



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

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

**CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS**

Síntesis y Caracterización Estructural de Ensamblajes  
Supramoleculares de Diorganoestaño(IV) con el Ligante 2,5-  
Piridindicarboxilato

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
Doctor en Ciencias

NOMBRE DEL ESTUDIANTE:

**M. en C. María Guadalupe Vasquez Ríos**

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Herbert Höpfl Bachner**

CUERNAVACA, MORELOS

FECHA: 16.11.2018





**DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS**  
**PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Síntesis y Caracterización Estructural de Ensamblés Supramoleculares de Diorganoestaño(IV) con el Ligante 2,5-Piridindicarboxilato" que presenta la alumna **Maria Guadalupe Vasquez Ríos (5620110708)** para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Iván Castillo Pérez IQ-UNAM	Aprobado	
Dr. Hugo Morales Rojas CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde UAM	Aprobado	
Dr. Braulio Rodríguez Molina IQ-UNAM	Aprobado	
Dr. Víctor Barba López CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Jaime Escalante García CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Herbert Höpfl Bachner CIQ-UAEM	Aprobado	

El presente trabajo de tesis de doctorado se realizó en el laboratorio 227 del Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), bajo la dirección del Dr. Herbert Höpfl, en Cuernavaca, Morelos; con el apoyo de una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), México, y a través de los proyectos de investigación No. 158098, 294810 y 281251 (Red Temática de Química Supramolecular).

## Publicaciones y presentaciones en congresos

Parte del contenido de esta tesis se ha publicado en:

Vasquez-Ríos, M. G.; Rojas-León, I.; Montes-Tolentino, P.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Höpfl, H. Pyridinedicarboxylic Acids as Versatile Building Blocks for Coordination-Driven Self-Assembly: Solvent-Induced Macrocyclic and Coordination Polymer Formation upon Combination of 2,5-Pyridinedicarboxylate with Diorganotin Moieties. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7132-7149.

El contenido de esta tesis se ha presentado en los siguientes congresos:

1. Vasquez-Ríos, M. G.; Sánchez-Guadarrama, M. O.; Hernández-Cruz, M. G.; Höpfl, H. Diseño de sistemas supramoleculares derivados del ácido 2,5-piridindicarboxílico y el óxido de di-*n*-butilestano. 50 Congreso Mexicano de Química y 34° Congreso Nacional de Educación Química (modalidad oral). Querétaro, octubre 2015.
2. Vasquez-Ríos, M. G.; Sánchez-Guadarrama, M. O.; Höpfl, H. Efecto del disolvente en el autoensamble de sistemas supramoleculares derivados del ácido 2,5-piridindicarboxilato y el óxido de di-*n*-butilestano. XV Jornada de Química (modalidad de póster). Cuernavaca, mayo 2016.
3. Vasquez-Ríos, M. G.; Höpfl, H.; Guzmán-Percástegui, E.; Castillo, I.; Valadez-Balderas, R. F.; Agarwal, V. Diseño de estructuras supramoleculares derivados del ácido 2,5-piridindicarboxílico y del óxido de di-*n*-butilestano y su potencial como receptores de moléculas huésped. III Simposio Mexicano de Química Supramolecular (modalidad oral). San Carlos, Nuevo Guaymas, Sonora, Octubre 2016.
4. Vasquez-Ríos, M. G.; Sánchez-Guadarrama, M. O.; Villamil-Ramos, R.; Höpfl, H.; Guzmán-Percástegui, E.; Castillo, I.; Rodríguez-Molina, B.; Güizado-Rodríguez, M. Formación de estructuras supramoleculares derivados del ácido 2,5-piridindicarboxílico y el óxido de di-*n*-butilestano y dicloruros de diorganoestano

( $R_2SnCl_2 = Me, nBu, Ph$ ): caracterización en disolución y en estado sólido. 30 años diseñando moléculas y formando investigadores: Dra. Rosa Santillán (modalidad de póster). Orizaba, Veracruz, octubre 2016.

5. Vasquez-Ríos, M. G.; Höpfl, H.; Valadez-Balderas, R. F.; Agarwal, V.; Rodríguez-Güizado, M.; Sosa-Rivadeneira M. V.; Rodríguez-Molina, B. Estructuras metal-orgánicas de Sn en 3D ensambladas por enlaces de hidrógenos. Encuentro de Química Inorgánica 2017 (modalidad oral). Hermosillo, Sonora, 5-8 de septiembre de 2017.

## ÍNDICE GENERAL

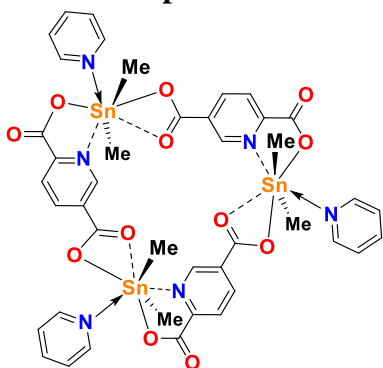
Lista de compuestos .....	x
Glosario de Términos .....	xi
Lista de esquemas .....	xiv
Resumen .....	xxiii
Summary .....	xxv
Introducción .....	xxvii
Capítulo 1: .....	xxviii
Antecedentes .....	xxviii
Antecedentes .....	1
El autoensamble .....	1
Arquitecturas supramoleculares ensambladas por enlaces metal-ligante .....	2
El papel del disolvente en los sistemas metal-ligante supramoleculares .....	4
Cápsulas metal-orgánicas .....	5
Polímeros de coordinación .....	7
Estructuras supramoleculares ensambladas por enlaces de hidrógeno .....	9
El enlace de hidrógeno .....	9
Estructuras supramoleculares 3D y cápsulas orgánicas ensambladas por enlaces de hidrógeno .....	12
Complejos de organoestaño (IV) con el ligante carboxilato .....	19
Modos de coordinación del ligante carboxilato .....	19
Geometrías más comunes de complejos de organoestaño (IV) con carboxilatos .....	20
Carboxilatos de diorganoestaño (IV) .....	20
Carboxilatos de organoestaño con átomos de N en el ligante .....	23
OBJETIVO GENERAL: .....	34
OBJETIVOS ESPECÍFICOS: .....	34
Hipótesis de investigación .....	34
Capítulo 2: .....	36
Sección experimental .....	36
Instrumentación .....	37

<i>Espectroscopía de infrarrojo</i> .....	37
<i>Análisis Teormogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i> .....	37
<i>Resonancia Magnética Nuclear (RMN)</i> .....	37
<i>Difracción de rayos X de polvos y de monocristal</i> .....	37
<i>Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)</i> .....	38
<i>Análisis de fotoluminiscencia</i> .....	38
<i>Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)</i> .....	38
<i>Reactivos y disolventes</i> .....	38
Preparación de $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_3 \cdot 3.04\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 1.86\text{H}_2\text{O}$ (1).....	39
Preparación de $[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_3$ (2).....	40
Preparación de $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})][\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 2\text{nC}_7\text{H}_8\text{O}$ (3).....	41
Preparación de $\{[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4\}_n \cdot 4\text{nC}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (4) .....	41
Preparación de $[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)]_n$ (5) .....	42
Preparación de $\{[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})] \cdot \text{CHCl}_3\}_n$ (6).....	43
Preparación de $\{[(\text{nBu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 5.25\text{H}_2\text{O}\}$ (7) y $\{[(\text{nBu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3\}$ (8) .....	44
Preparación de $\{[(\text{nBu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2) \cdot \text{CHCl}_3\}$ (9) .....	45
Preparación de $\{[(\text{nBu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot \text{n}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{n}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2) \cdot \text{nCHCl}_3\}$ (10).....	46
Capítulo 3: .....	47
Discusión y resultados .....	47
<i>Síntesis de precursores de organoestaño (IV)</i> .....	48
<i>Formación de estructuras discretas y polímeros de coordinación en 1D y 2D</i> .....	49
<i>Disolvente coordinativo: piridina</i> .....	49
<i>Disolventes aromáticos que no se coordinan al estaño: nitrobenzeno y bencilalcohol</i> 62	
Capítulo 4 .....	87
Discusión y resultados: .....	87
Formación de estructuras metal-orgánicas de estaño ensamblados por enlaces de hidrógeno en 3D .....	87
<i>Experimentos de cristalización con alcoholes</i> .....	88
<i>Experimentos de cristalización con dioles</i> .....	102
Caracterización en disolución y estado sólido por RMN y UV-visible de los compuestos supramoleculares de estaño (IV) derivados de alcoholes .....	115
<i>Análisis por espectros de RMN en disolución</i> .....	115

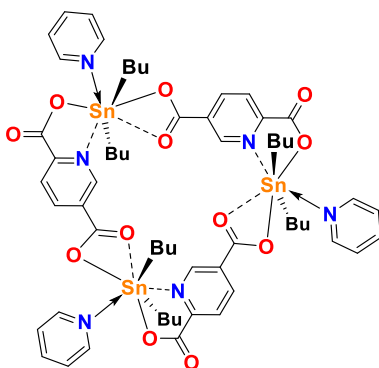


<i>Espectroscopía UV-visible</i> .....	122
<i>Caracterización por RMN en estado sólido CPMAS</i> .....	125
<i>Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM)</i> .....	129
Inclusión de moléculas huésped .....	135
Conclusiones .....	137
Perspectivas .....	139
Bibliografía .....	140

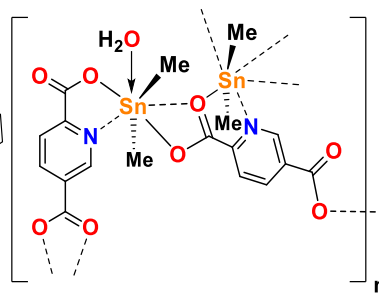
## Lista de compuestos



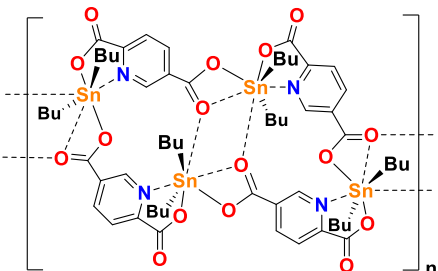
1



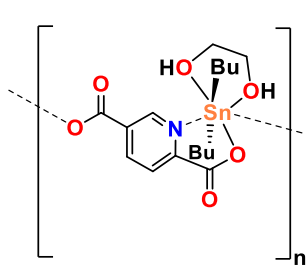
2



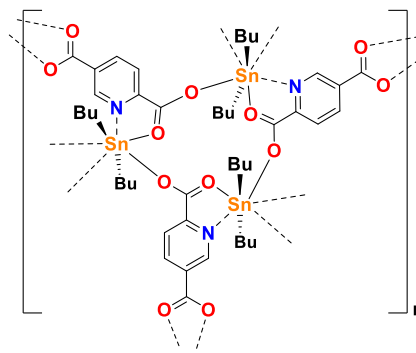
3



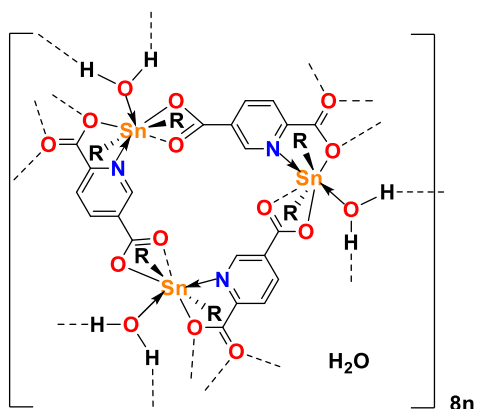
4



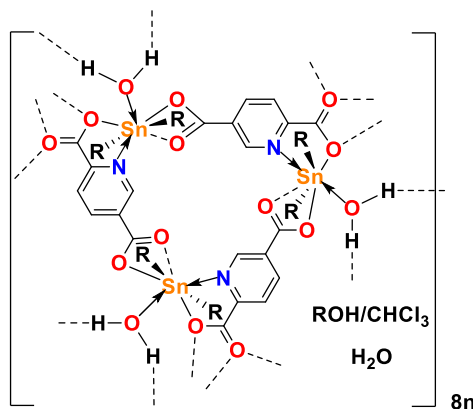
5



6



7



8n

ROH = MeOH 8  
 1,4-butanodiol 9  
 1,5-pentanodiol 10

## Glosario de Términos

Abs, A: Absorbancia

Å: Angstrom ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10}\text{m}$ )

BnOH: Bencilalcohol

°C: Grados Celsius

CDCl<sub>3</sub>: Cloroformo deuterado

C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N: Piridina deuterada

CHCl<sub>3</sub>: Cloroformo

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Diclorometano

DMSO: Dimetilsulfóxido

EM-ESI: Espectrometría de masas-electrospray

EtOH: Etanol

ε: Coeficiente de absorción molar

IR: Infrarrojo

*Iso*BuOH: *isobutanol*

*Iso*PrOH: *isopropanol*

M: Molaridad, molar

m/z: Relación masa sobre carga

Me: Grupo metilo

MeOD: Metanol deuterado

MeOH: Metanol

N. C.: Número de coordinación

*n*-Bu: Grupo *n*-butilo

Ph: Grupo fenilo

PrOH: *n*-Propanol

TGA: Termogravimetría

[ ]: Concentración

UV-Vis: Ultravioleta visible

$\pi$ : Pi

$\alpha$ : Alfa

$\beta$ : Beta

$\gamma$ : Gamma

$\delta$ : Delta

2,3-pdc: 2,3-piridindicarboxilato

2,4-pdc: 2,4-piridindicarboxilato

2,5-pdc: 2,5-piridindicarboxilato

2,6-pdc: 2,6-piridindicarboxilato

2,5-pdcH2: Ácido 2,5-Piridindicarboxílico

### **En Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

$\delta$ : desplazamiento químico

s: singulete

sa: singulete ancho

d: doblete

ta: triplete ancho

m: multiplete

ma: multiplete ancho

tr: traslapado

t: triplete

J: Constante de acoplamiento medida en Hz

Hz: Hertz

$^1\text{H}$ -RMN: RMN de protón

$^{119}\text{Sn}$ -RMN: RMN de estaño

COSY: Correlación Homonuclear

DOSY : Espectroscopía ordenada por difusión

HSQC: Coherencia Cuántica Única Heteronuclear

## **Bandas en espectros de IR**

a: ancha

d: débil

f: fuerte

ma: muy ancha

md: muy débil

## Lista de esquemas

**Esquema 1.** Estructuras metal-orgánicas con estructuras oligoméricas cíclicas.

**Esquema 2.** Un enlace de hidrógeno formado entre un átomo de hidrógeno ácido (donante de enlace de hidrógeno en verde) y un aceptor apropiado (A en azul).

