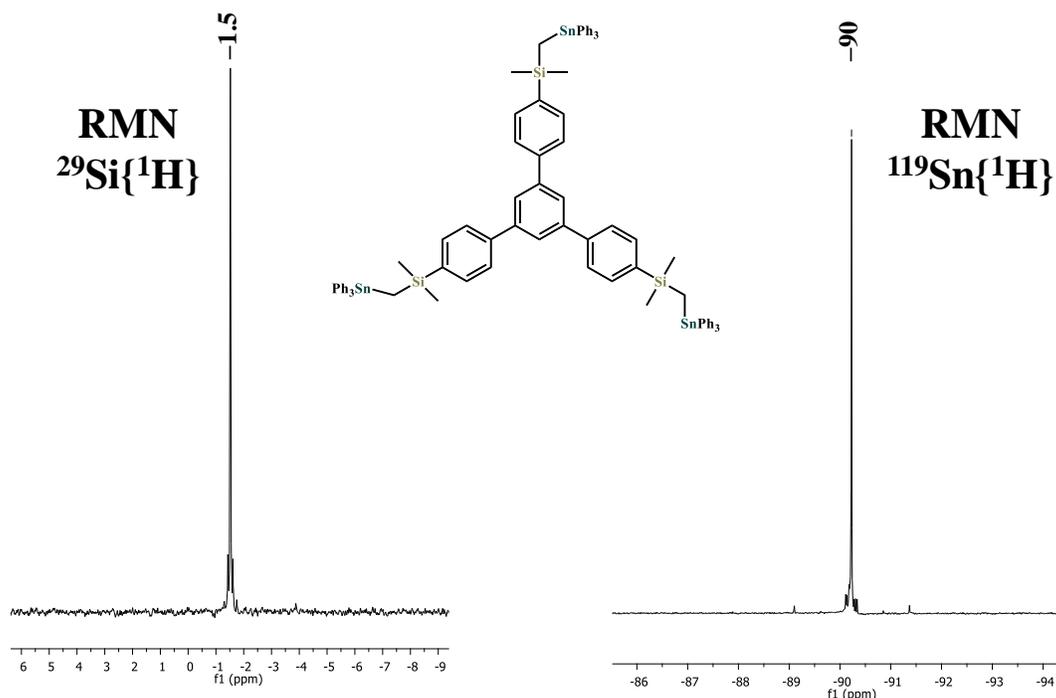


Figura 107. Espectros de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto trinuclear **PRE7** (CDCl_3 , 119.2 y 223.8 MHz, 298 K).

6.4.3 Síntesis y caracterización del bloque trinuclear de estaño **BB9**

La formación del bloque constructor *1,3,5-tris{4'-[(CH_3) $_2$ Si CH_2 Sn Ph_2 I]}C $_6$ H $_4$ }C $_6$ H $_3$* (**BB9**) se realizó al combinar **PRE7** con 3 equivalentes de yodo. La reacción consiste en una oxidación controlada a través de la temperatura (0 °C) con formación simultánea de yodobenceno que se separa a alto vacío junto con el disolvente. Se obtiene un compuesto viscoso de color amarillo con un rendimiento de reacción del 79 %. La pureza de este compuesto se comprueba con el análisis elemental: %C 48.2 y %H 4.1 (experimental); %C 48.3 y %H 4.1 (teórico).

El bloque constructor tri-iodado **BB9** se analizó por medio de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ y espectros bi-dimensionales tales como HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. El espectro de RMN de ^1H demuestra un desplazamiento de la señal de los grupos metileno a mayor frecuencia en comparación con el compuesto **PRE7** con una

diferencia de $\Delta\delta = 0.48$ ppm, e integra para 6 hidrógenos. La señal de los grupos SiMe_2 se observa en δ 0.44 ppm e integra para 18 hidrógenos. En la parte aromática se observan señales para los hidrógenos 6' en δ 7.80 ppm del grupo SnPh_2I , para los hidrógenos 2' y 3' en δ 7.65 y 7.55 ppm, respectivamente, y para los hidrógenos SnPh_3 en *orto* en 7.54 y *meta*, *para* en δ 7.40 ppm. A diferencia del espectro de RMN de ^1H del precursor **PRE7**, en este espectro la integral para los hidrógenos *orto*, *meta* y *para* de los sustituyentes en el estaño integran para 30 hidrógenos, esto debido a la sustitución de tres anillos aromáticos por átomos de iodo.

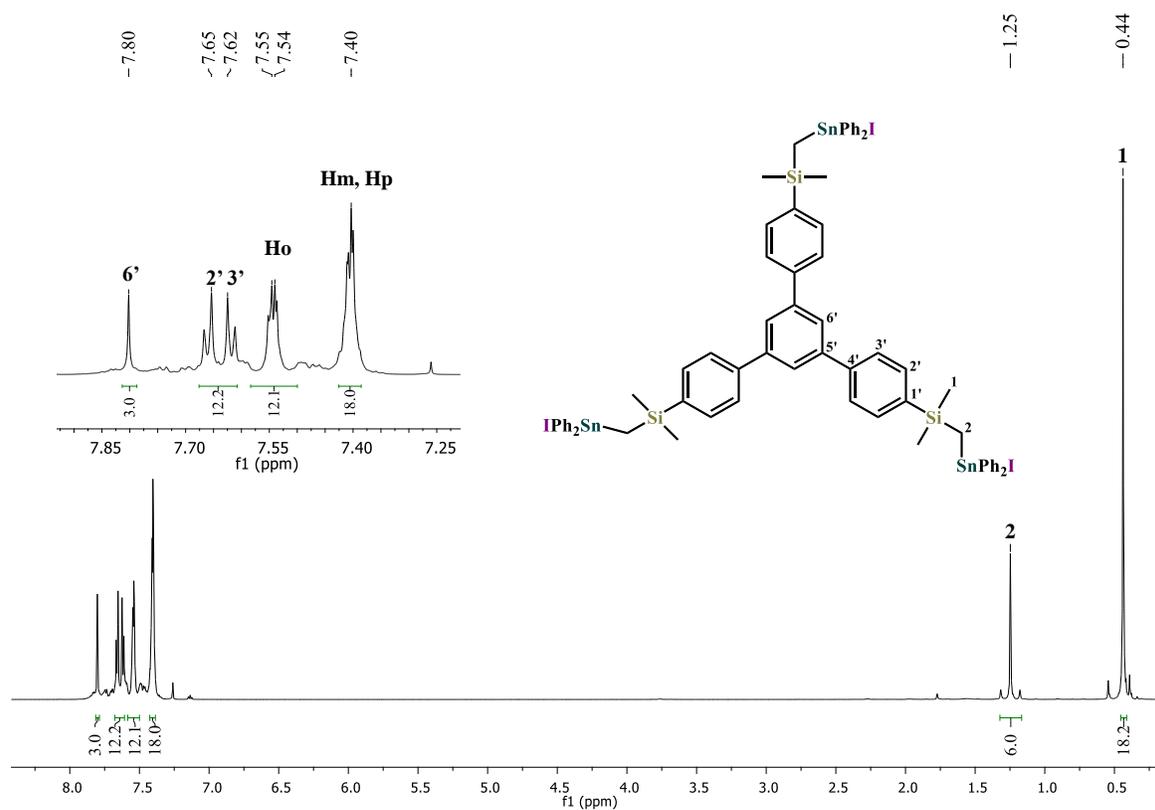


Figura 108. Espectro de RMN ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño **BB9** (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa un desplazamiento de la señal de los grupos metileno a 2.6 ppm en comparación con **PRE7**, lo que equivale a $\Delta\delta = 7.9$ ppm debido a la desprotección que sufren estos carbonos por la presencia de un átomo más electronegativo como el iodo en el grupo SnPh_2I . La señal de los grupos SiMe_2 se encuentra en δ 0.2 ppm y también en la región aromática los desplazamientos son del mismo orden que en el compuesto **PRE7**. En el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observa una sola señal en δ 1.7 ppm y en RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal en δ -65 ppm (Figura 108); ambas

señales tienen desplazamientos químicos similares al bloque constructor **BB1**, indicando que en solución el átomo de estaño es tetraédrico.

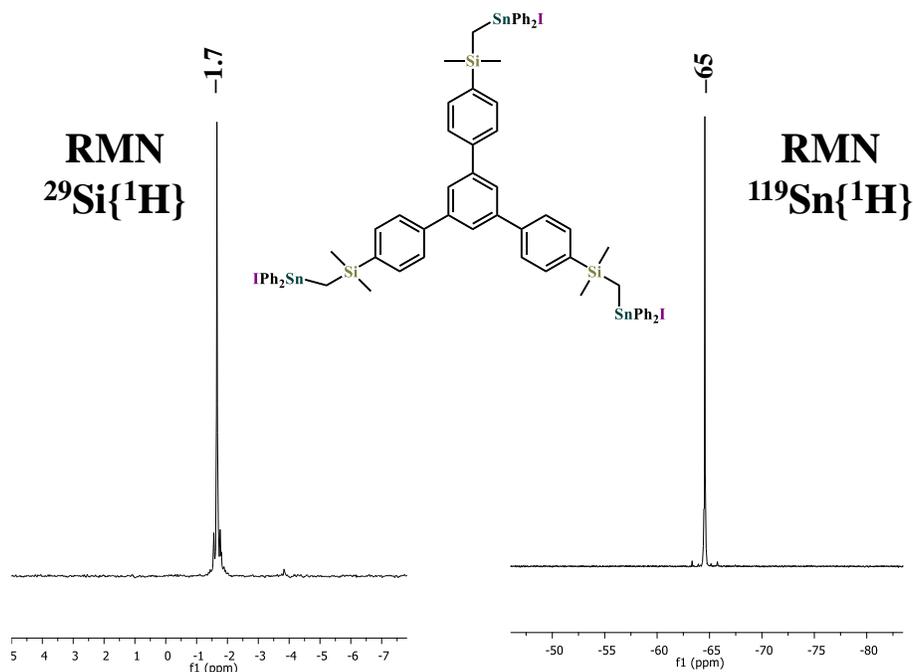


Figura 109. Espectros de RMN ²⁹Si{¹H} y ¹¹⁹Sn{¹H} del bloque constructor trinuclear de estaño **BB9** (CDCl₃, 119.2 y 223.8 MHz, 298 K).

6.4.4 Síntesis y análisis del bloque trinuclear de estaño **BB10**

Para la síntesis del bloque constructor tri-clorado **BB10** se empleó una reacción de un intercambio de haluro, utilizando AgCl como fuente de Cl⁻. La reacción procede a temperatura ambiente en el transcurso de una semana, generando un compuesto viscoso con un rendimiento casi del 98 %. La pureza de este compuesto se comprueba con el análisis elemental: %C 57.4 y %H 4.81 (experimental); %C 57.7 y %H 5.0 (teórico).

El compuesto se analizó por espectroscopia de infrarrojo y RMN (¹H, ¹³C{¹H}, ²⁹Si{¹H}, ¹¹⁹Sn{¹H}), HSQC ¹H-¹³C y HMBC ¹H-¹³C). En el espectro de RMN de ¹H (Figura 109) del bloque constructor **BB10** se observan las señales para los grupos SiMe₂ y metileno en 0.48 y 1.07 ppm, respectivamente, los cuales integran para 18 y 6 hidrógenos. Comparándola con el bloque dinuclear diiodado **BB1** se observa una diferencia de desplazamientos químicos para los grupos SiMe₂ y metileno de $\Delta\delta_{\text{SiMe}_2} = 0.33$ y $\Delta\delta_{\text{CH}_2} = 0.11$ ppm. En la región aromática se aprecian las señales anteriormente discutidas para el bloque constructor **BB9**, las cuales integran para para 45 hidrógenos.

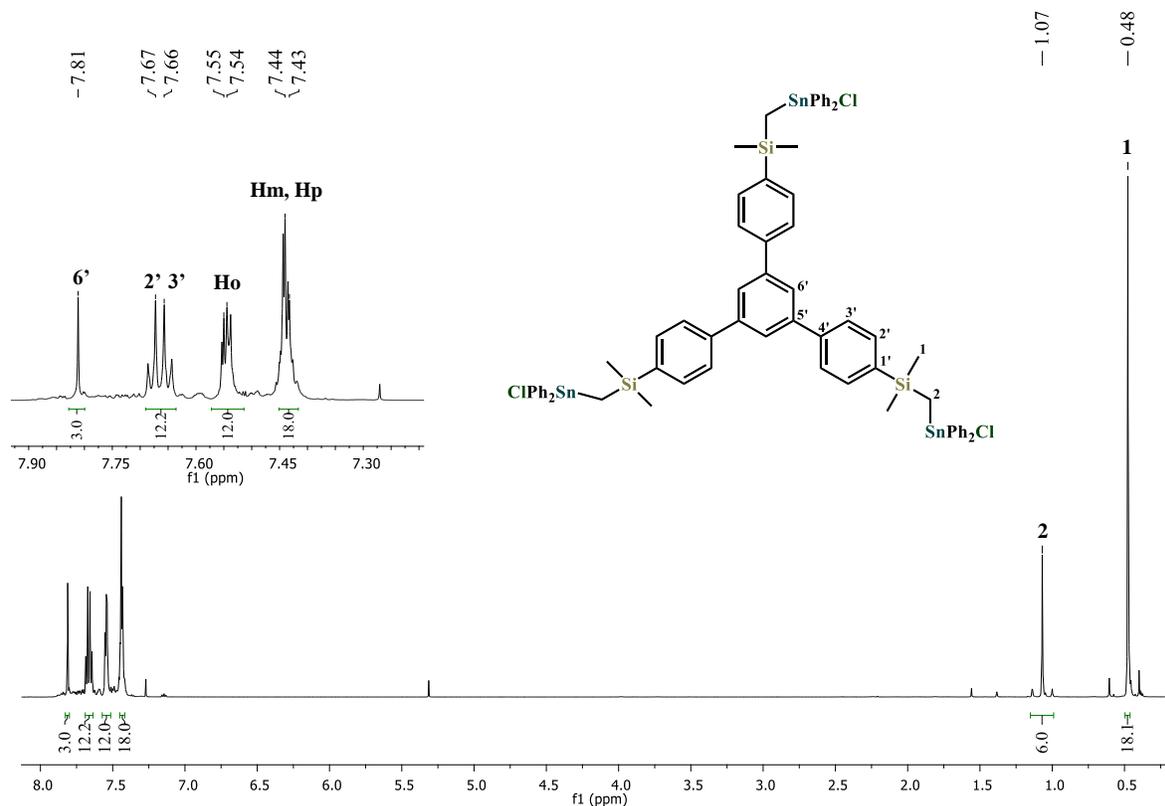


Figura 110. Espectro de RMN ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño **BB10** (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal en 2.3 ppm asignada a los grupos metileno y en 0.1 ppm a los grupos SiMe_2 . La asignación completa se muestra de forma comparativa para los compuestos **PRE7** (SnPh_3), **BB9** (SnPh_2I) y **BB10** (SnPh_2Cl) en la tabla 9. En los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observa una sola señal en cada espectro en -2.0 y 26 ppm, respectivamente (Figura 110). El desplazamiento a campo bajo en el espectro de RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ por $\Delta\delta = 91$ ppm confirma la sustitución del yodo por el átomo más electronegativo de cloro y es típico para una geometría de coordinación tetraédrica en el metal.

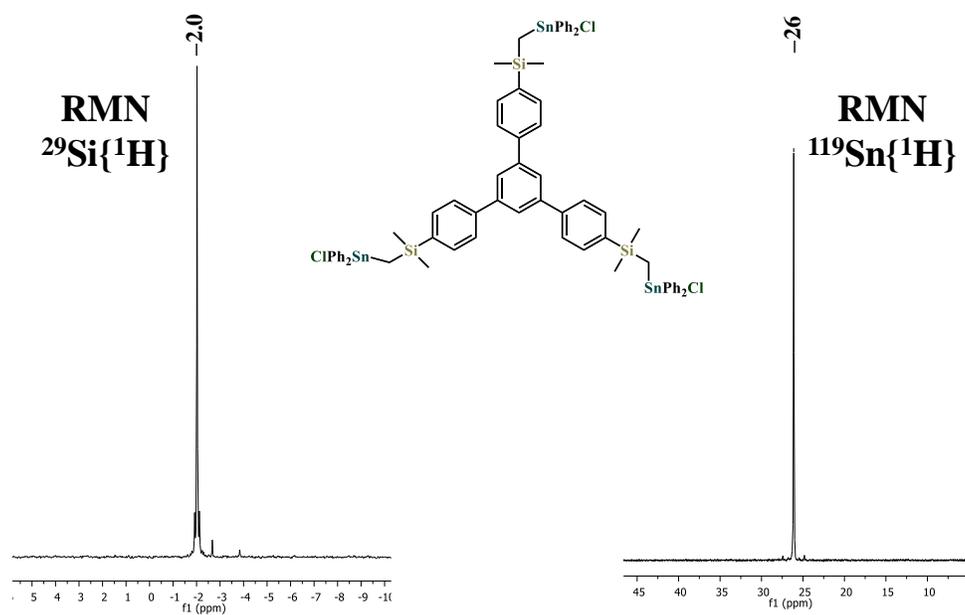


Figura 111. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño **BB10** (CDCl_3 , 119.2 y 223.8 MHz, 298 K).

En el espectro de masas se observa un pico en 1409 m/z, el cual corresponde al fragmento de la molécula derivado de la pérdida de un átomo de cloro $[\text{C}_{69}\text{H}_{69}\text{Cl}_2\text{Si}_3\text{Sn}_3]^+$.

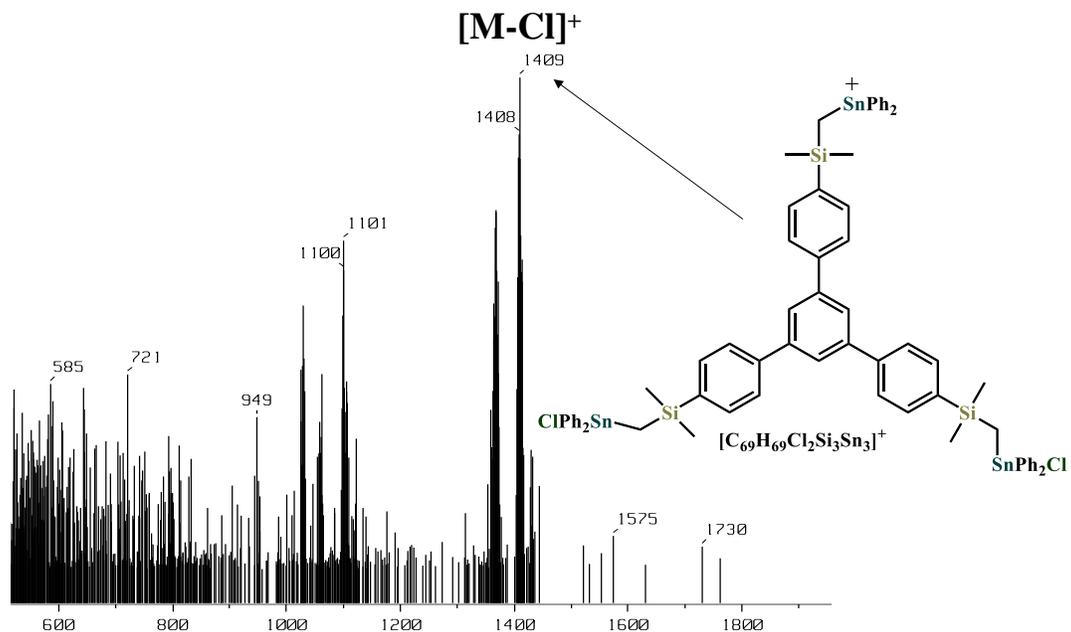


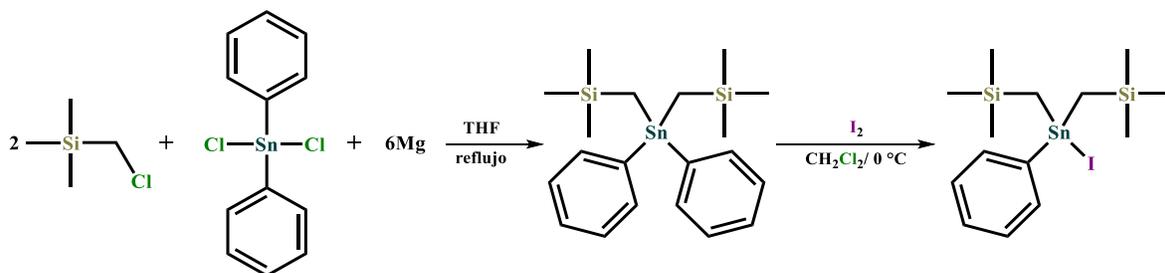
Figura 112. Espectro de masas del compuesto **BB10** en la modalidad de FAB^+ .

Tabla 14. Desplazamientos químicos de los bloques trinucleares **PRE7**, **BB9** y **BB10**.

	PRE7		BB9		BB10	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
C1	0.4	0.27	0.2	0.44	0.1	0.48
C2	-5.3	0.77	2.6	1.25	2.3	1.07
C1'	140.3	---	139.1	---	139.1	---
C2'	127.0	7.61	127.1	7.65	127.1	7.67
C3'	134.4	7.58	134.4	7.62	134.3	7.66
C4'	142.7	---	142.7	---	142.6	---
C5'	141.8	---	142.1	---	142.1	---
C6'	125.6	7.78	125.6	7.80	125.6	7.81
Ci	139.8	---	138.1	---	139.7	---
Co	137.2	7.50	136.1	7.54	135.9	7.55
Cm	128.7	7.36	129.1	7.41	129.2	7.44
Cp	129.1	7.35	130.2	7.40	130.4	7.43
$\delta^{119}\text{Sn}$	-90		-65		26	
$\delta^{29}\text{Si}$	-1.5		-1.7		-2.0	

6.4.5 Síntesis y análisis del compuesto trinuclear **PRE8**

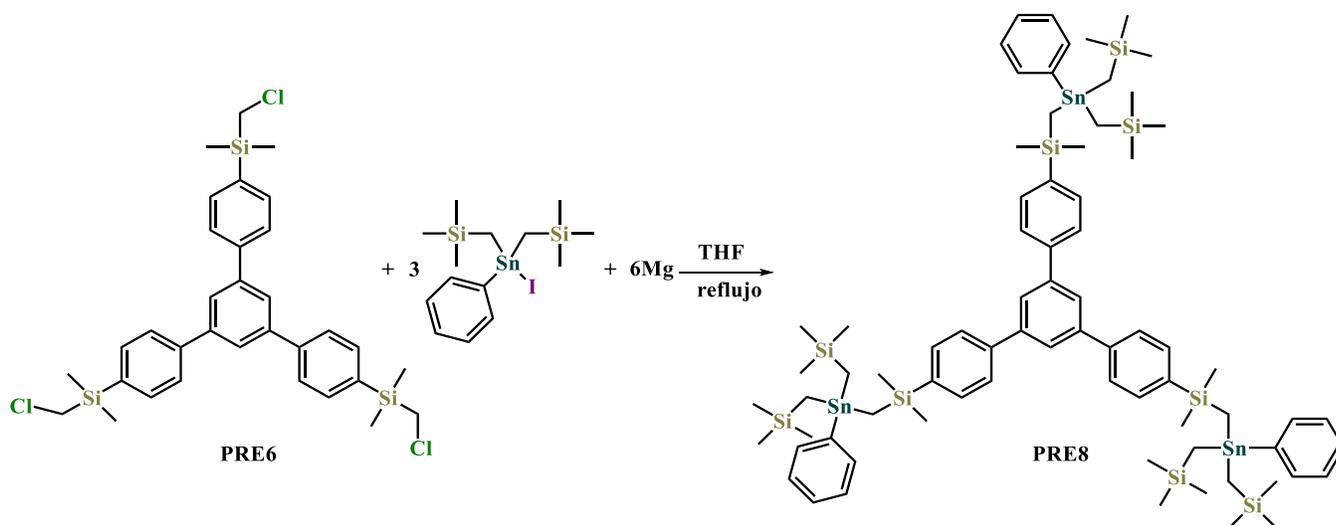
Con el fin de incrementar la solubilidad del compuesto se sintetizó el compuesto de estaño con dos grupos sililo en cada átomo metálico. Para este fin se llevó a cabo una reacción de Grignard entre (clorometil)trimetil silano y diclorodifenilestano (Ph_2SnCl_2) para preparar el precursor requerido para la formación de **PRE8**. Este precursor se halógeno posteriormente con yodo en diclorometano a 0°C , el cual desplaza un anillo aromático y se obtiene un líquido viscoso de color amarillo (Esquema 20). Con un rendimiento del 80%.



Esquema 21. Síntesis del precursor de estaño.

Para la síntesis del compuesto trinuclear de estaño **PRE8** (Esquema 21) se realizó nuevamente una reacción de Grignard, ahora con el intermediario anteriormente sintetizado

Ph(CH₂SiMe₃)₂SnI, dando un líquido viscoso incoloro en un rendimiento del 80 %. La pureza de este compuesto se comprueba con el análisis elemental: %C 55.2 y %H 7.1 (experimental); %C 54.4 y %H 7.6 (teórico).



Esquema 22. Síntesis del compuesto trinuclear **PRE8**.

El bloque constructor se caracterizó también por medio de RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, ²⁹Si{¹H} y ¹¹⁹Sn{¹H}, así como experimentos en dos dimensiones HSQC ¹H-¹³C{¹H} y HMBC ¹H-¹³C{¹H} (Figura 114). En el espectro de RMN de ¹H (Figura 112) se observa una señal nueva en 0.03 ppm, la cual integra para 66 hidrógenos, y se asigna a los hidrógenos 3 y 4. En δ 0.35 y 0.37 ppm se observan dos singuletes, los cuales se asignaron por medio de los experimentos de HSQC ¹H-¹³C{¹H} y HMBC ¹H-¹³C{¹H} los hidrógenos 1 y 2, respectivamente; estas señales integran para 24 hidrógenos. En la región aromática se observan las señales para los hidrógenos *meta* y *para* en δ 7.33 ppm con una integral que equivale a 9 hidrógenos y en δ 7.47 ppm hay una señal para los hidrógenos *orto* que integra para 6 hidrógenos. Al igual que en el espectro del bloque constructor **PRE7** se observan las señales para 2', 3' y 6' en 7.65, 7.69 y 7.84, respectivamente.

En el espectro de RMN de ¹³C{¹H} (Figura 113) se observan las cuatro señales esperadas en la región alifática, siendo la más desplazada a frecuencia alta la que corresponde a los carbonos SiMe₂ (C1) y la menos desplazada la del grupo Si-CH₂-Sn (C2) debido al efecto protector de los átomos de estaño y de silicio; en la región aromática de observan 10 señales, lo que se esperan debido a la simetría de la molécula.

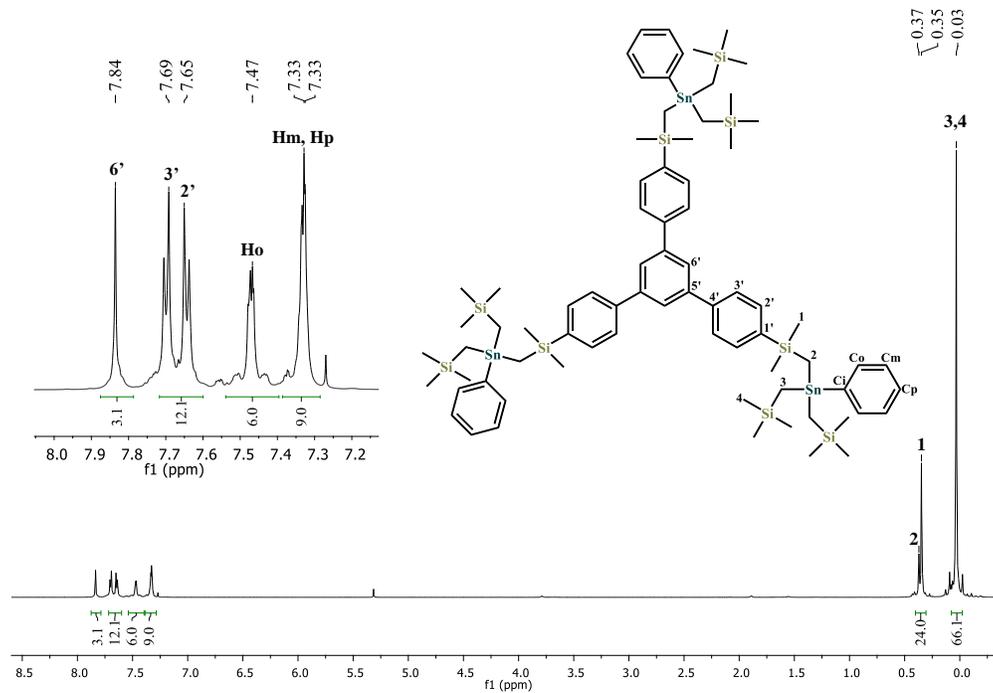


Figura 113. Espectro de RMN ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño **PRE8** (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K).

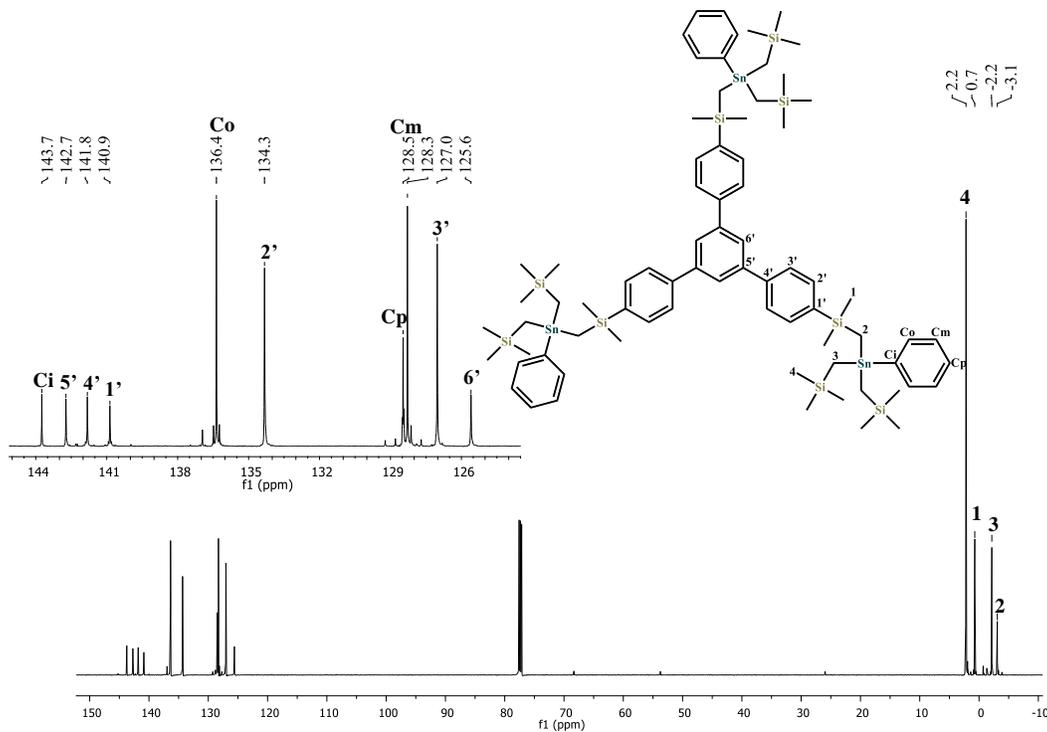


Figura 114. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño **PRE8** (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K).

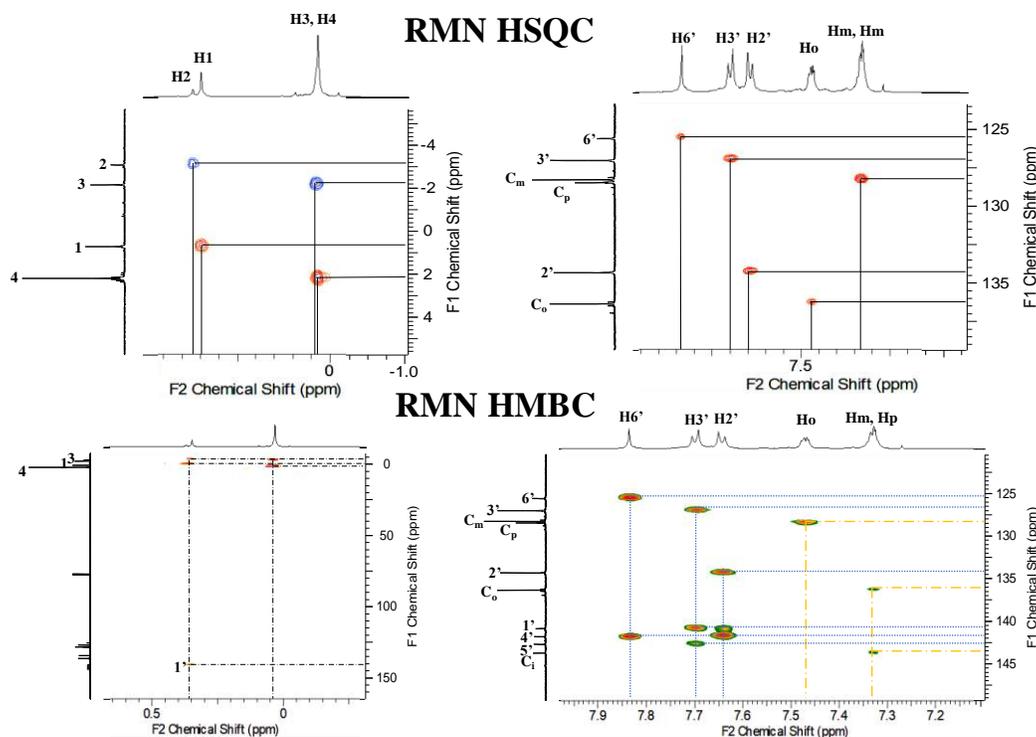


Figura 115. Espectros de RMN HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño **PRE8** (CDCl_3 , 298 K).

En el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales en δ -1.9 y 2.5 ppm, comparándolas con la señal del compuesto **PRE7** se asigna la señal en -1.9 ppm al silicio alfa a los anillos aromáticos y en 2.5 ppm al silicio del grupo trimetilsilano, en el espectro de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal en -14 ppm (Figura 115); para esta señal se observa un cambio significativo de $\Delta\delta = 76.5$ ppm comparado con el bloque constructor **PRE7** que se explica por la protección de los grupos $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

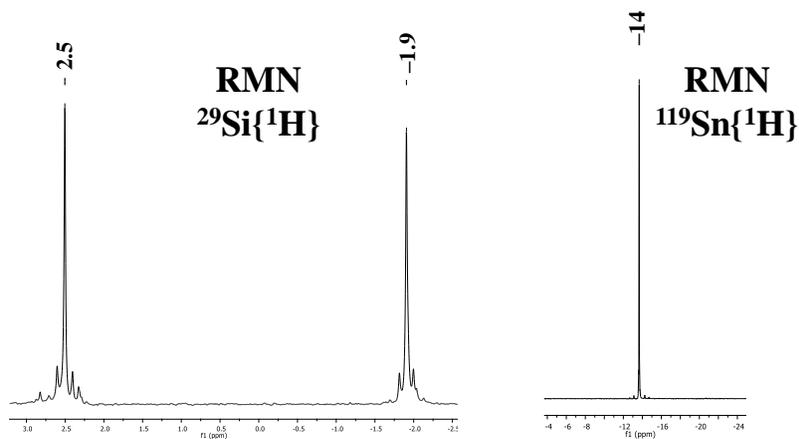


Figura 116. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño **PRE8** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

El compuesto **PRE8** se caracterizó por medio de espectrometría de masas en la modalidad de APCI. En el espectro se observa el pico en 1553.4 que corresponde al ion molecular con la pérdida de un grupo fenilo $[M-Ph]^+$. En el patrón isotópico simulado se muestra la misma distribución isotópica (Figura 116).

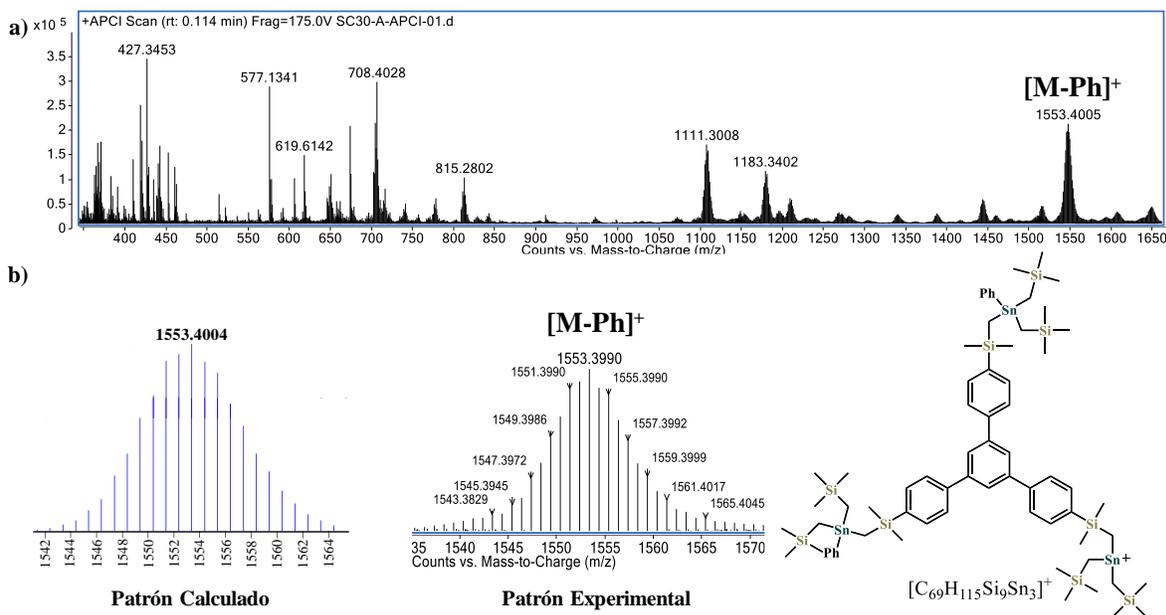
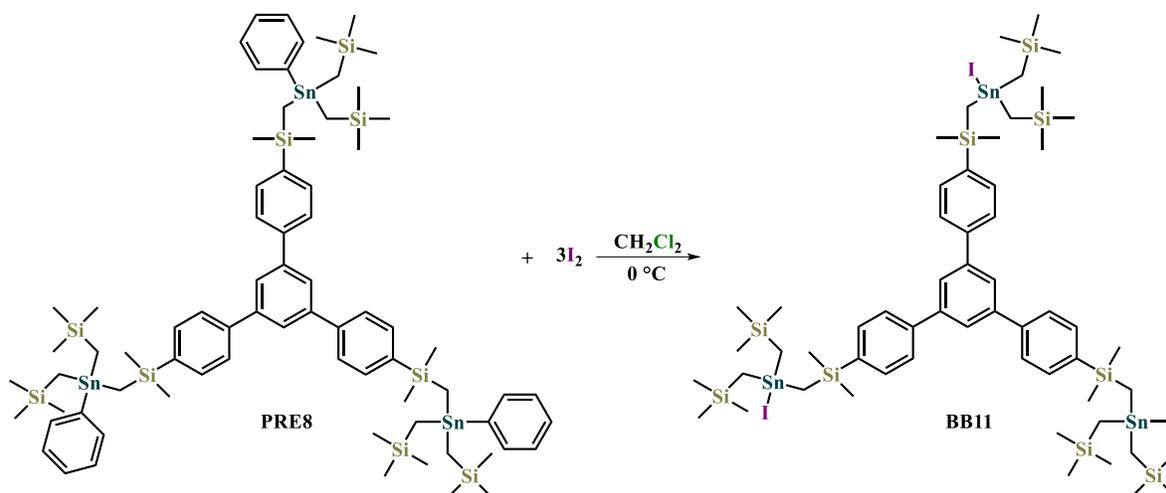


Figura 117. a) Espectro de masas del compuesto **PRE8** en la modalidad de APCI en alta resolución. b) Comparación de patrón isotópico experimental y simulado del ion $[C_{69}H_{115}Si_9Sn_3]^+$.