**Esquema 3.** Red de enlaces de hidrógeno que proviene del reconocimiento molecular entre piridonas.

**Esquema 4.** Modos de coordinación del ligante carboxilato a un centro metálico.

**Esquema 5.** Compuestos preparados de dimetil- y di-*n*-butilestano (IV) preparados de ácido ftálico e isoftálico.

**Esquema 6.** Compuestos preparados a partir del autoensamble de complejos de diorganoestano (IV) y ácidos ciclohexandicarboxílicos (chdcaH<sub>2</sub>) y ciclohexantricarboxílicos (chtcaH<sub>3</sub>).

**Esquema 7.** Compuestos de triorganoestano(IV) preparados con piridindicarboxilatos por Chunlin Ma *et al.*

**Esquema 8.** Dicloruros de diorganoestano(IV) con 2,5-piridindicarboxilato generan compuestos con (a) Estructuras poliméricas helicoidales o tipo zigzag y (b) estructuras ciclooligoméricas.

**Esquema 9.** Secuencia de reacciones planteadas para este proyecto de investigación.

**Esquema 10.** Preparación de estructuras supramoleculares derivados del ácido 2,5-piridindicarboxílico y complejos de diorganoestano(IV), R = Me, *n*Bu.

**Esquema 11.** Obtención de los compuestos **1** y **2** mediante la coordinación de la piridina al centro metálico.

**Esquema 12.** Comparativo de distancias de enlace D→Sn disolventes coordinativos al estano en compuestos de composición [R<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)(D)]<sub>3</sub>.

**Esquema 13.** El nitrobenzeno induce una modificación estructural de trímero a un tetrámero de estano.

**Esquema 14.** Preparación del compuesto **5** a partir del ácido 2,5-piridindicarboxílico y óxido de di-*n*-butilestano en 1,2-etanodiol/cloroformo (1:5, v/v).

**Esquema 15.** Preparación de estructuras supramoleculares de estano (IV) a partir del ácido 2,5pdc-H<sub>2</sub> y Bu<sub>2</sub>SnO ó 2,5-pdcK<sub>2</sub> y R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>.

**Esquema 16.** Preparación de los ensambles supramoleculares por enlaces de hidrógeno **3D 7** y **8**.

**Esquema 17.** Preparación del ensamble supramolecular **9** a partir del compuesto [nBu<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>n</sub> en una disolución de CHCl<sub>3</sub>/1,4-butanodiol (1:1, v/v).

## Lista de Figuras

**Figura 1.** Naturaleza del autoensamble; las sub-unidades se agregan para formar sub-conjuntos, que a su vez forman la estructura final.

**Figura 2.** Interacciones no covalentes en la química supramolecular.

**Figura 3.** Metodología de autoensamble para la formación de sistemas metal-ligante.

**Figura 4.** Ciclo catalítico propuesto para el reordenamiento 3-aza Cope con la caja molecular de Raymond y colaboradores.

**Figura 5.** Ejemplos de cajas metal-orgánicas: (a)  $[\text{Fe}_4\text{L}_4]^{8+}$ , (b) Esfera  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  y con iones de  $\text{Ag}^+$ , (c) Representación de la cápsula  $\text{M}_2\text{L}_2$  del grupo de Yoshizawa.

**Figura 6.** Representación esquemática de la definición de polímeros de coordinación en 1D, 2D o 3D. E = átomos donadores (O, N, S, etc).

**Figura 7.** Cavitando preparado por Rebek y colaboradores. La formación de enlaces de hidrógeno mantiene al anfitrión con rigidez, lo que permite que mantenga una cavidad hidrofóbica para la incorporación de moléculas huésped.

**Figura 8.** Cápsula molecular ensamblada por enlaces de hidrógeno a partir del *Cisobutilpirogalo(4)areno*, del grupo de investigación de Atwood.

**Figura 9.** Nanocápsula molecular de pirogalo(4)areno y magnesio.

**Figura 10.** En el estado sólido, el tetrol calix[4]pirrol ensambla en dos diferentes disposiciones capsulares dependiendo de los disolventes utilizados en la cristalización.

**Figura 11.** Representación de las unidades del calix[4]pirrol colocadas en los vértices de una cápsula octaédrica.

**Figura 12.** Autoensamble de nanocápsulas supramoleculares a partir de 8 unidades de un compuesto funcionalizado con aminoácidos y la formación de 48 interacciones de enlace de hidrógeno.

**Figura 13.** Estructuras moleculares de a) [3-(3-fluorofenil)-2-(4-clorofenil)-2-propenoato]trifenilestaño(IV), (b) (4-cloro-3,5-dinitrobenzoato)trifenilestaño(IV), bis-[2,3-bis(4-clorofenil)propenoato-O,O']di-*n*-butilestaño (IV), bis[2,3-bis(4-clorofenil)propenoato-O,O']dimetilestaño(IV).

**Figura 14.** Estructura molecular en estado sólido de los complejos I y II. a) unidad mínima repetitiva y formación de polímero con interacciones intermoleculares  $\text{Sn}\cdots\text{O}$ , b) El compuesto III consiste en un macrociclo de 24 miembros.

**Figura 15.** a) Fragmento de la estructura molecular del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{Sn}(\text{cis},\text{cis}-e,e,e-1,3-5\text{-chtca})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$ , enlaces de hidrógeno intermoleculares forman capas en 2D; b) perspectiva molecular del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{Sn}(\text{cis},e,a-1,4\text{-chdca})(\text{H}_2\text{O})\}_2]$ , c) Fragmento de la estructura molecular del compuesto  $[\{t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{cis}-e,a-1,4\text{-chdca})\}_n]$ , formación de polímero 1D.

**Figura 16.** Estructuras de los compuestos preparados a partir de la reacción de compuestos de triorganoestaño (IV) con 2,5-, 2,6- y 3,5-piridindicarboxilato (Esquema 7). a) Con el compuesto  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Me}_3\text{Sn}]_3(2,6\text{-pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  se forma un oligómero, b) El compuesto  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(2,5\text{-pdc})_n]$  conduce a la formación de macrociclos de 24 miembros y, b) La formación de un polímero de coordinación 1D por interacciones intermoleculares  $\text{Sn}\cdots\text{N}$  en el compuesto  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(3,5\text{-pdc})_n]$ .

**Figura 17.** Estructuras supramoleculares en estado sólido mediante el autoensamble de  $(n\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  y a) 2,6-piridindicarboxilato, b) 3,5-piridindicarboxilato y c) 2,5-piridindicarboxilato. En b) y c) se forman macrociclos en 2D.

**Figura 18.** Fragmentos de las estructuras moleculares en estado sólido de los compuestos derivados de diorganoestaño(IV) y el 2,3-piridindicarboxilato: a)  $[\text{Me}_2\text{Sn}(2,3\text{-pdc})\cdot\text{DMSO}]_n$ , b)  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,3\text{-pdc})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$  y  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,3\text{-pdc})\cdot\text{MeOH}]_n$ .

**Figura 19.** Fragmentos moleculares de los complejos preparados a partir del 2,5-piridindicarboxilato y  $\text{R}_2\text{SnO}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $n\text{Bu}$ , y  $\text{Ph}$ ). En a)  $[\{n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{DMSO})\}_3]$ , b)  $[\{\text{Ph}_2(2,5\text{-pdc})(\text{DMSO})\}_3]$  y c)  $[\{n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})\}_3]$  se forman compuestos trinucleares de estaño, en las dos primeras con la coordinación del DMSO al centro metálico y en la última dentro de un polímero de coordinación 3D con enlaces  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Sn}$ ; en d)  $[\{\text{Me}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})\}_3\cdot\text{EtOH}]_n$  se forma una cadena polimérica en 1D, con macrociclos hexanucleares de 34 miembros por interacciones de enlace de hidrógeno.

**Figura 20.** Estructura molecular del compuesto  $[\{(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})\}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{EtOH}]_n$ . Las moléculas de solvente no coordinadas fueron omitidas para mayor claridad.

**Figura 21.** Formación de ensamblajes esféricos en 3D a través de enlaces de hidrógeno en la estructura supramolecular  $[\{(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})\}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{ROH}]_n$ .

**Figura 22.** Fragmento de la estructura supramolecular 3D ensamblada por enlaces de hidrógeno  $[\{(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})\}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{EtOH}]_n$  con inclusión de 1.5 moléculas de trifenilmetano en la cavidad.

**Figura 23.** Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (74.5 MHz, piridina- $d_5$ ) del compuesto trinuclear de estaño **1**.

**Figura 24.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, piridina- $d_5$ ) del compuesto trinuclear de estaño **1**.

**Figura 25.** Espectro de RMN-COSY (piridina- $d_5$ ) del compuesto trinuclear de estaño **1**.

**Figura 26.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (400 MHz, piridina- $d_5$ ) del compuesto trinuclear de estaño **1**.

**Figura 27.** Espectro de RMN-HSQC (piridina- $d_5$ ) del compuesto trinuclear de estaño **1**.

**Figura 28.** Espectro de IR del complejo **1**.

**Figura 29.** Unidad asimétrica de la estructura molecular del compuesto **1**, las moléculas de disolvente no coordinativas fueron omitidas para mayor claridad.

**Figura 30.** El número de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **1** es de siete, mostrando una geometría de coordinación de bipirámide pentagonal distorsionada.

**Figura 31.** Moléculas de piridina se incorporan en espacios hidrofóbicos entre los macrociclos.

**Figura 32.** Estructura molecular de **1** en 2D. Parte de las moléculas de piridina del solvato quedan incluidas en el interior de los macrociclos.



**Figura 33.** Espectro comparativo de difracción de rayos X de polvos del compuesto **1**.

**Figura 34.** Espectro de RMN-<sup>119</sup>Sn (74.5 MHz, piridina-d<sub>5</sub>) del compuesto **2**.

**Figura 35.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, piridina-d<sub>5</sub>) del compuesto **2**.

**Figura 36.** Espectro de RMN-<sup>13</sup>C (200 MHz, piridina-d<sub>5</sub>) del compuesto **2**.

**Figura 37.** Espectro de IR del compuesto **2**.

**Figura 38.** a) Unidad repetitiva del polímero 1D tipo cinta de la estructura cristalina del compuesto **3**, b) poliedros de coordinación alrededor del centro metálico, c) y d) Fragmento de la red 1D que muestra macrociclos de 22 miembros. Operadores de simetría: (i) 0.5+x, 0.5-y, z; (ii) -0.5+x, 0.5-y. Para mayor claridad se omitieron parte de los hidrógenos.

**Figura 39.** El compuesto **3** es un polímero en 1D tipo cinta que en la red cristalina se estabiliza por interacciones intermoleculares tipo enlace de hidrógeno. Operador de simetría: (iii) -0.5+x, 1.5-y, z. Para mayor claridad se omitieron parte de los átomos de hidrógeno.

**Figura 40.** Difractogramas de rayos X de polvos experimental y calculado del compuesto **3**.

**Figura 41.** Espectro de IR del compuesto **3**.

**Figura 42.** Dos perspectivas de la estructura molecular del compuesto **4**: En a) mostrando la unidad asimétrica y cavidad macrocíclica y en b) la orientación perpendicular de los grupos *n*butilos.

**Figura 43.** Número y geometría de coordinación alrededor de los centros metálicos en el compuesto **4**.

**Figura 44.** Polímero de coordinación en 1D en la estructura cristalina del compuesto **4**. Operador de simetría: (i) -1+x, y, z; (ii) 1+x, y, z. Para mayor claridad se omitieron los átomos de hidrógeno.

**Figura 45.** Organización del compuesto **4** en 2D, las moléculas de disolvente fueron omitidas para mayor claridad.

**Figura 46.** Espectro comparativo de difracción de rayos X de polvos del compuesto **4**.

**Figura 47.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) de cristales del compuesto **4** en CDCl<sub>3</sub> con 3 gotas de MeOD.