6.4.6 Síntesis y análisis del bloque constructor trinuclear **BB11**

Para utilizar los bloques constructores para la formación de estructuras supramoleculares se necesitan halógenos en cada estaño, para cuya introducción el bloque constructor se disolvió en 200 mL de diclorometano y después de enfriar a 0 °C se adicionó yodo con una estequiometría 1:1. Se dejó en agitación por una noche y posteriormente se evaporaron el disolvente y el iodobenceno a vacío, para obtener el bloque constructor **BB11** en forma de líquido viscoso, de color amarillo y con un rendimiento del 96%. La pureza de este compuesto se comprueba con el análisis elemental: %C 38.5 y %H 5.9 (experimental); %C 38.8 y %H 5.9 (teórico).



Esquema 23. Síntesis del bloque constructor trinuclear de estaño **BB11**.

Este bloque constructor se caracterizó por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$, HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de RMN de ^1H (Figura 117) se observan cuatro singuletes en la región alifática, las cuales corresponden a las señales esperadas. En δ 0.14 ppm se observa la señal que corresponde a los hidrógenos H4 que integra para 54 hidrógenos, en δ 0.47 y 0.52 se tienen dos señales asignadas a los hidrógenos H3 y H1, respectivamente, que integran para 30 hidrógenos y en δ 0.87 se tiene la señal para H2 que integra para 6 hidrógenos. Como se esperaba, en la región aromática ya no se observan señales de los sustituyentes fenilo en el estaño; se observan las señales para H3' y H2' en δ 7.72 que integra para 12 hidrógenos y un singulete en 7.83' para H6' que integra para 3 hidrógenos.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 118) se observan 10 señales que corresponden a la molécula de acuerdo a la simetría C_{3v} del bloque constructor **BB11**, pero se observa un cambio considerable en el desplazamiento químico de los carbonos C2 y C3 que se encuentran en δ 5.3 y 5.8 ppm con una diferencia de desplazamiento de $\Delta\delta = 8$ ppm y $\Delta\delta = 8.7$ ppm, respectivamente, en comparación con el precursor **PRE8**. En la región aromática se observan 4 señales que corresponden al trifenilbenceno.

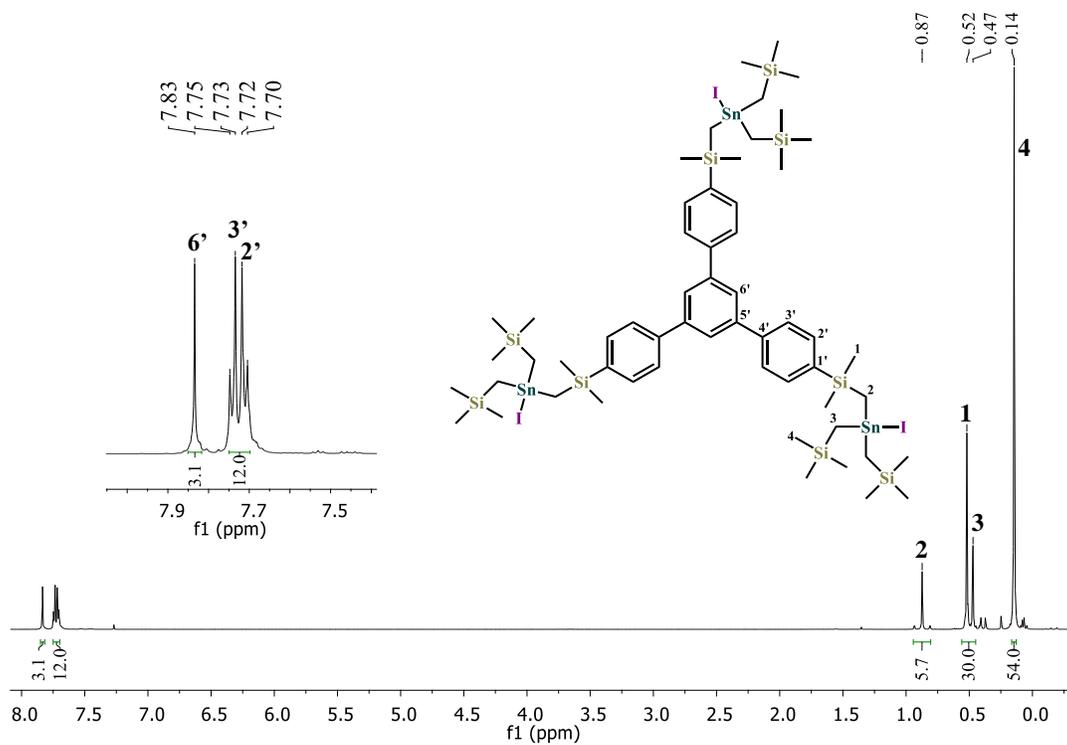


Figura 118. Espectro de RMN ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño **BB11** (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K).

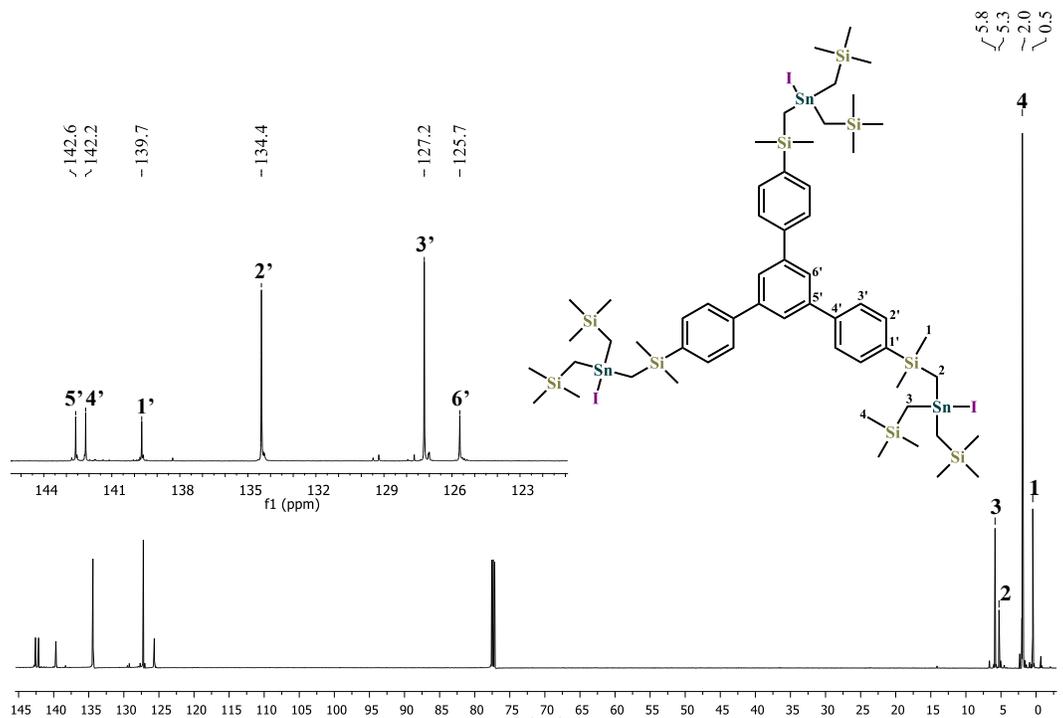


Figura 119. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño **BB11** (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K).

En el espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales en -2.0 la cual se asigna al silicio alfa al anillo aromático y en 3.0 ppm corresponde al grupo trimetilsilano; en el espectro de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal en 38 ppm (Figura 119), la cual al compararla con el compuesto **PRE8** muestra una diferencia de desplazamiento de $\Delta\delta = 52$ ppm hacia mayor frecuencia.

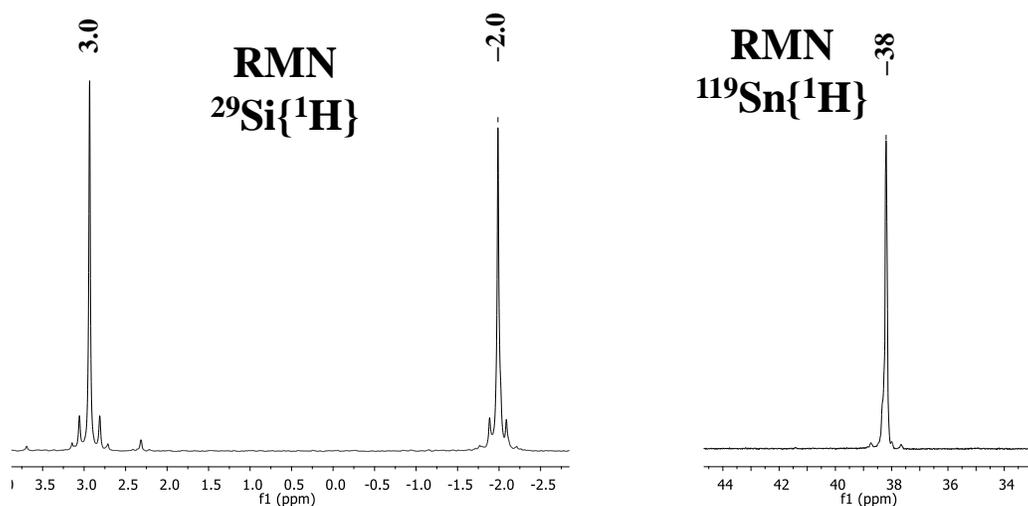


Figura 120. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño **BB11** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

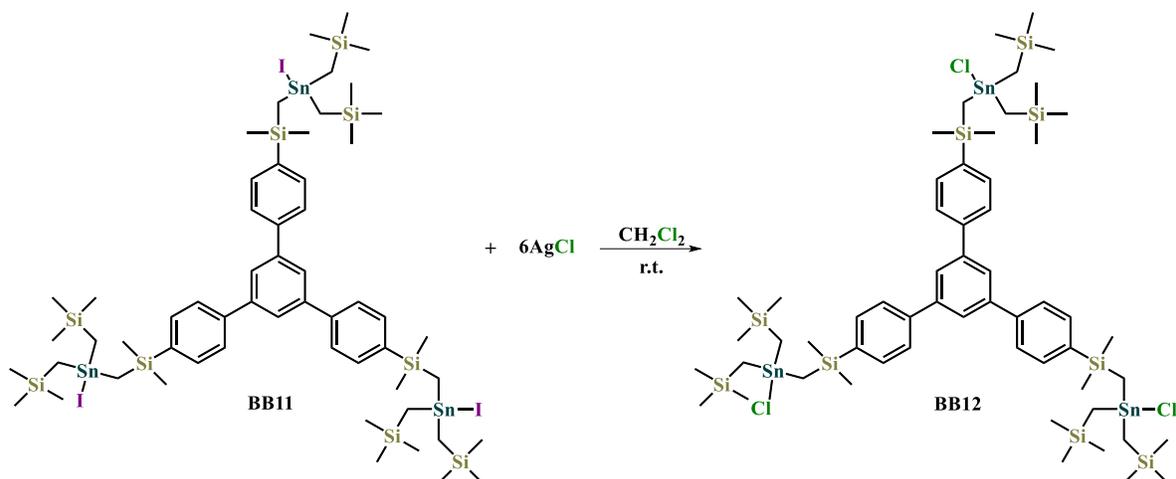
Este bloque constructor **BB11** se caracterizó de la misma manera que los anteriores bloques constructores con espectro de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$, HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en la Tabla 16 se resumen los desplazamientos químicos de los bloques constructores **PRE8**, **BB11** y **BB12**.

Tabla 15. Desplazamientos químicos de los bloques constructores trinucleares.

	PRE8		BB11		BB12	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
C1	0.7	0.35	0.5	0.52	0.4	0.48
C2	-3.1	0.37	5.3	0.87	6.1	0.60
C3	-2.2	0.04	5.8	0.47	6.7	0.20
C4	2.2	0.03	2.0	0.14	1.8	0.11
C1'	140.9	---	139.7	---	139.8	---
C2'	127.0	7.69	127.2	7.73	127.2	7.70
C3'	134.3	7.65	134.4	7.72	134.3	7.69
C4'	142.7	---	142.6	---	142.6	---
C5'	141.8	---	142.2	---	142.1	---
C6'	125.6	7.84	125.7	7.83	125.7	7.81
Ci	143.7	---	---	---	---	---
Co	136.4	7.47	---	---	---	---
Cm	128.3	7.33	---	---	---	---
Cp	128.5	7.33	---	---	---	---
$\delta^{119}\text{Sn}$	-14		38		173	
$\delta^{29}\text{Si}$	-1.9, 2.5		-2.0, 3.0		-2.5, 2.3	

6.4.7 Síntesis y análisis del bloque constructor trinuclear BB12

Se sintetizó el bloque constructor **BB12** partiendo del bloque constructor **BB11**. Para ello, el compuesto **BB11** se disolvió en 200 mL de diclorometano y después de agregar un exceso de cloruro de plata, la solución se dejó en agitación por 15 días, posteriormente se filtró y se evaporó el disolvente, se obtiene un compuesto viscoso incoloro, el cual se solidificó después de unos días y con un rendimiento del 95%. La pureza de este compuesto se comprueba con el análisis elemental: %C 46.0 y %H 7.1 (experimental); %C 45.5 y %H 7.0 (teórico).



Esquema 24. Síntesis del bloque constructor trinuclear de estaño **BB12**.

El bloque trinuclear **BB12** se caracterizó por medio de análisis elemental, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas (APCI) y DRXMC. En el espectro de RMN de ^1H (Figura 120) se elucidó la parte alifática, teniendo señales para los hidrógenos H4 0.11 ppm, H3 0.20 ppm, H1 0.48 ppm y H2 0.60 ppm, las cuales integran para 54, 12, 18 y 6 hidrógenos, respectivamente, lo que concuerda con la estructura esperada. Comparándolo con el bloque **BB11**, las señales se desplazan ligeramente a menor frecuencia; $\Delta\delta_{\text{H4}} = 0.03$ ppm, $\Delta\delta_{\text{H3}} = 0.27$ ppm, $\Delta\delta_{\text{H1}} = 0.04$ ppm y $\Delta\delta_{\text{H2}} = 0.27$ ppm. En la región aromática se observa el mismo patrón de señales que para el bloque **BB11**, pero desplazadas ligeramente a menor frecuencia, con un desplazamiento químico de H3' y H2' en 7.69 ppm y H6' en 7.81 ppm.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 121) se observan en la región alifática las señales para los carbonos C1, C2, C3 y C4 en δ 0.4, 6.1, 6.7 y 1.8 ppm, respectivamente; el orden en el desplazamiento de las señales es el mismo que en el bloque **BB11**.

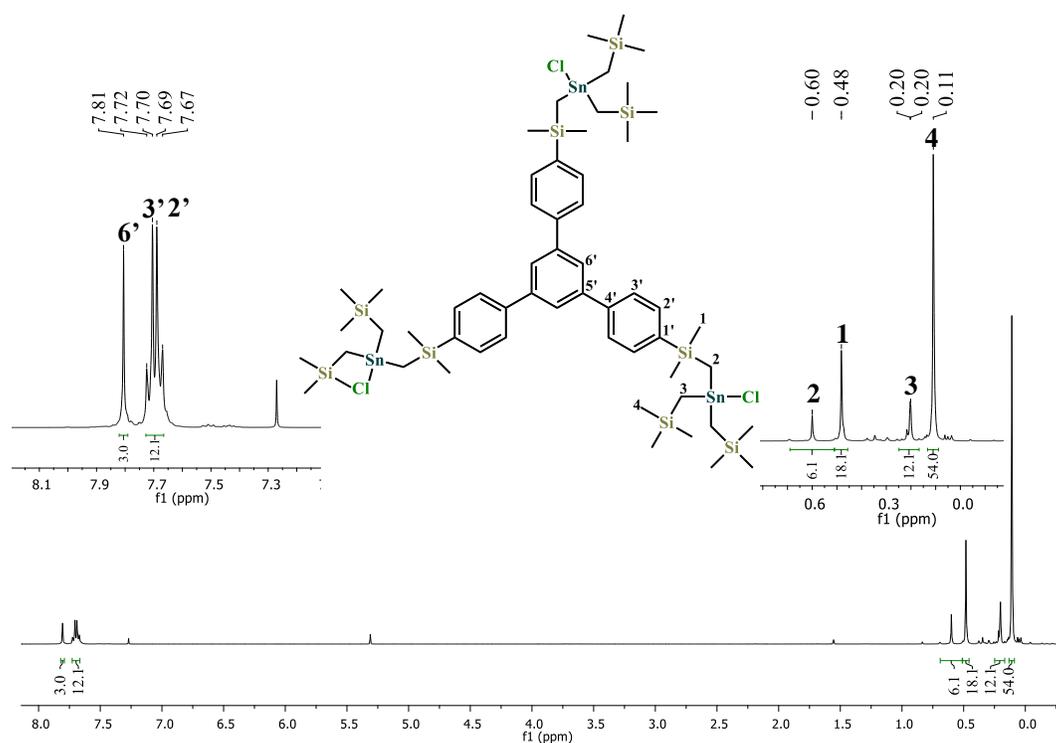


Figura 121. Espectro de RMN de ^1H del bloque constructor trinuclear de estaño **BB12** (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K).

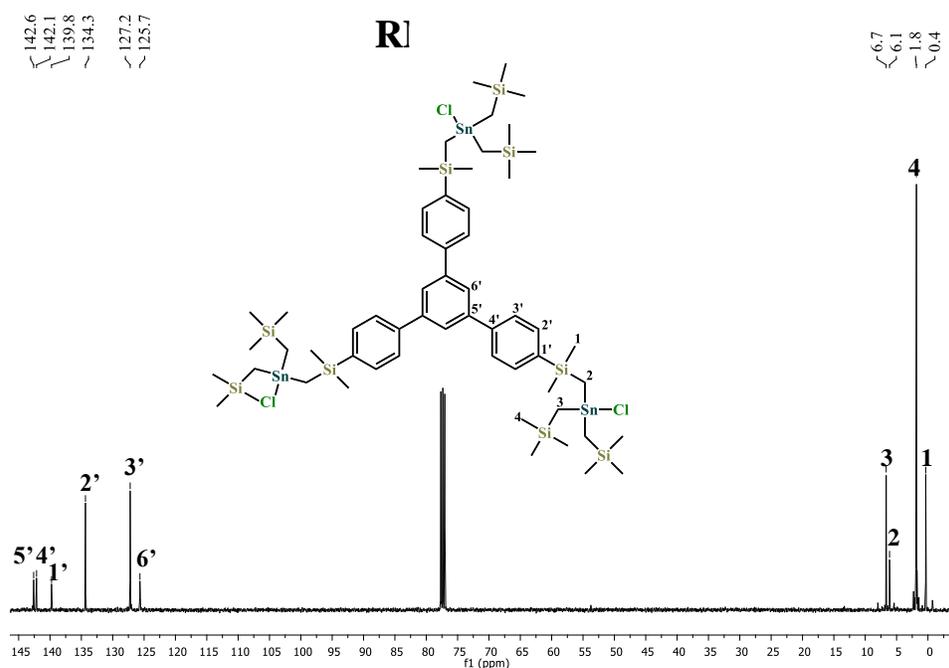


Figura 122. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño **BB12** (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K).

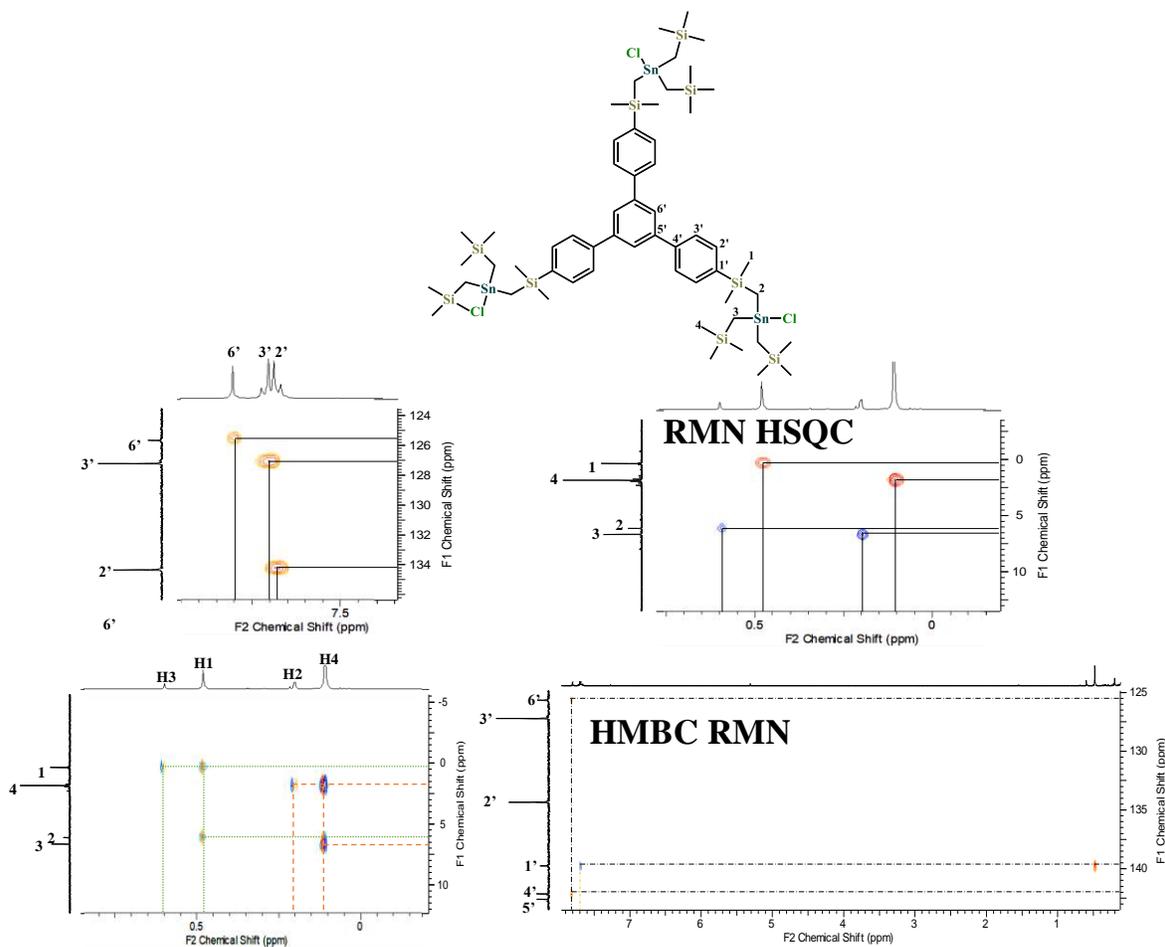


Figura 123. Espectros de RMN en dos dimensiones HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño **BB12** (CDCl_3 , 298 K).

En el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales una en δ -2.5 la cual se compara con el bloque **BB9** que tiene grupos fenilo y un cloro en el estaño por lo que se asignó al silicio alfa al grupo fenilo y en δ 2.34 ppm para los átomos de silicio de los grupos trimetilsilano; en el espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se observa una sola señal en δ 173 ppm, la cual se desplaza a frecuencias altas debido a la desprotección del átomo de halógeno.

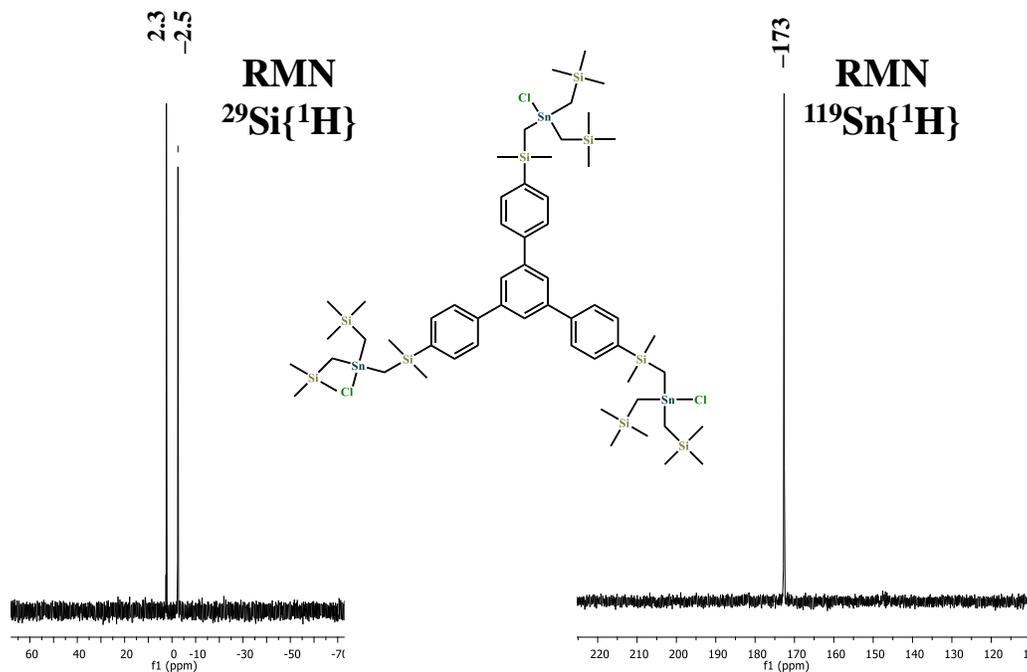


Figura 124. Espectros de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del bloque constructor trinuclear de estaño **BB12** (CDCl_3 , 79.5 y 149.2 MHz, 298 K).

En el espectro de masas del bloque constructor **BB12** en la modalidad de APCI se observa un pico en 1469.2 m/z, el cual se asigna al fragmento de la molécula menos un átomo de halógeno. Se comparó el patrón isotópico de este pico y el pico simulado del fragmento $[\text{C}_{57}\text{H}_{105}\text{Cl}_2\text{Si}_9\text{Sn}_3]^+$ ($\text{M}-\text{Cl}$) $^+$ y se observa la misma distribución isotópica, como se muestra en la Figura 124. También se observa un pico en 2975.4 m/z, el cual de acuerdo al patrón isotópico se asigna a la formación de un dímero de la composición $[2\text{M}-\text{Cl}]^+$ con interacciones (C—H---Cl—Sn) (Figura 125) (ver sección de análisis por DRXMC).

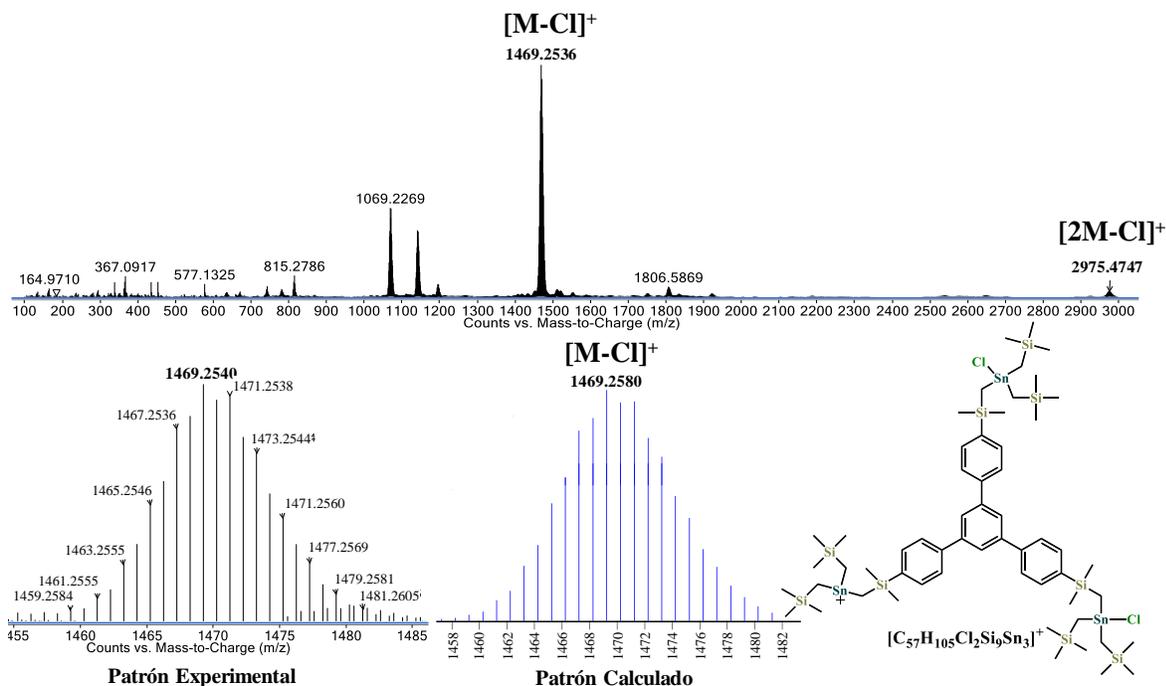


Figura 125. Espectro de masas del compuesto **BB12** con la técnica de APCI en alta resolución, así como el pico experimental y simulado del ion $[M-Cl]^+$.

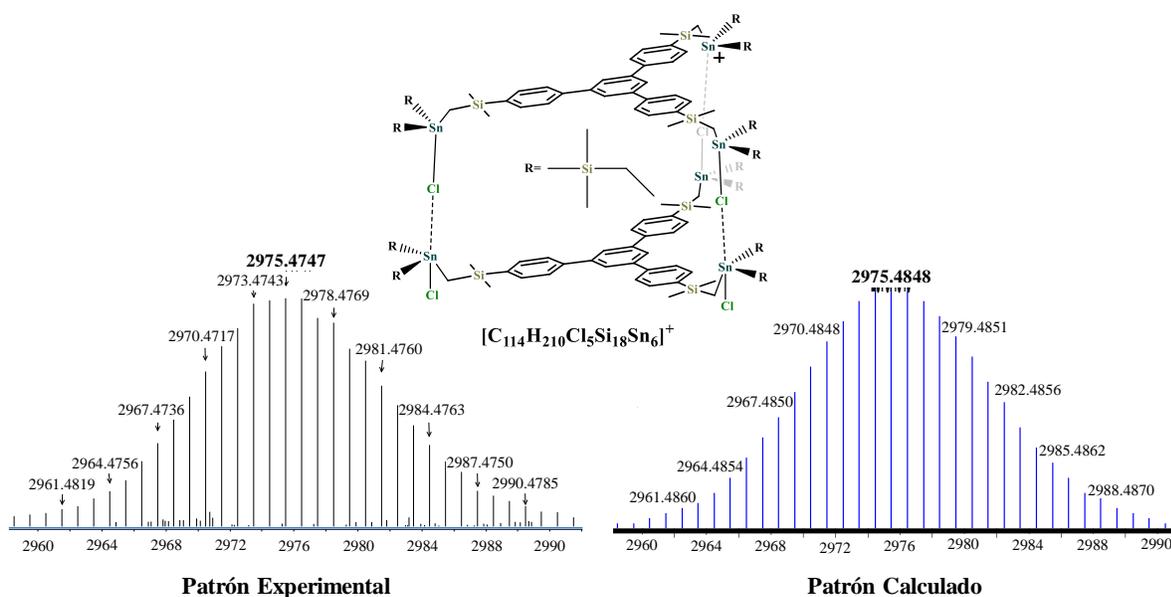


Figura 126. Pico de masas en APCI alta resolución correspondiendo a un dímmero formado a partir del bloque constructor trinuclear de estaño **BB12**.

Se analizó el bloque constructor **BB12** por medio de DRXMC (Tabla 17). La unidad asimétrica corresponde al bloque trinuclear con los tres estaños en cada vértice sin presentar simetría cristalográfica (Figura 126). Los anillos aromáticos no son co-planares

debido al impedimento estérico entre los hidrógenos *orto* en relación a la unión C_{ar}–C_{ar}. Los átomos de estaño se encuentran tetracoordinados con distancias de enlace en el rango 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 rango de 101.2(3)–117.8(4)°. Las distancias y ángulos de enlace se reportan en la Tabla 16.

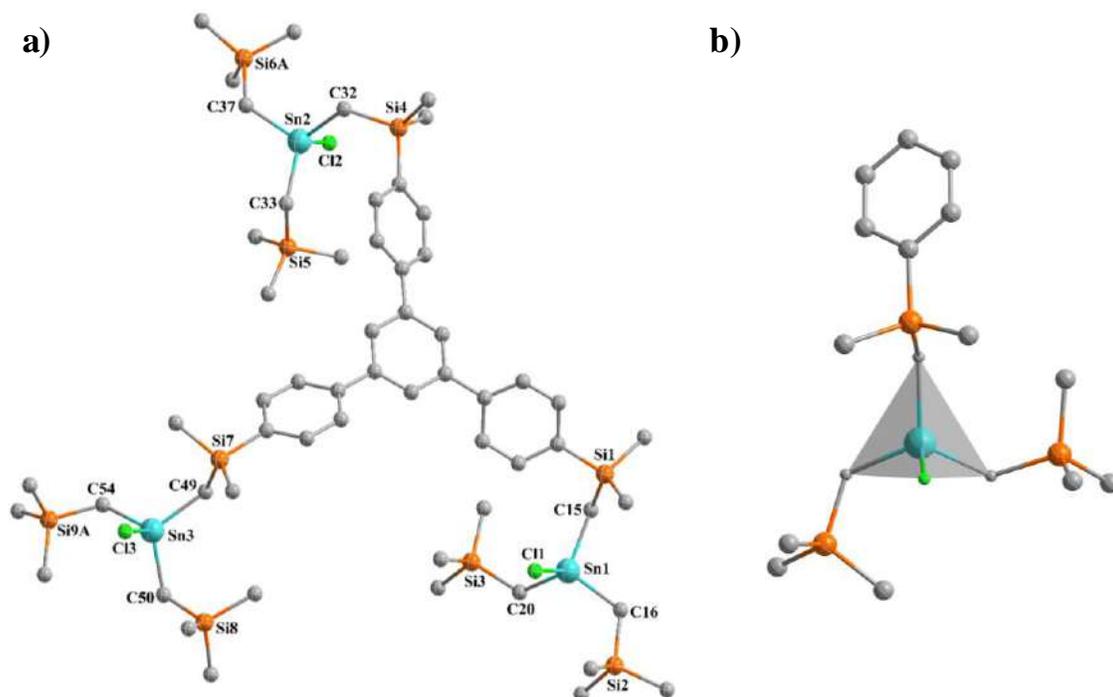


Figura 127. Estructura molecular del compuesto **BB12** y su respectiva geometría de coordinación tetraédrica de los átomos de estaño (Sn1).

Tabla 16. Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto BB12 .					
Sn1–Cl1	2.395(3)	C15–Sn1–Cl1	108.8(3)	C15–Sn1–C20	116.7(4)
Sn1–C15	2.143(11)	C16–Sn1–Cl1	104.0(3)	C16–Sn1–C20	117.8(4)
Sn1–C16	2.137(11)	C20–Sn1–Cl1	101.2(3)		
Sn1–C20	2.113(9)	C15–Sn1–C16	107.0(4)		
Sn2–Cl2	2.403(3)	C32–Sn2–Cl2	104.1(3)	C32–Sn2–C33	117.3(4)
Sn2–C32	2.137(10)	C37–Sn2–Cl2	104.0(3)	C33–Sn2–C37	112.8(4)
Sn2–C33	2.127(11)	C33–Sn2–Cl2	106.7(3)		
Sn2–C37	2.102(11)	C32–Sn2–C37	110.6(5)		
Sn3–Cl3	2.404(3)	C49–Sn3–Cl3	107.0(3)	C54–Sn3–Cl3	102.7(3)
Sn3–C49	2.134(9)	C49–Sn3–C54	112.4(5)	C50–Sn3–C54	113.9(4)
Sn3–C50	2.153(11)	C49–Sn3–C50	115.5(4)		
Sn3–C54	2.117(11)	C50–Sn3–Cl3	103.7(3)		

En la red cristalina se observa que las moléculas del bloque trinuclear 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 127. Se observa la formación de un prisma trigonal, teniendo en las aristas los átomos de cloro y en los vértices los átomos de estaño.

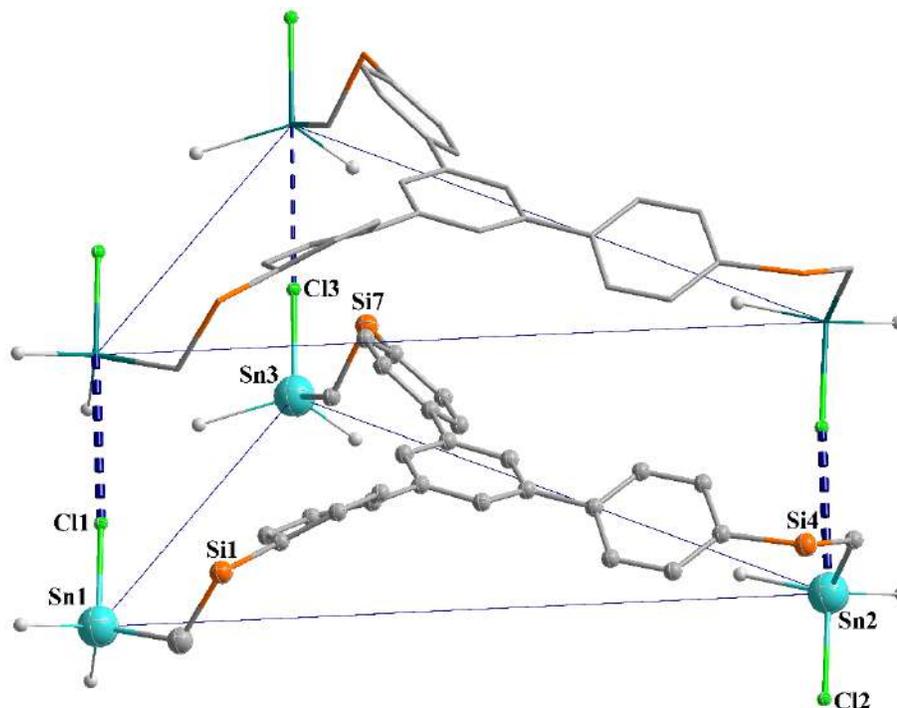


Figura 128. Fragmento dimérico formado en la red cristalina del bloque constructor **BB12**.

En la red cristalina se observa que los contactos $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ se extienden en una dimensión del espacio para generar una cadena polimérica, teniendo también interacciones tipo van der Waals $\text{C46}\cdots\text{H48A}$ 2.887, $\text{C30}\cdots\text{H28}$ 3.067, $\text{C30}\cdots\text{H28}$ 2.878, $\text{C30}\cdots\text{H31A}$ 2.766 (Figura 128).