**Figura 48.** Espectro de RMN-<sup>119</sup>Sn (74.5 MHz) del compuesto **4** en CDCl<sub>3</sub> con 3 gotas de MeOD.

**Figura 49.** Experimento de titulación del compuesto **4** con MeOH en CDCl<sub>3</sub> anhidro.

**Figura 50.** a) Espectrometría de masas ESI<sup>+</sup>-TOF del compuesto [(*n*Bu)<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>, b) Patrón isotópico simulado y experimental de los fragmentos [*n*BuSn(25pdc)]<sub>3</sub> y [*n*BuSn(25pdc)]<sub>4</sub>.

**Figura 51.** Espectro de IR del compuesto de estaño **4**.

**Figura 52.** Fragmentos de la estructura en estado sólido del compuesto **5**: a) Unidad asimétrica del compuesto y b) geometría de coordinación alrededor del centro metálico. Para mayor claridad, no se muestra el desorden del grupo glicol y uno de los *n*-butilo.

**Figura 53.** El compuesto **5** genera un polímero de coordinación en 1D. Operador de simetría: (i)  $-1+x$ ,  $y$ ,  $z$ . Los átomos de hidrógeno y parte de los grupos  $n$ -butilo se omiten para mayor claridad.

**Figura 54.** El compuesto **5** genera una red 2D por enlaces de hidrógeno con macrociclos de 27 miembros en 2D. Operadores de simetría: (ii)  $x$ ,  $0.5-y$ ,  $-0.5+z$ ; (iii)  $-1+x$ ,  $y$ ,  $z$ . Los átomos de hidrógeno y parte de los grupos  $n$ -butilo se omiten para mayor claridad.

**Figura 55.** Difractogramas de rayos X de polvos experimental y calculado del compuesto **5**.

**Figura 56.** Espectro de IR del compuesto **5**.

**Figura 57.** a) Unidad repetitiva del compuesto **6**, b) Perspectiva que muestra la inclusión de una molécula de cloroformo en la cavidad del macrociclo de 12 miembros, c) Poliedros de coordinación alrededor del centro metálico. Operadores de simetría: (i)  $0.5+x$ ,  $0.5-y$ ,  $0.5+z$ , (ii)  $0.5+x$ ,  $0.5-y$ ,  $-0.5+z$ , (iii)  $-1+x$ ,  $y$ ,  $z$ .

**Figura 58.** a) Fragmento del polímero de coordinación 2D con los macrociclos I, II y III. b) Perspectiva de llenado del macrociclo III, c) Fragmento del polímero 2D que muestra la formación de una red trigonal.

**Figura 59.** Difractograma de rayos X de polvos del compuesto **6**.

**Figura 60.** Espectro de IR del compuesto **6**.

**Figura 61.** Comparativo de los patrones de difracción de rayos X de polvos de las estructuras formadas en los experimentos de la reacción entre  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  y diferentes alcoholes.

**Figura 62.** Estructura supramolecular ensamblada por enlaces de hidrógeno **7**, a) unidad asimétrica, b) poliedro de coordinación alrededor del estaño. Operador de simetría: (i)  $z$ ,  $1-x$ ,  $1-y$ .

**Figura 63.** a) Enlaces de hidrógeno entre 4 unidades macrocíclicas en dirección al eje  $c$ , b) perspectiva que muestra la formación de enlaces de hidrógeno considerando la mitad de una esfera supramolecular del ensamble supramolecular **7**. Para mayor claridad se omitieron los grupos  $n$ -butilo y parte de los hidrógenos. Operadores de simetría: (i)  $z$ ,  $1-x$ ,  $1-y$ , (ii)  $0.5-y$ ,  $-0.5+z$ ,  $1.5-x$ , (iii)  $1-x$ ,  $-y$ ,  $z$ , (iv)  $0.5+y$ ,  $0.5-z$ ,  $1.5-x$ , (v)  $1-z$ ,  $-1+x$ ,  $1-y$ , (vi)  $-0.5+z$ ,  $-0.5+x$ ,  $0.5+y$ , (vii)  $1.5-z$ ,  $-0.5+x$ ,  $0.5-y$ , (viii)  $x$ ,  $-y$ ,  $1-z$ .

**Figura 64.** a) Perspectiva de llenado de la esfera supramolecular 3D ensamblada por enlaces de hidrógeno **7**, b) esferas compartiendo caras en la red cristalina. Para mayor claridad se omitieron los grupos  $n$ -butilo y parte de los átomos de hidrógeno.

**Figura 65.** Volumen calculado en el interior del ensamble supramolecular **7**.

**Figura 66.** a) Unidad asimétrica del ensamble **8**, b) poliedro de coordinación alrededor del estaño. Nota: Las moléculas de agua (O6) y el cloroformo (C41) se encuentran en posición especial.

**Figura 67.** a) Perspectiva que muestra la inclusión de una molécula de cloroformo en el centro del macrociclo del ensamble supramolecular **8**, b) Perspectiva de llenado de espacio.

**Figura 68.** a) Enlaces de hidrógeno entre 4 unidades macrocíclicas en dirección al eje  $a$ , b) perspectiva que muestra la formación de enlaces de hidrógeno considerando la mitad de una esfera del ensamble supramolecular **8**. Para mayor claridad se omitieron los grupos  $n$ -butilo y parte de los hidrógenos. Operadores de simetría: (i)  $1.5-y$ ,  $0.5-z$ ,  $-0.5+x$ , (ii)  $1-z$ ,  $1-x$ ,  $-1+y$ , (iii)  $z$ ,  $1-x$ ,  $1-y$ , (iv)  $z$ ,  $x$ ,  $-1+y$ , (v)  $x$ ,  $1-y$ ,  $-z$ ,

(vi)  $0.5+z$ ,  $-0.5+x$ ,  $-0.5+y$ , (vii)  $1.5-y$ ,  $0.5-z$ ,  $-0.5+x$ , (viii)  $0.5+x$ ,  $1.5-y$ ,  $0.5-z$ , (ix)  $1.5-x$ ,  $1.5-y$ ,  $-0.5+z$ .

**Figura 69.** a) Perspectiva de llenado de la esfera supramolecular 3D ensamblada por enlaces de hidrógeno **8**, b) esferas compartiendo caras en la red cristalina. Para mayor claridad se omitieron los grupos *n*-butilo y parte de los átomos de hidrógeno.

**Figura 70.** Volumen calculado en el interior del ensamble supramolecular **8**.

**Figura 71.** Análisis de la estabilidad del compuesto **8** por difracción de rayos X de polvos.

**Figura 72.** Análisis de la estabilidad del compuesto  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  por difracción de rayos X de polvos.

**Figura 73.** Análisis TGA/DSC del ensamble supramolecular **8**.

**Figura 74.** Espectro de IR del compuesto supramolecular **8**.

**Figura 75.** Difractogramas de rayos X de polvos de las reacciones del ácido 2,5-pdc y óxido de di-*n*-butilestaño utilizando como disolventes de recristalización dioles.

**Figura 76.** a) Unidad asimétrica del compuesto **9**, b) unidad ciclotrimérica mostrando la presencia de los disolventes 1,4-butanodiol, agua y  $\text{CHCl}_3$ , todos en posición especial.

**Figura 77.** a) Perspectiva del ensamble supramolecular **9** a lo largo del eje b, b) perspectiva de la mitad de la esfera supramolecular en dirección al eje a. Para mayor claridad se omitieron los grupos *n*-butilo y parte de los hidrógenos. Operadores de simetría: (i)  $0.5-y$ ,  $0.5+z$ ,  $0.5-x$ , (ii)  $-0.5+y$ ,  $0.5+z$ ,  $0.5+x$ , (iii)  $-x$ ,  $y$ ,  $1-z$ , (iv)  $-z$ ,  $1-x$ ,  $y$ , (v)  $z$ ,  $1+x$ ,  $y$ .

**Figura 78.** a) Perspectiva de llenado de la esfera supramolecular 3D ensamblada por enlaces de hidrógeno **9**, b) esferas compartiendo caras en la red cristalina. Para mayor claridad se omitieron los grupos *n*-butilo y parte de los átomos de hidrógeno.

**Figura 79.** Volumen calculado en el interior del ensamble supramolecular **9**.

**Figura 80.** Análisis de la estabilidad del compuesto supramolecular **9** por 107 días por difracción de rayos X de polvos.

**Figura 81.** Análisis TGA-DSC del ensamble supramolecular **9**.

**Figura 82.** Difracción de rayos X de polvos del compuesto **9**, tratamiento térmico a  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ .

**Figura 83.** Difracción de rayos X de polvos del compuesto **9**, tratamiento de cristales a vacío.

**Figura 84.** Espectro de IR del ensamble **9**.

**Figura 85.** Análisis de la estabilidad en el ambiente del compuesto supramolecular **10** hasta 107 días por difracción de rayos X de polvos.

**Figura 86.** Análisis TGA-DSC del ensamble supramolecular **10**.

**Figura 87.** Espectro de IR del ensamble supramolecular **10**.

**Figura 88.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) de cristales de  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  en  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 89.** Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (74.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  a temperatura ambiente.

**Figura 90.** Experimento en 2D COSY de cristales de  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 91.** Espectro de RMN DOSY de cristales de  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3$  ( $6.7 \times 10^{-3}\text{M}$ ).

**Figura 92.** Espectro RMN- $^{119}\text{Sn}$  (74.5 MHz) de cristales de  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en  $\text{CDCl}_3$  y gotas de MeOD.

**Figura 93.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) de cristales de  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en  $\text{CDCl}_3$  y gotas de MeOD.

**Figura 94.** Experimento de 2D COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  de cristales de  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en  $\text{CDCl}_3$  y gotas de MeOD.

**Figura 95.** Espectro RMN-DOSY de cristales del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (gotas).

**Figura 96.** Espectros de RMN- $^{119}\text{Sn}$  de cristales del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3$  y alícuotas de EtOH.

**Figura 97.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de cristales del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3$  adicionando alícuotas de EtOH.

**Figura 98.** a) Espectros de absorción del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  para disoluciones a diferentes concentraciones en  $\text{CHCl}_3$ . b) Dependencia de la absorbancia a 272 nm con respecto a la concentración del compuesto.

**Figura 99.** Espectros de absorción del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  a tres diferentes concentraciones en  $\text{CHCl}_3$  con mediciones efectuadas cada 5 minutos en el transcurso de 1 hora.

**Figura 102.** Espectro RMN-CPMAS- $^1\text{H}$  en estado sólido del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n]$ .

**Figura 103.** (a) Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  de cristales del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n]$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (3 gotas), (b) Espectro de RMN-CPMAS- $^{13}\text{C}$  del mismo compuesto.

**Figura 104.** a) Espectro CPMAS- $^1\text{H}$  del ensamble supramolecular **10**, b) Ampliación del espectro que muestra señal de deuterio.

**Figura 105.** Espectro CPMAS- $^{13}\text{C}$  del compuesto **10**.

**Figura 106.** Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM) del compuesto supramolecular  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$ . a) Cristales fracturados de morfología de prisma rectangular, b) Ampliación a uno de los cristales.

**Figura 107.** Abundancia de los elementos a) Carbono, b) Oxígeno y c) Estaño en el compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$ .

**Figura 108.** Imágenes de TEM del complejo supramolecular  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  a 10 y 5 nm de resolución.

**Figura 109.** a) Patrón de difracción de rayos X de polvos calculado (a partir de difracción de rayos X de monocristal) en donde se observan los picos que representan los planos cristalográficos estimados por las imágenes de TEM, b) Se muestran los planos con  $d = 3.3$  y  $2.5$  Å en la estructura cristalina del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$ .

**Figura 110.** Imágenes de TEM en donde se muestran agregados del compuesto de estaño  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$ . Ampliaciones donde es posible observar agregados de tres diferentes tamaños: a) 1.56 nm, b) 5.40 nm y c) 23.19 nm.

**Figura 111.** Micrografías obtenidas mediante SEM del compuesto **10**. a) Aglomeración de cristales cúbicos, b) cristal mostrando la morfología cúbica, c) movimiento del disolvente bajo la superficie del cristal.

**Figura 112.** Micrografías obtenidas mediante SEM del compuesto **10** después de dos meses de su preparación. (a) Aglomeración de un conjunto de cristales quebradizos, b) y c) ampliaciones a uno de los cubos, donde se observan las grietas que permiten la pérdida del disolvente bajo la superficie del cristal.

**Figura 113.** Difractograma de rayos X de polvos de una muestra del compuesto **10** adquirido dos meses posterior al primer análisis de SEM.

**Figura 114.** Inclusión del colorante rojo de nilo en el ensamble supramolecular  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$  mediante co-cristalización.

**Figura 115.** (a) Espectros de UV-visible y (b) Espectros de fotoluminiscencia del sólido resultante de la complejación entre el compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$  y el colorante rojo de nilo. Para comparación se muestran los espectros de las materias primas.

**Figura 116.** Difusión directa de disolventes próticos y apróticos en cristales del sistema  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$  y el colorante rojo de nilo.

## Lista de tablas

- Tabla 1.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **1**.
- Tabla 2.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **3**.
- Tabla 3.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **4**.
- Tabla 4.** Caracterización espectroscópica del compuesto **4** por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$  y comparación con los compuestos **1** y **2**.
- Tabla 5.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **5**.
- Tabla 6.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **6**.
- Tabla 7.** Datos de difracción de rayos-X de monocristal para los compuestos **1**, **3**, **4**, **5** y **6**.
- Tabla 8.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **7**.
- Tabla 9.** Análisis elemental calculado del compuesto **8**.
- Tabla 10.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **8**.
- Tabla 11.** Análisis elemental calculado del compuesto **9**.
- Tabla 12.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **9**.
- Tabla 13.** Análisis elemental calculado del compuesto **10**.
- Tabla 14.** Comparativo de ensamblajes supramoleculares 3D ensamblados por enlaces de hidrógeno.
- Tabla 15.** Datos de difracción de rayos-X para los compuestos **7**, **8** y **9**.

## Resumen

En este trabajo de investigación se estudió la influencia del disolvente en la formación de estructuras supramoleculares metal-orgánicas de estaño a partir del autoensamble del ligante 2,5-pdcH<sub>2</sub> y dos compuestos de diorganoestaño (IV), Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> y *n*Bu<sub>2</sub>SnO. Para este estudio, se varió la naturaleza del disolvente: Aromáticos coordinativos (piridina) y polares (nitrobenceno), alcoholes (metanol, *n*-butanol, *isobutanol*, *tert*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-octanol, ciclohexanol y bencilalcohol) y dioles (1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, tiodiglicol y propilenglicol). Se obtuvieron 10 nuevos compuestos de diorganoestaño (IV), las cuales se analizaron en disolución y estado sólido.

La reacción de [(R)<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>n</sub> (R = Me, *n*Bu) en piridina condujo a la formación de los compuestos [Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>3</sub>·3.04C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·1.86H<sub>2</sub>O (**1**) y [Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>3</sub> (**2**). La caracterización de éstos por espectroscopia RMN-<sup>119</sup>Sn mostró una señal característica para un número de coordinación de siete. El estudio por difracción de rayos X de monocristal evidenció que **1** es un macrociclo de 18 miembros de composición [Me<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>3</sub> con la coordinación de una piridina a cada centro metálico. Con bencilalcohol se formó el compuesto {[Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)][Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]}<sub>n</sub>·2nC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O (**3**), el cual resultó ser un polímero 1D que contiene macrociclos trinucleares de 21 miembros, debido a la baja solubilidad en disolventes orgánicos no fue posible su caracterización en disolución.

Por otra parte, a partir de la reacción de [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>n</sub> con nitrobenceno se formó el compuesto {[*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)]<sub>4</sub>}<sub>n</sub>·4nC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (**4**). El análisis del compuesto **4** mostró la formación de un polímero de coordinación 1D con macrociclos tetranucleares de 24 miembros. Para este compuesto dos centros metálicos tienen la geometría de bipirámide pentagonal distorsionada y dos una geometría de bipirámide trapezoidal sesgada. El estudio por RMN 1D y 2D, indicó que el macrociclo es estable en disolución. En presencia de un disolvente coordinativo como metanol y etanol (bases de Lewis) la estructura tiende al equilibrio con la coordinación del disolvente al centro metálico, resultando en una estructura similar al compuesto **1**, [(*n*Bu)<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)·(base de Lewis)]<sub>3</sub>. Por espectrometría de masas ESI<sup>+</sup>-TOF de una disolución del compuesto [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)·H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (2:1,

v/v) se observaron picos para los iones moleculares del macrociclo trinuclear y tetranuclear de estaño.

Se realizó un estudio extensivo del compuesto  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  en presencia de alcoholes y dioles, donde para aumentar la solubilidad en algunos casos de utilizaron mezclas ROH/ $\text{CHCl}_3$ . Con 1,2-etanodiol/ $\text{CHCl}_3$  (5:1, v/v) se formó el compuesto  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)]_n$  (**5**). El estudio en estado sólido mostró la coordinación tipo quelato del 1,2-etanodiol al centro metálico. El compuesto es un polímero 1D de cadena lineal, la geometría de coordinación alrededor del centro metálico es de bipirámide pentagonal distorsionada. Debido a la baja solubilidad en disolventes orgánicos no fue posible su estudio en disolución.

A partir de  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  y 1,4-butanodiol/ $\text{CHCl}_3$  (1:3, v/v) se formó el polímero de coordinación  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3\}_n \cdot n\text{CHCl}_3$  (**6**). El análisis por difracción de rayos X de monocristal mostró que la estructura se encuentra formada por tres diferentes tipos de macrociclos trinucleares, de 12, 18 y 27 miembros, que difieren en la conectividad del ligante 2,5-pdc al centro metálico. Uno de estos macrociclos no había sido observado en las demás estructuras. El polímero tiene canales hidrofóbicos que permitieron la inclusión de moléculas de cloroformo.

En MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (1:3, v/v), 1,4-butanodiol/ $\text{CHCl}_3$  (1:1, v/v) y 1,5-pentanodiol/ $\text{CHCl}_3$  (1:3, v/v) el compuesto  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  formó estructuras supramoleculares 3D ensambladas por enlaces de hidrógeno:  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 5.25\text{H}_2\text{O}\}$  (**7**),  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3\}$  (**8**),  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2) \cdot \text{CHCl}_3\}$  (**9**) y  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2) \cdot n\text{CHCl}_3\}$  (**10**). Los compuestos **9** y **10**, que fueron generados a partir de dioles, presentaron mayor estabilidad en el ambiente comparado con **8** y  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}$ , de acuerdo a los análisis por difracción de rayos X de polvos, TGA-DSC, SEM y RMN-CPMAS- $^{13}\text{C}$ . Con el compuesto  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}\}$  se realizó la inclusión del colorante rojo de nilo en las cavidades del sólido. Este nuevo material presenta propiedades de fotoluminiscencia en estado sólido, lo que indica la solvatación del colorante dentro del sólido.



## Summary

In this research, the influence of the solvent on the formation of supramolecular organotin structures was studied on hand of the self-assembly of the 2,5-pdcH<sub>2</sub> ligand and two diorganotin (IV) compounds, Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> and *n*Bu<sub>2</sub>SnO.

For this study, the nature of the solvent was varied: Coordinative aromatics (pyridine) and polar aromatics (nitrobenzene), alcohols (methanol, *n*-butanol, *isobutanol*, *tert*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-octanol, cyclohexanol and benzylalcohol) and diols (1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, thiodiglycol and propylene glycol). Ten new diorganotin compounds (IV) were obtained, which were analyzed in solution and the solid state.

The reaction of [(R)<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>n</sub> (R = Me, *n*Bu) in pyridine led to the formation of the compounds [Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>3</sub>·3.04C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·1.86H<sub>2</sub>O (**1**) and [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>3</sub> (**2**). The characterization of these by NMR-<sup>119</sup>Sn spectroscopy that showed a signal characteristic for a coordination number of seven. The single-crystal X-ray diffraction study showed that compound **1** is an 18-membered of composition [Me<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>3</sub> with the coordination of a pyridine to each metal center. With benzylalcohol the compound {[Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)][Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]}<sub>n</sub>·2nC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O (**3**) was formed. Compound **3** is a 1D polymer that contains trinuclear 21-membered macrocycles, but the low solubility in organic solvents disabled its characterization in solution.

On the other hand, the compound {[*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)]<sub>4</sub>}<sub>n</sub>·4nC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (**4**) was formed from the reaction of [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>n</sub> with nitrobenzene. The analysis of compound **4** shows the formation of a 1D coordination polymer with tetranuclear 24-membered macrocycles. In this compound, two metal centers have distorted pentagonal bipyramidal and two skewed-trapezoidal bipyramidal coordination geometries. The 1D and 2D NMR studies indicated that the macrocycle is stable in solution. In the presence of a coordinating solvent such as methanol and ethanol (Lewis base), the structure tends to an equilibrium with the coordination of solvent to the metal center, resulting in a structure similar to compound **1**, [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)·(Lewis base)]<sub>3</sub>. By means of ESI<sup>+</sup>-TOF mass spectrometry of a solution of compound [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)·H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (2:1, v/v), peaks for the molecular ions of both macrocycles (trinuclear and tetranuclear) were observed.

An extensive study of compound  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  in the presence of alcohols and diols was performed. In order to increase the solubility, in some cases solvent mixtures of ROH/ $\text{CHCl}_3$  were used. With 1,2-ethanediol/ $\text{CHCl}_3$  (5:1, v/v), compound  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)]_n$  (**5**) was formed. The characterization in the solid state showed the chelate type coordination of 1,2-ethanediol to the metallic center. The compound is a linear chain 1D polymer, the geometry and coordination around the metal center is a distorted pentagonal bipyramid. Due to the low solubility in organic solvents, it was not possible to study this compound in solution.

From  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  and 1,4-butanediol/ $\text{CHCl}_3$  (1:3, v/v) the coordination polymer  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3\}_n \cdot n\text{CHCl}_3$  (**6**) was formed. Single-crystal X-ray diffraction analysis showed that the structure is formed by three different types having trinuclear macrocycles of 12, 18 and 27 members, that differ in the connectivity of the 2,5-pdc ligand to the metal center. The 27-membered trimer was not observed in the remaining compounds. The polymer has hydrophobic channels that allowed the inclusion of chloroform molecules.

Compound  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  formed 3D supramolecular structures assembled by hydrogen bonds:

$$\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 5.25\text{H}_2\text{O}\} \quad (\mathbf{7}), \quad \{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3\} \quad (\mathbf{8}), \quad \{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2) \cdot \text{CHCl}_3\} \quad (\mathbf{9}) \quad \text{and} \quad \{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2) \cdot n\text{CHCl}_3\} \quad (\mathbf{10})$$

in MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (1:3, v/v), 1,4-butanediol/ $\text{CHCl}_3$  (1:1, v/v) and 1,5-pentanediol/ $\text{CHCl}_3$  (1:3, v/v).

Compounds **9** and **10**, which were generated from diols, showed increased stability in the environment when compared to **8** and  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}$ , according to X-ray powder diffraction analysis, TGA-DSC measurements, SEM and NMR CPMAS-NMR- $^{13}\text{C}$  spectroscopy. With compound  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}\}$  the inclusion of Nile red dye in the cavities of the solid was achieved. This new material has photoluminescence properties in the solid state, which indicates the solvation of the dye within the solid.

## Introducción

La prevalencia de las estructuras ensambladas a partir de múltiples sub-unidades repetitivas en la naturaleza ha inspirado a los químicos a construir complejos de coordinación que poseen huecos artificiales de mayor complejidad partiendo de múltiples componentes idénticos.<sup>1</sup> Sin embargo, mientras que las estructuras biológicas son altamente funcionalizadas e interactúan con su entorno a través de interacciones débiles no covalentes, la funcionalidad de la cavidad de los complejos artificiales autoensamblados es limitado. Estas cavidades a menudo pueden encapsular moléculas y promover reacciones inusuales,<sup>2</sup> pero las interacciones entre la cavidad y los huéspedes son principalmente de naturaleza hidrofóbica. Los químicos sintéticos han desarrollado estructuras que contienen cavidades, que podrían potencialmente cumplir funciones similares. Lehn, Cram y Pedersen introdujeron éteres corona y criptandos como imitadores de enzimas muy simples.<sup>3-4</sup>

A partir de 1970 se lograron avances significativos mediante el uso de las ciclodextrinas naturales como anfitriones moleculares.<sup>5</sup> Sin embargo, la preparación de cavitandos como catalizadores mediante enlaces covalentes tiene desventajas en cuanto a la síntesis, ya que involucra varios pasos de reacción y a menudo los rendimientos son bajos.<sup>6-7</sup>

Por estas razones, el uso de la metodología del auto-ensamble está ganando popularidad: Estructuras grandes y complejas se pueden generar a través de sub-unidades relativamente simples. Estas sub-unidades están programados para formar una estructura supramolecular exclusiva, y la utilización de las interacciones débiles y reversibles entre los componentes, tales como enlaces de hidrógeno o enlaces coordinativos, permiten la auto-corrección del sistema y la formación del producto termodinámico más favorable.<sup>8-9</sup>

Ahora bien, mediante un reactivo de metal de transición organometálico en tales recipientes moleculares, se puede instalar un sitio activo. Alternativamente, el anfitrión supramolecular puede actuar como el propio catalizador. Con miras a aplicaciones prácticas en síntesis orgánica, se buscan metodologías cada vez más eficientes que se asemejen a los sistemas naturales (como las enzimas), en el que los sustratos orgánicos comunes se conviertan a los productos deseados simplemente pasando a través de los poros.<sup>10</sup>