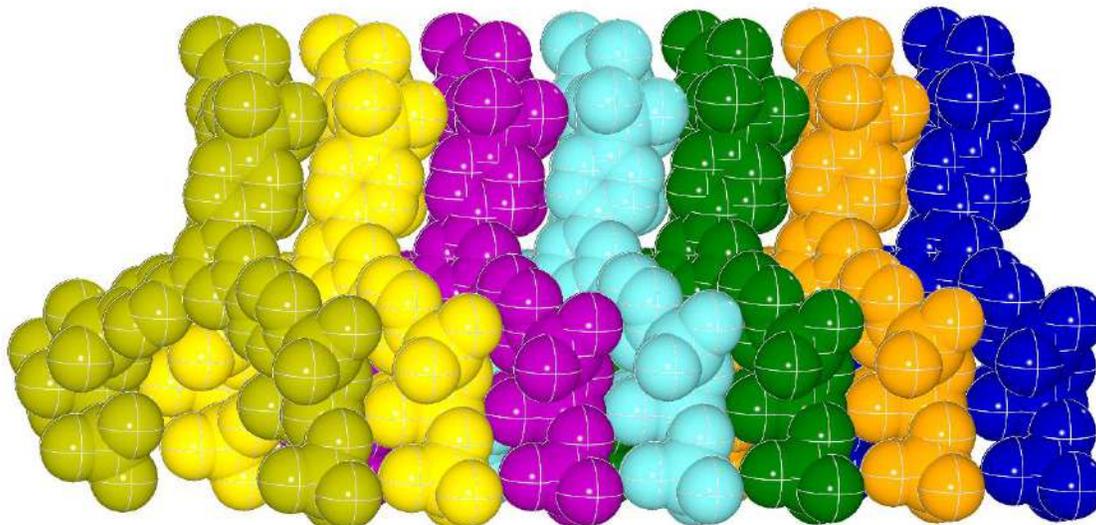


Figura 129. Apilamiento de las estructuras del bloque constructor **BB12** en la red cristalina.

En la red cristalina (Figura 129) se puede identificar también un macrociclo conformado por 6 moléculas del bloque constructor trinuclear **BB12** que se unen por interacciones débiles de van der Waals $\text{C}\cdots\text{H}$ 2.00–2.86 Å.

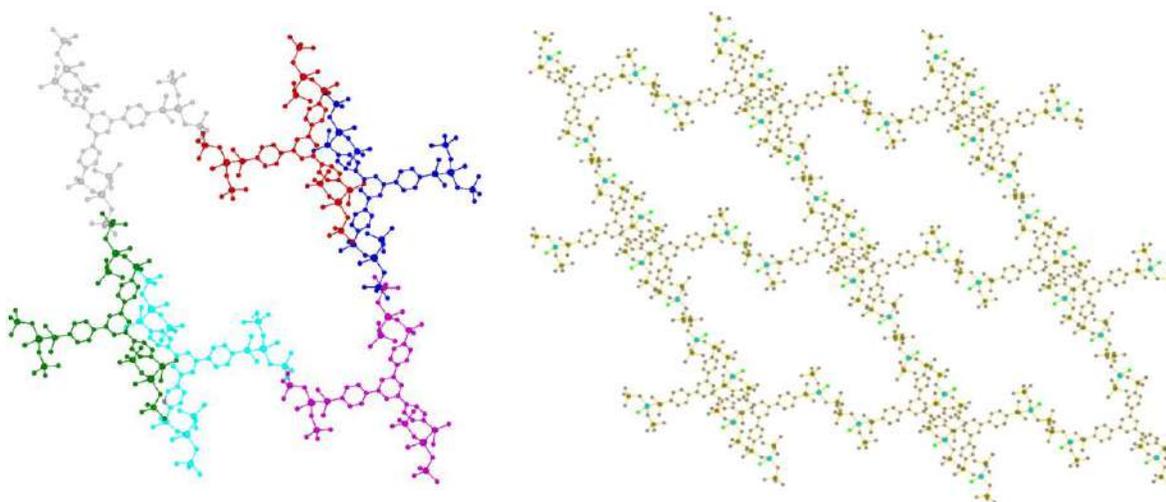


Figura 130. Formación de macrociclos derivados del bloque constructor **BB12** a través de interacciones $\text{C}\cdots\text{H}$ en la red cristalina.

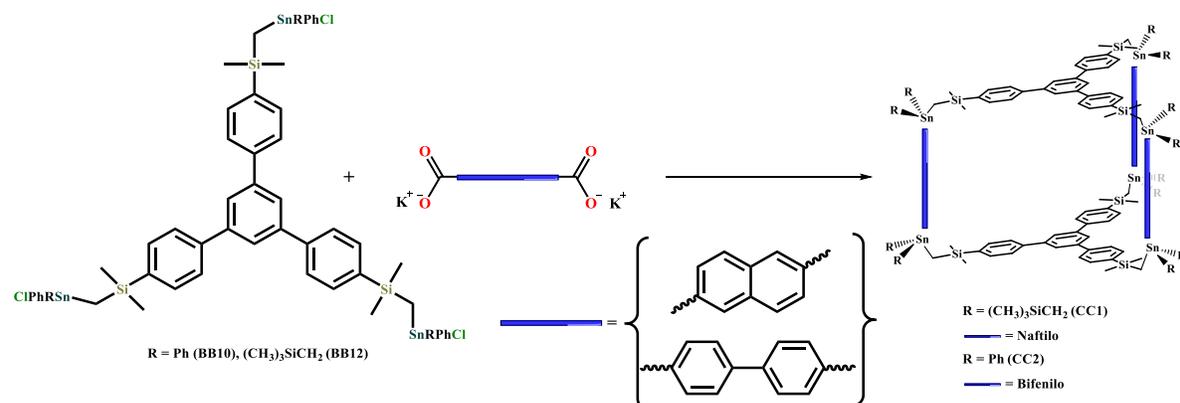
Tabla 17. Resumen de los datos cristalográficos del bloque constructor **BB12**.

Compuesto	BB12
Formula Empírica	$C_{57}H_{105}Cl_3Si_9Sn_3$
Peso molecular	1505.6
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	6.1520(3)
<i>b</i> (Å)	21.8706(17)
<i>c</i> (Å)	29.8675(18)
<i>α</i> (°)	108.648(6)
<i>β</i> (°)	94.755(5)
<i>γ</i> (°)	97.828(5)
V (Å³)	3737.8(4)
Z	2
D_{calc} (Mg/m³)	1.338
<i>μ</i> (mm⁻¹)	1.277
F (000)	1548.0
Tamaño del cristal (mm³)	0.31 x 0.08 x 0.04
Reflexiones colectadas	22611
Datos/restricciones/	13063/62/736
Parámetros	
Goodness-of-fit on F²	1.160
Índices finales de R	R ₁ = 0.0942
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	wR ₂ = 0.1717
Índices de R (todos los datos)	R ₁ = 0.1309
	wR ₂ = 0.1840

6.5 Auto-ensamble de compuestos tipo caja

6.5.1 Metodología para la síntesis de compuestos tipo caja

La flexibilidad de los bloques constructores por medio de los grupos $-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-$ otorga grados de libertad para la rotación de los grupos SnRPhCl , lo que facilita la generación de ensamblajes tipo caja vía la coordinación de ligandos orgánicos con grupos carboxilato a los centros metálicos. En otras palabras, es necesaria una cierta conformación de los bloques de construcción de estaño para generar la coordinación del ligante con el centro metálico y hacer posible la construcción de estructuras discretas tales como cajas. Para el auto-ensamble de los compuestos tipo caja que se describen a continuación, se utilizaron los bloques trinucleares de estaño **BB10** y **BB12** y se emplearon como pilares ligandos di-carboxilato tales como el ácido bifeníl-4,4'-dicarboxílico y el ácido 2,6-naftalendicarboxílico. Para la formación de las estructuras tipo caja **CC1** y **CC2** se autoensamblaron los bloques dinucleares triclorados **BB10** o **BB12** con la sal de potasio del dicarboxilato (con grupo espaciador de bifeníl o naftilo) en una estequiometría 2:3 (Esquema 24). Se obtiene un sólido blanco para los dos casos.



Esquema 25. Esquema de reacción para la formación de compuestos tipo caja partiendo de los bloques constructores trinucleares **BB10** o **BB12**.

6.5.2 Análisis y caracterización de los compuestos tipo caja

Los compuestos **CC1** y **CC2** fueron caracterizados por medio de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$, HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H DOSY $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría masas. La pureza del compuesto **CC1** se analizó por análisis elemental: %C: 52.4 %H: 6.7 (teórico) y %C: 52.2 %H: 6.6 (experimental). Las estructuras fueron analizadas también por cálculos teóricos (DFT) a nivel B3LYP/def2-SVP. Por medio de espectroscopia de RMN de ^1H (Figura 130) se observa la formación de una estructura simétrica vía la coordinación del bloque trinuclear **BB12** al dianión del ácido 2,6-naftalendicarboxílico en estequiometría 2:3, respectivamente. En la región alifática se observan singuletes en δ 0.51 (H1), 0.65

(H2), 0.44 (H3) y 0.19 (H4), que integran para 36, 12, 24 y 108 hidrógenos, respectivamente. En la región aromática se observa más desplazada la señal para H3''.

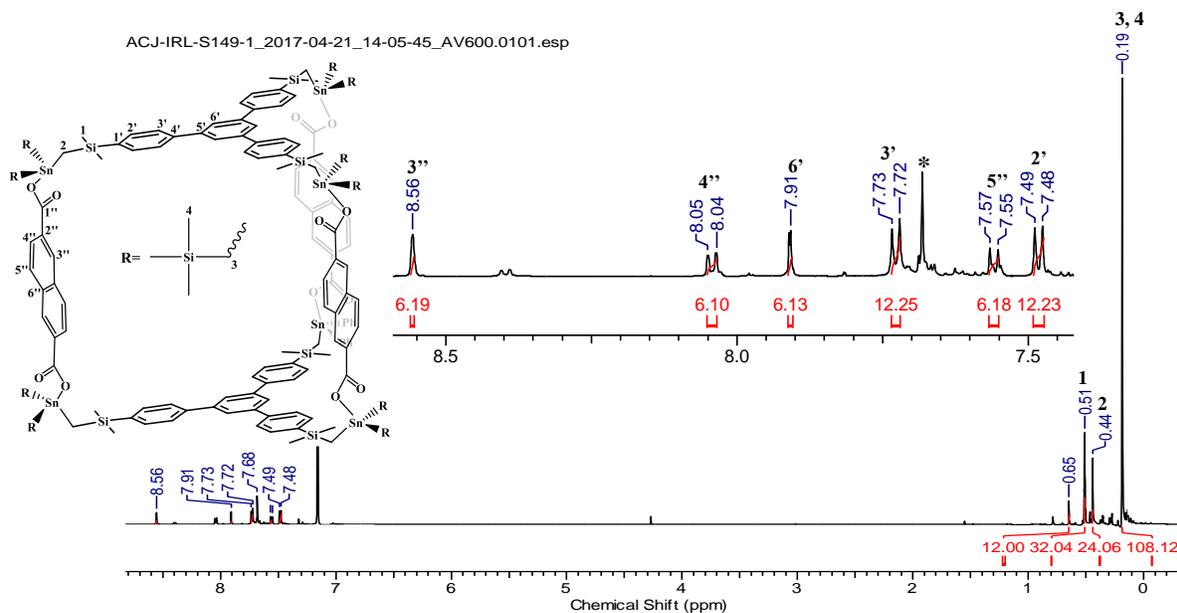


Figura 131. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **CC1** (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K).

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presenta una señal en δ 171.3 ppm para el grupo COO^- , la cual es característica de la coordinación del ligante carboxilato con el átomo de estaño. De acuerdo con los espectros de RMN ^1H , $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$, el número de señales comprende para la formación de una estructura con simetría C_3 (Figura 131).

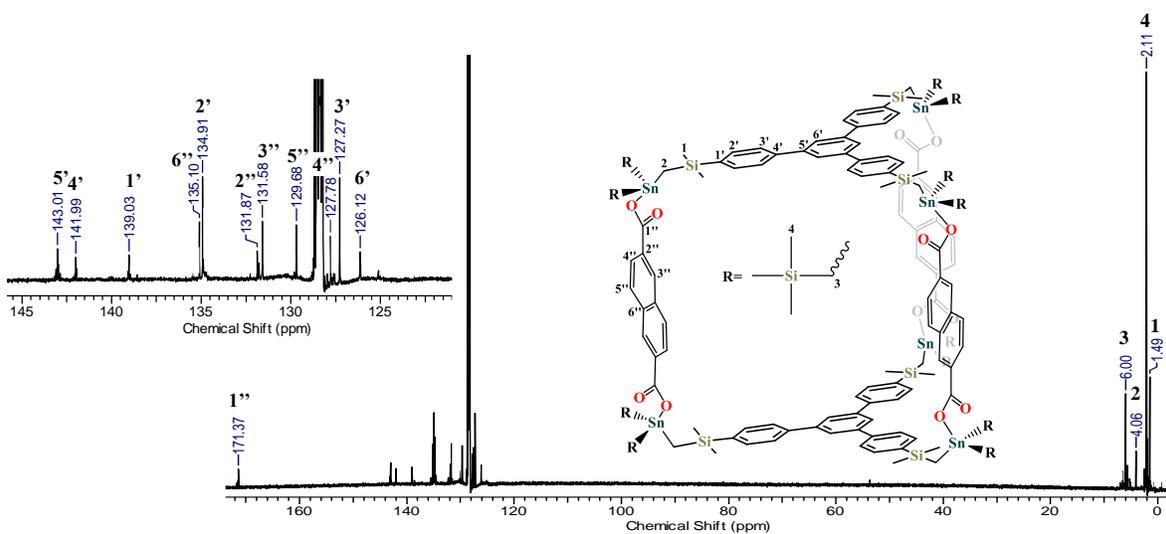


Figura 132. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **CC1** (CDCl_3 , 150.9 MHz, 298 K).

La asignación completa de los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 19) se logró mediante espectros de resonancia magnética nuclear en 2 dimensiones tales como HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 132).

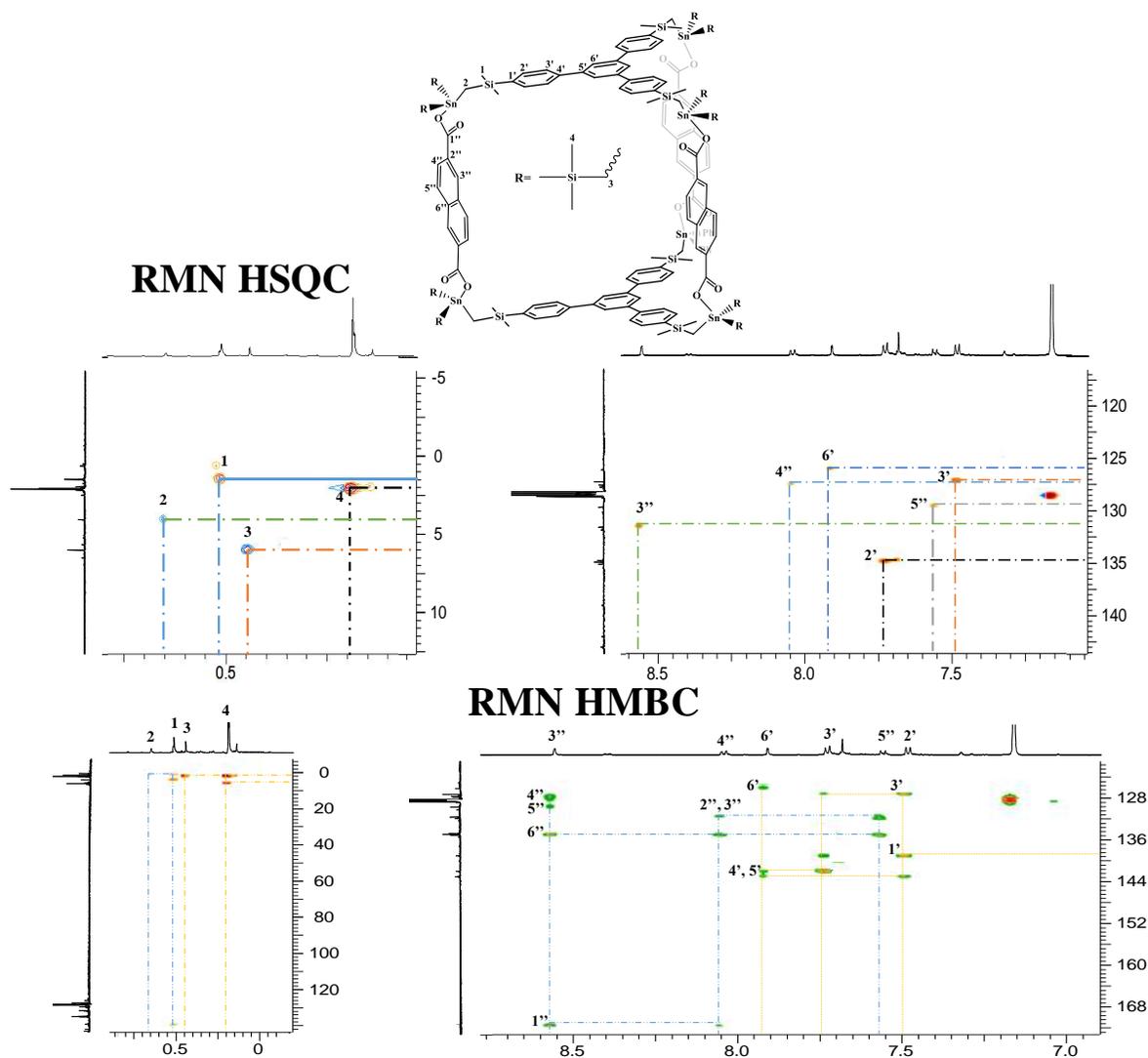


Figura 133. Espectros de RMN en dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la caja CC1 (CDCl_3 , 298 K).

En el espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (Figura 133) se observa una señal en δ 134 ppm, la cual en comparación con el compuesto CC2 (-31 ppm). En el espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales en δ -2.3 y 1.6 ppm, las cuales corresponden a los dos átomos de silicio magnéticamente diferentes que se tienen en una molécula con simetría C_3 .

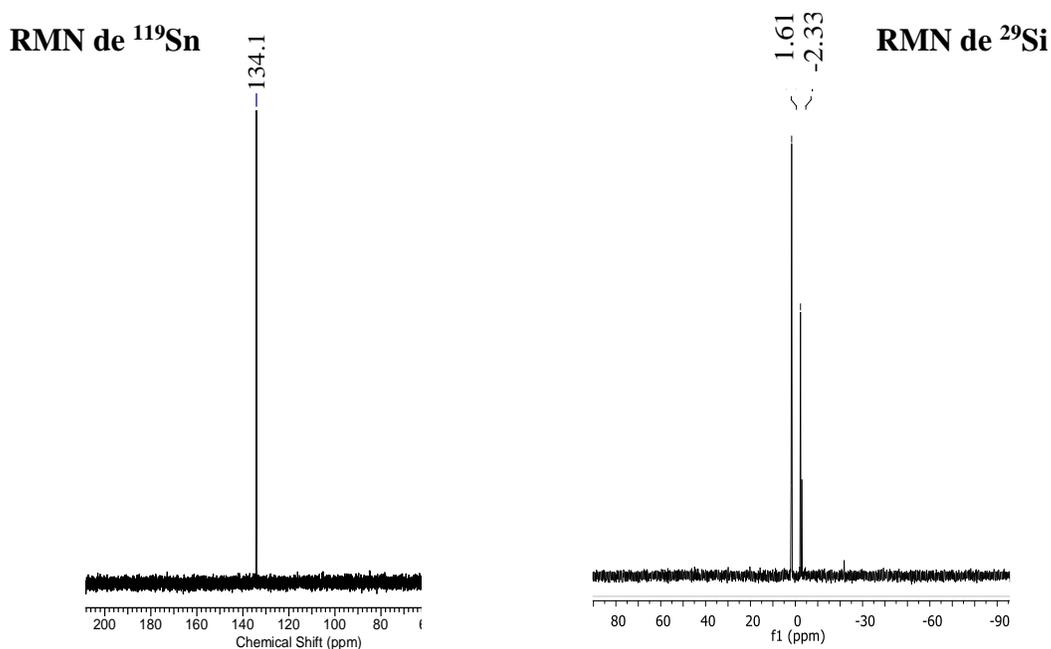


Figura 134. Espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **CC1** (CDCl_3 , 119.2 y 223.8 MHz, 298 K).

Un experimento indispensable, con el cual podemos analizar la presencia de isómeros y obtener una perspectiva del tamaño de la molécula en solución, es el experimento de RMN de ^1H -DOSY; por lo tanto, el compuesto **CC1** se analizó mediante RMN de ^1H -DOSY (Figura 134), donde se observa solo un conjunto de señales, indicando la existencia de un solo compuesto. El coeficiente de difusión permite deducir el tamaño de la molécula, ya que se puede calcular el radio hidrodinámico por medio de la ecuación de Einstein-Stokes.⁶¹

$$r_H = \frac{kT}{6\pi D} \quad (2)$$

Siendo: k = constante de Boltzmann; r_H = radio hidrodinámico; D = coeficiente de difusión; T = temperatura [K].

Para el compuesto **CC1** el coeficiente de difusión es de: $D = 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, que corresponde a un radio hidrodinámico de $r_H = 10.2 \text{ \AA}$ y un volumen de $V_H = 4400 \text{ \AA}^3$ si se asume una estructura esférica ($V = 4/3 * r^3 * \pi$).

^1H DOSY NMR

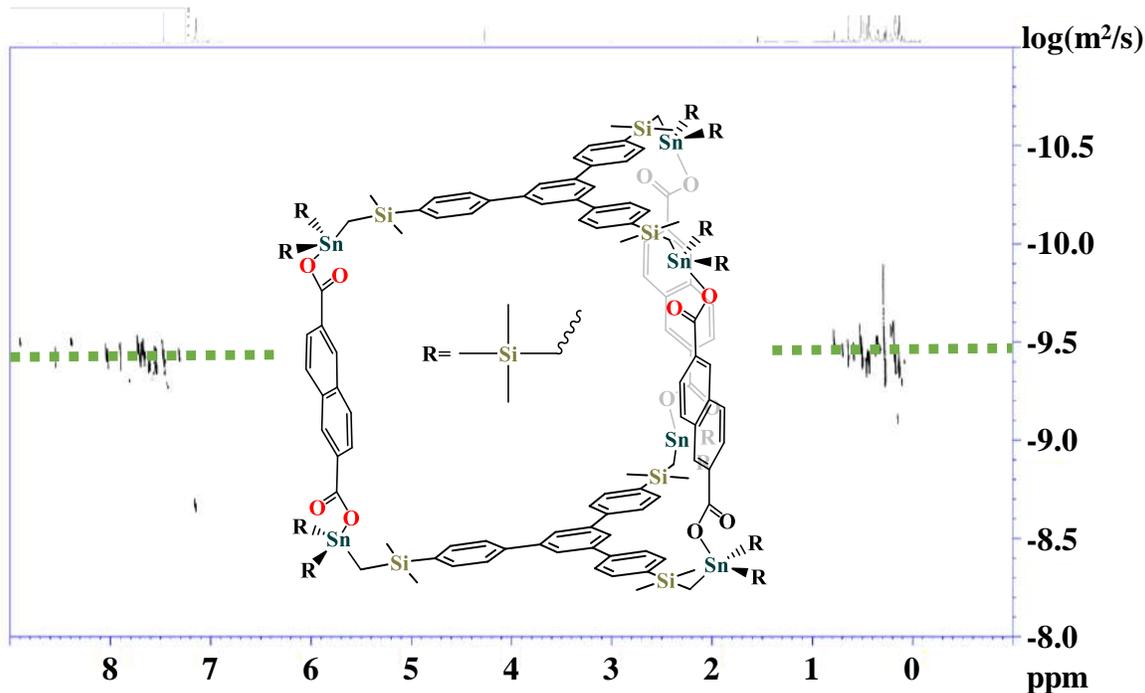
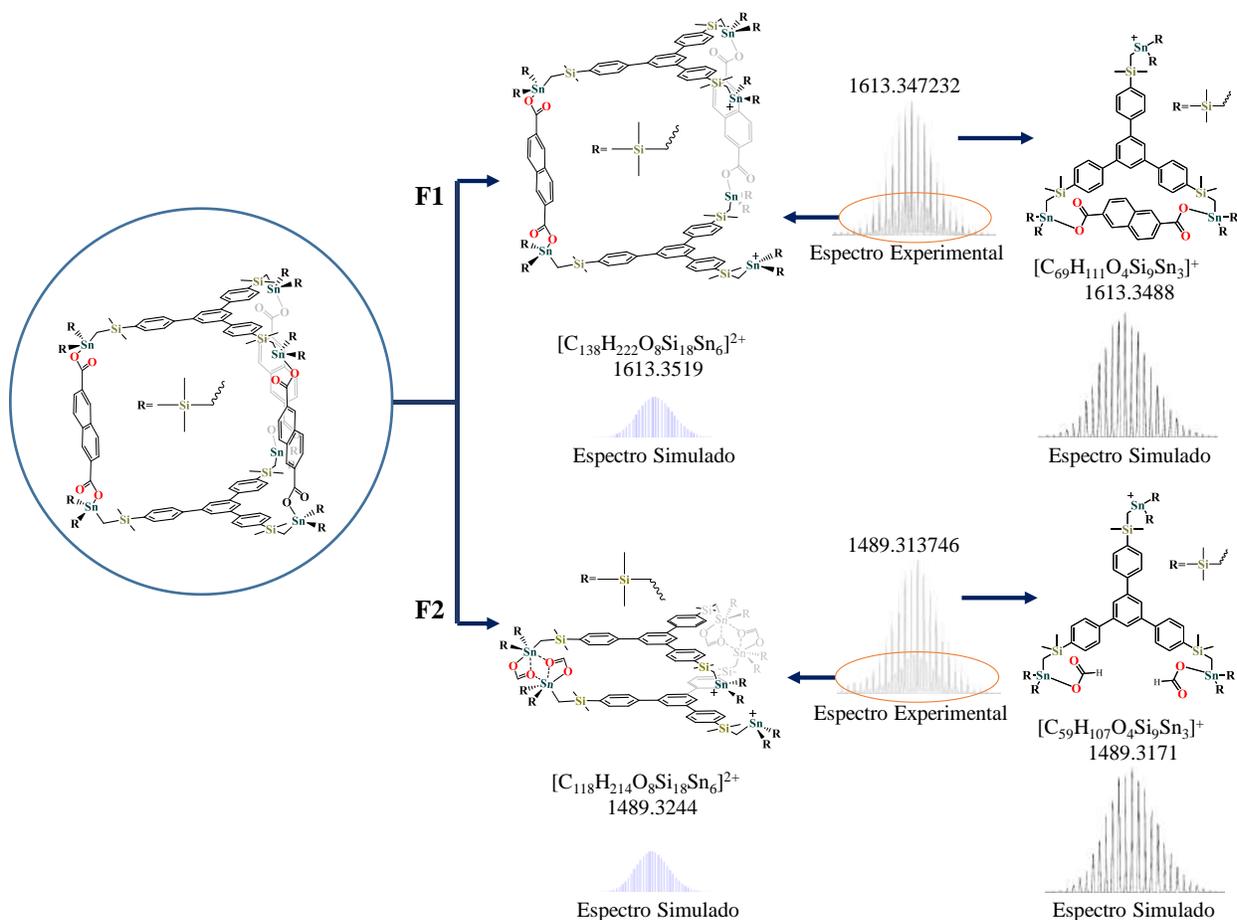


Figura 135. Espectro de difusión de RMN ^1H -DOSY en C_6D_6 a 298 K del compuesto **CC1**.

El compuesto se caracterizó también por medio de espectrometría de masas con la técnica APCI. En el espectro se puede observar un cluster de picos en 1613.35 m/z, que comprende a dos fragmentos, uno monocatiónico y el otro dicatiónico. La especie dicatiónica se asignó al fragmento con la pérdida de un pilar de naftalendicarboxilato $[\text{M}-\text{Naft}]^{2+}$ ($[\text{C}_{138}\text{H}_{222}\text{O}_8\text{Si}_{18}\text{Sn}_6]^{2+}$) y los picos para el fragmento con carga +1 se asignaron a la entidad $[(\text{M}-\text{Naft})/2]^+$ (Naft = naftildicarboxilato) cuya estructura se muestra en el Esquema 25, en 1489.3 m/z se observa otro cluster de picos que similar al anterior comprende fragmentos mono y di-catiónicos, cuya propuesta de estructura se ilustra en el esquema 24. Cabe señalar que el patrón de fragmentación del compuesto **CC1** presenta similitudes con el del macrociclo **MC1**, desprendiéndose en ambos casos uno de los ligantes carboxilato (F1) un espaciador bifenileno con la conservación de dos grupos HCOO^- que están coordinados a los átomos de estaño (F2).



Esquema 26. Patrones de picos del espectro de masas en la modalidad de APCI del compuesto **CC1** incluyendo para cada caso el patrón simulado.

También el compuesto derivado del ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico **CC2** se caracterizó por medio de AE, IR, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$, HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectrometría de masas y cálculos teóricos. En este caso debido a la sustitución de los grupos $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ en el estaño por grupos $-\text{Ph}$ se tiene el análisis elemental: %C: 63.6 %H: 4.8 (teórico) y %C: 62.9 %H: 4.9 (experimental). En el espectro de RMN de ^1H (Figura 135) se observan solo dos singuletes en la región alifática asignada a los hidrógenos H1 (δ 0.42 ppm) y H2 (δ 0.87 ppm).

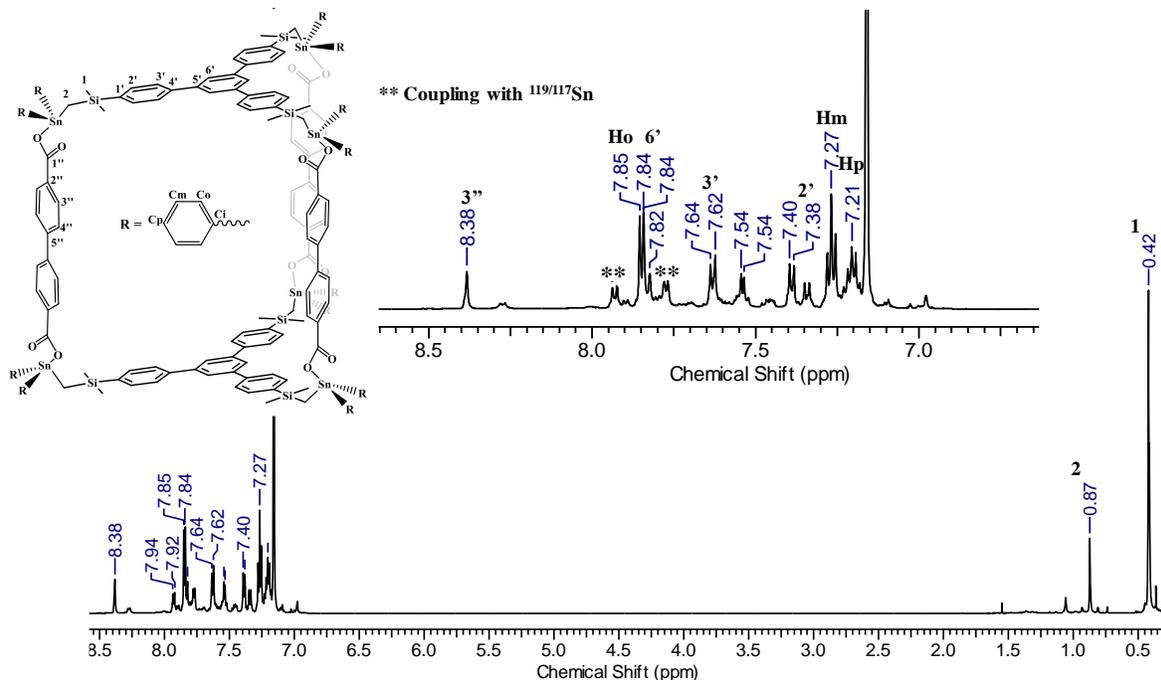


Figura 136. Espectro de RMN ^1H del compuesto **CC2** (CDCl_3 , 600.2 MHz, 298 K).

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 136) muestra dos señales en la región alifática en δ 0.4 y 1.0 ppm asignadas a los carbonos C2 y C1, respectivamente; comparado con las señales del macrociclo **MC1** la diferencia es solo de $\Delta\delta_{\text{CH}_2} = 0.7$ y $\Delta\delta_{\text{SiMe}_3} = 0.8$ ppm, debido a que su ambiente químico es muy parecido. La señal característica para el grupo carboxilato se encuentra en δ 172.6 ppm.

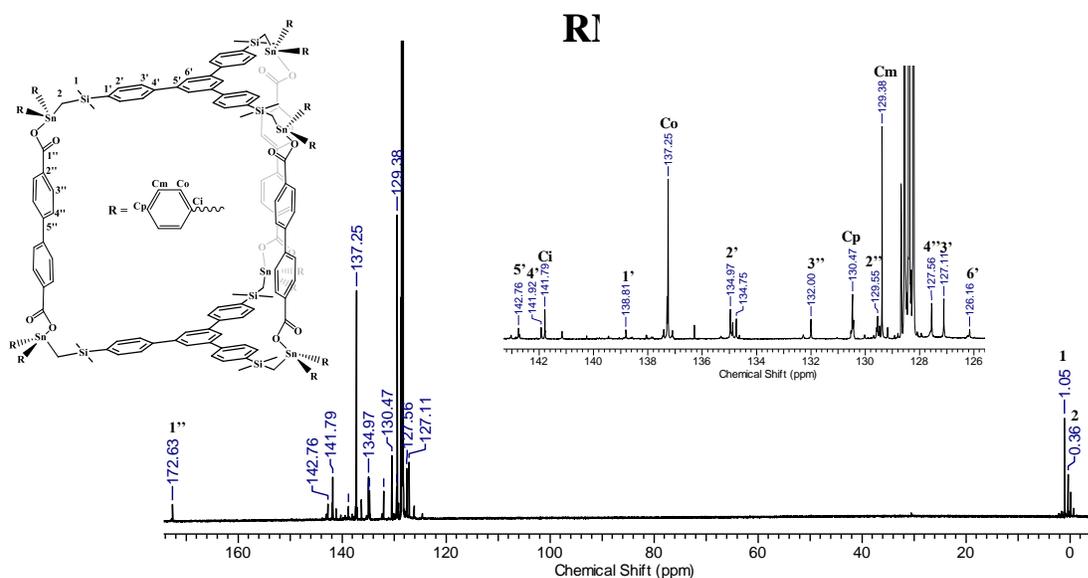


Figura 137. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **CC2** (CDCl_3 , 150.9 MHz, 298 K).

La elucidación del compuesto **CC2** se realizó por medio de espectros de dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

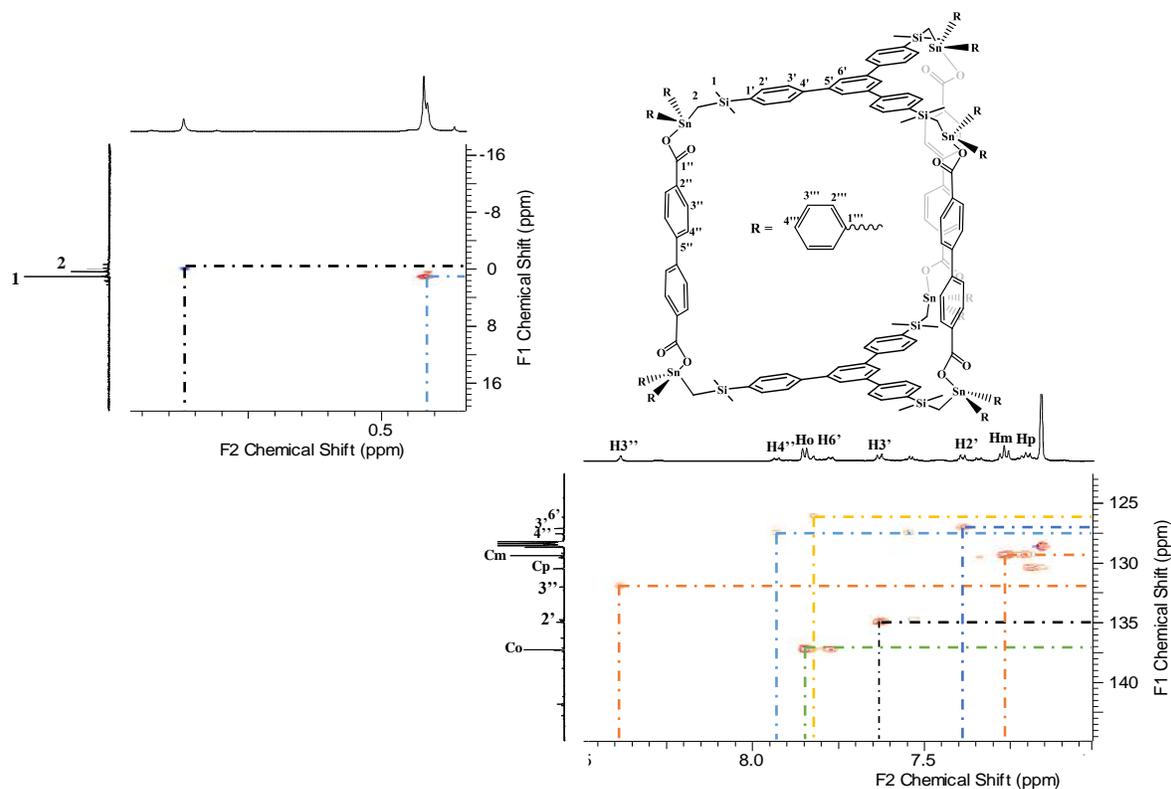


Figura 138. Espectro de dos dimensiones HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **CC2** (CDCl_3 , 298 K).

Por medio de RMN de ^1H -DOSY (Figura 138) se analizó el volumen del compuesto **CC2**, teniendo un valor muy similar al compuesto **CC1**. El coeficiente de difusión es de: $D = 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, que corresponde a un radio hidrodinámico de $r_H = 10.2 \text{ \AA}$ y un volumen de $V_H = 4400 \text{ \AA}^3$ si se asume una estructura esférica ($V = 4/3 * r^3 * \pi$).