---

---

# Capítulo 1:

## Antecedentes

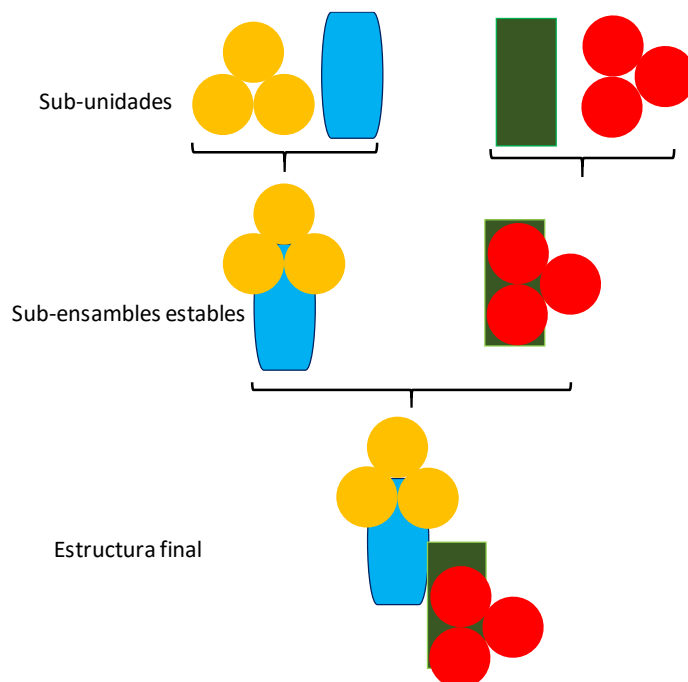
---

---

## Antecedentes

### El autoensamble

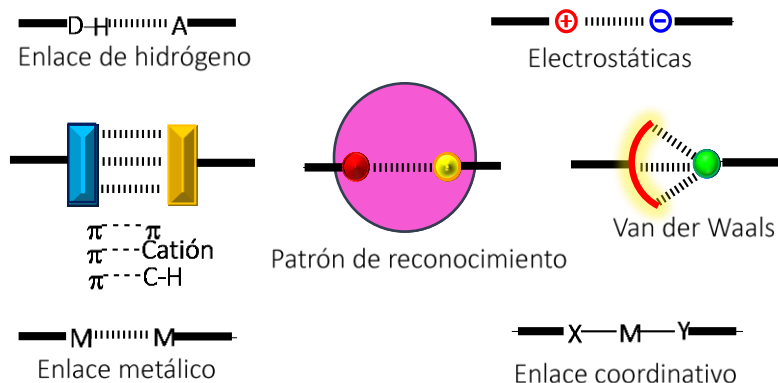
En la actualidad se tiene interés en la formación de sistemas químicos orgánicos e inorgánicos que sean capaces de realizar funciones específicas como transporte, adsorción y almacenamiento de gases, reconocimiento molecular, catálisis, etc.<sup>10-18</sup> Para ello la metodología del autoensamble se ha utilizado como una herramienta que permita la generación de sistemas de mayor complejidad a partir de componentes sencillos e idénticos, similares a los procesos biológicos en la naturaleza. En un sentido estricto de la definición del autoensamble, se aplica a los procesos que producen un producto final directa y espontáneamente cuando se hace una combinación de los componentes en las condiciones adecuadas. La ruta debe ser completamente reversible y el producto en equilibrio termodinámico, Figura 1.<sup>19</sup>



**Figura 1.** Representación esquemática de la naturaleza del autoensamble; las sub-unidades se agregan para formar sub-conjuntos, que a su vez forman la estructura final.<sup>20</sup>

El uso de las interacciones débiles y reversibles entre los componentes, tales como enlaces de hidrógeno, enlaces coordinativos, apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , Figura 2, etc, permiten la autocorrección

del sistema y la formación del producto termodinámico más favorable, mejorando así el rendimiento en pocos pasos de reacción.



**Figura 2.** Interacciones no covalentes en la química supramolecular.<sup>21</sup>

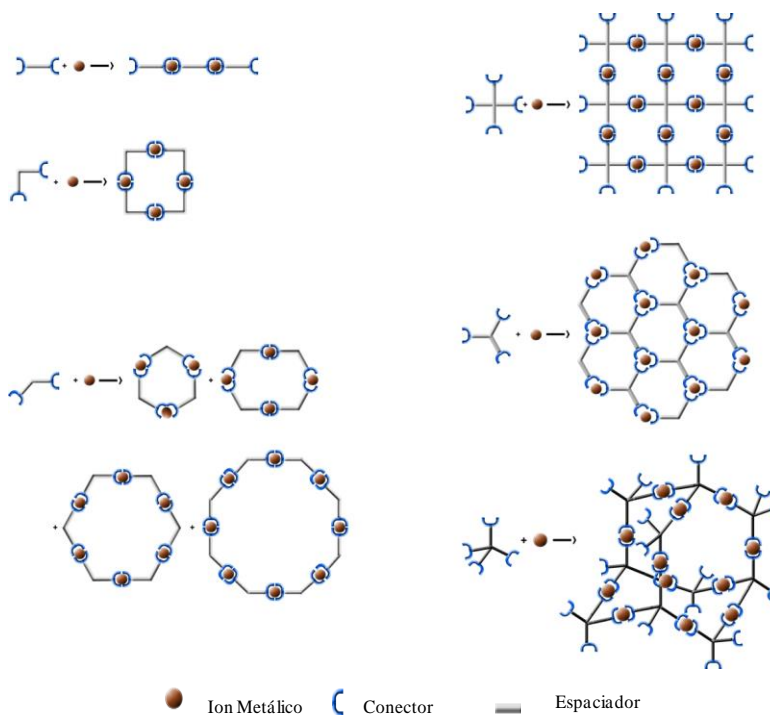
### Arquitecturas supramoleculares ensambladas por enlaces metal-ligante

Las características estructurales y funcionales de las entidades supramoleculares autoensambladas resultan de la información almacenada en sus componentes y las propiedades intrínsecas de los componentes están dictadas por la presencia de grupos funcionales. Un concepto simple y general para generar estructuras ordenadas se basa en el autoensamble espontáneo impulsado por el reconocimiento de sub-unidades complementarias.

Factores como el número de coordinación, la geometría de los metales de transición, así como la simetría, la topología y la forma de los ligantes son factores inherentes para la construcción de metalaciclos y poliedros supramoleculares. Las sub-unidades apropiadas se programan con la información requerida para un correcto autoensamble de la estructura supramolecular deseada en función a su forma, el tamaño, la estereoquímica, la simetría, etc.<sup>22-23</sup>

Dado que los metales de transición tienen sitios de coordinación con geometrías específicas que dependen de su estructura electrónica, pueden servir como sub-unidades receptoras. Estos pueden enlazarse a través de bloques de construcción donadoras que forman el marco de la entidad ensamblada. Ambas sub-unidades deben poseer geometrías específicas, bidentadas o multidentadas, y deben de tener al menos dos sitios de coordinación, para formar la estructura

cíclica deseada. La construcción de una entidad supramolecular que contenga un metal de transición requiere de la evaluación de los ángulos entre los sitios de enlace del metal y en la sub-unidad receptora. Las sub-unidades se pueden clasificar en dos tipos según el valor de los ángulos: sub-unidades lineales que poseen los sitios reactivos con una orientación de  $180^\circ$  entre sí y sub-unidades angulares que tienen ángulos más pequeños, Figura 3.

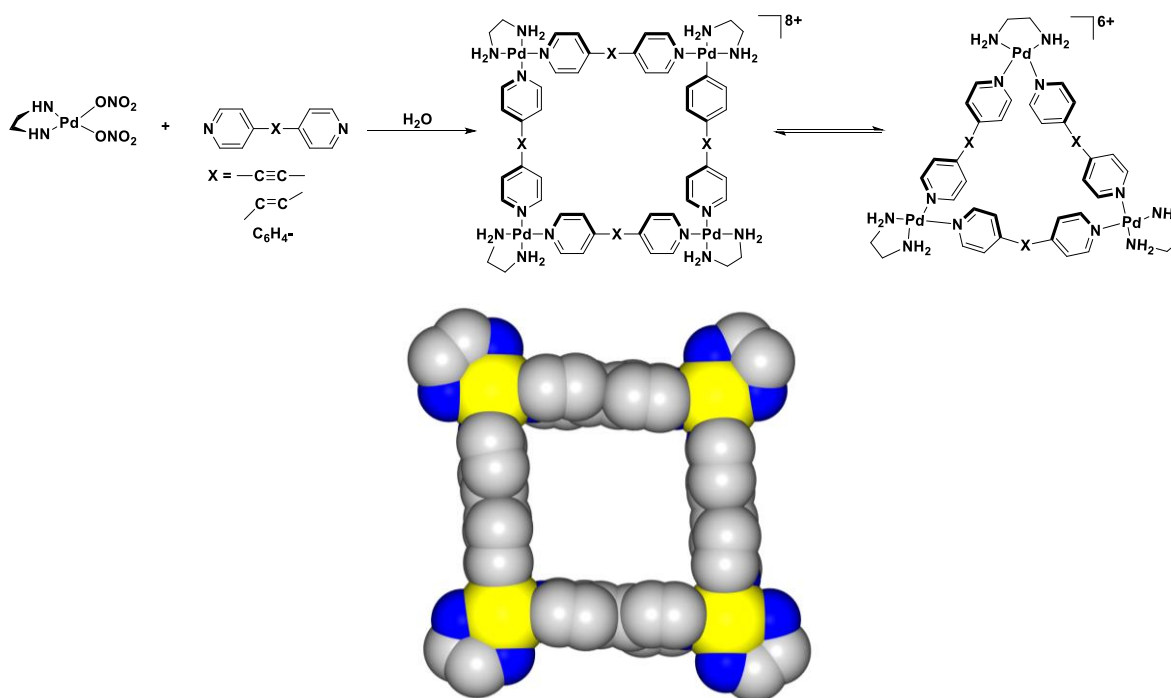


**Figura 3.** Metodología de autoensamble para la formación de sistemas metal-ligante.<sup>24</sup>

El ensamble de un triángulo requiere de la combinación de tres bloques de construcción lineales y tres angulares con ángulos de  $60^\circ$ . Un cuadrado se puede ensamblar de diversas formas, ya sea combinando cuatro bloques de construcción lineales y cuatro angulares con un ángulo de enlace de  $90^\circ$ , o mediante la combinación de dos diferentes sub-unidades angulares, Esquema 1. Los pentágonos moleculares pueden construirse a través de la combinación de cinco componentes lineales con cinco angulares, que poseen ángulos de  $108^\circ$  en los sitios de enlace. De la misma forma, los hexágonos moleculares se pueden construir mediante la combinación de seis componentes lineales y seis sub-unidades angulares con un ángulo de orientación de  $120^\circ$  y la combinación de dos diferentes tipos de sub-unidades angulares con un ángulo de  $120^\circ$  en los sitios de unión.<sup>19</sup>

El diseño de poliedros metal-orgánicos es más complejo ya que requiere la interacción de más sub-unidades y al menos un bloque de construcción con más de dos sitios de unión.

Es importante tener en cuenta que este enfoque solo considera los ángulos entre los sitios de unión dentro de cada sub-unidad libre y los extrapola a la entidad final autoensamblada. Por lo tanto, se puede suponer que el valor del ángulo de dirección dentro de cada una de dichas sub-unidades no cambia de manera significativa tras su incorporación a la estructura autoensamblada. Esta suposición se basa en el requisito inicial de rigidez conformacional de las sub-unidades. Sin embargo, pueden producirse distorsiones del ángulo.



**Esquema 1.** Estructuras metal-orgánicas oligoméricas cíclicas.<sup>19</sup>

### **El papel del disolvente en los sistemas metal-ligante supramoleculares**

El papel del disolvente en la química de coordinación es un tema de importancia. En virtud de los recientes avances en la química supramolecular a través del empleo de enlaces coordinativos, especialmente los polímeros de coordinación y las redes metal-orgánicas (MOF), el disolvente puede influir en el crecimiento y autoensamble de cristales, controlar modificaciones estructurales y propiciar transformaciones dinámicas, lo que proporciona nuevas perspectivas sobre el diseño racional y la construcción de materiales cristalinos.<sup>25</sup> Por



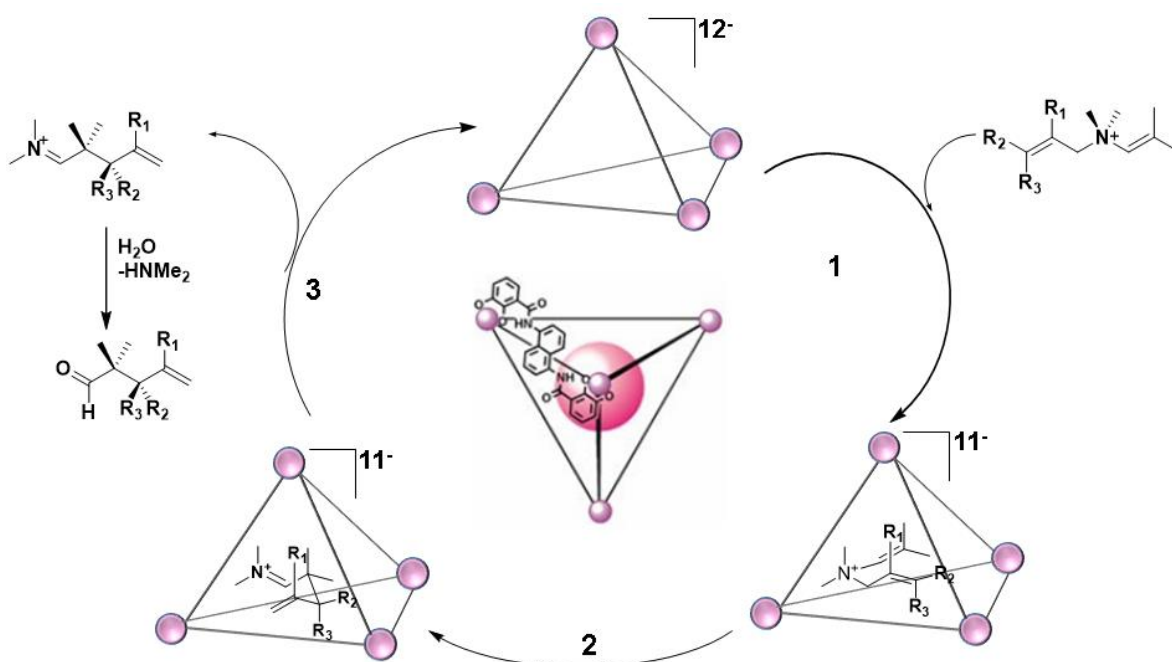
otra parte, los ensambles a través de enlaces coordinativos están influenciados por aspectos cinéticos y termodinámicos, que pueden producir diversos productos cristalinos; con influencia del disolvente, esto puede ocurrir de diferente manera: (a) la incorporación del disolvente como ligante,<sup>26-34</sup> (b) como huésped,<sup>35-45</sup> (c) como ligante y como huésped,<sup>46-47</sup> y por último (d) como un agente que induce un cambio estructural (polimorfismo).<sup>48-56</sup> En el último caso, el disolvente influye en el crecimiento de los cristales, la morfología cristalina, y la celda unitaria del sólido final. En este sentido, en la actualidad el pseudo-polimorfismo es uno de los fenómenos más fascinantes en la química y ciencia de los materiales.

### **Cápsulas metal-orgánicas**

Las cápsulas metal-orgánicas han mostrado utilidad en una variedad de contextos. Estructuras con encapsulación selectiva de huéspedes son prometedores en la separación de sustratos, por ejemplo: gases, aniones, fullerenos; así como el intercambio iónico, la catálisis (Figura 4), el almacenamiento y la adsorción de gases. Otros temas recientes de interés están relacionados al estudio de la dinámica en la inclusión de huéspedes, su intercambio o eliminación. Estas funciones han sido exploradas en un número limitado de cápsulas, por ejemplo la cápsula  $\text{Pd}_6\text{L}_4^{12+}$  que fue preparada por el grupo de investigación de Fujita<sup>57</sup> y la cápsula  $\text{Ga}_4\text{L}_6^{12-}$  que fue reportada por primera vez por Raymond y colaboradores.<sup>58</sup> También encontramos en la literatura una extensa bibliografía sobre el ensamble y la aplicación de las cajas tetraédricas  $\text{M}_4\text{L}_6$  y  $\text{M}_4\text{L}_4$ .<sup>59-60</sup>

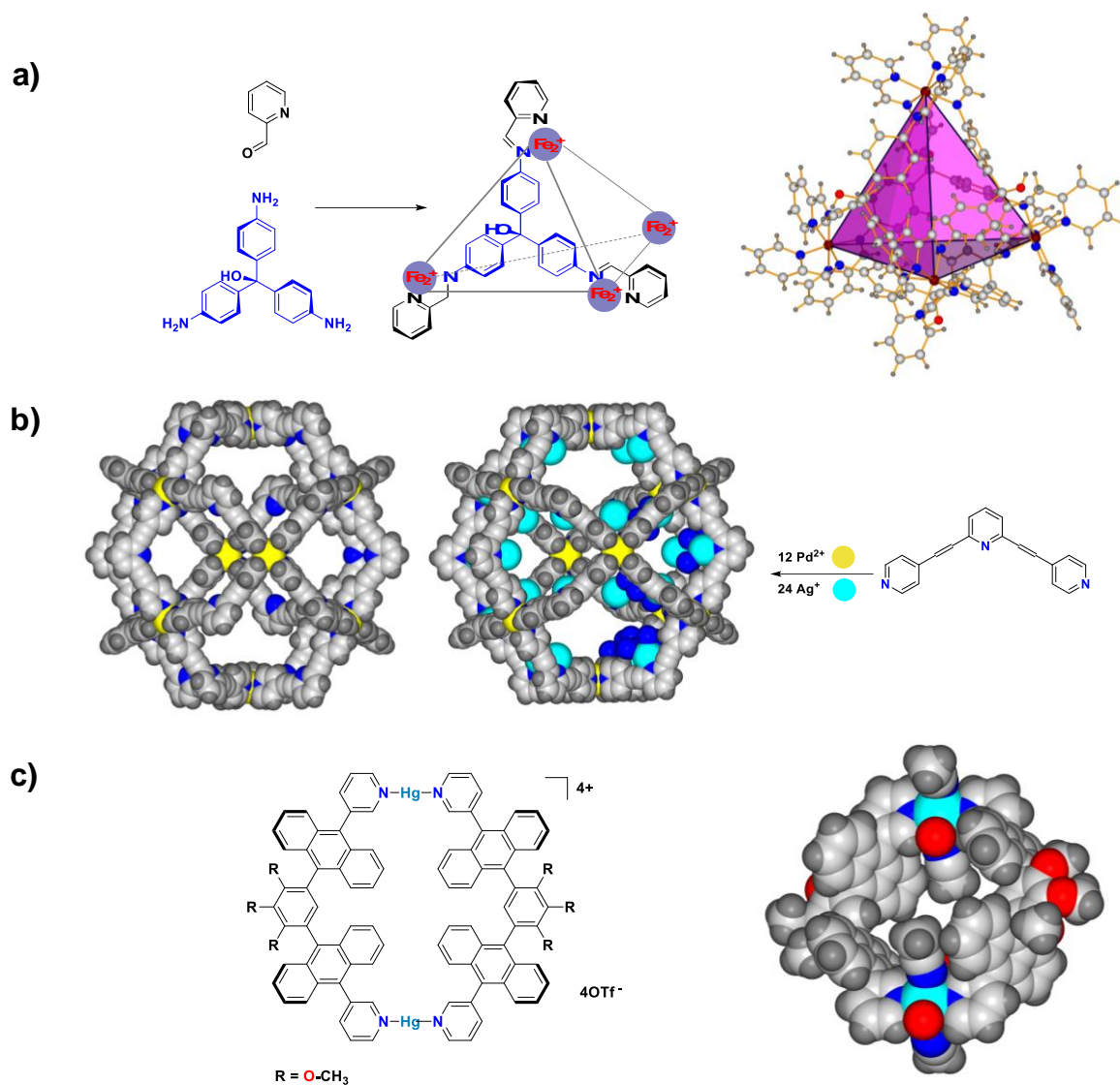
Las aplicaciones prometedoras han creado la necesidad de generar métodos simples y generales para el diseño de nuevas estructuras supramoleculares. La ventaja de los enlaces coordinativos es que se puede modificar la estructura del ensamble molecular, a menudo de manera reversible, dependiendo del disolvente, el contra ion, la plantilla utilizada y de la relación metal-ligante.<sup>61</sup> Las moléculas huésped dentro de un anfitrión artificial pueden ser susceptibles a cambios externos más allá del marco de la cápsula; por ejemplo, la cinética de la encapsulación está controlada por el disolvente y cambios de presión.<sup>62</sup> Raymond y colaboradores reportaron el anfitrión molecular quiral  $\text{Ga}_4\text{L}_6$ , un tetraedro molecular que cataliza la transposición 3-aza-Cope de cationes de alilamonio. Esta catálisis se realiza pre-organizando el sustrato en una conformación reactiva dentro del anfitrión, Figura 4. La cavidad del anfitrión es capaz de catalizar con rendimientos de 21-74% y excesos

enantioméricos de 6 a 64% a 50°C, que son de los más altos hasta la fecha inducidos por un anfitrión supramolecular.<sup>63</sup>



**Figura 4.** Ciclo catalítico propuesto para el reordenamiento 3-aza Cope con la caja molecular de Raymond y colaboradores.<sup>63</sup>

Un análisis estructural detallado sobre el mecanismo de interconversión entre cápsulas de varios volúmenes se puede observar con metales como  $Fe^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Pd^{II}$ ,  $Hg^{II}$  y  $Ag^{II}$  por mencionar algunas.<sup>64</sup> En la Figura 5 podemos observar tres ejemplos de cápsulas moleculares: En (a) la caja molecular de  $[Fe_4L_4]^{8+}$  de Nitschke,<sup>65</sup> (b) la esfera  $M_{12}L_{24}$  de Fujita<sup>66</sup> y (c) la caja  $M_2L_2$  del grupo de investigación de Yoshikawa,<sup>2</sup> la cual es sujeta a cambios conformacionales.

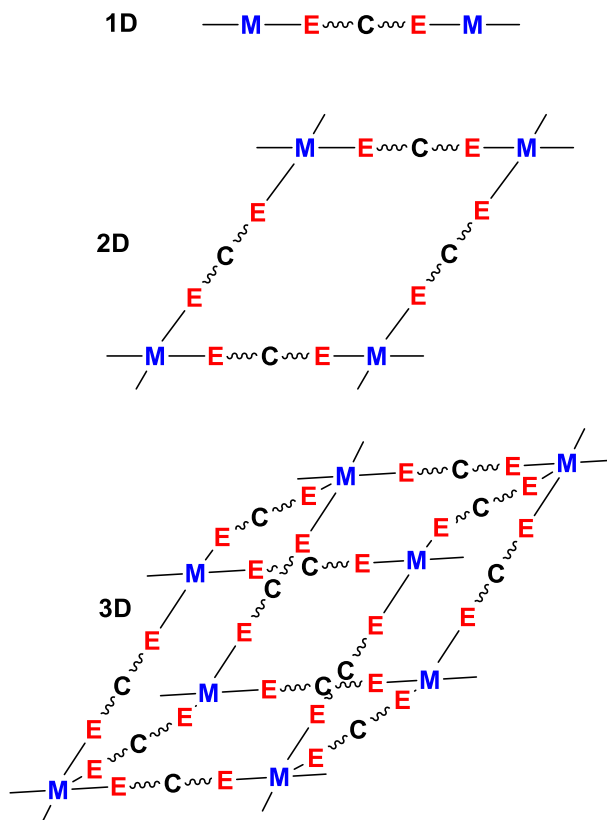


**Figura 5.** Ejemplos de cajas metal-orgánicas: (a)  $[\text{Fe}_4\text{L}_4]^{8+}$ ,<sup>65</sup> (b) Esfera  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  y con iones de  $\text{Ag}^+$ ,<sup>66</sup> (c) Representación de la cápsula  $\text{M}_2\text{L}_2$  del grupo de Yoshizawa.<sup>2</sup>

### Polímeros de coordinación

Hace 50 años, John C. Bailar Jr. representó una analogía entre polímeros y una clase de compuestos de coordinación inorgánicos que llamó “polímeros de coordinación”.<sup>67</sup> Los polímeros de coordinación, también conocidos como redes metal-orgánicas o marcos metal-orgánicos, son compuestos metal-ligante que se extienden infinitamente en una, dos ó tres dimensiones (1D, 2D ó 3D, respectivamente), Figura 6.<sup>68</sup> Los ligandos deben ser un grupo orgánico puente. Al menos en una de las dimensiones extendidas los átomos metálicos deben de puentearse por este ligante orgánico. Además, al menos un átomo de carbono debe de

estar entre los átomos donantes. Las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas de los polímeros de coordinación son una función compleja de su estructura química, electrónica y arquitectónica.<sup>69</sup> A menudo no son solubles porque para ello las estructuras metal-ligante en 1D, 2D y 3D tienen que degradarse al compuesto metal-solvato/ligante y al ligante libre. Por lo tanto, las propiedades en disolución son independientes de las características del material en estado sólido.



**Figura 6.** Representación esquemática de polímeros de coordinación en 1D, 2D ó 3D. E = átomos donadores (O, N, S, etc).<sup>12</sup>

En los últimos años se ha incrementado el número de reportes de investigación sobre la preparación y el estudio de las propiedades de los polímeros de coordinación. Una gran parte está relacionada al análisis estructural a través de difracción de rayos X de monocristal, al diseño estructural o el control de la arquitectura supramolecular.<sup>68-73</sup> Aún así hoy en día en términos generales, no es posible una predicción precisa de la estructura cristalina.<sup>74</sup>

La naturaleza porosa de algunos polímeros de coordinación y la presencia de posibles sitios catalíticos activos se consideran la base fundamental para su aplicación como materiales. Esta idea se compara con el uso de las zeolitas<sup>75</sup> o estructuras microporosas modificadas, por ejemplo los aluminofosfatos.<sup>76</sup> También existe un gran interés en la formación de polímeros de coordinación quirales que desempeñen un papel en los dispositivos ópticos. Los materiales microporosos quirales son diseñados para la separación de enantiómeros o en la síntesis asimétrica.<sup>77</sup>

Los polímeros de coordinación también se estudian por las propiedades de luminiscencia que pueden presentar, debido a su mayor estabilidad térmica. La combinación de espaciadores orgánicos y centros metálicos de metales de transición es un método eficiente para obtener nuevos materiales electroluminiscentes para aplicaciones potenciales como diodos de emisores de luz (LED).<sup>78</sup>

## **Estructuras supramoleculares ensambladas por enlaces de hidrógeno**

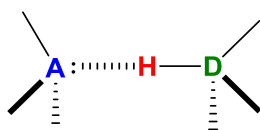
### **El enlace de hidrógeno**

Los enlaces de hidrógeno son interacciones no covalentes ideales para construir arquitecturas supramoleculares, ya que son altamente selectivas y direccionales.<sup>79</sup> El mundo biológico está repleto de ejemplos de tales sistemas: Las estructuras terciarias del ADN y las proteínas se encuentran entre los ejemplos más comunes.