¹H DOSY NMR

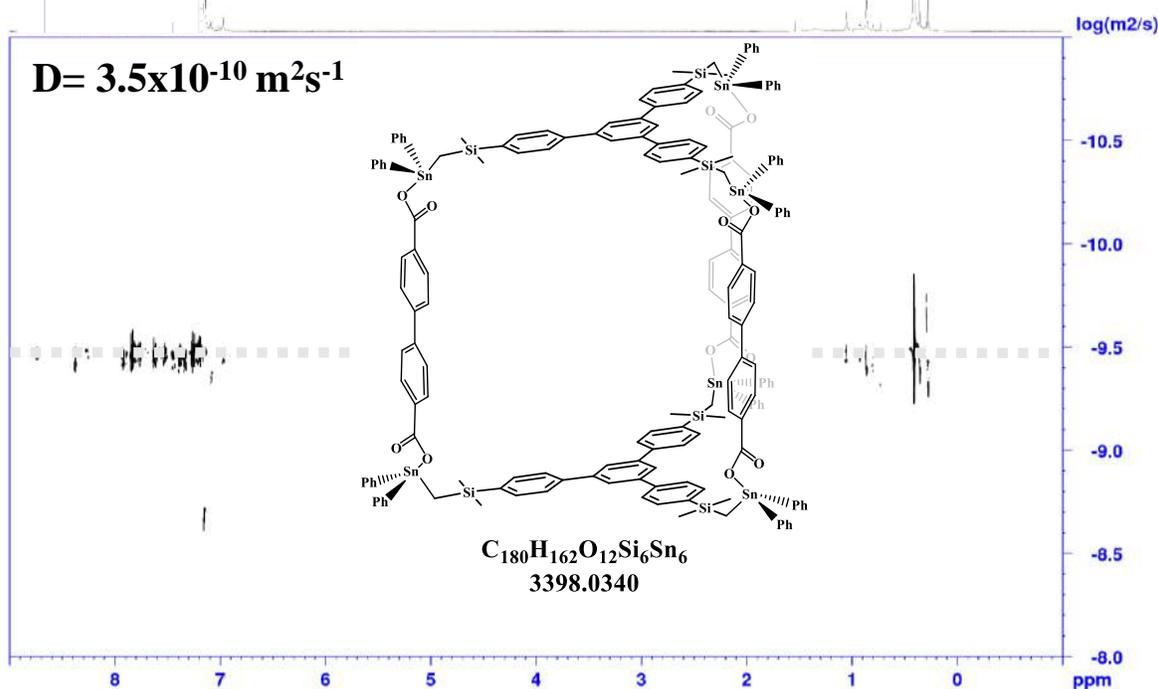
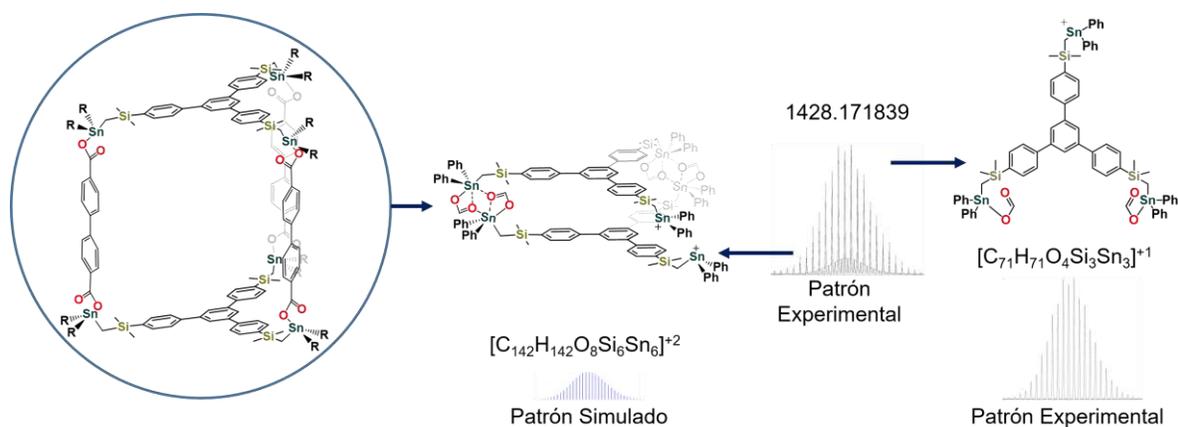


Figura 139. Espectro de RMN de ¹H-DOSY en C₆D₆ a 298.3 K del compuesto **CC2**.

Al igual que para **CC1**, en el espectro de masas del compuesto **CC2** se sugiere la formación de un macrociclo por grupos HCOO⁻ en 1428.1 m/z con carga [C₁₄₂H₁₄₂O₈Si₆Sn₆]²⁺.



Esquema 27. Fragmentación del compuesto **CC2**.

Las estructuras de los compuestos tipo caja fueron analizadas por medio de cálculos teóricos (DFT), usando la función B3LYP y el set de bases def2-SVP (Figura 139). En la estructura calculada del compuesto **CC1**, los átomos de estaño están coordinados a los grupos carboxilato de forma anisobidentada con distancias de Sn-O y Sn...O de 2.106 y

2.892 Å, y para el compuesto **CC2** son de 2.066 y 2.988 Å, respectivamente, formando la estructura tipo caja. Para **CC1**, las distancias Sn•••Sn en las caras triangulares son de 17.6–18.6, y las distancias Sn•••Sn en las caras rectangulares son de 13.4 Å, dando un volumen aproximado de 11.8 x 11.8 x 11.3 Å³. Las distancias Sn•••Sn en las caras rectangulares para la estructura **CC2** son ligeramente más grandes con un valor de 15.4 Å, dando un volumen aproximado de 11.8 x 11.8 x 14.2 Å³ (Figura 139b). Debido a la flexibilidad otorgada por los grupos -CH₂Si(CH₃)₂, en la caja **CC2** se observa una distorsión a lo largo del eje de simetría C₃. La rotación del plano trigonal con respecto al otro conduce a una reducción de la altura del polígono lo que aproxima su volumen al del compuesto **CC1** (distancia entre planos triangulares). El volumen de la estructura molecular calculada **CC1** es de V_{calc} = 2793 Å³, donde el cálculo se basó en los radios de van der Waals de sus átomos. Este valor coincide razonablemente bien con el valor extraído del ¹H-DOSY (V_H = 4400 Å³) considerando que en solución hay solvente ocupando las cavidades. En el caso de la caja **CC2** el valor de coeficiente de difusión es de D = 3.5x10⁻¹⁰ m²s⁻¹, derivado del espectro de RMN de ¹H-DOSY. Calculando el radio hidrodinámico y el volumen se obtienen los valores de sus átomos r_H = 10.2 Å y V_H = 4400 Å³; por medio de la estructura calculada obtenemos un valor de volumen de V_{calc} = 2614 Å³ lo cual está de acuerdo a lo medido por el espectro del coeficiente de difusión.

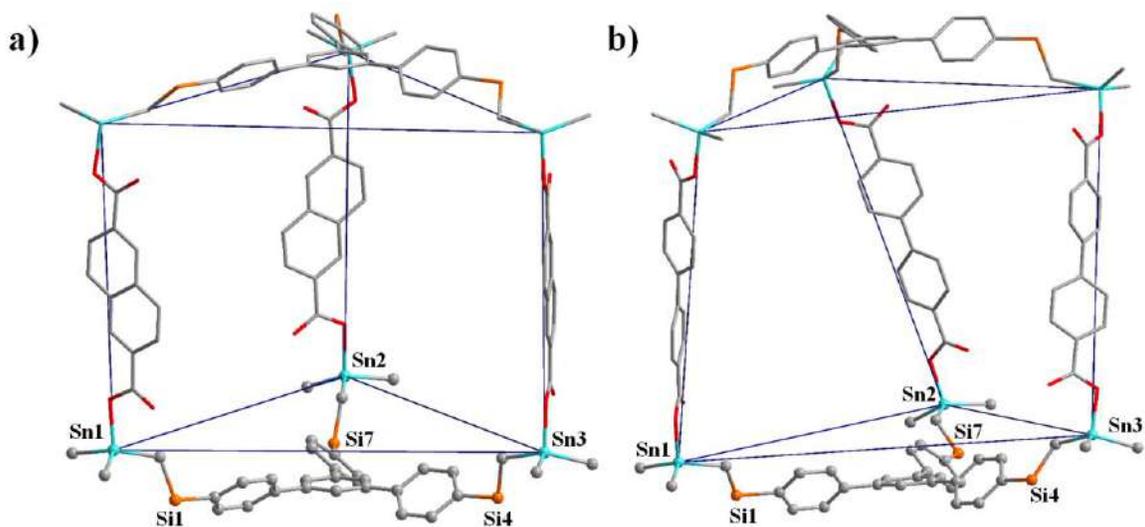


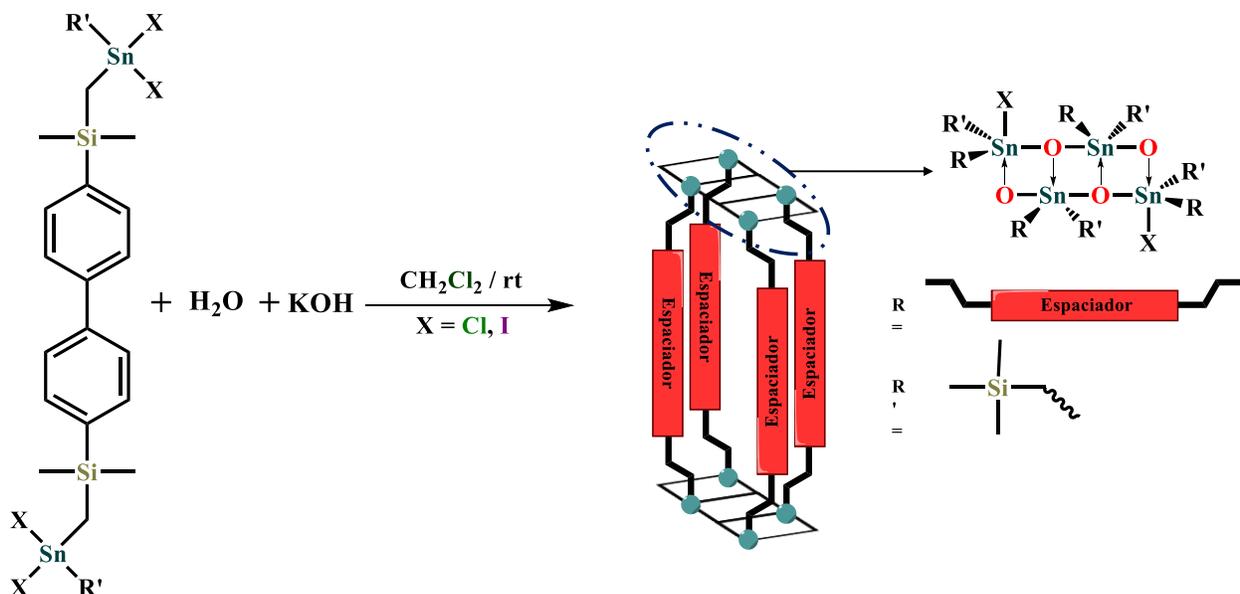
Figura 140. Estructuras obtenidas por medio de cálculos teóricos DFT (B3LYP/def2-SVP) de los compuestos tipo caja a) **CC1** y b) **CC2**.

Tabla 18. Desplazamientos químicos de RMN de los carbonos y sus respectivos hidrógenos de los bloques constructores.

	CC1		CC2	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
1	1.5	0.51, s	1.0	0.42, s
2	4.1	0.65, s	0.4	0.36
3	6.0	0.44, s	---	---
4	2.1	0.19, s	---	---
1'	139.0	---	138.8	---
2'	134.9	7.72, d	134.9	7.38, d
3'	127.3	7.48, d	127.1	7.64, s
4'	142.0	---	134.9	---
5'	143.0	---	141.9	---
6'	126.1	7.91, s	126.1	7.82, s
i	---	---	141.7	---
o	---	---	137.2	7.85
m	---	---	129.3	7.27
p	---	---	130.4	7.18
1''	171.4	---	172.6	---
2''	131.9	---	129.5	---
3''	131.6	8.56	132.0	8.38
4''	127.8	8.05	127.5	7.54
5''	129.7	7.56	134.7	---
6''	135.1	---	---	---
$\delta^{119}\text{Sn}$	134		-32	
$\delta^{29}\text{Si}$	-2.3, 1.6		-2.1	

6.6 Formación de jaulas basadas en un bis(tetraorganoestanoxano)

Los bloques constructores **BC6** y **BB8** permiten formar estructuras tipo caja basados en bis(tetraorganoestanoxanos), en los cuales se tienen dos átomos de halógeno enlazados a cada átomo de estaño. Haciendo reaccionar el bloque constructor **BB8** con $\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ con una estequiometria 1:2, en diclorometano se obtiene un sólido blanco, se lava con agua. Una vez limpio el compuesto se seca a vacío y se obtiene un sólido blanco con rendimiento del 50 %.



Esquema 28. Síntesis general para la formación de estructuras tipo caja **CC3** y **CC4** partiendo de los bloques constructores **BB6** y **BB8**.

El producto **CC3** que se formó a partir de **BB8** se analizó por medio de DRXMC (en la Tabla 22 se resumen los datos cristalográficos más importantes). En la estructura molecular (Figura 140) se observa la presencia de dos unidades bis(tetraorganodiostanoxano) con estructura tipo escalera con distancias de enlace Sn–O en el rango de 2.022(3)–2.489(12) Å. En las unidades Sn_2O_2 los ángulos de enlace son diferentes entre sí y se desvían significativamente de 90° , siendo aquellos con los O *exo* más grandes que con los O *endo* [°]: O1–Sn1–O2 73.37(13), Sn1–O2–Sn6 133.72(15), O1–Sn2–O3 147.90(14), O1–Sn2–O2 73.87(13), Sn2–O2–Sn6 104.26(14), O2–Sn6–O4 142.3(3), Sn2–O3–Sn4 128.43(19), Sn2–O3–Sn6 104.53(15), O3–Sn6–O4 68.9(3), O3–Sn4–O4 68.6(3), Sn6–O3–Sn4 118.86(18), Sn4–O4–Sn6 102.4(4)°. Los ángulos de torsión entre los planos de los ciclos Sn_2O_2 (A, B y C) son 9.2, -13.5 y 13.5° indicando una estructura escalera relativamente plana. Las distancias de enlace con los átomos de cloro son Sn1–Cl1 2.489(12) y Sn3–Cl2 2.476(4) Å.

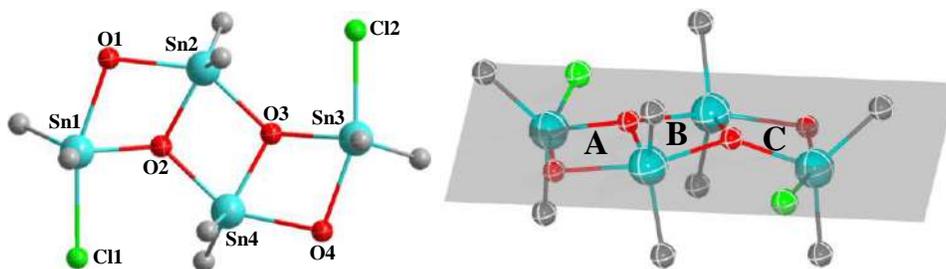


Figura 141. Perspectiva del fragmento tipo escalera en la estructura molecular del compuesto **CC3**.

En las unidades bis(tetraorganodiorganostano) se tienen dos tipos de átomos de estaño químicamente distintos, aunque ambos son pentacoordinados con geometría de bipirámide trigonal distorsionada (Figura 142). El Sn1 está enlazado a un oxígeno (O1) y un cloro en posiciones axiales y dos átomos de carbono y otro oxígeno (O2) en posiciones ecuatoriales, el Sn2 está enlazado a dos átomos de oxígeno en posiciones axiales (O1 y O3) y dos átomos de carbono y un tercer oxígeno (O2) en posiciones ecuatoriales (en la Tabla 20 se muestran las distancias de enlace y los ángulos de enlace alrededor del centro metálico) (Figura 141).

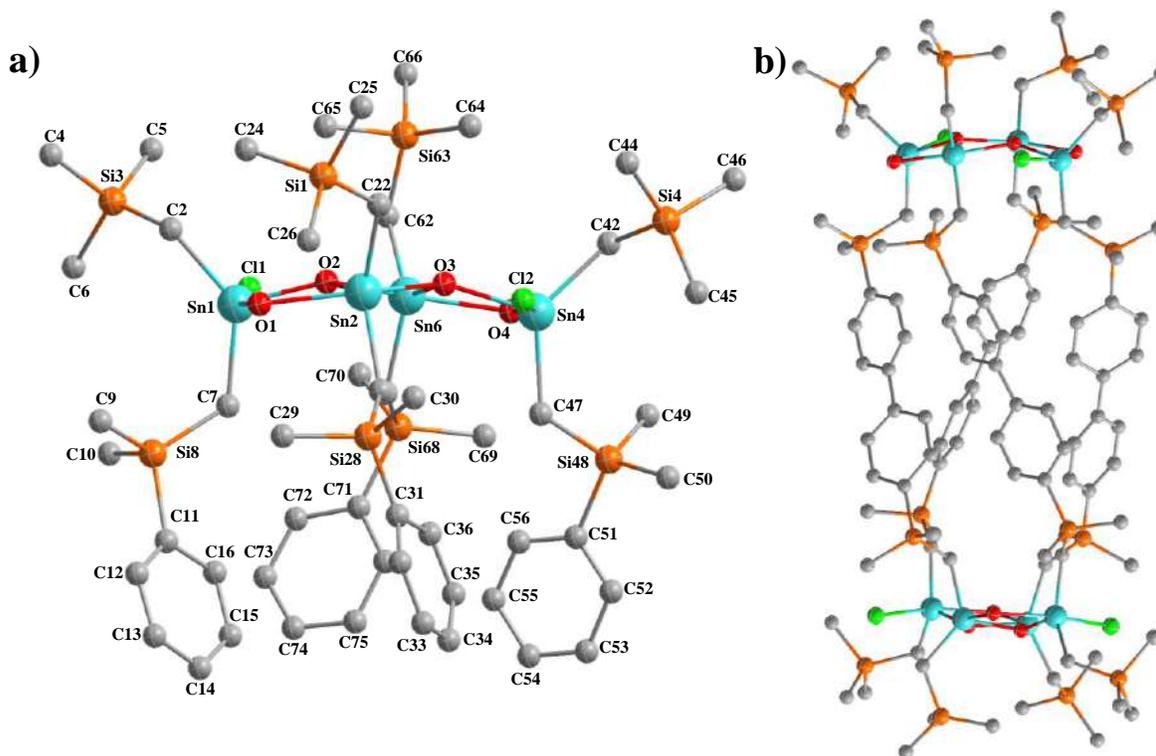


Figura 142. a) Unidad asimétrica de la estructura del compuesto **CC3**, b) estructura molecular tipo jaula completa.

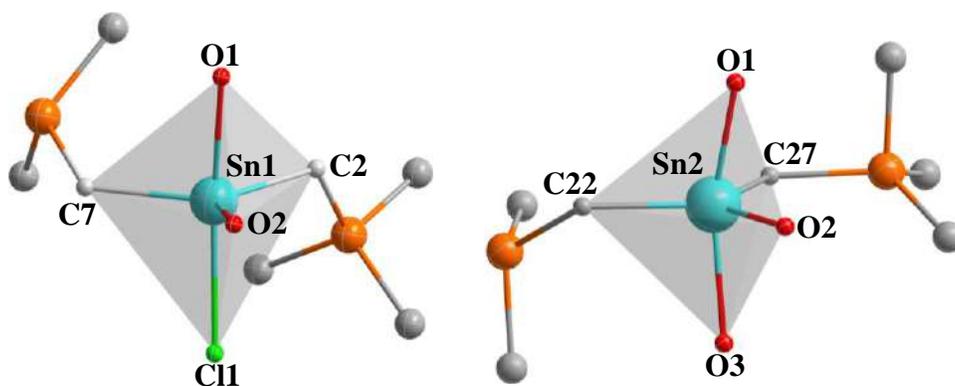


Figura 143. Geometrías de coordinación alrededor de los átomos de estaño en la estructura del compuesto **CC3**.

Tabla 19. Distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto **CC3**.

Sn1–Cl1	2.489(12)	O1–Sn1–Cl1	159.07(11)	C2–Sn1–Cl1	99.82(14)
Sn1–O1	2.258(4)	O2–Sn1–Cl1	85.70(9)	C2–Sn1–O1	90.29(17)
Sn1–O2	2.022(3)	O2–Sn1–O1	73.37(13)	C2–Sn1–C7	130.4(2)
Sn1–C2	2.126(5)	O2–Sn1–C2	118.36(17)	C7–Sn1–Cl1	95.14(15)
Sn1–C(7)	2.129(4)	O2–Sn1–C7	109.69(17)	C7–Sn1–O1	92.06(17)
Sn2–C22	2.13(2)	O2–Sn2–O1	73.87(13)	C22–Sn2–O1	104.4(4)
Sn2–O2	2.044(3)	O2–Sn2–O3	74.36(13)	C22–Sn2–O3	95.8(5)
Sn2–O3	2.151(4)	O2–Sn2–C22	121.1(6)	C27–Sn2–O1	92.54(16)
Sn2–C22	2.14(2)	O2–Sn2–C27	112.71(16)	C27–Sn2–O3	95.48(16)
Sn2–C27	2.120(4)	O3–Sn2–O1	147.90(14)	C27–Sn2–C22	126.0(6)
Sn3–O3	1.982(4)	O3–Sn3–O4	68.6(3)	C42–Sn3–O4	86.7(6)
Sn3–O4	2.259(10)	O3–Sn3–Cl14	91.07(14)	C42–Sn3–Cl14	100.1(4)
Sn3–Cl14	2.476(4)	O3–Sn3–C42	114.4(5)	C42–Sn3–C47	133.7(5)
Sn3–C42	2.132(16)	O3–Sn3–C47	108.7(4)	C47–Sn3–O4	93.8(5)
Sn3–C47	2.140(12)	O4–Sn3–Cl14	159.5(3)	C47–Sn3–Cl14	95.3(4)
Sn4–O2	2.165(3)	O2–Sn4–O4	142.3(3)	C62–Sn4–O2	96.16(17)
Sn4–O3	2.050(4)	O3–Sn4–O2	73.94(13)	C62–Sn4–O4	104.6(3)
Sn4–O4	2.193(12)	O3–Sn4–O4	68.9(3)	C62–Sn4–C67	137.0(3)
Sn4–C62	2.118(6)	O3–Sn4–C62	114.50(19)	C67–Sn4–O2	92.67(17)
Sn4–C67	2.128(5)	O3–Sn4–C67	108.4(2)	C67–Sn4–O4	92.1(4)

La unidad asimétrica de la estructura contiene a la mitad de la jaula molecular (Figura 141), en donde se observa que los grupos alifáticos (-CH₂-Si-) apuntan hacia el interior de la cavidad con ángulos de torsión [°]: Sn1–C7–Si8–C11 –147.7, Sn2–C27–Si28–C31 –169.1, Sn4–C47–Si48–C51 –176.5 y Sn6–C67–Si68–C71 –174.7: La alineación de las unidades Sn–CH₂–Si–C₆H₄ ocasiona que se compacte la estructura molecular (se cierra la cavidad)

mientras que los grupos $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ apuntan hacia fuera de la estructura con ángulos de torsión [°]: C7–Sn1–C2–Si3 -79.1 , C27–Sn2–C22–Si4 175.8 , C47–Sn3–C42–Si4 -78.1 , C67–Sn4–C62–Si63 -81.6° . Para la formación de un [bis(tetraorganodiorganostano) = BTODE] se necesitan 4 átomos metálicos; debido a que el bloque constructor **BB8** tiene dos átomos de estaño en los extremos, con 4 bloques constructores se forman dos unidades de BTODE, formando una estructura tetramérica tipo jaula (Figura 141).

El esqueleto de la jaula está formado por 80 átomos ($\text{C}_{56}\text{O}_8\text{Si}_8\text{Sn}_8$). Las dimensiones de la jaula octanuclear de organoestaño son de $16.0 \times 6.1 \times 2.8 \text{ \AA}^3$ (Figura 141b). Las distancias transanulares entre los átomos $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$ de son de $16.5\text{--}17.0 \text{ \AA}$, y de $\text{Si}\cdots\text{Si}$ de $10.0\text{--}13.5 \text{ \AA}$. La conformación de la estructura molecular es estabilizada por contactos intramoleculares $\text{CH}\cdots\pi$ entre anillos aromáticos vecinos de los grupos espaciadores con distancias $\text{H}\cdots\text{centroide}$ de $2.81\text{--}3.11 \text{ \AA}$ (Figura 143), estos contactos podrían ser la fuerza motriz para que se forme la jaula, y no un ensamble polimérico. Los grupos bifenilo de la jaula presentan desorden posicional (rotacional), el cual se omitió en la Figura 141 para mayor claridad; este desorden podría ser un indicio para un comportamiento de dinámica molecular en estado sólido.⁶⁴ Los bifenilos están cruzados entre sí, lo que ocasiona una torsión mutua de los grupos BTODE por un ángulo aproximado de 79.3° . Este ángulo se determinó a través de la sobreposición de dos rectas formadas por los átomos de Sn_{exo} en cada unidad de BTODE. Este movimiento de torsión cierra el espacio interior del compuesto.

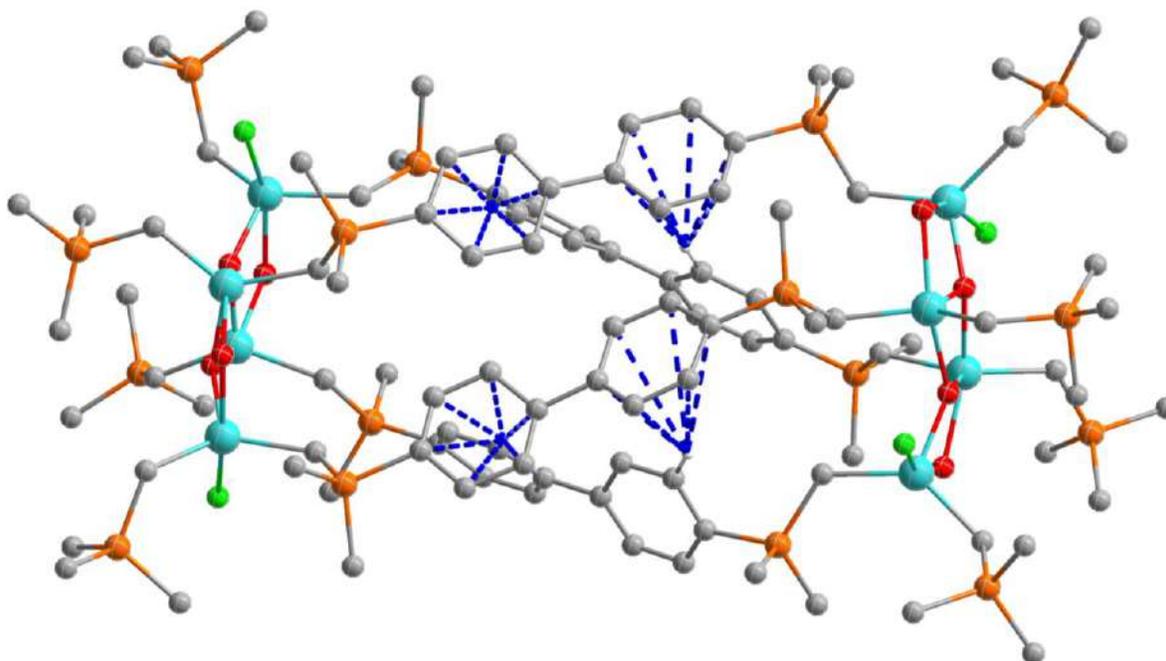


Figura 144. Interacciones intramoleculares en la jaula del compuesto **CC3**.

También se analizó el compuesto **CC4** por medio de DRXM; al igual que para el compuesto **CC3** se observa la formación de la estructura tipo escalera, conformada por dos grupos estaño oxano (Figura 144) con distancias de enlace Sn–O de 2.026(3)–2.239(6) Å y ángulos de enlace O–Sn–O de 73.4(2)–115.5(2)° de; en la Figura 144 se observa que los elementos de la escalera están casi planos, como lo ilustran los ángulos de torsión Sn₂O₂ (A, B y C) son 11.3(2), 12.0 y –12.5° indicando una estructura escalera relativamente plana. Las distancias de enlace con los átomos de iodo son Sn1–I1 2.838(1) y Sn4–I4 2.8650(1) Å.

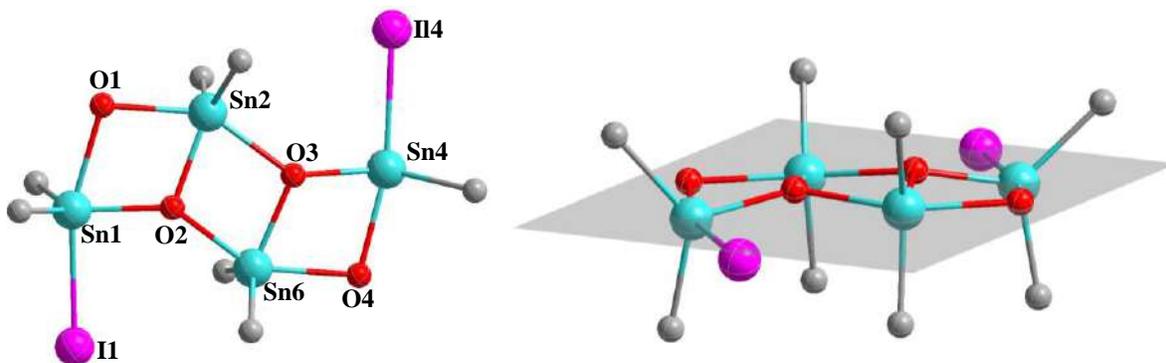


Figura 145. Formación de la estructura tipo escalera del compuesto **CC4**.

Las geometrías de coordinación de los átomos de Sn son similares al compuesto **CC3** (Figura 145).

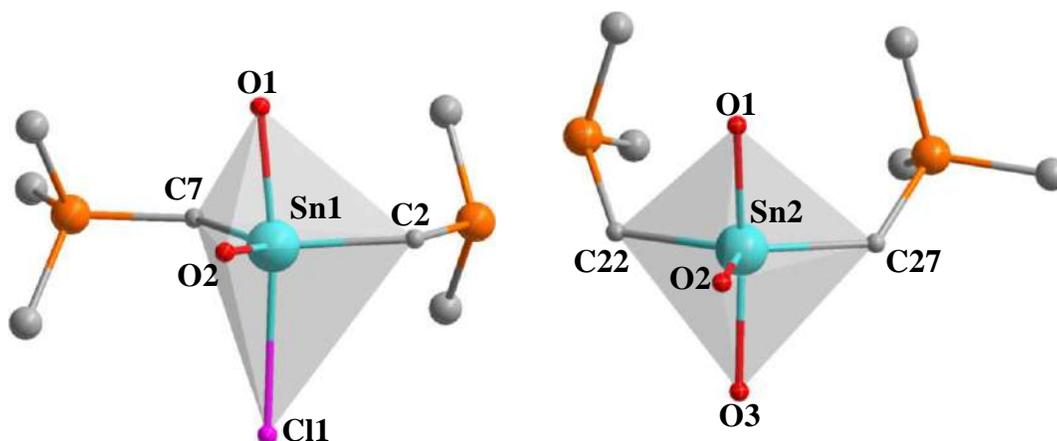


Figura 146. Geometrías de coordinación de los átomos de estaño en el compuesto **CC4**.

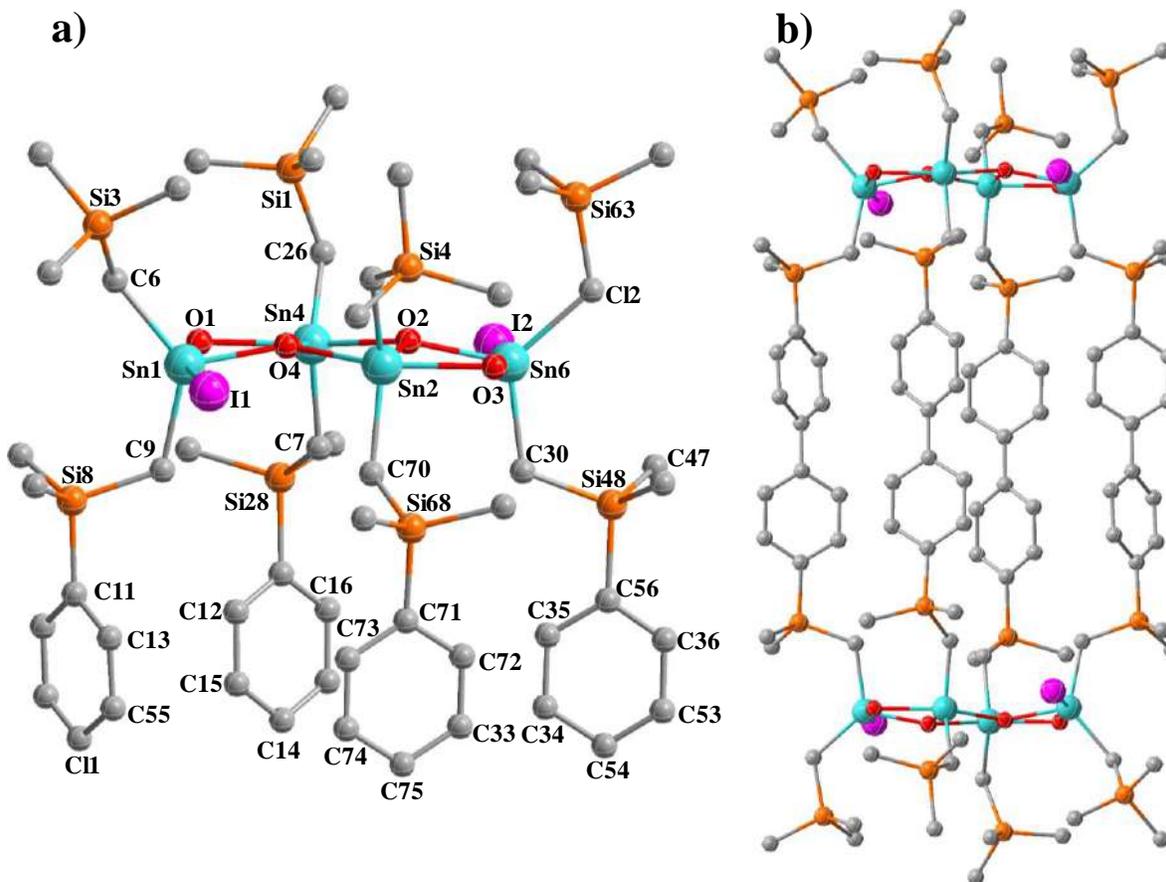


Figura 147. a) Unidad asimétrica de la estructura del compuesto **CC4**, b) estructura molecular tipo jaula completa.

A diferencia del compuesto **CC3**, en **CC4** las unidades BTODE están paralelas entre sí, como lo indica el ángulo de las rectas $\text{Sn}_{\text{exo}} \cdots \text{Sn}_{\text{exo}}$ que es igual a 0° . Por ello, se observa la presencia de cavidades en la estructura, lo cual nos indica que puede ser un compuesto potencial para la adsorción de CO_2 o para la inclusión de moléculas neutras que son temas de interés actual. Las cavidades son adecuadas para la inclusión de moléculas aromáticas tales como bifenilo, bipyridina, etc. Esto se ilustra en la Figura 147 que se generó utilizando la modalidad “voids” dentro del programa “Mercury” (Probe radius = 1.2, Grid spacing = 0.7).

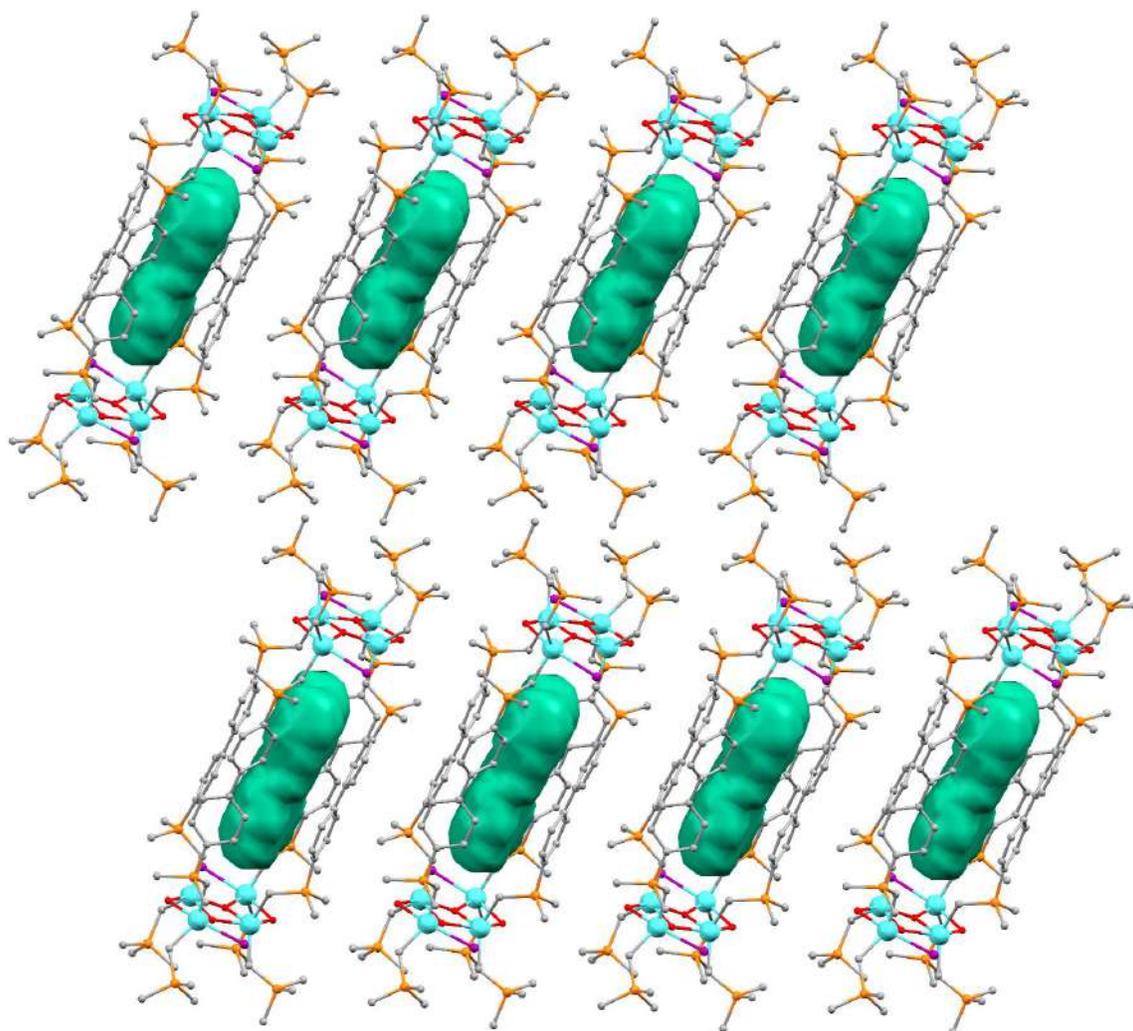


Figura 148. Perspectiva de las cavidades en el compuesto **CC4**.

Jurkschat y co. se han preguntado qué tan larga podría ser la distancia entre dos unidades de bloques constructores sin que la estructura se transforme en otra especie química, como un polímero de coordinación. En 2004 se reportaron estructuras con separaciones entre las agrupaciones tipo escalera de 12.3 Å para un bloque dinuclear de estaño con un espaciador de 7 metilenos (Figura 148a)⁶⁵ y 14.8 Å para la estructura con un espaciador de 10 metilenos (Figura 148b).⁶⁵ Con los bloques constructores **BB8** y **BB10** se logró la formación de jaulas con una distancia entre los átomos de estaño de 16.0 y 16.7 Å (Figura 148c, d) que son las distancias más largas hasta este momento, lo que empieza a generar la perspectiva para la inclusión de huéspedes dentro de las cavidades. Las conformaciones diferentes de las jaulas **CC3** y **CC4** permiten visualizar que es posible variar el tamaño de la cavidad a través de la torsión mutua de los grupos BTODE.