La fuerza del enlace de hidrógeno depende principalmente del disolvente, del número y la secuencia de los donantes y aceptores de los enlaces de hidrógeno. También se han preparado diversos materiales poliméricos supramoleculares que utilizan enlaces de hidrógeno como elemento estructural para posicionar moléculas. Después de la eliminación de esas plantillas moleculares, se obtiene un material poroso para fabricar sistemas supramoleculares específicos.

Los enlaces de hidrógeno se forman cuando un donador (D) con un átomo de hidrógeno ácido se pone en contacto con un aceptor (A) que lleva pares de electrones solitarios no enlazantes (es decir, se encuentra a una separación menor que la suma de los radios van der Waals). El producto obtenido es el resultado de una suma de contribuciones, donde cada contribución depende de la naturaleza de cada sistema involucrado. La fuerza de los enlaces de hidrógeno

puede variar entre 1 kcal mol<sup>-1</sup> para interacciones D–H... $\pi$  a 13 kcal mol<sup>-1</sup> para interacciones Cl–H... Cl<sup>-</sup>.<sup>20</sup>



A = F, Cl, O, S, N, sistema  $\pi$

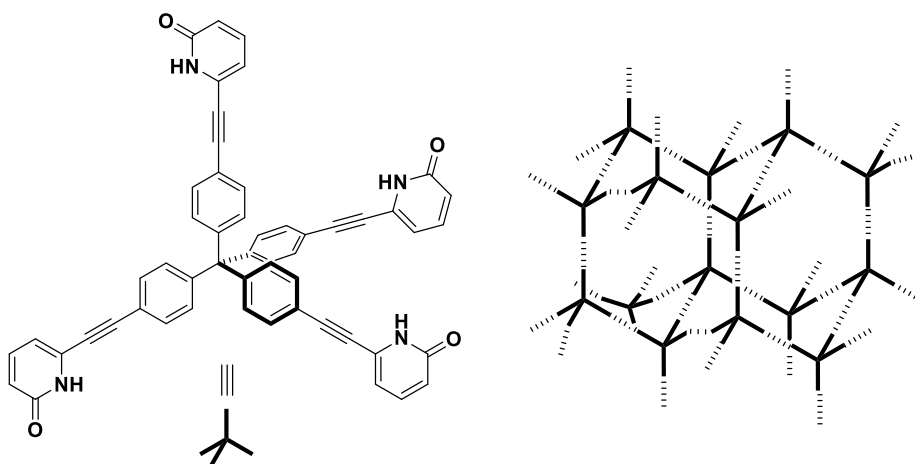
D = F, Cl, O, S, N, C

**Esquema 2.** Un enlace de hidrógeno formado entre un átomo de hidrógeno ácido (donante de enlace de hidrógeno en verde) y un aceptor apropiado (A en azul).

Los estudios sobre los enlaces intermoleculares tienen gran relevancia para las ciencias fundamentales. El control sobre el reconocimiento molecular y los procesos de autoensamble desde los componentes a las superestructuras a través de la adaptación de las interacciones intermoleculares nos permitirá obtener propiedades físicas y químicas deseadas. Todas estas ideas se aplican a la ingeniería de cristales, el área de la química dedicada al diseño controlado de materiales cristalinos moleculares.<sup>80</sup> El paradigma de la ingeniería de cristales se puede expresar así: las interacciones no-covalentes son responsables de la existencia y el funcionamiento de las supermoléculas, de la periodicidad de un cristal con interacciones intermoleculares y/o interiónicas que determina la topología, la energética y las propiedades de las supermoléculas sólidas. Sobre esta premisa, estas interacciones que combinan fuerza y direccionalidad permiten un mejor control en el proceso de agregación. La fuerza es sinónimo de cohesión y estabilidad, mientras que la direccionalidad implica control y selectividad topológica.<sup>81</sup> La direccionalidad combinada con la fuerza son requisitos esenciales para ensamblar bloques de construcción de una manera deseada y estable. La direccionalidad también implica reproducibilidad: solo si las propiedades topológicas de una interacción determinada persisten en diferentes entornos estructurales, es decir, al pasar de una supermolécula sólida a otra, la interacción es útil en la construcción de nuevos sólidos. El control topológico puede reforzarse mediante el uso de múltiples interacciones direccionales dentro de la misma molécula.<sup>82</sup> La interacción molecular que mejor combina fuerza y direccionalidad es el enlace de hidrógeno (EH). La cantidad de artículos de

investigación y libros relacionados con los enlaces de hidrógeno es innumerable. Sin dejar a un lado la definición de Linus Pauling: “Existe un enlace químico entre dos átomos o grupos de átomos en caso de que las fuerzas que actúan entre ellos sean tales que conduzcan a la formación de un agregado con suficiente estabilidad para que el químico lo considere como una especie molecular independiente”.<sup>83</sup> En el enfoque de Pauling, la existencia de un enlace está vinculada a la estabilidad energética del agregado formado como consecuencia del enlace.<sup>83</sup> Esta definición fue adaptada al enlace molecular por M. Etter: “Un enlace de hidrógeno es una interacción que dirige la asociación de un átomo de hidrógeno unido covalentemente con uno o más átomos, grupos de átomos o moléculas en una estructura agregada que es suficientemente estable para que el químico lo considere como una especie química independiente”.<sup>84</sup>

Los enlaces de hidrógeno para el control de arquitecturas supramoleculares en el estado sólido han sido explorados por varios grupos de investigación. Etter ilustró la utilidad del enlace de hidrógeno como un elemento de diseño en la química orgánica del estado sólido. El ensamble de superestructuras en el estado sólido de largo alcance a partir de bloques de construcción simples dirigidos por la formación de enlaces de hidrógeno, ha sido explotado por Wuest.<sup>85</sup> La observación de que el dímero de piridona puede usarse para controlar la agregación molecular condujo al diseño y la síntesis del “tecton”, que contiene un núcleo de tetraarilmetano rígido con unidades de piridona mantenidas rígidamente a una distancia fija del núcleo, Esquema 3.



**Esquema 3.** Red de enlaces de hidrógeno que proviene del reconocimiento molecular entre piridonas tetraédricas.<sup>85</sup>

¿Por qué los químicos y los biólogos siguen interesados en los enlaces de hidrógeno?, un cuestionamiento de Desiraju.<sup>86</sup> El enlace es el concepto central en la química, en la primera parte del siglo XX, es lo que desmarcó la química de la física en general, y la química cuántica de la mecánica cuántica en particular. Las definiciones del enlace de hidrógeno han progresado con la creciente apreciación del fenómeno. A medida que las interacciones que fueron más débiles y más complejas han llegado a ser aceptadas como enlaces de hidrógeno, la definición del fenómeno ha evolucionado.<sup>87</sup>

### **Estructuras supramoleculares 3D y cápsulas orgánicas ensambladas por enlaces de hidrógeno**

Las redes orgánicas con enlaces de hidrógeno (HOFs) emergen como una nueva familia de materiales porosos, atribuidos a múltiples enlaces de hidrógeno direccionales que pueden soportar la estructura porosa.

Los HOFs tienen ventajas de síntesis y reciclabilidad; sin embargo, es difícil diseñarlos, especialmente cuando son altamente simétricos/porosos; esto se puede atribuir a la fuerza y direccionalidad de las interacciones supramoleculares débiles (incluso enlaces de hidrógeno) en comparación con los enlaces de coordinación/covalentes. Hasta ahora, la estrategia más exitosa para la construcción de HOFs ha sido usar grupos funcionales capaces de formar enlaces de hidrógeno múltiples, como los grupos carboxilato, pirazoles, ciano-piridinas, los benzo-trisimidazoles, etc.

Sin embargo, estos enlaces de hidrógeno generalmente no son lo suficientemente fuertes como para estabilizar una red porosa, por lo que siempre se requiere de la ayuda de otras interacciones. La combinación de bloques de construcción adecuados a través de motivos de enlaces de hidrógeno ha generado una variedad de HOFs (Hydrogen-Bonded Organic Frameworks, por sus siglas en inglés) funcionales con posibles aplicaciones como sensores,<sup>88</sup> en la adsorción de gases/moléculas,<sup>89-90</sup> la separación,<sup>91-92</sup> la semiconductividad<sup>93</sup> y la conducción de protones.<sup>94</sup> En los últimos años se ha incrementado el número de artículos de investigación referente a cápsulas supramoleculares ensambladas por enlaces de hidrógeno.<sup>95-</sup>

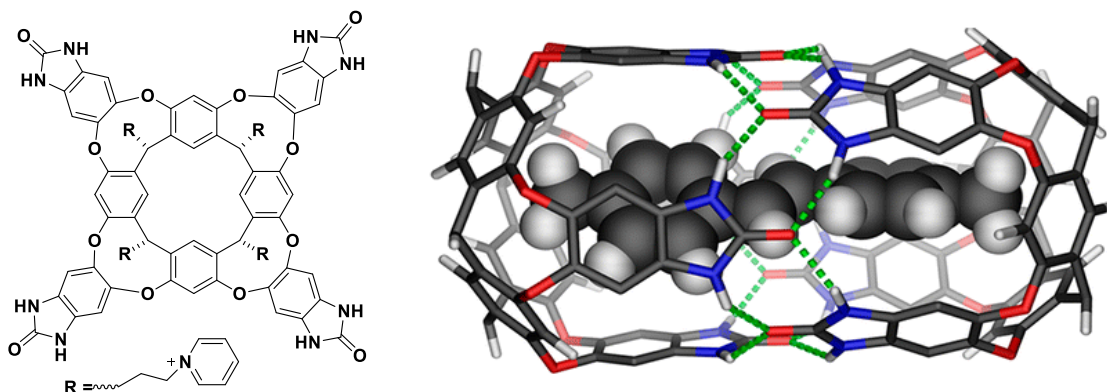
<sup>103</sup> Más recientemente, el grupo de Wang reportó la preparación de HOF-9, una red orgánica



tridimensional ensamblada por enlaces de hidrógeno con poros y grupos funcionales amina en la superficie, que exhibe un reconocimiento altamente selectivo de piridina sobre compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno. Además, al eliminar el disolvente, la red se transforma y puede capturar metano y nitrógeno a temperatura ambiente.<sup>104</sup>

A continuación, se realiza una breve descripción de las cápsulas moleculares ensambladas por enlaces de hidrógeno.

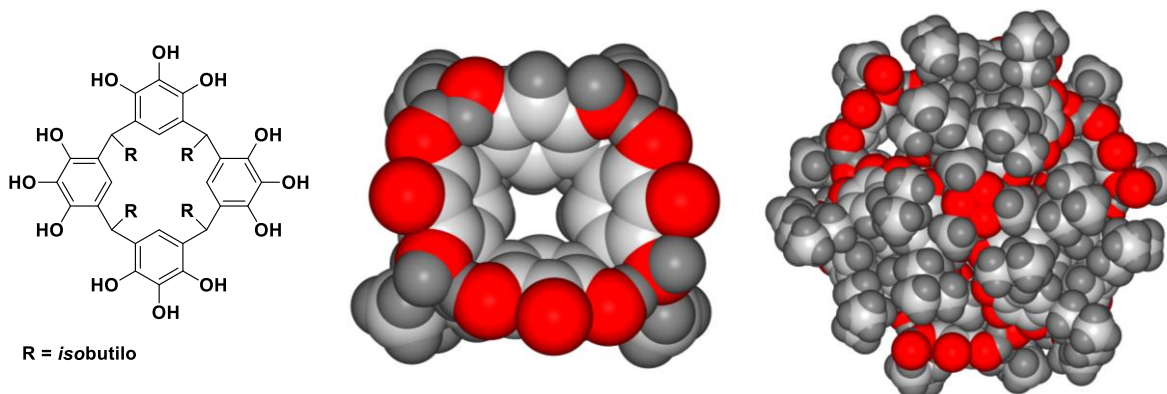
Los cavitandos son anfitriones moleculares abiertas con forma de vaso y cavidades que sirven para reconocer huéspedes complementarios. Julius Rebek y su grupo de investigación han preparado una serie de cavitandos.<sup>9, 96, 98, 105-106</sup> En estado sólido, los cavitandos forman complejos de inclusión (cavplejos) con moléculas neutras. En disolución, son generalmente inestables, debido a que su cavidad abierta y poco profunda proporciona poca afinidad para los huéspedes y la libertad conformacional da origen a otros conformeros. La funcionalización del cavitando ilustrado en la Figura 7 por grupos *o*-fenileno, que están unidos a grupos amida, da origen a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares que a la vez le proporcionan rigidez al anfitrión molecular e impide la liberación de los huéspedes. La estabilidad cinética de cavitandos que son auto-desplegables es una función del disolvente: Los disolventes que compiten por enlaces de hidrógeno destruyen los anfitriones. Una de las principales características de los cavitandos de Rebek es la solubilidad en agua<sup>96</sup> y los anfitriones son capaces de incorporar huéspedes orgánicos en un medio hidrofóbico, por ejemplo, hidrocarburos, Figura 7.<sup>106</sup>