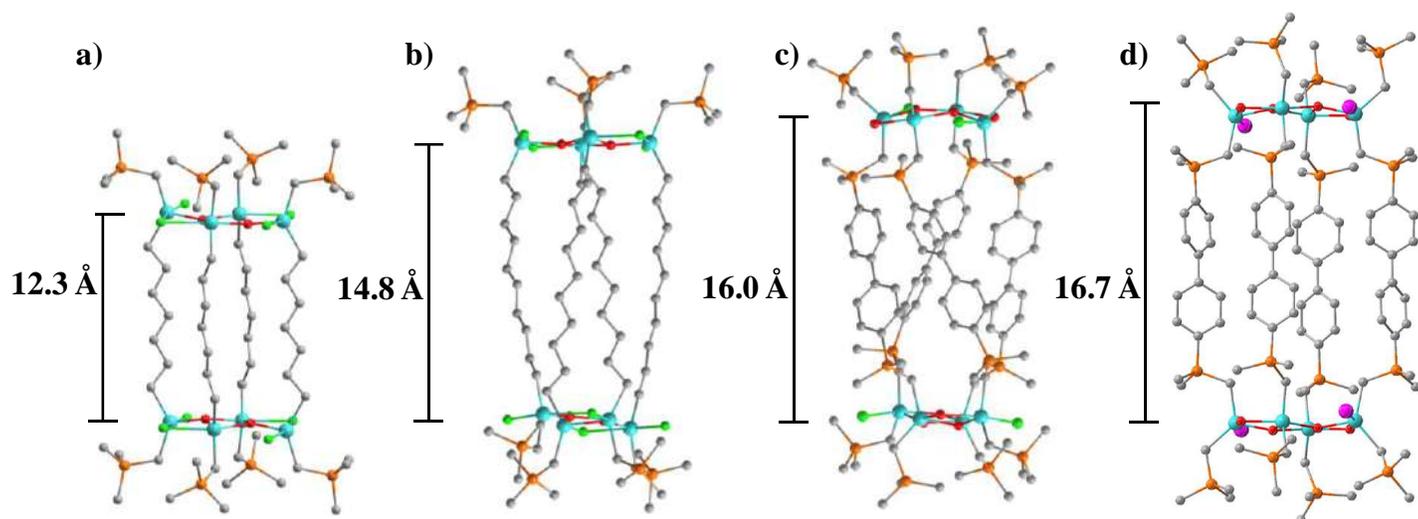


Figura 149. Comparación del tamaño entre jaulas basadas en BTODE derivados de bloques de construcción dinucleares.

Tabla 20. Resumen de los datos cristalográficos de los compuesto tipo jaula **CC3** y **CC4**.

Compuesto	CC3	CC4
Formula Empírica	$C_{52}H_{92}Cl_2O_4Si_8Sn_4$	$C_{104}H_{176}I_4O_8Si_{16}Sn_8$
Peso molecular	1551.63	3461.0
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	P1 2/c	$P\bar{1}$
a (Å)	27.0956(7)	12.1102(4)
b (Å)	12.7836(3)	12.5736(5)
c (Å)	22.0724(9)	26.2432(11)
α (°)	90	81.0790(10)
β (°)	104.951(3)	77.6900(10)
γ (°)	90	80.2780(10)
V (Å ³)	7386.6(4)	3818.55
Z	4	1
D_{calc} (Mg/m ³)	1.395	1.544
μ (mm ⁻¹)	1.574	18.561
F (000)	3128	1700
Tamaño del Cristal (mm ³)	0.02 x 0.02 x 0.01	0.18 x 0.15 x 0.1
Reflexiones colectadas	153571	26230
Datos/restricciones/parámetros	24606/90/968	14396/0/651
Goodnes-of-fit on F^2	1.066	1.047
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1= 0.0649 wR2= 0.1421	R1= 0.0475 wR2= 0.1201
Índices de R (todos los datos)	R1= 0.1089 wR2= 0.1604	R1= 0.0520 wR2= 0.1238

7. CONCLUSIONES

Con el propósito de sintetizar compuestos dinucleares de estaño que fueran óptimos para la formación de ensamblajes con estructura discreta, tales como macrociclos y cajas, se sintetizaron los compuestos **PRE1** y **PRE2**, los cuales no han sido adecuados para este objetivo ya que tienden a fragmentarse en las reacciones de conversión con yodo o HCl debido a la poca estabilidad de los enlaces $C_{ar}-CH_2-Sn$.

Esta problemática pudo resolverse al introducir un grupo $-SiMe_2-$ entre el espaciador aromático y el grupo $-CH_2SnR_3$, lo que permitió la generación de una serie de bloques de construcción di- y tri-nucleares útiles para reacciones de auto-ensamble con ligantes orgánicos. El método de síntesis desarrollado ha sido muy efectivo ya que los bloques constructores se pueden sintetizar en escala de gramos. El análisis de las estructuras moleculares de los bloques constructores di- y tri-nucleares permitió concluir que son compuestos potenciales para la formación de macrociclos y jaulas, esto debido a que los centros metálicos pueden orientarse en forma “*syn*”, lo cual facilita la coordinación directa con un ligante ditópico.

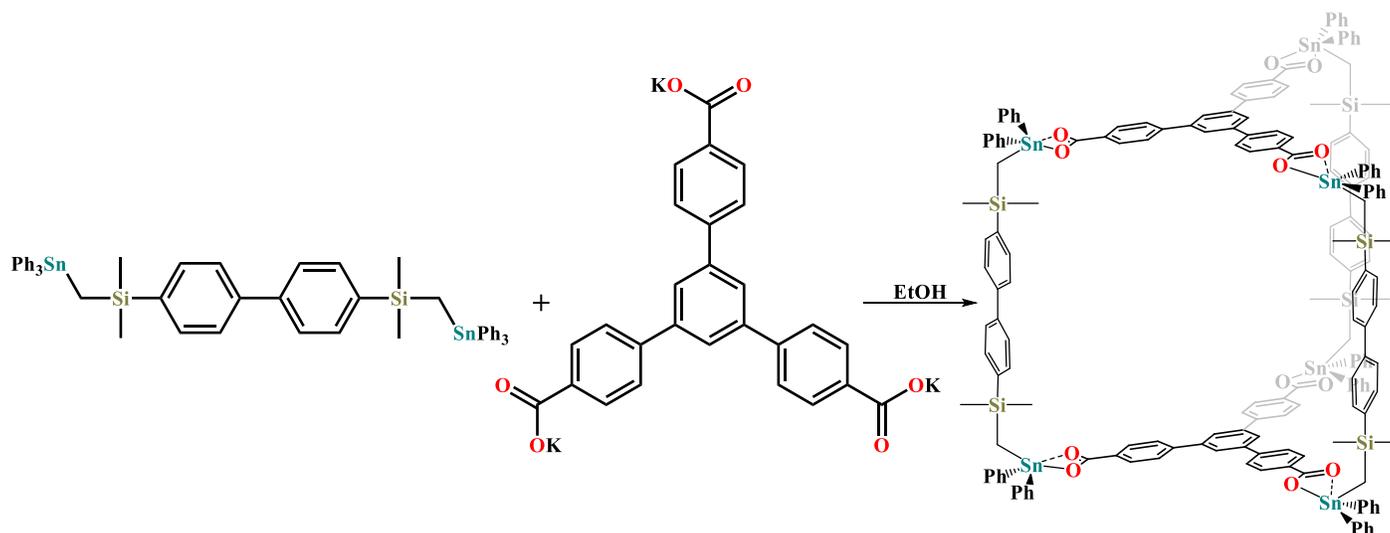
Analizando las estructuras moleculares de los macrociclos obtenidas, se puede argumentar que el ensamble [1+1] macrocíclico es favorecido en presencia de ligantes con disposición aproximadamente lineal y un espaciador con el tamaño adecuado para llenar el espacio entre los dos átomos de estaño en el bloque de construcción, 1,3- C_6H_4 , 1,3- C_6H_3N , 1,4- C_6H_3N , 1,4-piperazina-bisdtc. Al utilizar un espaciador más grande entre los grupos coordinantes, se observa la forma de agregados [2+2] o [m+m], como se mostró en la reacción con el bloque dinuclear **BB3** con el ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico. En las estructuras de rayos X de los macrociclos se observa una molécula de disolvente coordinada a cada átomo de estaño, por lo que se hicieron experimentos de RMN de ^{119}Sn con disolventes de distinta basicidad ($CDCl_3$, $MeOD-d_4$, $py-d_4$ y $DMSO-d_6$), en los cuales se observa un cambio de desplazamiento químico para las señales de estaño. Esto indica que los átomos de estaño están susceptibles a la asociación de disolventes coordinantes.

Asimismo, emplear bloques trinucleares de estaño, se puede alcanzar la generación de estructuras caja, ya sea por la generación de estanoxanos o la combinación con ligantes dicarboxílicos. Estas cajas poseen cavidades que pueden ser exploradas para la formación de compuestos de inclusión, por ejemplo, con sistemas aromáticos.

Al analizar los bloques constructores trinucleares se observó una diferencia de solubilidad al comparar el derivado con un grupo fenilo, con un grupo $-CH_2Si(CH_3)_3$ enlazado al átomo de estaño, siendo los bloques trinucleares de estaño con los grupos R alifáticos más solubles.

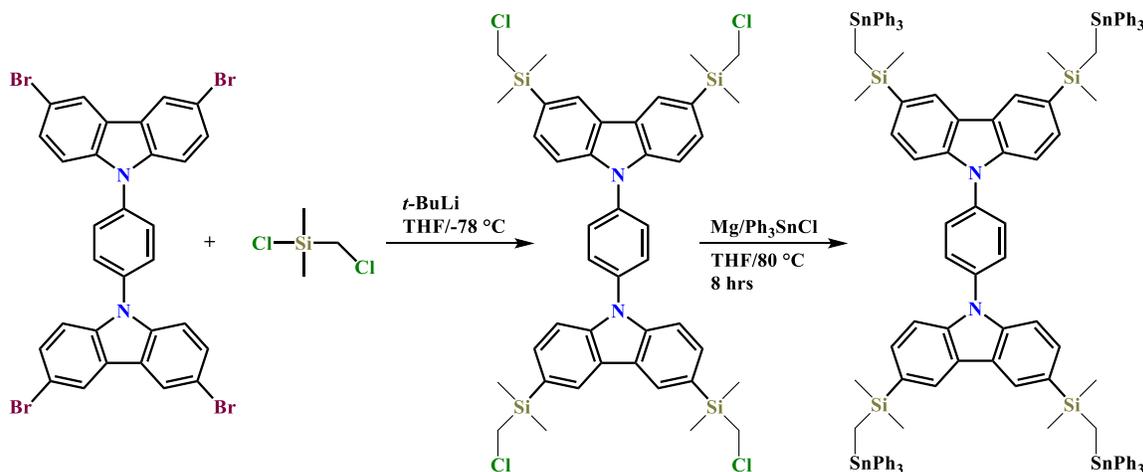
8. PERSPECTIVAS

Los bloques constructores presentados en este trabajo se prestan para una gran gama de futuras reacciones. Los bloques constructores dinucleares se podrán utilizar para la formación de cajas moleculares, utilizando ligantes tricarboxilato, como por ejemplo en la reacción siguiente:



Esquema 29. Propuesta de compuestos tipo caja a partir de bloques dinucleares de estaño y ligantes orgánicos tritópicos.

Al observar que la formación de bloques di y trinucleares es viable, se puede pensar en la formación de un bloque tetranuclear, por ejemplo, el espaciador tipo biscarbazol donde en las aristas acomodarían el grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SnPh}_3$ como se muestra en el esquema 30. De esta manera se tendría acceso a una gran gama de jaulas con tamaño diferente.



Esquema 30. Propuesta de compuestos tetranucleares de estaño.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. a) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438. b) F. Wessendorf, B. Grimm, D. M. Guldi, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10786–10795. c) W. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, *Science* **2011**, *334*, 340–343. d) K. S. Wimbush, W. F. Reus, W. G. Van der Wiel, D. N. Reinhoudt, G. M. Whitesides, C. A. Nijhuis, A. H. Velders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 10374–10378. e) G. Ungar, Y. Liu, X. Zeng, V. Percec, W. D. Cho, *Science* **2003**, *299*, 1208–1211. f) V. Percec, *Phil. Trans. R. Soc.* **2006**, 2709–2719. g) M. J. E. Resendiz, J. C. Noveron, H. Disteldorf, S. Fischer, P. J. Stang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 651–653. h) M. Xu, S. Wu, F. Zeng, C. Yu, *Langmuir* **2010**, *26*, 4529–4534.
2. a) P. D. Beer, N. Berry, M. G. B. Drew, O. D. Fox, M. E. Padilla-Tostaand, S. Patell, *Chem. Commun.* **2001**, 199–200. b) O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7111–7112. c) O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 135–140.
3. a) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983. b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908.
4. W. W. H. Wong, D. Curiel, A. R. Cowley, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2005**, 359–364.
5. R. W. Saalfrank, B. Demieitner; *Transition Metals in Supramolecular Chemistry Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Ed. J. P. Sauvage, Wiley, Weinheim, **1999**, *5*, 1.
6. a) W. W. H. Wong, D. Curiel, A. R. Cowley, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2005**, 359–360. b) P. D. Beer, N. G. Berry, A. R. Cowley, E. J. Hayes, E. C. Oates, W. W. H. Wong, *Chem. Commun.* **2003**, 2408–2409.
7. a) J. Cooksonand, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2007**, 1459–1472. b) J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871–892.
8. M. A. Buntine, F. J. Kosovel, E. R. T. Tiekink, *CrystEngComm.* **2003**, *5*, 331–336.
9. a) Q.-R. Fang, G. S. Zhu, Z. Jin, Y. Y. Ji, J.-W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang, S. L. Qiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6638–6642. b) C. Schmuck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5830–5833. c) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508. d) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1018–1033. e) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425. f) Q. F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, 1144–1147. g) A. K. Bar, R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, *Inorganic Chemistry* **2009**, 10880–10882. h) J. W. Steed, J. L. Atwood, *The Supramolecular Chemistry of Life. In Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: 2009, 49-104; i) J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151–160. j) J. W. Steed, J. L. Atwood, P. A. Gale, *Definition and Emergence of Supramolecular Chemistry. In Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: 2012; k) J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2378–2379.

10. J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1655–1657.
11. J. L. Atwood, J. E. D. Daves, D. D. MacNicol, F. Vögtle, *Elsevier, Oxford, Comprehensive Supramolecular chemistry*, **1996**, 6.
12. J.W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*; Wiley: Chichester, **2000**.
13. Molecular Inclusion and Molecular Recognition-Clathrates I and II (Topics in Current Chemistry, Vols. 140 and 149); E. Weber, Ed.; Springer-Verlag: Berlin-Herdelberg, **1987, 1988**.
14. A. Anthony, G. R. Desiraju, Jett, R. K. R., N. N. L Nodhavi, A. Nagia, R. Thaimattam. V. R. Thallad, *Cryst. Eng.* **1998**, 1, 1–18.
15. a) D. Meinhold, W. Seichter, K Köhnke, J. Seidd, E. Weber, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 958–961. b) 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, E. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, 8, 1619–2011. c) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525. d) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction: Evidence, Nature, and Consequences* (Wiley–VCH, New York, **1998**). e) C. D. Sherril, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 4, 1020–1028.
16. a) L. Pellerito, L. Nogy, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 224, 111–150. b) V. Chandrasekhar, S. Nagendran, V. Baskar, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 235, 1–52.
17. a) G. Valerio, G. Raos, S. V. Meille, P. Metrangolo, G. Resnati, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1617–1620; b) R. Weiss, O. Schwab, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 968–974.
18. a) Y. X. Lu, J. W. Zou, Y. H. Wang. H. X. Zhang, Q. S. Yu, Y. J. Jiang, *THEOCHEM* **2006**, 766, 119–124; b) H. G. Lee, A. Engel, H. P. Josel, F. Vogtle, W. Schuh, H. Puff, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1621–1627.
19. P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 386–395.
20. a) T. Sakurai, M. Sundaralingam, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr* **1963**, 16, 354–363. b) G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8725–8726.
21. a) D. Cardell, G. Hogarth, S. Faulkner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1321–1324. b) K-H. Yiah, G-H. Lee, S-L. Huang, Y. Wang. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 114–121.
22. a) R. García-Zarracino, H. Höpfl, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3120–3130. b) V. Chandrasekhar, C. Mohapatra, R. J. Butcher, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 3285–3295. c) D. Du, Z. Jiang, C. Liu, A. M. Sakho, D. Zhu, L. Xu, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2549–2558.
23. a) R. Reyes–Martinez, P. G. Garcia, M. Lopez–Cardoso, H. Hopfl, H. Tlahuext, *Dalton Trans.* **2008**, 46, 6624–6627. b) M. Mehring, M. Schürmann, Hans Reuter, D. Dakternieks, K. Jurkschat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1112–1114, c) K. Jurkschat, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organometal. Chem.*, **2003**, 17, 819–820.

24. a) R. García-Zarracino, H. Höpfl, M. Güizado-Rodríguez, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1651–1654. b) C. Mohapatra, V. Chandrasekhar, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 406–409. R. K. Metre, C. Mohapatra, D. Sahoo, V. Chandrasekhar, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3364–3371. K. Gopal, S. Kundu, R. K. Metre, V. Chandrasekhar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1147–1151.
25. a) W. Uhl, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 259. (b) H. Höpfl, *Structure and Bonding*; H. W. Roesky, D. A. Atwood, Eds. Springer Verlag: Berlin, **2002**, *103*, 1–56.
26. a) H-Y. Wang, S. Cao, L-H. Huo, J-G. Zhao, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m3152. b) I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1697. c) H. Billeter, F. Hohn, I. Patenburg, U. Ruschewitz, *Acta Cryst.* **2003**, *C59*, m130. d) M. Shao, M-X. Li, H. Dai, W-C. Lu, B-L. An, *J. Mol. Struct.* **2007**, *829*, 155–160.
27. a) J. H. Wengrovius, M. F. Garbauskas, *Organometallics* **1992**, *11* 1334–1342. b) R. G. Zarracino, J. R. Quiñones, H. Höpfl, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3835–3845. c) V. Chandrasekhar, R. Thirumoorthi, *Organometallics* **2007**, *26*, 5415–5422. d) I. F. Hernández-Ahuactzi, H. Höpfl, V. Barba, P. Román-Bravo, L. S. Zamudio-Rivera, H. I. Beltrán, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2746–2755.
28. a) S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 235–249. b) T. S. B. Baul, K. S. Sigh, A. Lyčka, A. Linden, S. Song, A. Zapata, G. Eng, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, *20*, 788–797. c) S. P. Gupta, *Chem. Rev.* **1994**, *96*, 1507–1551. d) M. Nath, S. Pokharia, R. Yadav, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 99. e) G-L. Zheng, J-F. Ma, J. Yang, Y-Y. Li, X-R. Hao, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3761–3768. f) M. Mehring, I. Paulus, B. Zobel, M. Schürmann, K. Jurkschat, A. Duthie, D. Dakternieks, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 153–160. g) R. O. Day, V. Chandrasekhar, K. C. Kumara Swamy, J. M. Holmes, S. D. Burton, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2887–2893. h) V. Chandrasekhar, K. Gopal, P. Thilagar, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 420–434. i) R. R. Holmes, C. G. Schmid, V. Chandrasekhar, R. O. Day, J. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1408. j) N. W. Alcock, S. M. Roe, *Dalton Trans.* **1989**, 1589–1598. k) V. Chandrasekhar, R. O. Day, J. M. Holmes, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 958–964. l) T. P. Lockhart, W. F. Manders, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6611. m) C. S. Parulekar, V. K. Jain, T. K. Das, A. R. Gupta, B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 193–199. n) T. P. Lockhart, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1987**, *6*, 2471–2478. o) J. F. Vollano, R. O. Day, D. N. Rau, V. Chandrasekhar, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3153–3160. p) P. J. Smith, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2495–2499. q) M. Gielen, A. E. Khouloufi, M. Biesemans, F. Kayser, R. Willem, *Organometallics* **1994**, *13*, 2849–2857. r) S. W. Ng, V. G. K. Das, G. Pelizzi, F. Vitali, *Heteroatom. Chem.* **1990**, *1*, 433–499.
29. a) W. W. H. Wong, D. Curiel, A. R. Cowley, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2005**, 359–360. b) P. D. Beer, N. G. Berry, A. R. Cowley, E. J. Hayes, E. C. Oates, W. W. H. Wong, *Chem. Commun.* **2003**, 2408–2409.

30. a) D. Cardell, G. Hogarth, S. Faulkner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1321–1324. b) K-H. Yiah, G-H. Lee, S-L. Huang, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 114–121.
31. M. A. Buntine, F. J. Kosovel, E. R. T. Tiekink, *CrystEngComm*. **2003**, 5, 331–336.
32. E. R. T. Tiekink, *Appl. Organometal Chem.* **2008**, 22, 533–550.
33. a) P. D. Beer, A. G. Cheetham, M. G. B. Drew, O. D. Fox, E. J. Hayes, T. D. Rolls, *Dalton Trans.* **2003**, 603–611. b) W. W. H. Wong, J. Cookson, E. A. L. Evans, E. J. L. McInnes, J. Wolowska, J. P. Maher, P. Bishop, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2005**, 2214–2216. c) O. D. Fox, M. G. B. Drew, E. J. S. Wilkinson, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2000**, 391–392.
34. L. H. Uppadine, J. M. Weeks, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2001**, 3367–3372.
35. M. D. Pratt, P. D. Beer, *Tetrahedron* **2004**, 60, 11227–11238.
36. a) J. Hamecek, C. Piguet, *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 7783–7792. b) N. W. Alcock, J. Culuer, *Dalton Trans.* **1992**, 1477–1484. c) D. C. Menezes, G. M. de Lima, A. O. Porto, C. L. Dannici, J. D. Ardisson, A. C. Dorrchetto, J. Ellena, *Polyhedron* **2004**, 23, 2103–2109.
37. M. D. Pratt, P. D. Beer, *Tetrahedron* **2004**, 60, 11227–11238.
38. W. W. H. Wang, D. E. Phipps, P. D. Beer, *Polyhedron* **2004**, 23, 282–288.
39. a) E. Santacruz-Juárez, J. Cruz-Huerta, I. F. Hernández-Ahuactzi, R. Reyes-Martínez, H. Tlahuext, H. Morales-Rojas, H. Höpfl, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9804–9812. b) I. Rojas-León, J. A. Guerrero-Alvarez, J. Hernández-Paredes, H. Höpfl, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 401–403. c) R. Reyes-Martínez, R. Mejía-Huicochea, J. A. Guerrero-Álvarez, H. Höpfl, H. Tlahuext, *ARKIVOC* **2008**, 5, 19–30.
40. A. Torres-Huerta, H. Höpfl, H. Tlahuext, I. F. Hernández-Ahuactzi, M. Sánchez, R. Reyes-Martínez, D. Morales-Morales, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 61–69.
41. a) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1009–1020. b) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1488–1508. c) G. V. Oshovsky, I. D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2366–2393. d) C. Schmuck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5830–5833. e) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 1^{er} ed. Wiley: Chichester, U.K. **2000**. f) C. J. Hastings, M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6938–6940.
42. a) D. Ajami, J. Rebek Jr., *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 990–999. b) T. Taira, D. Ajami, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11971–11973. c) A. Lledó, J. Rebek Jr., *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8630–8632. d) T. Taira, D. Ajami, J. Rebek Jr., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8508–8510. e) L. Avram, Y. Cohen, J. Rebek Jr., *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5368–5375.
43. a) S. J. Dalgarno, S. A. Tucker, D. B. Bassil, J. L. Atwood, *Science* **2005**, 309, 2037–2039. b) J. W. Steed, J. L. Atwood, P. A. Gale in *Supramolecular Chemistry, Vol. 1* (eds.: J. W. Steed, P. A. Gale), John Wiley & Sons, Ltd: **2012**, pp. 3–9.

44. a) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009. b) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488. c) G. V. Oshovsky, I. D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2366. d) C. Schmuck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5830. e) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 1st ed. Wiley: Chichester, U.K. **2000**. f) C. J. Hastings, M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6938–6940.
45. a) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509–518. b) S. Mirtschin, A. S. Turski, R. Scopelliti, A. H. Velders, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14004–14005. c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982. d) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908. e) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518. f) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6902–6903. g) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541–542. h) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1461–1494. i) A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4296–4297.
46. A. F. Wells, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 545.
47. a) A. V. Davis, D. Fiedler, G. Seeber, A. Zahl, R. van Eldik, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1324–1333. b) D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5157–5161. c) R. L. Paul, Z. R. Bell, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4883–4888. d) T. Brassey, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Commun.* **2006**, 3308–3310. e) S. Hiraoka, Y. Kubota, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2000**, *16*, 1509–1510.
48. a) T. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2067–2069. b) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7000–7001. c) K. Takaoka, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2006**, 1625–1627. d) M. Yoshizawa, M. Fujita, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1107–1112. e) T. S. Koblenz, J. Wassenaar, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 247. f) A. W. Kleij, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4219–4220. g) D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9781–9797.
49. a) X. K. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2752–2763. b) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509–518. c) D. A. Caulder, K. N. Raymond, *Dalton Trans.* **1999**, 1185–1200.
50. a) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 91–121. b) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369–378. c) D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 349–358. d) T. D. Hamilton, L. R. MacGillivray, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 419–430. e) M. D. Ward, In *Organic Nanostructures*; Atwood, J., Steed, J., Eds.; Wiley: New York, **2008**. f) A. L. Garay, A. Pichon, S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 846–855. g) S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2006**, 2209–2233. h) R. W. Saalfrank, E. Uller,

- B. Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 149–193. i) P. J. Stang, S. R. Seidel, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983.
51. a) M. Zhang, M. L. Saha, M. Wang, Z. Zhou, B. Song, C. Lu, X. Yan, X. Li, F. Huang, S. Yin, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5067–5074; b) G. Yu, M. Zhang, M. L. Saha, Z. Mao, J. Chen, Y. Yao, Z. Zhou, Y. Liu, C. Gao, F. Huang, X. Chen, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15940–15949. c) C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3012–3035. d) S. Takizawa, K. Kishi, Y. Yoshida, S. Mader, F. A. Arteaga, S. Lee, M. Hoshino, M. Rueping, M. Fujita, H. Sasai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15511–15515; e) S. Wang, T. Sawada, K. Ohara, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2063–2066; f) B. M. Schmidt, T. Osuga, T. Sawada, M. Hoshino, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1561–1564; g) K. M. Choi, D. Kim, B. Rungtaweivoranit, C. A. Trickett, J. T. D. Barmanbek, A. S. Alshammari, P. Yang, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 356–362. c) R. L. Paul, S. P. Argent, J. C. Jeffery, L. P. Harding, J. M. Lynam, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2004**, 3453–3458. d) J. K. Clegg, L. F. Lindoy, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. C. McMurtrie, *Dalton Trans.* **2004**, 2417–2423. e) A. V. Davis, D. Fiedler, M. Ziegler, A. Terpin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15354–15363. b) M. Albrecht, I. Janser, S. Burk, P. Weis, *Dalton Trans.* **2006**, 2875–2880. c) R. M. Yeh, J. Xu, G. Seeber, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6228–6239.
52. a) Host-guest chemistry of coordination cages: a) M. Yoshizawa, J. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438. b) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1650–1659. c) S. Mirtschin, E. Krasniqi, R. Scopelliti, K. Severin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6375–6381. d) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7010–7012. e) R. Custelcean, J. Bosano, P. V. Bonnesen, V. Kertesz, B. P. Hay, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4025–4029. f) A. Stephenson, S. P. Argent, T. R. Johannessen, I. S. Tidmarsh, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 858–870.
53. a) R. García-Zarracino, H. Höpfl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1507–1511; b) N. W. Wu, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7512–7515. c) C. Zhang, R. S. Patil, T. Li, C. L. Barnes, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4312–4314. d) C. Zhang, K. Sikligar, R. S. Patil, C. L. Barnes, S. J. Teat, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9613–9615. e) S. Saha, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6371–6374. f) D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 15828–15832. g) M. Addicoat, T. Bennett, K. Chapman, D. Denysenko, M. Dinca, H. Doan, T. Easun, M. Eddaoudi, O. Farha, L. Gagliardi, F. Haase, F. A. Hajiahmadi, C. Hendon, M. Jorge, S. Kitagawa, C. Lamberti, J. S. M. Lee, K. Leus, J. Li, W. Lin, X. Liu, G. Lloyd, C. Lu, S. Ma, J. P. H. Perez, M. Ranocchiari, N. Rosi, I. Stassen, V. Ting, M. van der Veen, P. Van Der Voort, C. M. L. Vande Velde, D. Volkmer, S. Vornholt, A. Walsh, O. M. Yaghi, *Faraday Discuss.* **2017**, *201*, 175–194.

54. a) D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, *540*, 563–566. b) F. Beuerle, *Nature* **2016**, *540*, 529–531. c) S. Klotzbach, T. Scherpf, F. Beuerle, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12454–12457. d) E. G. Percástegui, J. Mosquera, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9136–9140. e) T. K. Ronson, W. Meng, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9698–9707. f) X.–Y. Hu, W.–S. Zhang, F. Rominger, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8616–8619. g) D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalaerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1244–1248. h) D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15599–15603. i) S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16707–16720. j) G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5126–5130.
55. a) C.–L. Liu, R.–L. Zhang, C.–S. Ling, L.–P. Zhou, L.–X. Cai, J.–T. Kong, S.–Q. Yang, K.–L. Han, Q.–F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12474–12479. b) S. Chakraborty, W. Hong, K. J. Endres, T.–Z. Xie, L. Wojtas, C. N. Moorefield, C. Wesdemiotis, G. R. Newkome, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3012–3020. c) D. Zhang, T. K. Ronson, J. Mosquera, A. Martinez, L. Guy, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6574–6577. W.–Y. Pei, G. Xu, J. Yang, H. Wu, B. Chen, W. Zhou, J.–F. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7648–7656. d) X.–Z. Li, L.–P. Zhou, L.–L. Yan, C.–S. Lin, Q.–F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8237–8244. e) M. M. Levitsky, A. I. Yalymov, A. N. Kulakova, A. A. Petrov, A. N. Bilyachenko, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2017**, *426*, 297–304. f) A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov, A. V. Vologzhanina, V. N. Khrustalev, A. N. Kulakova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, M. S. Dronova, U. S. Tsareva, P. V. Dorovatovskii, E. S. Shubina, M. M. Levitsky, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12935–12949.
56. R. Reyes-Martínez, P. García y García, M. López-Cardoso, H. Höpfl, H. Tlahuext, *Dalton Trans.* **2008**, 6624–6627.
57. a) M. Newcomb, Y. Azuma, A. R. Courtney, *Organometallics* **1983**, *2*, 175–177. b) M. Newcomb, M. T. Blanda, Y. Azuma, T. J. Delord, *Chem. Commun.* **1984**, 1159–1160. c) Y. Azuma, M. Newcomb, *Organometallics* **1984**, *3*, 9–14.
58. a) B. Jousseau, H. Riague, T. Toupance, *Organometallics* **2002**, *21*, 4590–4595. b) B. Jousseau, H. Elhamzaoui, T. Toupance, H. Allouchi, *Organometallics* **2007**, *26*, 3908–3917. c) S. K. Thodupunnoori, I. A. Alamudun, F. Cervantes-Lee, F. D. Gomez, Y. P. Carrasco, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1790–1796.
59. a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534. b) S. E. Wheeler, K. N. Houk, *Molecular Physics* **2009**, *107*, 749–760. c) F. Cozzi, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5729–5733.
60. a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E.

- Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2009**. b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789. d) F. Weigend, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305. e) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
61. A. Macchioni, G. Ciancalconi, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479–489.
62. a) B. Koleva, T. Kolev, M. Spiteller (**2010**) Spectroscopic analysis and structural elucidation of small peptides – experimental and theoretical tools; Book chapter, Taylor, JC (Ed.) *Advances in Chemistry Research*, Vol. 3 (Book Series), pp. 675–755; Nova Science Publishers Inc., N.Y., US, ISBN: 978-1-60876-464-8; b) N. Roeges, *A guide to the complete interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, Wiley, 1994, pp. 1 – 340.
63. a) J. Holecek, M. Nadvornik, K Handlir, A. Lycka, *J. Organomet. Chem.*, **1986**. b) J. Holecek, A. Lycka, M. Nadvornik, K. Handlir, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1991**, *56* 1908.
64. A. Torres–Huerta, B. Rodriguez–Molina, H. Höpfl, M. A. Garcia–Garibay, *Organometallics* **2014**, *33*, 354–362.
65. J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, F. S. Kuan, K. Jurkschat, M. Schürmann, E. R.T. Tiekink, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1268–1276.
66. S. Zhao, L. Kang, H. Ge, F. Yang, C. Wang, C. Li, Q. Wang, M. Zhao, *Synthetic Communications* **2012**, *42*, 3569–3578.

9. SECCIÓN EXPERIMENTAL

10.1 Métodos generales

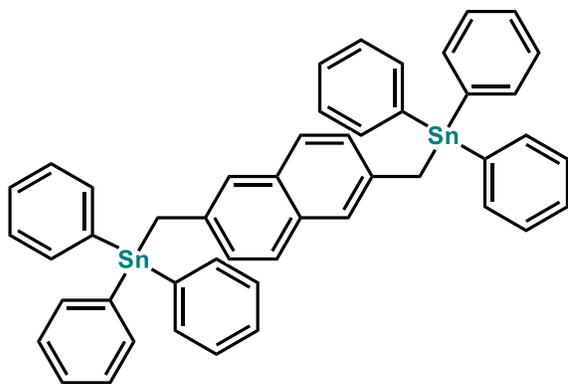
Solventes y reactivos. Todos los solventes fueron secados por métodos estándares. Las materias primas: 4,4'-dibromobifenil, cloro(clorometil)dimetilsilano, Ph_3SnCl , HCl , KOH , iodo, disulfuro de carbono, n-butillitio, tert-butillitio, magnesio, cloruro de plata, ácido tereftálico, ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico y piperazina fueron adquiridas comercialmente. El precursor $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SnI}(\text{Ph})_2$ se sintetizó de acuerdo a la literatura.

Métodos instrumentales. Los análisis elementales fueron medidos en un analizador LECO-CHNS-932 usando muestras secadas a ultra vacío por 6-8 horas. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato de puntos de fusión Büchi M-560. Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro PerkinElmer FTIR. Los estudios por RMN fueron realizados a temperatura ambiente en espectrómetros Bruker DPX 300, DRX 400, DRX 500, Avance III HD-400 y Avance HD-600. Las referencias estándares que se usaron fueron: TMS ($\delta^1\text{H}=0$, $\delta^{13}\text{C}=0$ and $\delta^{29}\text{Si}=0$), Tetrametil estaño. Los espectros de masas fueron medidos en un espectrómetro Jeol (FAB) e instrumentos de Agilent Technologies (ESI y APCI) con CHCl_3 , CH_2Cl_2 o $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ como fase móvil.

Difracción de rayos X de monocristal. Los cristales de los compuestos **BB1**, **BB2**, **BB3**, **BB4**, **MC2** y **MC3** crecieron en una solución de CH_2Cl_2 , CHCl_3 o $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Los datos de los cristales **BB1**, **BB3**, **BB4**, **MC6**, **MC7** y **CC3** fueron colectados en un difractómetro XcaliburS CCD (Oxford Diffraction) usando una radiación de Mo-K a 100 K. Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de **BB2**, **BB12**, **MC2**, **MC3** y **CC4** se realizaron por medio de un difractómetro Agilent Technologies SuperNova equipado con un detector de área CCD (EosS2) usando radiación de Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 100 K.

Los cálculos químicos cuánticos fueron realizados con un programa mecánico cuántico Gaussian 09 (versión B.01), usando los funcionales híbridos B3LYP en combinación con el conjunto de bases def2-SVP, que se recomienda para efectos relativísticos cuando están presentes elementos pesados, en este caso, para los átomos de estaño. Las frecuencias vibratorias armónicas fueron computadas con el mismo método para caracterizar puntos estacionarios como mínimos. Las energías moleculares fueron calculadas como energías de un solo punto para el nivel def2-TZVP. Las optimizaciones geométricas fueron realizadas usando diferentes conformaciones iniciales de las estructuras moleculares, basados en las características estructurales establecidas por los análisis de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **BB1**, **BB4** y **MC2**, y considerando los enlaces $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Si}$ y $\text{Si}-\text{CH}_2$ como puntos de rotación. Se ha impuesto una restricción de simetría a las estructuras de tipo cíclicas y cajas con el propósito de reducir el costo computacional para las optimizaciones de geometría.

Síntesis del compuesto **PRE2**



En un matraz de bola de tres bocas equipado con una barra de agitación y un refrigerante se colocaron 2 g (6.4 mmol) de 2,6-bis(bromometil)naftaleno y 0.93 g (38.4 mmol) de Mg en 25 mL de THF se puso a reflujo durante dos horas en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se enfría a temperatura ambiente y se coloca una solución de Ph₃SnCl (4.91 g, 12.8 mmol) en 20 mL de THF y se deja a reflujo

durante 6 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente y se agregan 50 mL de agua. Se extrae el compuesto con diclorometano y se seca con MgSO₄, se filtra y se evapora el disolvente. Se obtuvo un sólido de color blanco con un rendimiento de reacción del 80 %.

Análisis elemental para C₄₈H₄₀Sn₂ (854.3 g·mol⁻¹): C, 67.4; H, 4.7. Encontrado: C, 66.4; H, 4.9.

MS (FAB⁺) para [C₄₈H₄₀Sn₂]⁺ ([M]⁺): *m/z* (exp.) = 853, *m/z* (calcd.) = 853.27.

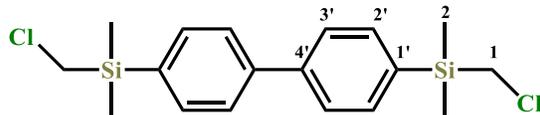
IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 443 (f), 456 (m), 602 (d), 659 (m), 697 (f), 728 (f), 911 (d), 996 (m), 1022 (m), 1057 (m), 1074 (m), 1258 (d), 1300 (d), 1332 (d), 1427 (m), 1479 (m), 3060 (d) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K) δ : 3.1 (s, 4H, CH₂) [²*J*(¹¹⁹Sn-¹H) 66 Hz], 7.10–7.50 ppm (m, 36H, Ph₂Sn, Naft).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K) δ : 20.6 (CH₂), 136.9 (C1'), 125.2 (C2'), 131.6 (C3'), 127.3 (C4'), 127.9 (C5'), 129.4 [⁴*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 12 Hz, C_p], 128.8 [³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 50 Hz, C_m], 137.4 [²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 36 Hz, C_o], 138.7 ppm(C_i).

RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (CDCl₃, 149.2 MHz, 298 K) δ : -118 ppm.

Síntesis del precursor *1,4*-[ClCH₂SiMe₂-C₁₂H₈-Me₂SiCH₂Cl] (**PRE3**)



En un matraz de tres bocas equipado con una barra de agitación se agregaron el 4,4'-dibromodifenil (15 g, 48 mmol) disuelto en 300 mL de THF en atmósfera de argón a -78 °C, fue adicionado gota a gota por 20 minutos 38.5 mL (100 mmol) de una solución 2.5 M

de n-BuLi en hexano. La mezcla fue mantenida a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hr y se adicionó el cloro(clorometil)dimetilsilano (12.7 mL, 100 mmol), la solución se dejó en agitación por toda la noche a temperatura ambiente, posteriormente se evaporó el disolvente a vacío, se agregó 100 mL de agua y se extrajo con diclorometano. El disolvente fue removido y el residuo fue purificado por columna cromatográfica. Se secó a vacío y se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento de reacción del 12.4 g (35 mmol, 70%).

Análisis elemental para $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Sn}_2$ ($367.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 58.8; H, 6.6. Encontrado: C, 58.8; H, 6.6.

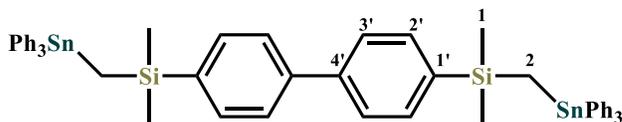
IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 412 (d), 505 (m), 554 (d), 603 (m), 658 (m), 695 (m), 739 (m), 796 (f), 814 (f), 1002 (d), 1114 (m), 1248 (m), 1380 (d), 1485 (d), 1591 (d), 2960 (d), 3016 (d), 3065 (d) cm^{-1} .

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.37 (s, 12H, SiCH_3), 2.90 (s, 4H, SiCH_2), 7.51–7.56 ppm (m, 8H, C_{12}H_8).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : -4.4 (SiCH_3), 30.4 (CH_2), 135.2 ($\text{C}1'$), 134.3 ($\text{C}2'$), 126.7 ($\text{C}3'$), 142.2 ppm ($\text{C}4'$).

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -3.1 ppm.

Síntesis de 1,4-[$\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{SiMe}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{-Me}_2\text{SiCH}_2\text{SnPh}_3$] (**PRE4**)



En un matraz de 500 mL de tres bocas equipado con una barra magnética y un condensador en atmosfera de argón fue agregado 10 g (27 mmol) del precursor

y 1.32 g (54 mmol) de Mg en 200 mL de THF. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 hrs para formar $[\text{ClMgCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)$, posteriormente la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agregó gota a gota una solución de Ph_3SnCl (21.0 g, 54 mmol) en 50 mL de THF. La solución se dejó a reflujo por 12 horas, posteriormente se evaporó el disolvente a vacío y se agregaron 100 mL de agua, se extrajo el compuesto con diclorometano, la fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y se evaporó. Se obtuvo un sólido blanco el cual se lava con 400 mL de etanol. Se filtró el sólido y se secó a vacío, se obtuvo un rendimiento de reacción de 24.0 (24 mmol, 90%).

Análisis elemental para $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{Sn}_2$ ($996.6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 65.1; H, 5.5. Encontrado: C, 65.3; H, 5.5.

MS (HR-APCI) para $[\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ ($[\text{M-Ph}]^+$): m/z (exp.) = 919.139550, m/z (calcd.) = 919.142700.

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 447 (m), 455 (m), 526 (d), 591 (d), 632 (d), 697 (f), 726 (f), 773 (m), 802 (f), 995 (m), 1074 (m), 1111 (m), 1248 (d), 1302 (d), 1332 (d), 1427 (m), 1480 (d), 2953 (d), 3014 (d), 3063 (d) cm^{-1} .

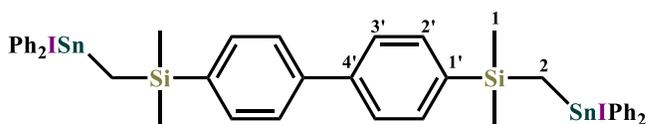
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.15 (s, 12H, SiCH_3), 0.64 (s, 4H, SiCH_2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 75$ Hz], 7.39 (m, 20H, H_2' , H_3' , H_o), 7.24 (m, 18H, H_m , H_p) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : -5.3 (SiCH_2), 0.4 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14$ Hz, SiCH_3], 139.9 ($\text{C}1'$), 134.2 ($\text{C}2'$), 126.8 ($\text{C}3'$), 141.9 ($\text{C}4'$), 129.1 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$ Hz, C_p], 128.7 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50$ Hz, C_m], 137.2 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38$ Hz, C_o], 139.8 (C_i) ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -1.6 ppm.

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : -90 ppm.

Síntesis del 1,4-[$\text{IPh}_2\text{SnCH}_2\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}_{12}\text{H}_8-\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SnPh}_2$] (**BB1**)



En un matraz de bola de 250 mL equipado con una barra de agitación se colocaron 5.0 g de **PRE4** (5.0 mmol) en 150 mL de diclorometano. La

solución fue enfriada a 0 °C y se agregó yodo 2.6 g de yodo (10 mmol) poco a poco durante 5 horas. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante una noche. Posteriormente el solvente se evaporó y se extrajo el subproducto (iodobenceno) a vacío, se obtuvo un compuesto viscoso de color amarillo con un rendimiento de reacción del 95 % (5.2 g, 4.75 mmol).

Análisis elemental para $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{I}_2\text{Si}_2\text{Sn}_2$ (1096.2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 46.0; H, 4.1. Encontrado: C, 45.8; H, 4.1.

MS (HR-APCI) para $[\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{I}_2\text{Si}_2\text{Sn}_2]^+$ ($[\text{M}-\text{I}]^+$): m/z (exp.) = 969.005429, m/z (calcd.) = 969.007799.

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 445 (f), 508 (m), 554 (d), 606 (m), 642 (m), 693 (f), 732 (f), 777 (f), 803 (f), 817 (m), 993 (m), 1016 (m), 1071 (m), 1115 (m), 1250 (m), 1301 (d), 1332 (d), 1381 (d), 1428 (m), 1479 (d), 1597 (d), 3052 (d) cm^{-1} .

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.15 (s, 12H, SiCH_3), 0.96 (s, 4H, SiCH_2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 82$ Hz], 7.27 (m, 16H, H_2' , H_3' , H_o), 7.14 (m, 12H, H_m , H_p) ppm.

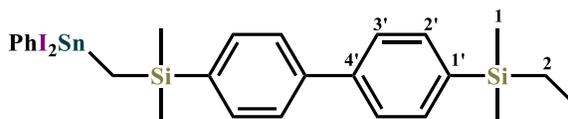
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.2 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18$ Hz, SiCH_3], 2.7 (SiCH_2), 138.8 ($\text{C}1'$), 134.3 ($\text{C}2'$), 126.9 ($\text{C}3'$), 142.1 ($\text{C}4'$), 130.2 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) =$

14 Hz, C_p], 129.1 [³J(¹³C–^{117/119}Sn) = 62 Hz, C_m], 136.1 [²J(¹³C–^{117/119}Sn) = 50 Hz, C_o], 138.2 (C_i) ppm.

RMN de ²⁹Si{¹H} (CDCl₃, 79.5 MHz, 298 K) δ: –1.80 [²J(²⁹Si–^{117/119}Sn) = 24 Hz] ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (CDCl₃, 149.2 MHz, 298 K) δ: –64 ppm.

Síntesis de 1,4-[I₂PhSnCH₂Me₂Si–C₁₂H₈–SiMe₂CH₂SnPhI₂] (BB2)



En una solución del compuesto **PRE4**

(5.0 g, 5.0 mmol) en 150 mL de diclorometano fue enfriada a 0 °C se

agregaron pequeñas porciones de yodo

(5.1 g, 20.0 mmol) cada 20 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante una noche. Posteriormente se evaporó el disolvente y el iodobenceno. Se obtuvo un compuesto viscoso de color amarillo con un rendimiento del 98% (5.9 g, 4.9 mmol).

Análisis elemental para C₃₀H₃₄I₄Si₂Sn₂ (1195.8 g·mol⁻¹): C, 30.1; H, 2.9. Encontrado: C, 30.7; H, 3.0.

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 441 (f), 523 (m), 601 (m), 637 (m), 690 (f), 725 (f), 775 (f), 800 (f), 831 (m), 996 (m), 1066 (d), 1114 (m), 1250 (m), 1330 (d), 1344 (d), 1430 (m), 1478 (d), 1594 (d), 2950 (d), 3064 (d) cm⁻¹.

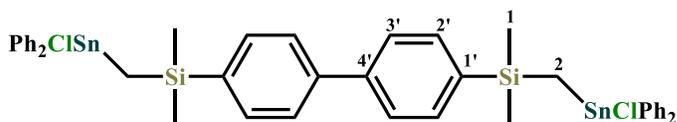
RMN de ¹H (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K) δ: 0.50 (s, 12H, SiCH₃), 1.73 (s, 4H, SiCH₂) [²J(¹H–^{117/119}Sn) = 96 Hz], 7.56 (m, 8H, H2', H3'), 7.36 ppm (m, 10H, H_o, H_m, H_p).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K) δ: –0.1 [³J(¹³C–^{117/119}Sn) = 24 Hz, SiCH₃], 13.0 [¹J(¹³C–^{117/119}Sn) = 162, 270 Hz, ¹J(¹³C–²⁹Si) = 44, SiCH₂], 137.3 (C1'), 134.4 (C2'), 127.1 (C3'), 142.3 (C4'), 131.0 [⁴J(¹³C–^{117/119}Sn) = 16 Hz, C_p], 129.2 [³J(¹³C–^{117/119}Sn) = 74 Hz, C_m], 134.4 [²J(¹³C–^{117/119}Sn) = 64 Hz, C_o], 137.6 ppm (C_i).

RMN de ²⁹Si{¹H} (CDCl₃, 79.5 MHz, 298 K) δ: –1.90 ppm [²J(²⁹Si–^{117/119}Sn) = 30 Hz].

RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (CDCl₃, 149.2 MHz, 298 K) δ: –208 ppm.

Síntesis de *1,4-[ClPh₂SnCH₂SiMe₂-C₁₂H₈-Me₂SiCH₂SnPh₂Cl]* (**BB3**)



El bloque constructor **BB2** (5 g, 4.6 mmol) fue disuelto en 150 mL de diclorometano y se colocaron 6 equivalentes de exceso de AgCl (3.9

g, 27 mmol), la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 15 días. La solución se filtró para retirar del medio el exceso de AgCl y el subproducto AgI, se evaporó y se secó a vacío. Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento de reacción del 98% (4.1 g, 4.5 mmol).

Análisis elemental para C₄₂H₄₄Cl₂Si₂Sn₂ (913.3 g·mol⁻¹): C, 55.2; H, 4.9. Encontrado: C, 54.9; H, 4.9.

MS (HR-APCI) para [C₄₂H₄₄ClSi₂Sn₂]⁺ ([M-Cl]⁺): *m/z* (exp.) = 877.069667, *m/z* (calcd.) = 887.071479.

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 448 (f), 511 (m), 528 (m), 557 (m), 614 (m), 646 (m), 696 (f), 728 (f), 780 (f), 805 (f), 817 (m), 997 (d), 1015 (d), 1072 (d), 1117 (m), 1251 (m), 1383 (d), 1429 (m), 1481 (d), 1594 (d), 2955 (d), 3065 (d) cm⁻¹.

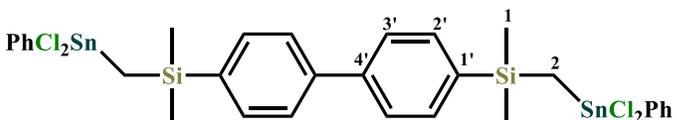
RMN de ¹H (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.41 (s, 12H, SiCH₃), 1.01 (s, 4H, SiCH₂) [²*J*(¹H-^{117/119}Sn) = 81/85 Hz], 7.51 (m, 16H, H_{2'}, H_{3'}, H_o), 7.40 ppm (m, 12H, H_m, H_p).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.1 [³*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 18 Hz, SiCH₃], 2.4 (SiCH₂), 138.8 (C1'), 134.2 (C2'), 127.0 (C3'), 142.1 (C4'), 130.4 [⁴*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 14 Hz, C_p], 129.2 [³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 60 Hz, C_m], 135.9 [²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 50 Hz, C_o], 139.7 ppm (C_i).

RMN de ²⁹Si{¹H} (CDCl₃, 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.20 ppm [²*J*(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 24 Hz].

RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (CDCl₃, 149.2 MHz, 298 K) δ : 26.0 ppm.

Síntesis *1,4-[Cl₂PhSnCH₂SiMe₂-C₁₂H₈-Me₂SiCH₂SnPhCl₂]* (**BB4**)



En un matraz de 250 mL equipado con una barra de agitación se colocó una solución del compuesto **PRE4** (5 g, 5.0 mmol) en 150 mL de

diclorometano. La solución se enfrió a 0 °C y se adicionó gota a gota durante una hora una solución de 2M en éter (10 mL, 20.0 mmol) de ácido clorhídrico en 20 mL de diclorometano, se dejó en agitación durante una noche. Posteriormente se evaporó el

disolvente y el subproducto (clorobenceno) fue removido a vacío. Se obtuvo un sólido blanco, con un rendimiento de reacción del 98 % (4.0 g, 4.9 mmol).

Análisis elemental para $C_{30}H_{34}Cl_4Si_2Sn_2$ ($830.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 43.4; H, 4.1. Encontrado: C, 43.5; H, 4.3.

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 418 (d) 439 (m), 511 (m), 532 (m), 609 (m), 645 (d), 691 (f), 726 (f), 782 (f), 804 (f), 837 (m), 997 (m), 1029 (m), 1071 (d), 1115 (m), 1252 (m), 1333 (d), 1342 (d), 1432 (m), 1480 (d), 1597 (d), 2955 (d), 3016 (d), 3064 (d) cm^{-1} .

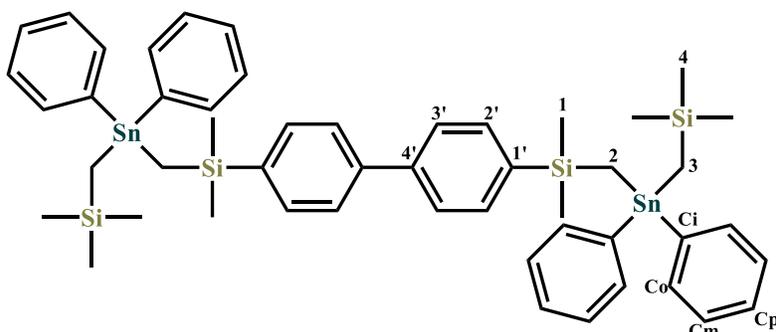
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.45 (s, 12H, SiCH_3), 1.23 (s, 4H, SiCH_2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 99/103 \text{ Hz}$], 7.51 (m, 4H, H_2'), 7.44 (m, 4H, H_3'), 7.33 (m, 4H, H_o), 7.27 (m, 6H, H_m , H_p) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : -0.2 [$^3J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Sn}) = 26 \text{ Hz}$, SiCH_3], 11.0 (SiCH_2), 137.5 (C_1'), 134.3 (C_2'), 127.2 (C_3'), 142.4 (C_4'), 131.6 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18 \text{ Hz}$, C_p], 129.6 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 84 \text{ Hz}$, C_m], 134.5 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 64 \text{ Hz}$, C_o], 139.8 (C_i) ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.76 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 30 \text{ Hz}$] ppm.

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : 54 ppm.

Síntesis del compuesto **PRE5**



En un matraz de 250 mL de tres bocas equipado con una barra magnética y un condensador en atmósfera de argón fue agregado 10 g (27 mmol) del bloque dinuclear diclorado **BB3** y 1.32 g (11.0 mmol) de Mg en 200 mL de THF. La

mezcla de reacción se dejó a temperatura de reflujo por 2 horas, posteriormente la solución se enfrió a temperatura ambiente y se agregó gota a gota una solución de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (2.7 g, 22.0 mmol) en 50 mL de THF. La solución se dejó a reflujo 12 horas, posteriormente se evaporó el disolvente a vacío y se agregó 100 mL de agua, se extrajo el compuesto con diclorometano, la fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y se evaporó. Se obtuvo un líquido viscoso y se secó a vacío, se tuvo un rendimiento de reacción del 80% (8.9 g, 8.8 mmol).

Análisis elemental para $C_{50}H_{66}Si_4Sn_2$ ($1017 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 59.1; H, 6.5. Encontrado: C, 58.8; 6.6.

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 444 (m), 525 (m), 596 (d), 636 (m), 696 (f), 724 (f), 801 (f), 828 (f), 852 (m), 996 (m), 1073 (d), 1113 (m), 1206 (m), 1217 (m), 1229 (m), 1246 (m), 1365 (m), 1428 (m), 1480 (d), 1738 (f), 2950 (d), 3014 (d) cm^{-1} .

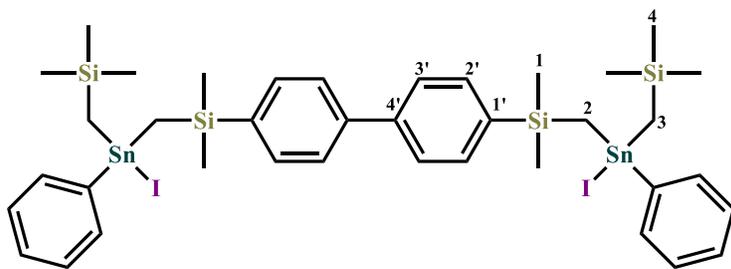
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.23 (s, 12H, H1), 0.52 (s, 4H, H2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 70/74 \text{ Hz}$], 0.16 (s, 4H, H3) [$^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 40 \text{ Hz}$], -0.08 (s, 18H, H4), 7.53 (m, 4H, H2'), 7.53 (m, 4H, H3'), 7.46 (m, 8H, H_o), 7.33 (m, 8H, H_m), 7.33 ppm (m, 4H, H_p).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.4 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 52 \text{ Hz}$, C1], -4.1 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 250/258 \text{ Hz}$, C2], -3.3 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 260/272 \text{ Hz}$, C3], 1.9 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 52 \text{ Hz}$, C4], 140.3 (C1'), 134.2 (C2'), 126.8 (C3'), 141.9 (C4'), 128.8 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12 \text{ Hz}$, C_p], 128.5 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50 \text{ Hz}$, C_m], 137.0 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38 \text{ Hz}$, C_o], 141.6 ppm (C_i).

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -1.79 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 22 \text{ Hz}$], 2.79 ppm [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 24 \text{ Hz}$].

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : -50 ppm.

Síntesis del bloque constructor **BB5**



En un matraz de bola de 250 mL equipado con una barra de agitación se colocaron 5 g (4.9 mmol) del compuesto **PRES** en 150 mL de diclorometano. La solución fue enfriada a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y pequeñas porciones de yodo fue

agregado cada 20 minutos hasta agregar 2.5 g (9.8 mmol) de yodo (5.0 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación durante una noche. Posteriormente el solvente se evapora y se extrae el subproducto (iodobenceno) a vacío, se obtuvo un compuesto viscoso de color amarillo con un rendimiento de reacción del 95 % (5.2 g, 4.6 mmol).

Análisis elemental para $C_{38}H_{56}I_2Si_4Sn_2$ ($1116 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 40.8; H, 5.1. Encontrado: C, 40.3; H, 5.1.

MS (FAB^+) para $[C_{38}H_{56}ISi_4Sn_2]^+$ ($[\text{M}-\text{I}]^+$): m/z (exp.) = 989, m/z (calcd.) = 989.5

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 444 (m), 506 (m), 527 (m), 585 (m), 637 (m), 693 (f), 713 (f), 725 (f), 772 (f), 801 (f), 829 (f), 1001 (m), 1071 (d), 1113 (m), 1217 (m), 1229 (m), 1217 (m), 1247 (m), 1365 (m), 1429 (m), 1480 (d), 1738 (m), 2950 (m), 2970 (m), 3015 (m) cm^{-1} .

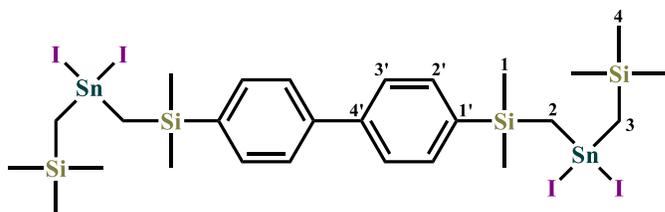
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.36, 0.43 (s, 12H, H1), 0.99 (s, 4H, H2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 76/80$ Hz], 0.55, 0.57 (s, 4H, H3) [$^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 34$ Hz], 0.36, 0.43 (s, 18H, H4), 7.57 (m, 8H, H2', H3'), 7.48 (m, 8H, H_o), 7.34 (m, 8H, H_m), 7.33 (m, 4H, H_p).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.1, 0.3 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18$ Hz, C1], 4.2 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 242/248$ Hz, C2], 4.0 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 248/260$ Hz, C3], 1.8 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 20$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 52$ Hz, C4], 139.1 (C1'), 134.3 (C2'), 127.0 (C3'), 142.1 (C4'), 128.8 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14$ Hz, C_p], 128.9 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 58/62$ Hz, C_m], 135.6 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50$ Hz, C_o], 140.1 (C_i) ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.0 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 24$ Hz], 3.1 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 30$ Hz].

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : -10.5 ppm.

Síntesis del bloque constructor **BB6**



A una solución del compuesto **PRE5** (5 g, 5.0 mmol) en 150 mL de diclorometano enfriada a 0 °C, se agregaron pequeñas porciones de yodo cada 20 minutos (5.1 g, 20.0 mmol). La mezcla de reacción se

agitó durante una noche. Después de esto se evaporó el disolvente y a vacío se evaporó el yodobenceno. Se obtuvo un compuesto viscoso de color amarillo con un rendimiento del 98% (5.9 g, 4.9 mmol).

Análisis elemental para $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{I}_3\text{Si}_4\text{Sn}_2$ (1216 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 25.8; H, 3.8. Encontrado: C, 26.4; H, 4.1.

MS (FAB⁺) para $[\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{I}_3\text{Si}_4\text{Sn}_2]^+$ ($[\text{M}-\text{I}]^+$): m/z (exp.) = 1089, m/z (calcd.) = 1089.1

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 490 (m), 495 (m), 532 (m), 588 (m), 594 (m), 634 (m), 690 (f), 712 (f), 768 (f), 775 (f), 795 (f), 808 (f), 832 (f), 1000 (m), 1029 (m), 1113 (m), 1217 (m), 1247 (f), 1365 (m), 1377 (m), 1738 (m), 2921 (d), 2969 (d) cm^{-1} .

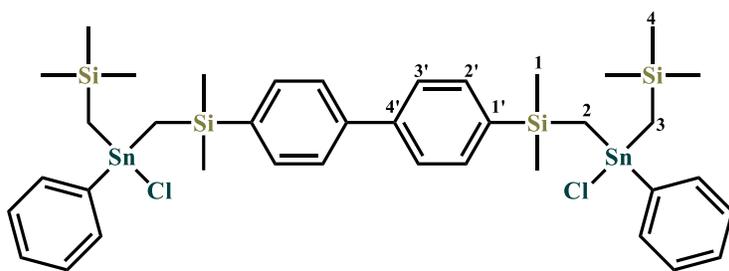
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.53 (s, 12H, H1), 1.55 (s, 4H, H2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 84/88$ Hz], 1.0 (s, 4H, H3) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 82/86$ Hz], 0.11 (s, 18H, H4), 7.64 (m, 4H, H2'), 7.63 ppm (m, 4H, H3').

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.0 [$^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 22$ Hz, C1], 13.5 (C2), 13.3 (C3), 1.5 [$^2J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 26$ Hz, C4], 138.1 (C1'), 134.5 (C2'), 127.2 (C3'), 142.4 (C4') ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : 3.6, -1.9 ppm [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 30$ Hz].

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : -2 ppm.

Síntesis del bloque constructor **BB7**



El bloque constructor **BB5** (5 g, 4.5 mmol) fue disuelto en 150 mL de diclorometano y se le colocaron 6 equivalentes de exceso de AgCl (3.9 g, 27 mmol), la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura

ambiente durante 15 días. La solución se filtró para retirar del medio el exceso de AgCl y el subproducto AgI , se evaporó y se secó a vacío. Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento de reacción del 98 % (4.1 g, 4.4 mmol).

Análisis elemental para $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{Si}_4\text{Sn}_2$ (933 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 48.9; H, 6.0. Encontrado: C, 48.6; H, 6.0.

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 444 (m), 511 (m), 528 (m), 588 (m), 638 (m), 694 (f), 713 (f), 726 (f), 773 (f), 802 (f), 812 (f), 830 (f), 1002 (m), 1011 (m), 1074 (d), 1113 (m), 1206 (m), 1229 (m), 1217 (m), 1247 (f), 1354 (m), 1365 (m), 1429 (m), 1738 (m), 2951 (d), 2969 (d), 3016 (d) cm^{-1} .

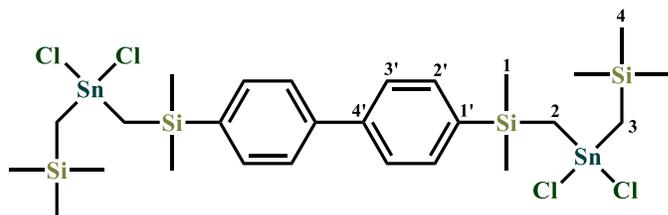
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.38, 0.44 (s, 12H, H1), 0.78 (s, 4H, H2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 78/80$ Hz], 0.37 (s, 4H, H3) [$^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 36$ Hz], 0.05 (s, 18H, H4), 7.57 (m, 8H, H2', H3'), 7.45 (m, 8H, H_o), 7.36 (m, 8H, H_m), 7.37 (m, 4H, H_p) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : -0.3, -0.1 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18$ Hz, C1], 4.6 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 264$ Hz, C2], 4.5 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 272/284$ Hz, C3], 1.7 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 20$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 52$ Hz, C4], 139.2 (C1'), 134.2 (C2'), 127.0 (C3'), 142.1 (C4'), 129.9 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14$ Hz, C_p], 129.0 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 58/60$ Hz, C_m], 135.2 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50$ Hz, C_o], 142.3 (C_i) ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.4 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 24$ Hz], 2.7 ppm.

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : 100 ppm.

Síntesis del bloque constructor **BB8**



En un matraz de 250 mL equipado con una barra de agitación se colocó el compuesto **7** (5 g, 5.0 mmol) en 150 mL de diclorometano. La solución fue enfriada a 0 °C y se adicionó gota a gota durante una hora

una solución de 2 M en éter (10 mL, 20.0 mmol) de ácido clorhídrico en 20 mL de diclorometano, se dejó en agitación durante una noche. Después se evaporó el disolvente y el subproducto (clorobenceno) fue removido a vacío. Se obtuvo un sólido blanco, con un rendimiento de reacción del 98 % (4.0 g, 4.9 mmol).

Análisis elemental para $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{Si}_4\text{Sn}_2$ ($850 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 36.7; H, 5.5. Encontrado: C, 36.5; H, 5.7.

MS (FAB⁺) para $[\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{Cl}_3\text{Si}_4\text{Sn}_2]^+$ ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$): m/z (exp.) = 815, m/z (calcd.) = 814.8

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 513 (m), 536 (m), 598 (m), 639 (m), 690 (f), 715 (f), 782 (f), 796 (f), 832 (f), 1001 (d), 1020 (m), 1027 (m), 1114 (d), 1251 (m), 1345 (d), 1594 (d), 2596 (d), 2953 (m) cm^{-1} .

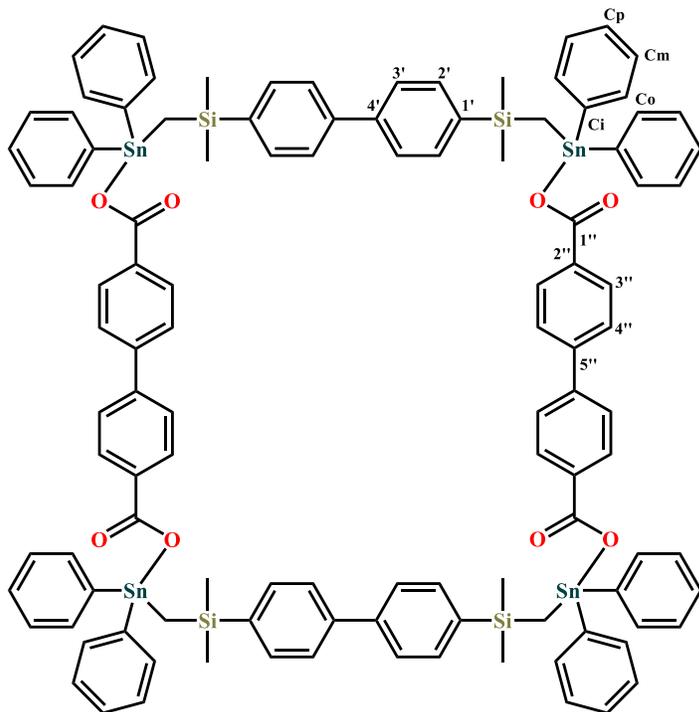
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.52 (s, 12H, H1), 1.07 (s, 4H, H2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 92/96 \text{ Hz}$], 0.48 (s, 4H, H3) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 88/92 \text{ Hz}$], 0.09 (s, 18H, H4), 7.64 (m, 4H, H2'), 7.64 (m, 4H, H3') ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.2 [$^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 24 \text{ Hz}$, C1], 13.2 (C2), 12.6 (C3), 1.3 [$^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Sn}) = 28 \text{ Hz}$, C4], 138.1 (C1'), 134.3 (C2'), 127.3 (C3'), 142.4 (C4') ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : 2.6, -3.0 ppm [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 28 \text{ Hz}$].

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : 142 ppm.

Síntesis del compuesto macrocíclico **MC1**



Una solución de ácido biphenyl-4,4'-dicarboxílico (44 mg, 0.18 mmol) e hidróxido de potasio (20 mg, 0.36 mmol) en 15 mL de agua:metanol (1:1, v/v) se dejó en agitación por 2 horas, posteriormente, se adicionó una solución del bloque constructor **BB3** (160 mg, 0.18 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla de reacción fue agitada por 4 horas. Se observó la formación de un sólido, el cual se filtró y lavó con 50 mL de agua. Este sólido de color blanco se secó a vacío, se tuvo un rendimiento de reacción del 70 % (272 mg, 126 mmol).

Análisis elemental para

$C_{112}H_{104}O_8Si_4Sn_4$ (2165.2 $g \cdot mol^{-1}$): C, 62.1; H, 4.8. Encontrado: C, 61.8; H, 4.9.

MS (ESI-TOF) para $[C_{99}H_{97}O_6Si_4Sn_4]^+$ ($[M-C_{12}H_8CO_2]^+$): m/z (exp.) = 1969.241010, m/z (calcd.) = 1969.248231; $[C_{87}H_{91}O_6Si_4Sn_4]^+$: m/z (exp.) = 1819.175747, m/z (calcd.) = 1819.196606; $[C_{43}H_{45}O_2Si_2Sn_2]^+$: m/z (exp.) = 887.031554, m/z (calcd.) = 887.093874.

IR $\tilde{\nu}_{max}$: 447 (f), 529 (m), 565 (d), 614 (m), 664 (d), 657 (d), 698 (f), 733 (f), 763 (f), 798 (f), 819 (f), 842 (m), 1009 (m), 1074 (m), 1114 (m), 1126 (d), 1170 (d), 1251 (m), 1344 (m), 1354 (m), 1398 (d), 1430 (d), 1554 (d), 1613 (m) cm^{-1} .

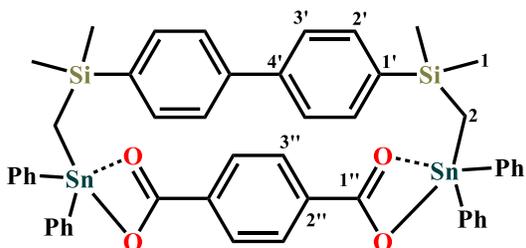
RMN de 1H ($CDCl_3$, 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.41 (s, 24H, $SiCH_3$), 1.11 (s, 8H, $SiCH_2$) [$^2J(^1H-^{117/119}Sn) = 86$ Hz], 7.55 (m, 8H, $H2'$), 7.43 (m, 32H, $H3'$, H_m , H_p), 7.65 (m, 24H, $H4''$, H_o), 8.17 (d, 8H, $H3''$) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.2 [$^3J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 18$ Hz, $SiCH_3$], 1.1 ($SiCH_2$), 139.0 ($C1'$), 134.2 ($C2'$), 126.8 ($C3'$), 141.9 ($C4'$), 130.2 [$^4J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 14$ Hz, C_p], 129.0 [$^3J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 60/62$ Hz, C_m], 136.7 [$^2J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 50$ Hz, C_o], 140.4 (C_i), 172.1 ($C1''$), 131.0 ($C2''$), 131.3 ($C3''$), 127.3 ($C4''$), 144.4 ($C5''$) ppm.

RMN de $^{29}Si\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.3 [$^2J(^{29}Si-^{117/119}Sn) = 24$ Hz] ppm.

RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 149.2 MHz, 298 K) δ : -27 ppm.

Síntesis del compuesto macrocíclico **MC2**



En una solución de ácido tereftálico (37 mg, 0.22 mmol) e hidróxido de potasio (25 mg, 0.44 mmol) en 15 mL de agua:etanol (1:1) se dejó en agitación a temperatura ambiente por 2 horas, posteriormente se le agregó una solución de **BB3** (200 mg, 0.22 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla de reacción de dejó en

agitación por 4 horas. Después el solvente fue removido por medio de una filtración y se lavó el compuesto con agua, se filtró el sólido y se seco a vacío. Se tuvo un sólido de color blanco, con un rendimiento de reacción del 86% (190 mg, 0.19 mmol).

Análisis elemental para $C_{50}H_{48}O_4Si_2Sn_2$ ($1006.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 59.6; H, 4.8. Encontrado: C, 58.7; H, 5.0.

MS (ESI-TOF) para $[C_{43}H_{45}O_2Si_2Sn_2]^+$: m/z (exp.) = 887.096041, m/z (calcd.) = 887.101045.

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 440 (f), 522 (m), 589 (m), 642 (m), 696 (f), 727 (f), 773 (f), 799 (f), 815 (f), 900 (s), 997 (m), 1016 (m), 1075 (m), 1114 (m), 1136 (d), 1247 (m), 1310 (m), 1333 (m), 1380 (d), 1429 (m), 1626 (d), 1739 (d), 3016 (d) cm^{-1} .

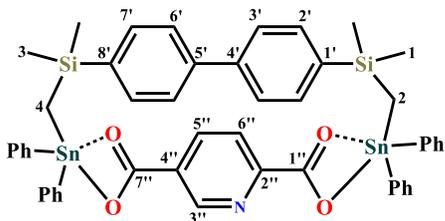
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.19 (s, 12H, SiCH_3), 0.90 (s, 4H, SiCH_2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 76 \text{ Hz}$], 7.36 (m, 16H, H_2' , H_m , H_p), 7.21 (m, 4H, H_3'), 7.61 (m, 8H, H_o), 7.54 (m, 4H, H_3'') ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.1 [$^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 28 \text{ Hz}$, SiCH_3], 0.9 (SiCH_2), 137.7 (C_1'), 134.1 (C_2'), 125.9 (C_3'), 140.0 (C_4'), 130.2 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14 \text{ Hz}$, C_p], 129.1 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 60 \text{ Hz}$, C_m], 136.6 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48 \text{ Hz}$, C_o], 140.7 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 584/608 \text{ Hz}$, C_i], 171.3 (C_1''), 133.7 (C_2''), 130.0 (C_3'') ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.1 ppm [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 44 \text{ Hz}$].

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : -34 ppm.

Síntesis del compuesto macrocíclico **MC3**



Se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente una solución de ácido 2,5-piridindicarboxílico (92 mg, 0.55 mmol) e hidróxido de potasio (61.7 mg, 1.1 mmol) en 15 mL agua: metanol (1:10), posteriormente se le agregó una solución de **BB3** (500 mg, 0.55 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla de reacción se agitó durante 4

horas. Se removió el disolvente por medio de filtración y se lavó el sólido con 50 mL de agua. Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento de reacción del 62 % (0.34 g, 0.34 mmol).

Análisis elemental para $C_{49}H_{47}NO_4Si_2Sn_2$ ($1007.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 58.4; H, 4.7; N, 1.4. Encontrado: C, 57.7; H, 4.8; N, 1.3.

MS (ESI-TOF) para $[C_{49}H_{47}NO_4Si_2Sn_2]^+$ ($[M+H]^+$): m/z (exp.) = 1008.115935, m/z (calcd.) = 1008.117638.

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 447 (m), 526 (m), 601 (m), 641 (d), 696 (f), 728 (f), 775 (f), 804 (f), 813 (f), 832 (m), 998 (d), 1022 (d), 1075 (d), 1114 (m), 1158 (d), 1217 (d), 1251 (m), 1318 (m), 1429 (d), 1481 (d), 1651 (m), 1738 (d), 3016 (d) cm^{-1} .

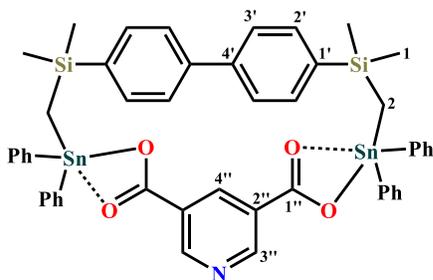
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.15 (s, 12H, SiCH_3), 0.87 (s, 4H, SiCH_2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ 76 Hz], 7.55 (2', 7'), 7.36 (3', 6'), 8.96 (3''), 7.70 (5''), 7.93 (6''), 7.47 (C_p , C_p'), 7.50 (C_m , C_m'), 7.74 (C_o , C_o') ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.0, 0.1 [$^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si})$ = 28 Hz, SiCH_3], 1.0, 1.0 (SiCH_2), 137.8 ($\text{C1}'$), 134.3 ($\text{C2}'$), 125.8 ($\text{C3}'$), 139.5 ($\text{C4}'$), 139.9 ($\text{C5}'$), 125.8 ($\text{C6}'$), 137.9 ($\text{C8}'$), 130.2 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 12 Hz, C_p], 130.4 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 12 Hz, C_p'], 129.0 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 60 Hz, C_m], 129.2 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 60 Hz, C_m'], 136.5 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 28 Hz, 24 C_o], 136.8 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 48 Hz, C_o'], 140.2 (C_i), 140.4 (C_i'), 169.5 ($\text{C1}''$), 169.5 ($\text{C7}''$), 150.6 ($\text{C2}''$), 151.5 ($\text{C3}''$), 128.2 ($\text{C4}''$) 125.0 ($\text{C5}''$), 138.1 ($\text{C6}''$) ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.1 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Si})$ = 44 Hz].

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : -24, -27 ppm.

Síntesis del compuesto macrocíclico **MC4**



Se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente una solución de ácido 3,5-piridindicarboxílico (55.2 mg, 0.33 mmol) e hidróxido de potasio (37.0 mg, 0.66 mmol) en 15 mL agua: metanol (1:10), posteriormente se le agregó una solución de **BB3** (300 mg, 0.33 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 4 horas. Se removió el disolvente por medio de una filtración y se lavó el sólido con 50 mL de

agua. Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento de reacción del 70 % (0.23 g, 0.23 mmol).

Análisis elemental para $C_{49}H_{47}NO_4Si_2Sn_2+H_2O$ ($1007.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 57.3; H, 4.8; N, 1.4. Encontrado: C, 57.2; H, 5.0; N, 1.3.

MS (FAB⁺) para $[C_{26}H_{46}Cl_3Si_4Sn_2]^+$ ($[M+H]^+$): m/z (exp.) = 1008.1, m/z (calcd.) = 1008.5; $[C_{91}H_{90}N_2O_6Si_4Sn_4]^+$ ($[M-PhCO_2]^+$): m/z (exp.) = 1894.2, m/z (calcd.) = 1894.9.

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 446 (f), 528 (d), 601 (d), 640 (d), 695 (f), 728 (f), 775 (f), 803 (f), 813 (f), 833 (m), 1002 (d), 1075 (d), 1114 (m), 1217 (d), 1229 (d), 1249 (d), 1283 (m), 1316 (m), 1365 (m), 1365 (m), 1430 (d), 1481 (d), 1596 (d), 1651 (d), 1738 (m), 2970 (d) cm^{-1} .

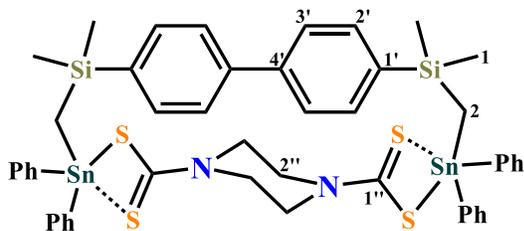
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.41 (s, 12H, SiCH_3), 1.05 (s, 4H, SiCH_2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 76 \text{ Hz}$], 9.23 (3''), 8.02 (4''), 7.23 (H3'), 7.46 (H_m, H_p, 2'), 7.64 (H_o) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.8 [$^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 26 \text{ Hz}$, SiCH_3], 1.5 (SiCH_2), 138.0 (C1'), 134.4 (C2'), 125.8 (C3'), 140.0 (C4'), 130.3 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12 \text{ Hz}$, C_p], 129.1 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 60 \text{ Hz}$, C_m], 136.5 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48 \text{ Hz}$, C_o], 140.6 (C_i), 169.1 (C1''), 126.9 (C2''), 154.9 (C3''), 138.4 (C4'') ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.18 ppm [$^3J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 44 \text{ Hz}$].

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : -26.4 ppm.

Síntesis del compuesto macrocíclico **MC5**



Se preparó una solución de piperazina (18.0 mg, 0.22 mmol) e hidróxido de sodio (25.0 mg, 0.44 mmol) en 15 mL de metanol, se agregó disulfuro de carbono (33.5 mg, 0.44 mmol), la solución se agitó durante 2 horas, posteriormente se agregó una solución de **BB3** (200 mg, 0.22 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en

agitación durante 4 horas. Se observó un precipitado blanco, por lo que se filtró y se lavó el sólido con 50 mL de agua. Se obtuvo con un rendimiento de reacción del 73 % (0.17 g, 0.16 mmol).

Análisis elemental para $C_{48}H_{52}N_2S_4Si_2Sn_2+H_2O$ ($1078.8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 52.6; H, 5.0; N, 2.6, Encontrado: C, 53.1; H, 5.2; N, 2.7.

MS (ESI MS) para $[C_{42}H_{47}S_4Si_2Sn_2]^+$ ($[M-Ph]^+$): m/z (exp.) = 1001.3, m/z (calcd.) = 1001.6

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 443 (m), 450 (m), 419 (m), 506 (m), 604 (m), 695 (f), 726 (f), 802 (f), 813 (f), 833 (m), 917 (m), 994 (f), 1002 (m), 1044 (m), 1114 (m), 1163 (d), 1199 (m), 1250 (m), 1273 (m), 1348 (d), 1410 (f), 1427 (m) cm^{-1} .

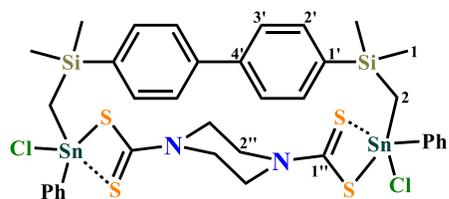
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.21 (s, 12H, SiCH_3), 1.02 (s, 4H, SiCH_2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 39 \text{ Hz}$], 3.65 (s, 8H, H_2''), 7.69 ($2'$), 7.61 ($3'$), 7.27 (H_m, H_p), 7.47 (H_o) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.5 (SiCH_3), 3.2 (SiCH_2), 49.9 (C_2''), 139.0 (C_1'), 135.7 (C_2'), 125.4 (C_3'), 140.3 (C_4'), 129.3 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14 \text{ Hz}$, C_p], 128.7 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 56 \text{ Hz}$, C_m], 136.5 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 44 \text{ Hz}$, C_o], 144.5 (C_i) ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -1.66 ppm.

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : -107.6 ppm.

Síntesis del compuesto macrocíclico **MC6**



Se preparó una solución de piperazina (19 mg, 0.24 mmol) e hidróxido de potasio (27.0 mg, 0.48 mmol) en 15 mL de metanol, se le agregó disulfuro de carbono (36.6 mg, 0.48 mmol), la solución se agitó durante 2 horas, posteriormente se agregó una solución de **BB4** (200 mg, 0.24 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 4 horas. Se observó un precipitado blanco por lo que se filtró y se lavó el sólido con 50 mL de agua. Se obtuvo con un rendimiento de reacción de 65 % (0.16 g, 0.16 mmol).

MS (ESI-MS) para $[C_{36}H_{42}ClN_2S_4Si_2Sn_2]^+$ ($[M-Ph]^+$): m/z (exp.) = 959.2, m/z (calcd.) = 959.9; $[C_{91}H_{90}N_2O_6Si_4Sn_4]^+$ ($[M-PhCl]^+$): m/z (exp.) = 883.2, m/z (calcd.) = 882.9

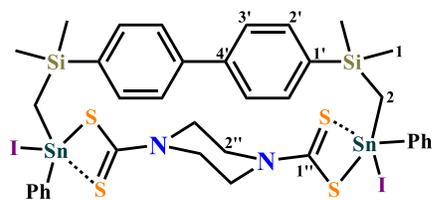
IR $\tilde{\nu}_{max}$: 444 (m), 594 (m), 519 (m), 553 (d), 645 (m), 693 (f), 728 (f), 728 (f), 777 (f), 803 (f), 815 (f), 911 (d), 998 (m), 1020 (m), 1066 (d), 1223 (m), 1249 (m), 1276 (m), 1360 (d), 1381 (d), 1427 (f), 1466 (m), 1597 (d), 2951 (d) cm^{-1} .

RMN de 1H ($CDCl_3$, 400.2 MHz, 298 K) δ : 1.23 (m, $SiCH_2$), 3.53 (s, 8H, $H_{2''}$), 7.78 ($2'$), 7.66 ($3'$), 7.34 (H_m, H_p), 7.84 (H_o) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 100.6 MHz, 298 K) δ : 11.8 (CH_2), 48.8 ($C_{2''}$), 138.7 ($C_{1'}$), 135.7 ($C_{2'}$), 124.9 ($C_{3'}$), 139.7 ($C_{4'}$), 130.2 [$^4J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 18$ Hz, C_p], 128.8 [$^3J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 84$ Hz, C_m], 135.1 [$^2J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 66$ Hz, C_o], 143.6 (C_i), 197.8 (CS_2) ppm.

RMN de ^{119}Sn ($CDCl_3$) δ : -251 ppm.

Síntesis del compuesto macrocíclico **MC7**



Se preparó una solución de piperazina (14.4 mg, 0.17 mmol) e hidróxido de potasio (19.1 mg, 0.34 mmol) en 15 mL de metanol, se agregó disulfuro de carbono (36.6 mg, 0.48 mmol), la solución se dejó en agitación durante 2 horas, posteriormente se agregó una solución de **BB2** (200 mg, 0.17 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 4 horas. Se observó un precipitado blanco por lo que se filtró y se lavó el sólido con 50 mL de agua. Se obtuvo un rendimiento de reacción de 60% (0.12 g, 0.10 mmol).

Análisis elemental para $C_{36}H_{42}I_2N_2S_4Si_2Sn_2$ (1178.4 $g \cdot mol^{-1}$): C, 36.7; H, 3.6, N, 2.4, S, 10.9; N, 2.6, Encontrado: C, 36.1; H, 3.3; N, 2.6, S, 10.9.

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 445 (d), 516 (d), 613 (d), 695 (m), 728 (m), 777 (m), 813 (f), 916 (d), 996 (m), 1075 (d), 1116 (m), 1156 (d), 1253 (m), 1279 (m), 1427 (f), 1471 (f), 1599 (d), 1720 (d), 2956 (d), 3054 (d) cm^{-1} .

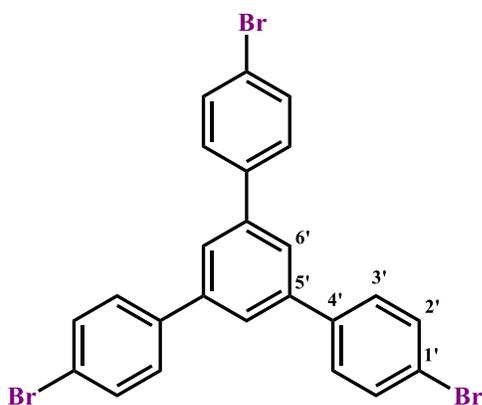
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 1.24 (m, SiCH_2), 3.58 (s, 8H, H_2''), 7.70 (3'), 7.37 (H_m, H_p), 7.84 (H_o) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 31.3 (CH_2), 48.8 (C_2''), 138.7 (C_1'), 135.1 (C_2'), 125.1 (C_3'), 139.9 (C_4'), 130.2 (C_p), 128.8 (C_m), 135.9 (C_o), 142.0 (C_i), 199.4 (CS_2) ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -6.6 ppm.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3) δ : -209, -334 ppm.

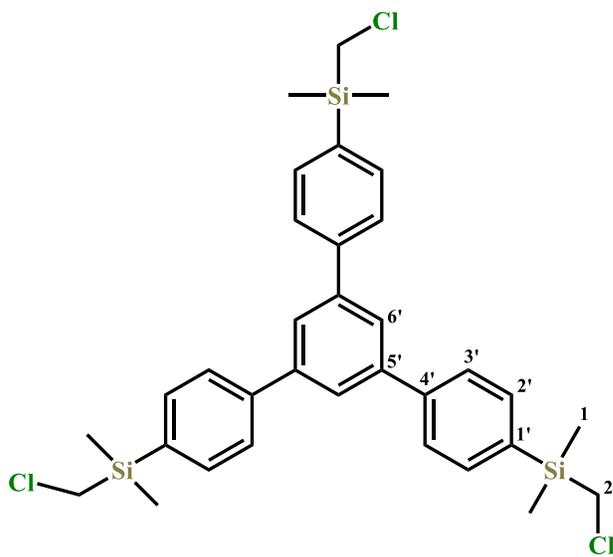
Síntesis de 1,3,5-Tris(4-bromofenil)benceno



En un matraz de bola con dos bocas equipado con una barra de agitación y un refrigerante se agregó 20 g (100 mmol) de 4'-bromoacetofenona la cual se disolvió en 200 mL de etanol. Se colocó en agitación a temperatura ambiente y se adicionó gota a gota 18.3 mL (300 mmol) SOCl_2 durante 1 hora, una vez finalizada la adición del cloruro de tionilo se dejó a temperatura de reflujo durante 5 horas y se siguió la reacción por medio de placa cromatográfica, cuando ya no se observó materia prima, se enfrió la solución a temperatura ambiente y se agregó una solución saturada de Na_2CO_3 hasta que la solución se neutralizó. Se observó un sólido de color amarillo por lo que se filtró y se lavó con 500 mL de agua. Se secó el sólido por medio de vacío y se lavó con 200 mL de iso-hexano 3 veces para quitar restos de materia prima. Se secó a vacío y se obtiene un sólido de color blanco con un rendimiento de reacción del 80 % (14.6 g, 27 mmol).

RMN de ^1H (CDCl_3) δ : 7.57 (d, 6H, 3'), 7.64 (d, 6H, 2'), 7.72 (s, 3H, 6') ppm.

Síntesis de 1,3,5-tris{4'-[Me₂SiCH₂Cl]C₆H₄}C₆H₃ (**PRE6**)



En un schlenk de 1000 mL equipado con una barra de agitación se colocó 5 g (9.2 mmol) de **1,3,5-Tris(4-bromofenil)benzeno**, 0.2 g (1.8 mmol) de tBuOk y 700 mL de THF seco en atmosfera de argón, se bajó la temperatura a -78°C y se dejó en agitación durante 30 minutos, posteriormente se agregó gota a gota una solución 1.9 M de tBuLi en hexano (14.5 mL, 27.6 mmol) durante 15 minutos y se agitó durante 4 horas manteniendo la temperatura baja. Después del tiempo mencionado se colocó una solución fría

a -78°C de cloro(clorometil)dimetilsilano (4.0 mL, 27.6 mmol) en 100 mL de THF y se dejó en agitación por una noche. Después del tiempo de reacción se evaporó el disolvente a vacío y se neutraliza con 200 mL de agua, se extrajo el compuesto con diclorometano y la solución orgánica se secó adicionando MgSO₄. Se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido blanco el cual es lavado con 500 mL de etanol, se filtra y se seca el sólido a vacío, se obtiene un rendimiento de reacción del 55% de rendimiento (3.17 g, 5.06 mmol).

Análisis elemental para C₃₃H₃₉Cl₃Si₃ (626.3 g·mol⁻¹): C, 63.3; H, 6.3. Encontrado: C, 63.3; H, 6.4.

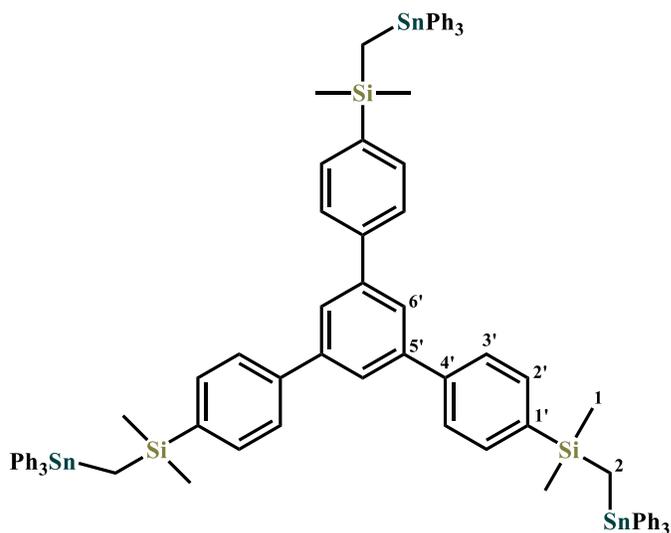
IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 453 (d), 510 (d), 575 (d), 609 (m), 664 (m), 691 (m), 744 (m), 793 (f), 807 (f), 841 (f), 1082 (d), 1114 (m), 1217 (d), 1248 (m), 1382 (d), 1393 (d), 1546 (d), 1593 (m), 1739 (d), 2958 (d), 3016 (d) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.49 (s, 18H, SiCH₃), 3.02 (s, 6H, SiCH₂), 7.70 (AB, 12H, H_{2'}, H_{3'}), 7.81 (s, 3H, H_{6'}) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K) δ : -4.1 (SiCH₃), 30.7 (SiCH₂), 135.7 (C_{1'}), 134.7 (C_{2'}), 127.2 (C_{3'}), 142.6 (C_{4'}), 142.5 (C_{5'}), 125.8 (C_{6'}) ppm.

RMN de ²⁹Si{¹H} (CDCl₃, 79.5 MHz, 298 K) δ : -3.10 ppm.

Síntesis de 1,3,5-tris{4'-[Me₂SiCH₂SnPh₃]C₆H₄}C₆H₃ (**PRE7**)



En un matraz de 250 mL de tres bocas equipado con una barra magnética y un condensador en atmosfera de argón fue agregado 5.0 g (8.0 mmol) del compuesto **PRE6** y 1.2 g (48 mmol) de Mg en 120 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó a temperatura de reflujo por 4 horas para formar el reactivo de Grignard respectivo, posteriormente la solución se enfrió a temperatura ambiente y se agregó gota a gota una solución de Ph₃SnCl (9.2 g, 24 mmol) en 50 mL de THF. La

solución se dejó a reflujo 12 horas, después se evaporó el disolvente a vacío y se agregaron 100 mL de agua, se extrajo el compuesto con diclorometano, la fase orgánica se secó con MgSO₄, se filtró y se evaporó. Se obtuvo un sólido blanco el cual se lavó con 400 mL de etanol. Se filtró el sólido y se secó a vacío, se tuvo un rendimiento de reacción del 80 % (10.0 g, 6.5 mmol).

Análisis elemental para C₈₇H₈₄Si₃Sn₃ (1570.0 g·mol⁻¹): C, 66.6; H, 5.4. Encontrado: C, 66.9; H, 5.6.

MS (FAB⁺) para [C₈₁H₇₉Si₃Sn₃]⁺ ([M-Ph]⁺): *m/z* = 1495.2533, 77.8 %; -1.5 ppm.

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 446 (f), 520 (m), 593 (d), 680 (f), 696 (f), 725 (f), 772 (f), 804 (f), 833 (m), 997 (m), 1074 (m), 1111 (d), 1248 (d), 1380 (d), 1428 (m), 1480 (d), 1592 (d), 1738 (d), 2951 (d), 3063 (d) cm⁻¹.

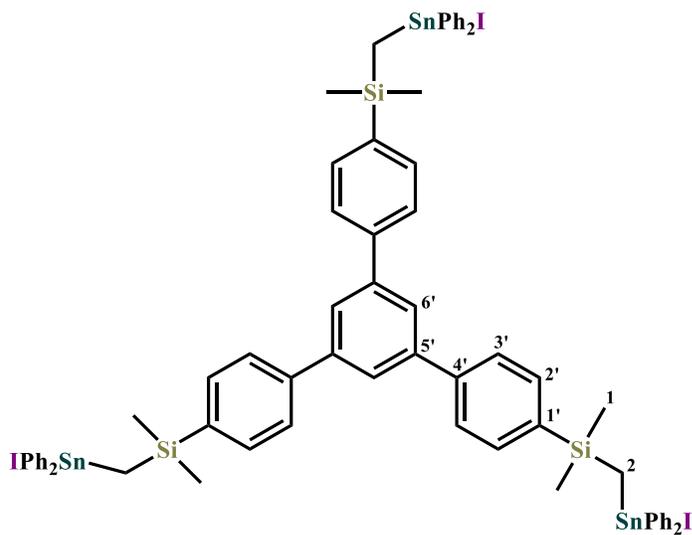
RMN de ¹H (CDCl₃, 600.2 MHz, 298 K) δ : 0.27 (s, 18H, SiCH₃), 0.77 (s, 6H, SiCH₂) [²*J*(¹H-^{117/119}Sn) = 74/76 Hz], 7.36 (m, 27H, H_m, H_p), 7.50 (d, 18H, H_o), 7.57 (AB, 6H, H_{2'}), 7.62 (AB, 6H, H_{2'}), 7.78 (s, 3H, H_{6'}) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 150.9 MHz, 298 K) δ : -5.3 [¹*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 263/276 Hz, SiCH₂], 0.4 [³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 14 Hz, SiCH₃], 140.3 (C1'), 134.4 (C2'), 127.0 (C3'), 141.8 (C4'), 142.7 (C5'), 125.6 (C6'), 129.1 [⁴*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 12 Hz, C_p], 128.7 [³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 50 Hz, C_m], 137.2 [²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 38 Hz, C_o], 139.8 [¹*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 486/508 Hz, C_i] ppm.

RMN de ²⁹Si{¹H} (CDCl₃, 119.2 MHz, 298 K) δ : -1.52 ppm [²*J*(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 22 Hz].

RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (CDCl₃, 223.8 MHz, 298 K) δ : -90 ppm.

Síntesis de 1,3,5-tris{4'-[Me₂SiCH₂SnPh₂I]C₆H₄}C₆H₃ (**BB9**)



En un matraz de bola de 250 mL equipado con una barra de agitación se colocaron 3.0 g (1.9 mmol) de el compuesto **PRE7** en 150 mL de diclorometano. La solución fue enfriada a 0 °C y pequeñas porciones de yodo fue agregado cada 20 minutos hasta agregar 1.5 g de yodo (5.7 mmol). La mezcla de reacción de dejó en agitación durante una noche. Posteriormente el solvente se evaporó y se extrajo el subproducto

(iodobenceno) a vacío, se obtuvo un compuesto viscoso de color amarillo con un rendimiento de reacción del 79 % (2.60 g, 1.51 mmol).

Análisis elemental para C₆₉H₆₉ I₃Si₃Sn₃ (1719.4 g·mol⁻¹): C, 48.2; H, 4.1. Encontrado: C, 48.3; H, 4.1.

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 443 (f), 523 (m), 596 (m), 638 (m), 680 (f), 694 (f), 725 (f), 774 (f), 803 (f), 832 (m), 888 (d), 997 (m), 1007 (m), 1072 (m), 1111 (m), 1190 (d), 1250 (m), 1479 (d), 1480 (d), 1592 (m), 1737 (d), 2952 (d), 3016 (d), 3064 (d) cm⁻¹.

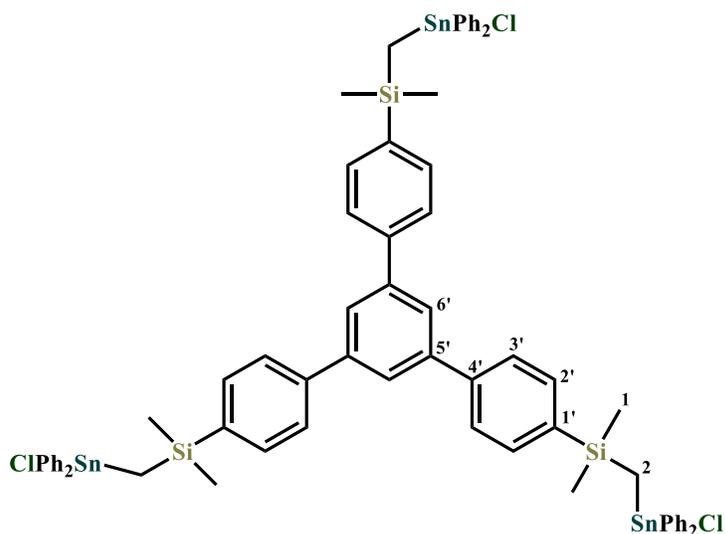
RMN de ¹H (CDCl₃, 600.2 MHz, 298 K) δ : 0.44 (s, 18H, SiCH₃), 1.25 (s, 6H, SiCH₂) [²J(¹H-^{117/119}Sn) = 80/82 Hz], 7.40 (m, 18H, H_m, H_p), 7.55 (d, 12H, H_o), 7.62 (AB, 6H, H_{2'}), 7.65 (AB, 6H, H_{3'}), 7.80 (s, 3H, H_{6'}) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 150.9 MHz, 298 K) δ : 0.2 [³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 18 Hz, SiCH₃], 2.6 [¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 258/268 Hz, SiCH₂], 139.1 (C_{1'}), 134.4 (C_{2'}), 127.1 (C_{3'}), 142.1 (C_{4'}), 142.6 (C_{5'}), 125.6 (C_{6'}), 130.2 [⁴J(¹³C-^{117/119}Sn) = 14 Hz, C_p], 129.1 [³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 62 Hz, C_m], 136.1 [²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 50 Hz, C_o], 138.1 [¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 516/540 Hz, C_i] ppm.

RMN de ²⁹Si{¹H} (CDCl₃, 119.2 MHz, 298 K) δ : -1.66 ppm [²J(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 24 Hz].

RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (CDCl₃, 223.8 MHz, 298 K) δ : -64.6 ppm.

Síntesis de 1,3,5-tris{4'-[Me₂SiCH₂SnPh₂Cl]C₆H₄}C₆H₃ (**BB10**)



El compuesto **BB9** (3.0 g, 1.7 mmol) fue disuelto en 150 mL de diclorometano y se le colocaron 6 equivalentes de exceso de AgCl (1.5 g, 10.5 mmol), la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 15 días. La solución se filtró para retirar del medio el exceso de AgCl y el subproducto AgI, se evaporó y se secó a vacío. Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento de reacción del 98 % (2.4 g, 1.6

mmol,).

Análisis elemental para C₆₉H₆₉Cl₃Si₃Sn₃ (1445.0 g·mol⁻¹): C, 57.4; H, 4.81. Encontrado: C, 57.7; H, 5.0.

HR-MS (FAB⁺) for [C₆₉H₆₉Cl₂Si₃Sn₃]⁺ ([M-Cl]⁺): *m/z* = 1412.1169, 67.6 %; -4.2 ppm.

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 598 (m), 691 (f), 726 (f), 774 (f), 804 (f), 837 (f), 993 (m), 1073 (m), 1111 (m), 1249 (m), 1332 (d), 1377 (d), 1428 (m), 1481 (d), 1594 (d), 2361 (d), 2947 (d), 3015 (d), 3063 (d) cm⁻¹.

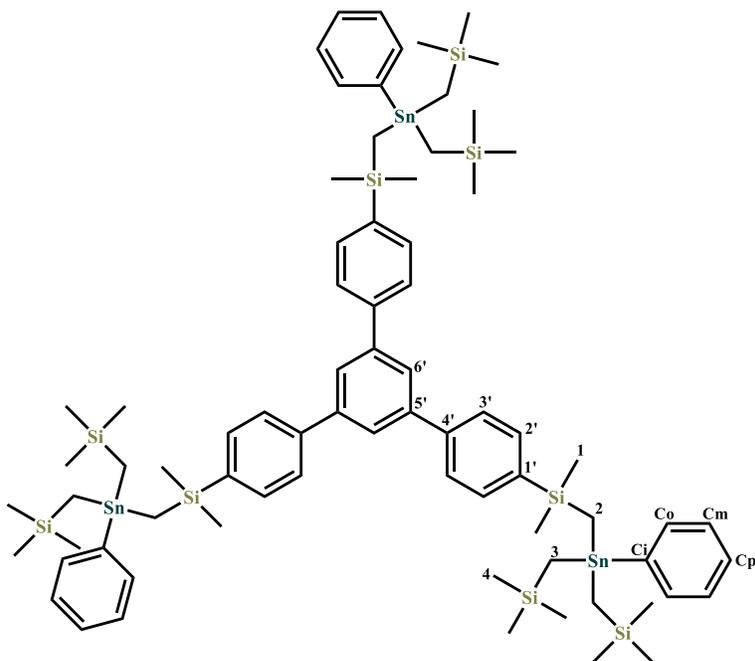
RMN de ¹H (CDCl₃, 600.2 MHz, 298 K) δ : 0.48 (s, 18H, SiCH₃), 1.07 (s, 6H, SiCH₂) [²*J*(¹H-^{117/119}Sn) = 80/84 Hz], 7.44 (m, 18H, H_m, H_p), 7.55 (d, 12H, H_o), 7.67 (AB, 12H, H_{2'}, H_{3'}), 7.81 (s, 3H, H_{6'}) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 150.9 MHz, 298 K) δ : 0.1 [³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 18 Hz, SiCH₃], 2.3 [¹*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 284/296 Hz, SiCH₂], 139.1 (C1'), 134.3 (C2'), 127.1 (C3'), 142.1 (C4'), 142.6 (C5'), 125.6 (C6'), 130.4 [⁴*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 14 Hz, C_p], 129.1 [³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 62 Hz, C_m], 135.9 [²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 50 Hz, C_o], 139.7 [¹*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 558/582 Hz, C_i] ppm.

RMN de ²⁹Si{¹H} (CDCl₃, 119.2 MHz, 298 K) δ : -2.0 ppm [²*J*(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 24 Hz].

RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (CDCl₃, 223.8 MHz, 298 K) δ : 26 ppm.

Síntesis de 1,3,5-tris{4'-[Me₂SiCH₂SnPh(CH₂SiMe₃)₂]C₆H₄}C₆H₃ (**PRE8**)



En un matraz de 250 mL de tres bocas equipado con una barra magnética y un condensador en atmosfera de argón fue agregado 5.0 g (8.0 mmol) del precursor **PRE6** y 1.2 g (48 mmol) de Mg en 120 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó a temperatura de reflujo durante 4 horas para formar el respectivo reactivo de Grignard, posteriormente la solución se enfrió a temperatura ambiente y se agregó gota a gota una solución de 3 equivalentes de Ph[CH₂Si(CH₃)₂]₂SnI (11.3 g,

24 mmol) en 50 mL de THF. La solución se dejó a reflujo durante 12 horas, posteriormente se evaporó el disolvente a vacío y se agregaron 100 mL de agua, se extrajo el compuesto con diclorometano, la fase orgánica se secó con MgSO₄, se filtró y se evaporó. Se obtuvo un sólido blanco el cual se lavó con 400 mL de etanol. Se filtró el sólido y se secó a vacío, se obtuvo un rendimiento de reacción del 80 % (9.91 g, 6.1 mmol).

Análisis elemental para C₇₅H₁₂₀Si₉Sn₃ (1630.7 g·mol⁻¹): C, 55.2; H, 7.4. Encontrado: C, 54.4; H, 7.6.

HR-MS (APCI) para [C₆₉H₁₁₅Si₉Sn₃]⁺ ([M-Ph]⁺): *m/z* (exp.) = 1553.3990, *m/z* (calcd.) = 1553.4004.

IR $\tilde{\nu}_{\max}$: 446 (m), 514 (m), 587 (m), 636 (d), 680 (f), 699 (f), 724 (f), 758 (f), 802 (f), 826 (f), 849 (m), 998 (m), 1112 (m), 1246 (f), 1365 (d), 1381 (d), 1428 (d), 1592 (d), 1739 (d), 2890 (d), 2950 (m), 3015 (d), 3063 (d) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.03 (s, 66H, H₃, H₄) [²*J*(¹H-^{117/119}Sn) 68 Hz], 0.35, 0.37 (s, 24H, H₁, H₂) [²*J*(¹H-^{117/119}Sn) 70 Hz], 7.33 (m, 9H, H_m, H_p), 7.47 (m, 6H, H_o), 7.65 (AB, 6H, H_{2'}), 7.69 (AB, 6H, H_{3'}), 7.84 (s, 3H, H_{6'}) ppm.

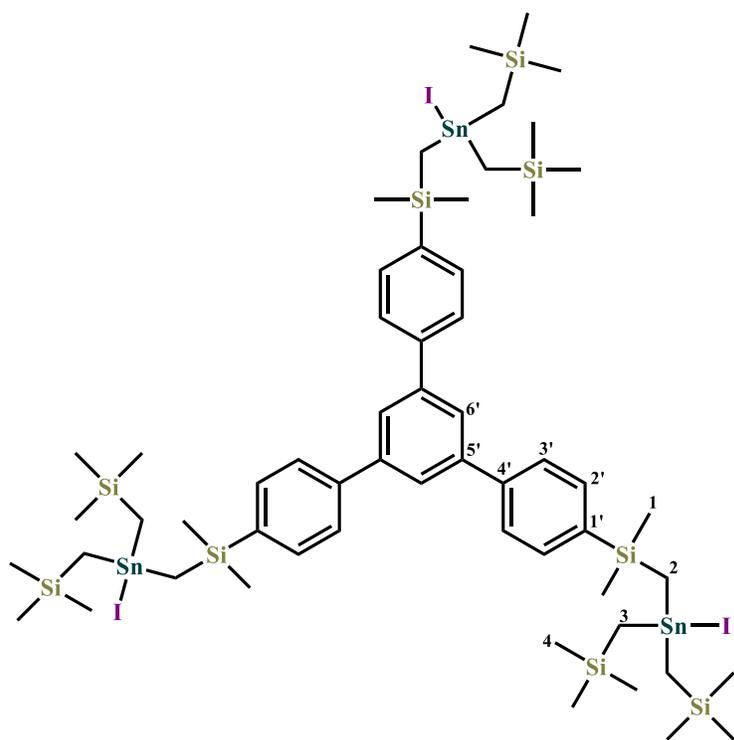
RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K) δ : -3.1 [¹*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 232/244 Hz, C₂], -2.2 [¹*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 244/256 Hz, C₃], 0.7 [³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 12 Hz, C₁], 2.2 [³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) 16 Hz, C₄], 140.9 (C_{1'}), 134.3 (C_{2'}), 127.0 (C_{3'}), 141.8 (C_{4'}), 142.7 (C_{5'}), 125.6

(C6'), 128.5 [$^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ 10 Hz, C_p], 128.3 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ 46 Hz, C_m], 136.4 [$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ 38 Hz, C_o], 143.7 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ 434/454 Hz, C_i] ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 79.5 MHz, 298 K) δ : -1.9 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 22$ Hz, SiMe₂], 2.5 ppm [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 24$ Hz, SiMe₃].

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 149.2 MHz, 298 K) δ : -14 ppm.

Síntesis de 1,3,5-tris{4'-[Me₂SiCH₂SnI(CH₂SiMe₃)₂]C₆H₄}C₆H₃ (BB11)



En un matraz de bola de 250 mL equipado con una barra de agitación se colocaron 3.0 g (1.8 mmol) de **BB10** en 150 mL de diclorometano. La solución fue enfriada a 0 °C y pequeñas porciones de iodo fue agregado cada 20 minutos hasta agregar 1.4 g de iodo (5.4 mmol). La mezcla de reacción de dejó en agitación durante una noche. Posteriormente el solvente se evaporó y se extrajo el subproducto (iodobenceno) a vacío, se obtuvo un compuesto viscoso de color amarillo con un rendimiento de reacción del 96 % (3.1 g, 1.7 mmol).

Anal. Calc. para C₆₉H₆₉ I₃Si₃Sn₃ (1780.1 g·mol⁻¹): C, 38.5; H, 5.9. Encontrado: C, 38.8; H, 5.9.

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 478 (m), 522 (m), 597 (m), 681 (m), 715 (f), 772 (f), 805 (f), 829 (f), 802 (f), 921 (d), 1010 (m), 1112 (d), 1134 (d), 1190 (d), 1245 (m), 1305 (m), 1340 (d), 1379 (d), 1404 (d), 1593 (d), 1645 (m), 2950 (d) cm⁻¹.

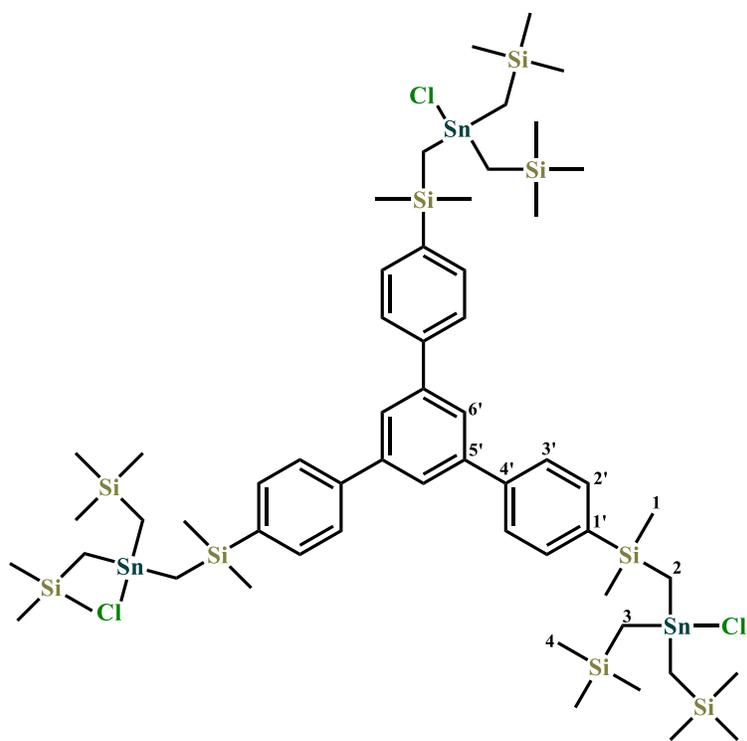
RMN de ^1H (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.14 (s, 54H, H₄), 0.47 (s, 12H, H₃) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 76$ Hz], 0.52 (s, 18 H, H₁), 0.87 (s, 6H, H₂) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 72/76$ Hz], 7.71 (AB, 12H, H₂', H₃'), 7.83 (s, 3H, H₆') ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.5 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, C1], 2.0 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 20$ Hz, C4], 5.3 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 220/230$ Hz, C2], 5.8 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 232/244$ Hz, C3], 139.7 (C1'), 134.4 (C2'), 127.2 (C3'), 142.2 (C4'), 142.6 (C5'), 125.7 (C6') ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 79.5 MHz, 298 K) δ : -1.99 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 24$ Hz, SiMe_2], 2.93 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 30$ Hz, SiMe_3] ppm.

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : +38.2 ppm.

Síntesis de 1,3,5-Tris{4'-[Me₂SiCH₂SnCl(CH₂SiMe₃)₂]C₆H₄}C₆H₃ (**BB12**)



El bloque constructor **BB11** (3.0 g, 1.7 mmol) fue disuelto en 150 mL de diclorometano y se colocaron 6 equivalentes de exceso de AgCl (1.5 g, 10.5 mmol), la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 15 días. La solución se filtró para retirar del medio el exceso de AgCl y el subproducto AgI , se evapora y se seca a vacío. Se obtiene un sólido blanco con un rendimiento de reacción del 95 % (2.4 g, 1.6 mmol.).

Análisis elemental para $\text{C}_{57}\text{H}_{105}\text{Cl}_3\text{Si}_9\text{Sn}_3$ (1719.4): C, 45.5; H, 7.0. Encontrado: C, 46.0; H, 7.1.

HR-MS (APCI) para $[\text{C}_{57}\text{H}_{105}\text{Si}_9\text{Cl}_2\text{Sn}_3]^+$ ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$): m/z (exp.) = 1469.2540, m/z (calcd.) = 1469.2580; and for $[\text{C}_{114}\text{H}_{210}\text{Si}_{18}\text{Cl}_5\text{Sn}_6]^+$ ($[\text{2M}-\text{Cl}]^+$): m/z (exp.) = 2975.4747, m/z (calcd.) = 2975.4848.

IR ν_{max} : 444 (m), 520 (m), 595 (m), 613 (m), 637 (m), 680 (f), 693 (f), 717 (f), 774 (f), 803 (f), 831 (f), 1014 (m), 1072 (d), 1112 (m), 1247 (m), 1350 (f), 1381 (d), 1429 (d), 1480 (d), 1547 (d), 1593 (d), 1737 (d), 2893 (d), 2951 (d), 3016 (d) cm^{-1} .

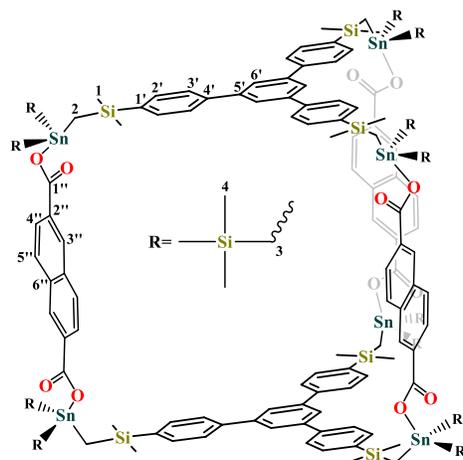
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.11 (s, 54H, H4), 0.20 (s, 12H, H3) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 76$ Hz], 0.48 (s, 18H, H1), 0.60 (s, 6H, H2) [$^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 72/76$ Hz], 7.70 (AB, 12H, H2', H3'), 7.81 (s, 3H, H6') ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : 0.4 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, C1], 1.8 [$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 20$ Hz, C4], 6.1 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 246/256$ Hz, C2], 6.7 [$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 256/270$ Hz, C3], 139.8 (C1'), 134.3 (C2'), 127.2 (C3'), 142.1 (C4'), 142.6 (C5'), 125.7 (C6') ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.53 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 24$ Hz, SiMe_2], 2.34 [$^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 30$ Hz, SiMe_3] ppm.

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 149.2 MHz, 298 K) δ : 172.6 ppm.

Síntesis de la caja CC1



En una solución de la sal de dipotasio del ácido 2,6-naftalendicarboxílico (0.14 g, 0.48 mmol) en 15 mL de una mezcla de disolventes THF:MeOH (1:5, v/v) fue adicionado a un matraz con la solución del bloque trinuclear **BB12** (0.50 g, 0.33 mmol) en 10 mL de la misma mezcla de disolventes. Se dejó en agitación por una noche, posteriormente se removió el disolvente. El producto fue lavado con agua y secado a vacío. Se obtiene un sólido incoloro con un rendimiento cuantitativo (0.60 g, 0.17 mmol).

Análisis elemental para $C_{150}H_{228}O_{12}Si_{18}Sn_6$ (3441 g mol^{-1}): C, 52.4; H, 6.7. Encontrado: C, 52.2; H, 6.6.

MS (ESI-APCI) para $[C_{138}H_{222}O_8Si_{18}Sn_6]^{2+}$ ($[M-C_{12}H_6O_4]^{2+}$): m/z (exp.) = 1613.347232, m/z (calcd.) = 1613.3519; $[C_{69}H_{111}O_4Si_9Sn_3]^+$: m/z (exp.) = 1613.347232, m/z (calcd.) = 1613.3488; $[C_{118}H_{214}O_8Si_{18}Sn_6]^{2+}$: m/z (exp.) = 1489.313746, m/z (calcd.) = 1489.3244; $[C_{59}H_{107}O_4Si_9Sn_3]^+$: m/z (exp.) = 1489.313746, m/z (calcd.) = 1489.3171.

IR ν_{max} : 475 (d), 525 (d), 597 (d), 643 (m), 682 (m), 716 (m), 772 (m), 806 (f), 834 (f), 921 (d), 1013 (m), 1111 (m), 1188 (d), 1249 (m), 1307 (m), 1343 (m), 1379 (m), 1405 (d), 1501 (d), 1547 (d), 1593 (m), 1648 (m), 2892 (m), 2951 (m), 3017 (d), 3063 (d) cm^{-1} .

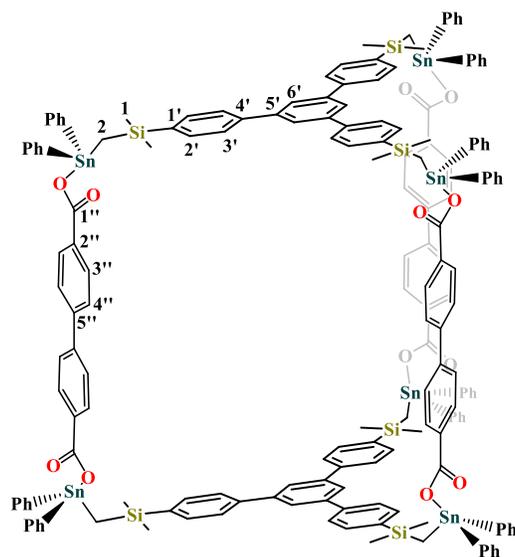
RMN de ^1H (C_6D_6 , 600.2 MHz, 298 K) δ : 0.51 (s, 36H, H1), 0.65 (s, 12H, H2), 0.44 (s, 24H, H3), 0.19 (s, 108H, H4), 7.48 (d, 12H, H3'), 7.72 (d, 12H, H2'), 7.91 (s, 6H, H6'), 8.56 (s, 6H, H3''), 8.05 (s, 6H, H4''), 7.56 (d, 6H, H5'') ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 150.9 MHz, 298 K) δ : 1.5 (C1), 4.1 (C2), 6.0 (C3), 2.1 (C4), 139.0 (C1'), 134.9 (C2'), 127.3 (C3'), 142.0 (C4'), 143.0 (C5'), 126.1 (C6'), 171.4 (C1''), 131.9 (C2''), 131.6 (C3''), 127.8 (C4''), 129.7 (C5''), 135.1 (C6'') ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 119.2 MHz, 298 K) δ : -2.33 (SiMe₂), 1.61 (SiMe₃) ppm.

RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 223.8 MHz, 298 K) δ : 134.1 ppm.

Síntesis de la caja CC2



En una solución de ácido 1,1'-bifenil-4,4'-dicarboxílico (0.05 g, 0.21 mmol) e hidróxido de potasio (0.047 g, 0.42 mmol) en 15 mL de H₂O:MeOH (1:1), se dejó en agitación durante 2 horas. Posteriormente se le agrego una solución del compuesto trinuclear 1,3,5-Tris{4'-[Si(CH₃)₂CH₂SnPh₂Cl]C₆H₄}C₆H₃ (0.20 g, 0.14 mmol) en 10 mL de THF:MeOH (1:2). La mezcla de reacción fue agitada por una noche, posteriormente, el solvente se removió y el compuesto se lavó con agua, después que el agua fue filtrada, el producto se seca a vacío. Se obtiene un sólido incoloro con un rendimiento cuantitativo 0.27 g (0.08 mmol, 55 %).

Análisis elemental para C₁₈₀H₁₆₂O₁₂Si₆Sn₆ (3397 g mol⁻¹): C, 63.6; H, 4.8. Encontrado: C, 62.9; H, 4.9.

IR ν_{\max} : 448 (m), 527 (m), 597 (m), 698 (m) 729 (f), 772 (f), 809 (f), 836 (f), 1001 (m), 1076 (m), 1113 (m), 1252 (m), 1382 (m), 1429 (m), 1546 (d), 1592 (m), 1642 (d), 1692 (d), 2892 (d), 2853 (d), 3016 (d), 3063 (d), 3447 (d) cm⁻¹.

RMN de ¹H (C₆D₆, 600.2 MHz, 298.3 K) δ : 0.42 (s, 36H, H₁), 0.36 (s, 12H, H₂), 7.38 (d, 12H, H₂'), 7.64 (d, 12H, H₃'), 7.82 (s, 6H, H₆'), 8.38 (m, 12H, H₃''), 7.54 (m, 12H, 4''), 7.85 (m, 24H, H_o), 7.27 (m, 24H, H_m), 7.18 (m, 12H, H_p).

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 150.9 MHz, 298.3 K) δ : 1.0 (C₁), 0.4 (C₂), 138.8 (C₁'), 127.1 (C₂''), 134.9 (C₃''), 142.7 (C₄''), 141.9 (C₅''), 126.1 (C₆''), 172.6 (C₁'''), 129.5 (C₂'''), 132.0 (C₃'''), 127.5 (C₄'''), 134.7 (C₅'''), 137.2 (C_o), 129.3 (C_m), 130.4 (C_p), 141.7 (C_i).

RMN de ²⁹Si{¹H} (C₆D₆, 119.2 MHz, 298.3 K) δ : -2.05.

RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (C₆D₆, 223.8 MHz, 298.3 K) δ : -31.9 ppm.

Síntesis de la jaula **CC3**

En un matraz de bola se agregan 0.5 g (0.59 mmol) del bloque dinuclear de estaño **BB8** y 0.13 g (2.36 mmol) de KOH, se dejan en agitación durante 24 horas en una solución de 25 ml de H₂O:CH₂Cl₂ (1:4). Se observa un precipitado blanco, el cual se filtra y se lava 20 mL de agua. Se dejó secar el compuesto y se obtuvo un sólido blanco 0.38 gr (0.47 mmol). El compuesto es insoluble en disolvente como CH₂Cl₂, CHCl₃, MeOH, EtOH, H₂O, Hexanos, siendo parcialmente soluble en THF.

IR ν_{\max} : 421 (d), 507 (d), 582 (m), 605 (m), 694 (d), 779 (m), 812 (f), 840 (f), 1034 (d), 1114 (d), 1161 (d), 1251 (m), 1366 (d), 1399 (d), 1466 (d), 1597 (d), 1643 (d), 2851 (m), 2881 (d), 2955 (m), 3065 (m) cm⁻¹.

Síntesis de la jaula **CC4**

En un matraz de bola se agregan 0.5 g (0.41 mmol) del bloque dinuclear de estaño **BB6** en 15 mL de CH₂Cl₂ y se agrega una solución de KOH 0.09 g (1.64 mmol) en 10mL de H₂O, se dejan en agitación durante 24 horas. Se evapora y se lava con 25 mL de H₂O. Se deja secar el compuesto y se obtiene un sólido beige 0.35 gr (0.35 mmol). El compuesto es insoluble en disolvente como CH₂Cl₂, CHCl₃, MeOH, EtOH, H₂O, Hexanos, siendo parcialmente soluble en THF.

IR ν_{\max} : 535 (d), 725 (d), 836 (d), 1111 (d), 1249 (d), 1374 (d), 1461 (d), 1567 (d), 1663 (d), 2856 (f), 2925 (f), 3330 (f) cm⁻¹.

CHEMISTRY

A European Journal

A Journal of



Accepted Article

Title: Molecular Tectonics with Di- and Trinuclear Organometallic Tin Compounds

Authors: Irán Rojas-León, Hazem Alnasr, Klaus Jurkschat, Maria G. Vasquez-Ríos, Irán F. Hernández-Ahuactzi, and Herbert Höpfl

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). This work is currently citable by using the Digital Object Identifier (DOI) given below. The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

To be cited as: *Chem. Eur. J.* 10.1002/chem.201800791

Link to VoR: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201800791>

Supported by
ACES

WILEY-VCH

Molecular Tectonics with Di- and Trinuclear Organometallic Tin Compounds

Irán Rojas-León,^{a,b} Hazem Alnasr,^b Klaus Jurkschat,^{*,b} María G. Vasquez-Ríos,^a Irán. F. Hernández-Ahuactzi,^c Herbert Höpfl,^{*,a}

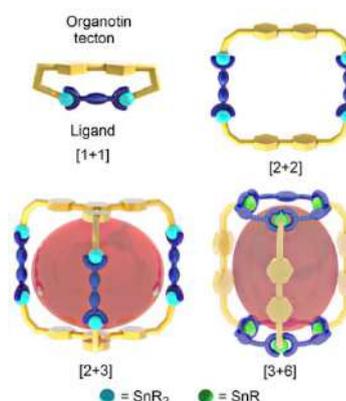
Abstract: Di- and trinuclear organometallic tin(IV) complexes, in which the metal atoms are separated by large aromatic connectors, are useful building blocks for self-assembly. This is demonstrated by the preparation of [1+1], [2+2] and [2+3] macrocyclic and cage-type structures in combination with organic aromatic dicarboxylates. The linkage of the metal atoms by organic binders and the option of varying the number of reactive M–X sites generate versatile building blocks enabling molecular tectonics instead of the node-based strategy generally employed in metallo-supramolecular self-assembly.

Self-assembly is a powerful option for the construction of large discrete and infinite aggregates and is achieved by means of spontaneous and reversible reaction pathways, taking advantage of connectivities having a strong directional character (hydrogen, metal-ligand and covalent bonds).¹ Such supramolecular assemblies are achieved by the combination of functional and properly shaped building blocks (tectons), which should be easily accessible and suitable for the formation of inter-tecton linkages.² In the field of metal-coordination directed assembly, macrocyclic and cage-type structures are attractive targets due to a broad variety of potential applications in the fields of guest recognition, separation, storage, transport, catalysis, materials science, among others.³ Despite the vast number of achievable metal-organic compounds, there are some disadvantageous aspects such as the prevalence of metal ions to coordination polymer formation, the presence of high overall positive charge, costly synthetic efforts for the functionalization of cavities, etc., that merit the development of alternative strategies. Aside from cage compounds based on H-bonds,⁴ during the past few years aggregates derived from organic tectons by reversible covalent bonds have received increasing interest.⁵ Assemblies based on organometallic tectons constitute a further alternative, which to date is still little explored.⁶ In combination with organic ligands generally neutral cages are achieved and the organic substituents attached to the metal centers provide additional

sites for functionalization and provide solubility in a broad range of organic solvents.

Organotin compounds exhibit strong M–C bonds with aliphatic and aromatic substituents and, in general, can easily be handled under non-inert conditions. Previous studies with mononuclear organotin building blocks in the presence of di- and trifunctional organic ligands evidenced the potential for the assembly of macrocyclic,⁷ cage-type⁸ and polymeric aggregates including MOF type frameworks.^{7b,9} However, supramolecular assemblies derived from di-, tri- and other oligonuclear organotin precursors are unexplored. To the best of our knowledge, so far there are only some reports on a series of bis(tetraorganodistannoxane) cages based on dinuclear organotin tectons having variable cavity size in dependence of the mostly aliphatic organic spacer between the tin atoms.¹⁰ Further related dinuclear organotin compounds with an extended organic spacer between the metal atoms were only reported by Newcomb^{11a-c}, Jousseume^{11d,e} and Pannell.^{11f} Trinuclear or other oligonuclear organotin compounds are scarce.^{10a,12}

Herein, we report the preparation of di- and trinuclear organotin tectons in gram scale and demonstrate their potential for the generation of macrocycles and cages by reaction with dicarboxylic acids. An important and intentional feature of these building blocks is the large size and semi-rigid character provided by the presence of aromatic moieties and a –SiMe₂–CH₂– group. Because of these characteristics, in combination with organic ligands such as di- and tricarboxylic acids the generation of variable-sized macrocycles and cages is envisioned (Scheme 1).



Scheme 1. Panorama for the assembly of macrocyclic and cage-type structures based on the semi-rigid di- and trinuclear organotin tectons reported herein.

Scheme 2 illustrates the reaction sequence employed for the synthesis of tectons **BB1** and **BB2**, which is based on a previous report for the preparation of 1,4-[PhCl₂SnCH₂Si(Me)₂–C₆H₄–Si(Me)₂CH₂SnCl₂Ph].^{10d}

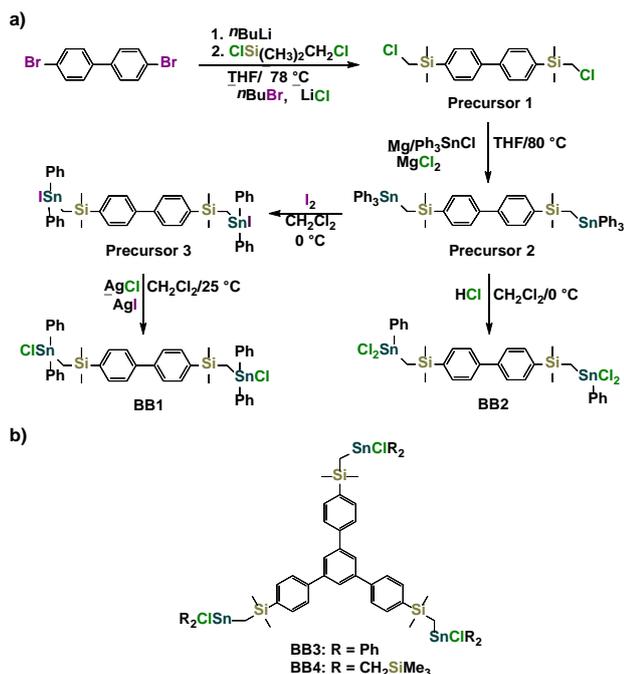
[a] I. Rojas-León, M. G. Vasquez-Ríos, Prof. Dr. H. Höpfl*
Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en
Ciencias Básicas y Aplicadas

Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Av. Universidad 1001, Cuernavaca 62209, Morelos, México
E-mail: hhopf@uaem.mx

[b] I. Rojas-León, Dr. H. Alnasr, Prof. Dr. K. Jurkschat*
Anorganische Chemie
Technische Universität Dortmund
Otto-Hahn-Str. 6, Dortmund 44227, Germany
Email: klaus.jurkschat@tu-dortmund.de

[c] Dr. I. F. Hernández-Ahuactzi
Centro Universitario de Tonalá
Universidad de Guadalajara
Av. Nuevo Periférico 555, Ejido San José Tatepozco, Tonalá 48525,
Jalisco, México

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.



Scheme 2. a) Synthetic route for the preparation of the tectons **BB1** and **BB2**. b) **BB3** and **BB4** were prepared in a similar manner (see Experimental Section).

Starting from 4,4'-dibromobiphenyl, the aromatic spacer was first functionalized in excellent yields with $-\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{Cl}$ followed by introduction of the SnPh_3 group. The selective one-on-one conversion of Sn-Ph into Sn-X ($\text{X} = \text{Hal}$) functions is a mayor challenge and is achieved without rupture of the aliphatic Sn-CH_2 bond quantitatively only if the CH_2 -group is bound to the $-\text{SiMe}_2-$ moiety and not attached directly to the biphenyl ring. The $-\text{SiMe}_2-$ group increases also the product solubility in organic solvents, thus facilitating the elimination of lateral products during the purification process.

The procedure illustrated in Scheme 2a enabled the preparation of the two-fold mono- and di-halogenated derivatives **BB1** and **BB2**, which are ideal precursors for the reactions illustrated in Scheme 1. Similarly, the trinuclear tectons **BB3** and **BB4** (Schemes 2b and S2, ESI) were obtained in yields in gram scale.

In order to improve its solubility, compound **BB4** contains (trimethylsilyl)methyl substituents, Me_3SiCH_2 , instead of phenyl groups, as in **BB3**. **BB1-BB4** were fully characterized by elemental analysis and spectroscopic methods (see Experimental Section, ESI). In addition, the molecular structures of **BB1** and **BB3** were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis, hereafter referred to SCXRD (Figure 1). The perspective view of the molecular structure of **BB1** (Figure 1a) illustrates the suitability of the building block for macrocyclic ring and cage formation using organic di- or trifunctional ligands as binders. Accordingly, it is envisioned that tetra-halogenated **BB2** can give rise to cryptand-type assemblies as shown in Scheme 1. Aside from the illustration of the molecular structure (Figure 1b), the SCXRD analysis of **BB4** revealed infinite stacks along [100] formed by unsymmetrical intermolecular $\text{Sn}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Sn}$ bridges with $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ distances ranging between 2.395(3) and 3.767(3) Å. Replacement of the $\mu\text{-Cl}$ atoms in the dimeric fragment extracted from this assembly (Figure 1c) by organic ligands such as dicarboxylates would enable the formation of larger cages with variable size in dependence of the organic connector between the metal-coordinating functions. The cage of **[BB4]₂** can be circumvented by a triangular prism and the molecular extensions are illustrated by the $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$ distances in the range of 14.051(1)–16.429(2) Å for the **BB4** tecton and the $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$ distance of 6.152(1) Å along the stacking direction. Interestingly, this cage assembly was also detected by APCI-mass spectrometry giving a mass cluster centered at $m/z = 2975.47$ for **[2BB4-Cl]⁺** with a pattern characteristic for a hexanuclear tin species and in good agreement with the simulated pattern (Figure 1d).

In order to explore the utility of the organometallic tectons described above, some assembly experiments with representative dicarboxylic acids were carried out. In combination with terephthalic acid, **BB1** provided a 22-membered macrocyclic complex of 1:1 stoichiometry (**MC1**). Although the characterization by elemental analysis, mass spectrometry and NMR spectroscopy in CDCl_3 solution revealed a molecular structure with tin atoms having monocapped tetrahedral geometries ($\delta^{119}\text{Sn} = -34$ ppm), upon crystallization from a solvent mixture of ethanol and water (3:1, v/v) coordination of a solvent molecule to each tin atom occurred giving a trigonal-bipyramidal geometry with the oxygen atoms in axial positions, as evidenced by SCXRD analysis (Figure 2a).¹³

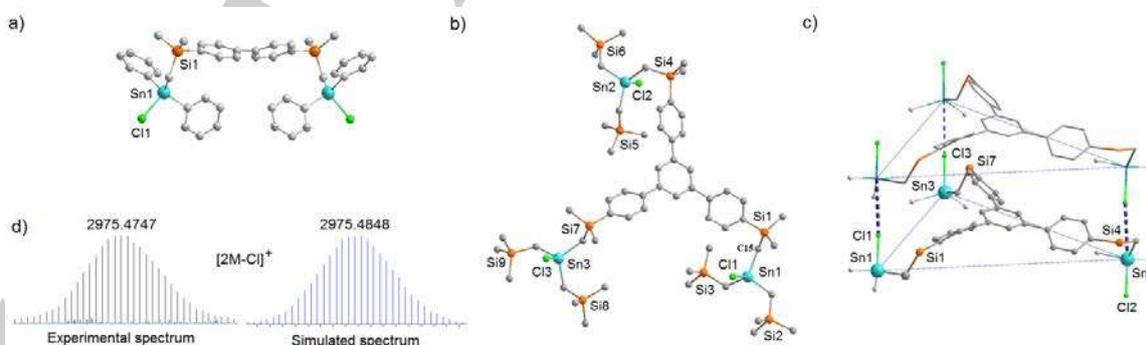


Figure 1. Perspective views of the SCXRD structures of **BB1** (a) and **BB4** (b). Fragment of the crystal structure of **BB4** showing a dimeric cage-type structure (c). Experimental and simulated mass cluster for **[2BB4-Cl]⁺**. (d). Note: H-atoms and in Figure 1c part of the substituents at the Si and Sn atoms are omitted for clarity.

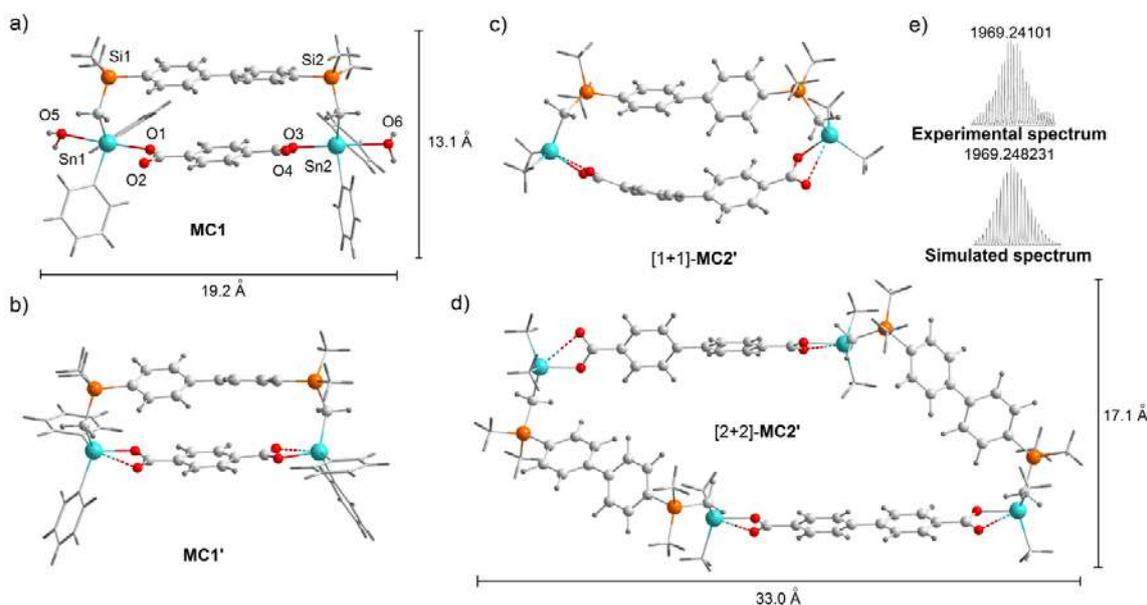


Figure 2. a) Molecular structure of **MC1**·2H₂O in crystals grown from an ethanol-water solvent mixture. The asymmetric unit of the crystal structure of **MC1** comprises two crystallographically independent molecules, of which the first one is a diaqua complex as shown, while in the second one of the water molecules is replaced with ethanol. In addition, the crystal structure comprises two ethanol solvate molecules. b) Geometry-optimized (B3LYP/def2-SVP) molecular structures in the gas phase for b) **MC1'**, c) [1+1]-**MC2'** and d) [2+2]-**MC2'**. e) Experimental and simulated mass cluster for fragment [M-biph+HCOO]⁺ in the APCI mass spectrum of [2+2]-**MC2** (biph = biphenyl-4,4'-dicarboxylate).

The Lewis acidic character of the tin atoms in **MC1** is seen also from the high-field shift of the ¹¹⁹Sn NMR signals in coordinating solvents such as methanol-*d*₄ ($\delta = -118$ ppm), DMSO-*d*₆ ($\delta = -168$ ppm) and pyridine-*d*₅ ($\delta = -135$ ppm), see Fig. S39, ESI. For comparison, the molecular structure of solvent-free **MC1** was geometry-optimized by DFT calculations using the B3LYP functional and the def2-SVP basis set. As seen from Figures 2a-2b, for **MC1'** the overall molecular structure characteristics of **MC1** are conserved, the main differences consisting in the change of the coordination polyhedron and the transformation of the coordination mode of the carboxylate group from anisobidentate to monodentate upon solvent coordination. The Sn...Sn, Si...Si and Sn...Si distances of **MC1**·2H₂O and **MC1'**·H₂O·EtOH, the two crystallographically independent molecules in the SCXRD structure,^[13] are in the range of 11.057(1)–11.283(1), 10.902(2)–10.932(2) and 3.407(1)–3.451(1) Å, respectively. The centroid...centroid distances in the range of 4.25–4.63 Å between the C₆H₄-moieties of the biphenylene spacer and the terephthalate ligand indicate π - π interactions, which are confirmed by high-field shifts for the signals of the C_{1ph}-H hydrogen atoms ($\Delta\delta = 0.15$ – 0.30 ppm). Using a larger dicarboxylate connector, i.e. biphenyl-4,4'-dicarboxylate, a larger assembly is obtained (**MC2**), as concluded from a combined NMR spectroscopic and DFT calculation analysis. The NMR (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) spectroscopic characterization indicates the formation of an assembly with tin coordination geometries similar to **MC1** (Figure 3; $\delta^{119}\text{Sn} = -27$ ppm; $\delta^{13}\text{C} = 172$ ppm; Tables S1-S2, ESI). The geometry-optimized molecular structures (B3LYP/def2-SVP) of monomeric

and dimeric **MC2**, in which the SnPh₂ moieties have been replaced by SnMe₂ groups (**MC2'**), are compared in Figures 2c–2d, showing that the biphenylene linker in the [1+1]-assembly is significantly distorted from planarity, thus destabilizing this macrocycle. In accordance with this analysis, the 52-membered macrocyclic [2+2]-assembly seems to be a reasonable proposal for the molecular structure of **MC2**. Alternatively, in solution a fast dynamic equilibrium between linear oligomeric and cyclic oligomeric species may occur as shown by previous studies on organotin dicarboxylates.¹⁵ Single-point energy calculations at the B3LYP/def2-TZVP level for the conformers resulting from the rotation about the C_{biph}-SiMe₂-CH₂-Sn single bonds in the macrocycle of [2+2]-**MC2'** revealed relatively small differences ($\Delta E = 0.0$ – 0.6 kcal/mol), with the conformer given in Fig. 2d being the most stable (Fig. S108, ESI). The intramolecular Sn...Sn distances between neighboring tin atoms in [2+2]-**MC2'** are 12.2 and 15.5 Å meanwhile the longitudinal Sn...Sn distance is 25.4 Å. The closest centroid...centroid distance between opposite biphenylene groups is 10.4 Å and the dimensions of the cavity accessible for the inclusion of guest molecules are 5.9 x 13.2 Å². Despite several attempts using different mass spectrometric techniques (FAB, APCI and ESI), the molecular ion of **MC2** or a closely related fragment could not be detected (MW of [2+2]-**MC2** = 2165.24 gmol⁻¹). The fragment with the largest *m/z* value (1969.241010) corresponds to [M-biph+HCOO]⁺ (with biph = biphenyl-4,4'-dicarboxylate) (Figure 2e and Figure S52, ESI).

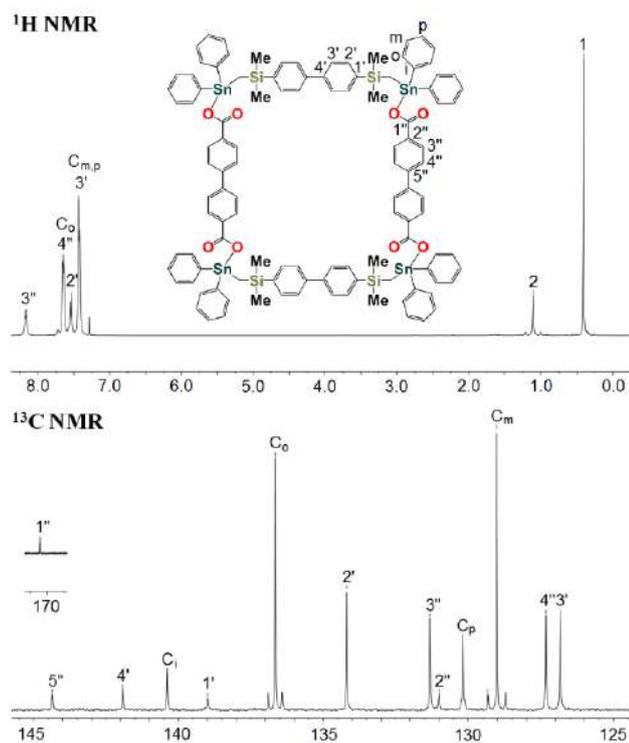


Figure 3. ^1H and ^{13}C NMR spectra (in CDCl_3 , ppm) for **MC2**.

Similar to **BB1**, the trinuclear organotin compound **BB4** was reacted with 2,6-naphthalenedicarboxylate, but now using a 2:3 stoichiometric ratio. The number, multiplicity and integration of the signals in the ^1H , ^{13}C , ^{29}Si and ^{119}Sn NMR spectra (see Figures 98-102, ESI) for the product indicate a highly-symmetric and conformationally flexible molecular structure, in agreement with the expected cage compound (**CC1**). The ^{119}Sn NMR chemical shift of 134 ppm for **CC1** is characteristic for four-coordinate triorganotin carboxylates.¹⁴ The DFT geometry-optimized (B3LYP/def2-SVP) structure of the simplified cage **CC1'** (using SnMe_2 instead of $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$) is illustrated in Figure 4 together with the integrated ^1H and DOSY NMR spectrum in C_6D_6 for the experimentally prepared compound. The diffusion constant for **CC1** ($D = 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $r_H = 10.2 \text{ \AA}$, $V_H = 4400 \text{ \AA}^3$; MW = $3441.25 \text{ g mol}^{-1}$) agrees reasonably well with the calculated molecular structure ($V_{\text{calc}} = 2793 \text{ \AA}^3$ based on van der Waals radii). The diffusion coefficient and molecular dimensions of the approximate trigonal-prismatic coordination cages in **CC1** are similar to the data reported for a dimeric tetraurea[4]calixarene assembled in C_6D_6 through hydrogen bonding interactions.¹⁶ In **CC1'**, the Sn...Sn distances are 17.6–18.6 \AA for the triangular faces and 13.4 \AA for the rectangular faces, giving a void of approximately $11.8 \times 11.8 \times 11.3 \text{ \AA}^3$. An APCI mass spectrum of **CC1** revealed a mass cluster centered at $m/z = 1613.35$ corresponding to mono- and dicationic fragments of the molecular structure (Figure S105, ESI). As seen from the simulated isotope patterns, the twofold-charged species can be assigned to $[\text{CC1-naph}]^{2+}$ with naph = 2,6-naphthalenedicarboxylate (Figures 4d and S106, ESI).

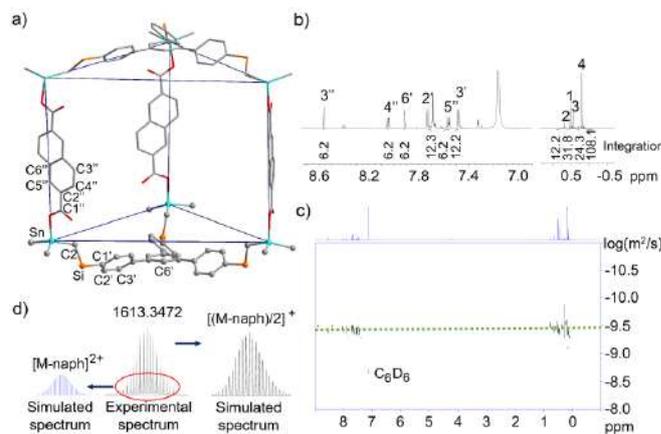


Figure 4. a) Geometry-optimized (B3LYP/def2-SVP) molecular structure in the gas phase for **CC1'**. b) Integrated ^1H NMR spectrum of **CC1** (numbering of the aliphatic region: 1, SiMe_2 ; 2, SiCH_2Sn ; 3, $\text{SnCH}_2\text{SiMe}_3$; 4, SiMe_3). c) Diffusion-ordered ^1H -NMR spectrum (DOSY) for **CC1**. d) Peak extracted from the APCI-mass spectrum of **CC1**, indicating the fragments $[(\text{CC1-naph})/2]^+$ and $[(\text{CC1-naph})/2]^{2+}$ (naph = 2,6-naphthalene-dicarboxylate). Note: For clarity, hydrogens atoms and the methyl groups attached to the Si atoms are omitted in Figure 4a.

Experimental Section

For the synthesis and complete characterization of the organotin building blocks and the assemblies with terephthalic, biphenyl-4,4'- and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, see the Electronic Supporting Information. CCDC-1811694 (**BB1**), CCDC-1814196 (**BB4**) and CCDC-1814197 (**MC1**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. Copies of the data can be obtained free of charge on application to the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgements

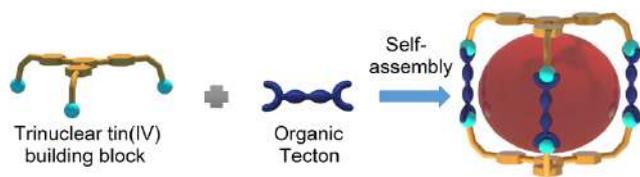
Financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) through project No. 158098 and 229929 is gratefully acknowledged. The authors thank Dr. Wolf Hiller for recording the ^1H DOSY NMR spectra and Dr. Rosa Santillan, I. Q. Geiser Cuéllar Rivera and M. C. Maria Eugenia Ochoa Becerra for assistance in the mass spectrometric characterization.

Keywords: Tin • tecton • self-assembly • macrocyclic chemistry • cage compounds

- [1] a) J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151-160; b) J. W. Steed, J. L. Atwood, P. A. Gale in *Supramolecular Chemistry, Vol. 1* (eds.: J. W. Steed, P. A. Gale), John Wiley & Sons, Ltd: **2012**, pp. 3-9.
- [2] P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737-2738; b) M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313-323.
- [3] a) M. Zhang, M. L. Saha, M. Wang, Z. Zhou, B. Song, C. Lu, X. Yan, X. Li, F. Huang, S. Yin, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5067-5074; b) C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3012-3035; c) B. M. Schmidt, T. Osuga, T. Sawada, M. Hoshino, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1561-

- 1564; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1587-1590; d) K. M. Choi, D. Kim, B. Rungtaweeworani, C. A. Trickett, J. T. D. Barmank, A. S. Alshammari, P. Yang, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 356-362; e) E. G. Percástegui, J. Mosquera, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9136-9140; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9264-9268.
- [4] a) R. García-Zarracino, H. Höpfl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1507-1511; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1533-1537; b) S. J. Dalgarno, S. A. Tucker, D. B. Bassil, J. L. Atwood, *Science* **2005**, *309*, 2037-2039; c) R. Natarajan, L. Bridgland, A. Sirikulajorn, J.-H. Lee, M. F. Haddow, G. Magro, B. Ali, S. Narayanan, P. Strickland, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, N. B. McKeown, C. G. Bezzu, A. P. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16912-16925; d) D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15599-15603; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15828-15832; e) J. Rebek Jr., *Hydrogen-bonded capsules: molecular behavior in small spaces*, World Scientific Publishing, Singapore, **2016**.
- [5] a) A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7892-7894; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8014-8016; b) S. Klotzbach, T. Scherpf, F. Beuerle, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12454-12457; c) D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 1244-1248; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1264-1268.
- [6] a) J. A. Whiteford, P. J. Stang, S. D. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2524-2533; b) Y.-Q. Chen, X.-Z. Wang, X.-B. Shao, J.-L. Hou, X.-Z. Chen, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10253-10260; c) A. K. Bar, B. Gole, S. Ghosh, P. S. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2009**, 6701-6704; d) Y.-F. Han, W.-G. Jia, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6234-6238; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6352-6356; e) B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2445-2453; f) Y.-F. Han, G.-X. Jin, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3571-3579; g) A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov, A. V. Vologzhanina, V. N. Khrustalev, A. N. Kulakova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, M. S. Dronova, U. S. Tsareva, P. V. Dorovatovskii, E. S. Shubina, M. M. Levitsky, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12935-12949.
- [7] a) R. García-Zarracino, H. Höpfl, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3120-3130; b) C. Ma, Q. Zhang, R. Zhang, D. Wang, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 420-428; c) D. Du, Z. Jiang, C. Liu, A. M. Sakho, D. Zhu, L. Xu, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2549-2558; d) A. Torres-Huerta, J. Cruz-Huerta, H. Höpfl, L. Hernández-Vázquez, J. Escalante-García, A. Jiménez-Sánchez, R. Santillan, I. Hernández-Ahuactzi, M. Sánchez, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12451-12469.
- [8] a) V. Chandrasekhar, P. Thilagar, J. F. Bickley, A. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11556-11557; b) R. Reyes-Martinez, P. García y García, M. Lopez-Cardoso, H. Höpfl, H. Tlahuext, *Dalton Trans.* **2008**, 6624-6627.
- [9] a) R.-H. Wang, M.-C. Hong, J.-H. Luo, R. Cao, J.-B. Weng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2082-2085; b) C. Ma, Q. Wang, R. Zhang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7060-7061; c) R. García-Zarracino, H. Höpfl, M. Güizado-Rodríguez, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1651-1654. b) V. Chandrasekhar, C. Mohapatra, R. J. Butcher, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3285-3295; c) C. Mohapatra, V. Chandrasekhar, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 406-409.
- [10] a) M. Mehrling, M. Schürmann, H. Reuter, D. Dakternieks, K. Jurkschat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1112-1114; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1150-1152; b) M. Mehrling, I. Paulus, B. Zobel, M. Schürmann, K. Jurkschat, A. Duthie, D. Dakternieks, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 153-160. c) D. Dakternieks, A. Duthie, B. Zobel, K. Jurkschat, M. Schürmann, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **2002**, *21*, 647-652; d) D. Dakternieks, B. Zobel, K. Jurkschat, M. Schürmann, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **2003**, *22*, 1343-1345; e) J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, F. S. Kuan, K. Jurkschat, M. Schürmann, E. R. T. Tiekink, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1268-1276.
- [11] a) M. Newcomb, Y. Azuma, A. R. Courtney, *Organometallics* **1983**, *2*, 175-177; b) M. Newcomb, M. T. Blanda, Y. Azuma, T. J. Delord, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1159-1160; c) Y. Azuma, M. Newcomb, *Organometallics* **1984**, *3*, 9-14; d) H. Elhamzaoui, B. Jousseau, T. Toupance, C. Zakri, M. Biesemans, R. Willem, H. Allouchi, *Chem. Commun.* **2006**, 1304-1306; e) H. Elhamzaoui, B. Jousseau, H. Riague, T. Toupance, P. Dieudonné, C. Zakri, M. Maugé, H. Allouchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8130-8131; f) 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.
- [12] a) K. Jurkschat, H. G. Kuivila, S. Liu, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1989**, *8*, 2755-2759. b) D. Dakternieks, B. Zobel, K. Jurkschat, M. Schürmann, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **2003**, *22*, 1343-1345. c) A. S. Wendji, M. Lutter, L. M. Stratmann, Jurkschat, K., *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 554-565.
- [13] Note: The asymmetric unit of the crystal structure of **MC1** comprises two crystallographically independent molecules, of which in the first the tin atoms are coordinated each to a water molecule (molecular structure in Fig. 2a) while in the second one of the water molecules is replaced with ethanol. For clarity hydrogen atoms are omitted.
- [14] B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectroscopy* **1985**, *16*, 73-186.
- [15] a) J. H. Wengrovius, M. F. Garbauskas, *Organometallics* **1992**, *11*, 1334-1342; b) R. García-Zarracino, J. Ramos-Quiñones, H. Höpfl, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3835-3845.
- [16] a) L. Frish, S. E. Matthews, V. Böhmer, Y. Cohen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 669-671; b) O. Mogck, E. F. Paulus, V. Böhmer, I. Thondorf, W. Vogt, *Chem. Commun.* **1996**, 2533-2534.

COMMUNICATION



Author(s), Corresponding Author(s)*

Page No. – Page No.

Title

Di- and trinuclear organometallic tin compounds with large aromatic connectors are versatile building blocks for molecular tectonics, as demonstrated by the preparation of [1+1], [2+2] and [2+3] macrocyclic and cage-type structures in combination with organic aromatic dicarboxylates.