**Figura 7.** Cavitando preparado por Rebek y colaboradores. La formación de enlaces de hidrógeno mantiene al anfitrión con rigidez, lo que permite que mantenga una cavidad hidrofóbica para la incorporación de moléculas huésped.<sup>98, 106</sup>

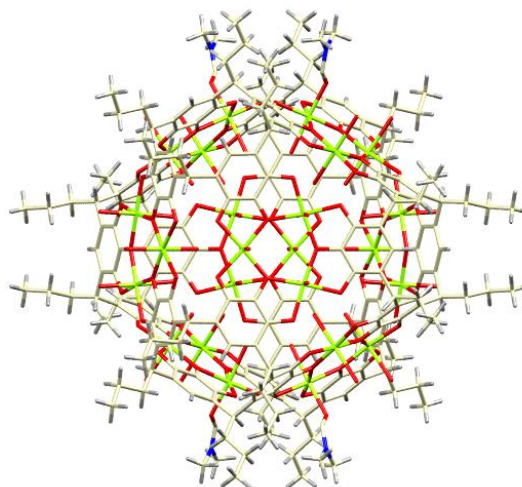
En 1977, MacGillivray y Atwood reportaron un resorcina[4]areno que en presencia de agua formó una cápsula hexamérica de gran tamaño en el estado sólido. Este descubrimiento representó un avance significativo, ya que mostró que a partir de bloques de construcción muy simples y fácilmente sintetizados puede construirse una cápsula supramolecular a través de enlaces de hidrógeno, una de las más grandes hasta la fecha.<sup>107</sup> Con un volumen interior de  $1373 \text{ \AA}^3$ , múltiples huéspedes pueden encapsularse de manera simultánea haciendo que sea un prototipo perfecto de recipiente de reacción molecular. En total son 60 enlaces de hidrógeno que unen los componentes de la esfera, 48 provienen de las seis unidades del resorcina[4]areno y 12 de ocho moléculas de agua que completan el ensamble. Desafortunadamente, desde la perspectiva de la unión y orientación de los huéspedes en el interior de la cavidad, Atwood observó que los protones del grupo hidroxilo se proyectaban hacia afuera de la superficie de la cápsula. Mattay y colaboradores demostraron que el pirogalo[4]areno también se autoensambla en medios polares para formar una estructura hexamérica estrechamente relacionada.<sup>108</sup>

En 2002, Atwood introdujo la primera cápsula autoensamblada estable en disolución que contenía los grupos polares dirigidos hacia el interior.<sup>109</sup> A partir de entonces, Atwood ha reportado una serie de cápsulas moleculares con modificaciones en el grupo R de la unidad del pirogalo[4]areno, con  $R = n$ -propilo,  $n$ -butilo, *isobutilo* y  $n$ -pentilo, las cuales ha caracterizado en disolución y estado sólido, Figura 8.<sup>109-110a</sup> A manera comparativa, las cajas moleculares de Rebek se componen de dos moléculas idénticas enlazadas por ocho enlaces de hidrógeno o cuatro enlaces de hidrógeno por molécula; por otra parte, las cajas moleculares de Atwood están formadas por seis bloques de construcción moleculares que se mantienen unidos por 48 enlaces de hidrógeno, ocho enlaces de hidrógeno por unidad molecular. El volumen interior de la cápsula con *isobutilo* es de  $1510 \text{ \AA}^3$  y puede considerarse como espacio disponible para la inclusión de moléculas huésped.<sup>109</sup>



**Figura 8.** Cápsula molecular ensamblada por enlaces de hidrógeno a partir del C-*isobutilpirogalo(4)areno*, del grupo de investigación de Atwood.<sup>109</sup>

Más recientemente se ha reportado una modificación de la cápsula molecular con C-*pirogalo(4)areno* y R = *n*-propilo, al incorporar magnesio en la estructura, lo que la hace viable para aplicaciones en la industria farmacéutica. Además, se mostró que estas nanocapsulas pueden formar cocrystalos con piridina por interacciones de enlace de hidrógeno, Figura 9.<sup>102</sup>

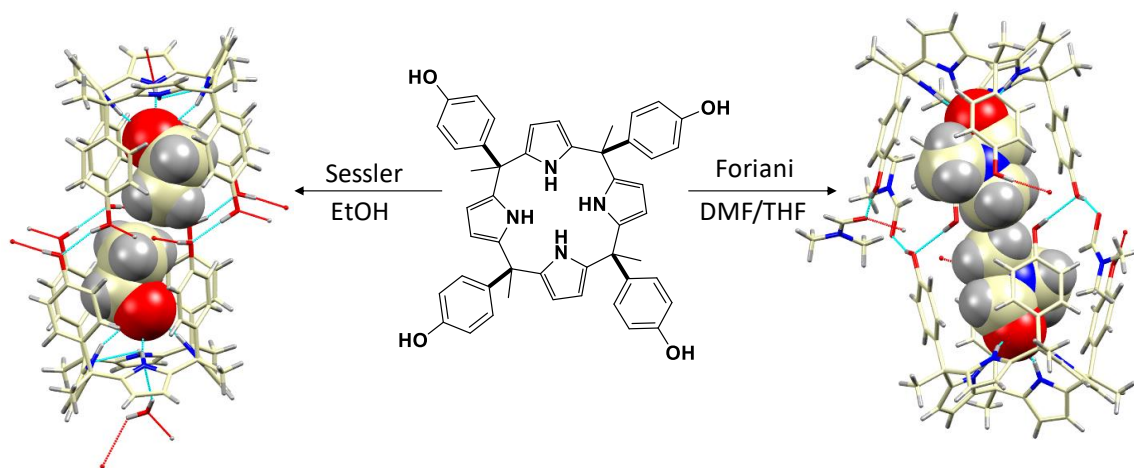


**Figura 9.** Nanocápsula molecular de *pirogalo(4)areno* y magnesio.<sup>102</sup>

La sustitución de los grupos arilo en un calix[4]areno típico con anillos de pirrol genera un calix[4]pirrol. Estas especies, cuando están completamente sustituidas en sus posiciones meso, no pueden oxidarse a porfirinas. El nombre descriptivo “calixpirrol” fue introducido por Sessler y colaboradores debido a la analogía conformacional que existe entre el calix[4]pirrol y calix[4]areno.<sup>111</sup> La característica que establece el calix[4]pirrol a diferencia

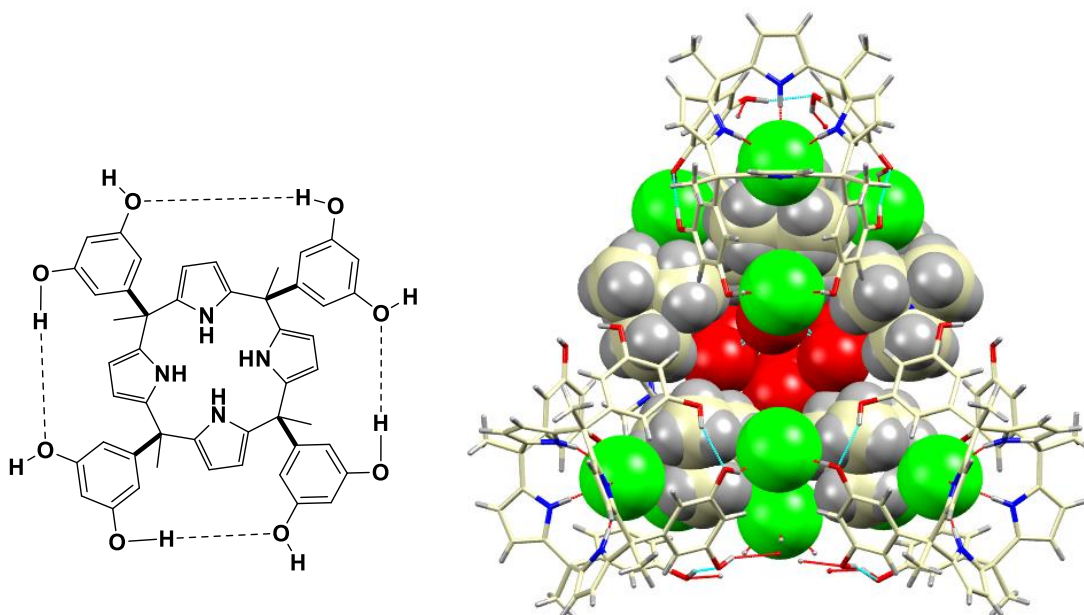
del calix[4]areno es la capacidad de donar enlaces de hidrógeno del núcleo tetrapirrólico; por lo tanto, al adicionar aniones u otras moléculas polares, los calix[4]pirroles sufren un cambio conformacional de cono para que todos los grupos N–H puedan participar en enlaces de hidrógeno. Debido a la conformación que inducen los huéspedes, la adición de pequeñas moléculas polares representa una estrategia útil para controlar la geometría del calix[4]pirrol. Una vez en la conformación de cono, exhiben una cavidad aromática hidrofóbica.

En 1999, Floriani y su grupo de investigación mostraron la primera evidencia en estado sólido de la formación de cápsulas supramoleculares basadas en pirrol[4]areno.<sup>112</sup> No obstante, Sessler al usar exactamente el mismo bloque de construcción que Floriani, pero en otro disolvente obtuvo una cápsula con diferente disposición espacial, Figura 10.<sup>113</sup>



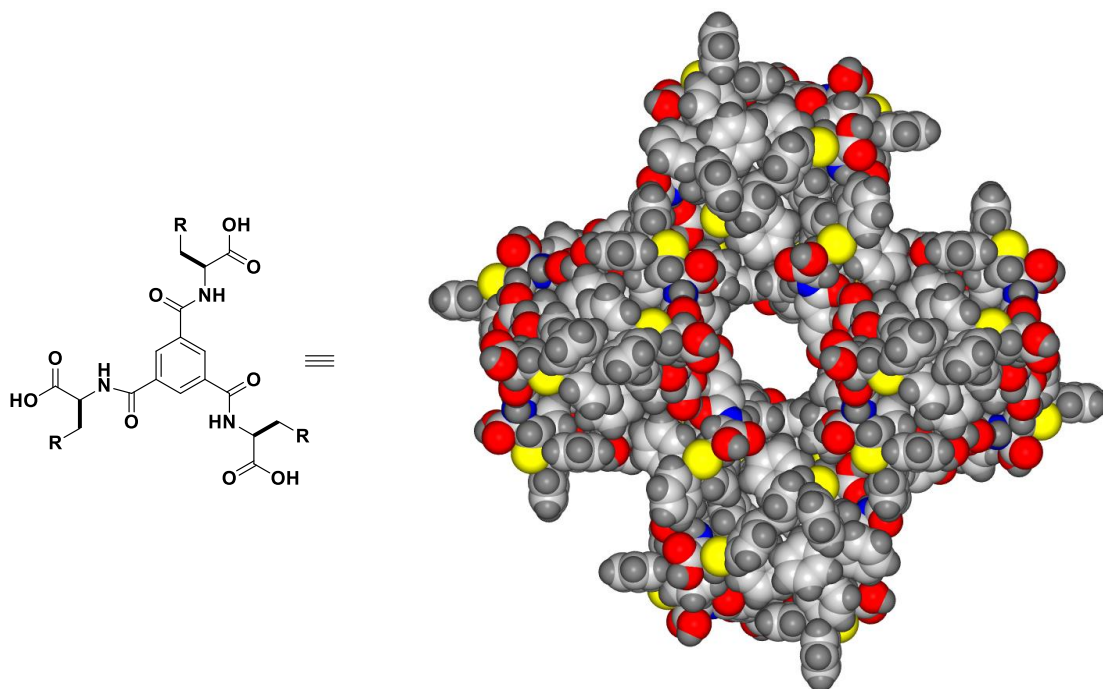
**Figura 10.** En el estado sólido, el tetrol calix[4]pirrol ensambla en dos diferentes disposiciones capsulares dependiendo de los disolventes utilizados en la cristalización.<sup>112-113</sup>

Pablo Ballester reportó la obtención de una superestructura hexamérica octaédrica a partir del autoensamble de un calix[4]pirrol y un exceso de cloruro de tetrametilamonio en acetonitrilo.<sup>114</sup> La estructura en estado sólido se mantiene unida principalmente por enlaces de hidrógeno e interacciones puramente iónicas. Sin la capacidad de actuar como donadores de enlaces de hidrógeno, los componentes del calix[4]pirrol no podrían completarse con el conjunto iónico y participar en la formación de la estructura capsular global, Figura 11.



**Figura 11.** Representación de las unidades del calix[4]pirrol colocadas en los vértices de una cápsula octaédrica.<sup>114</sup>

Más recientemente, Markiewicz y su grupo de investigación han reportado una cápsula octamérica enantiopura por el autoensamble de ocho moléculas funcionalizadas con aminoácidos, Figura 12. La nanocápsula es robusta y estable a bajas y altas temperaturas (-10 °C y 105 °C); la estabilidad presumiblemente se debe al efecto cooperativo del motivo supramolecular por los enlaces de hidrógeno. La nanocápsula es capaz de reconocer huéspedes como los fullerenos C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub>.<sup>97</sup>



**Figura 12.** Autoensamble de nanocápsulas supramoleculares a partir de 8 unidades de un compuesto funcionalizado con aminoácidos a través de la formación de 48 interacciones de enlace de hidrógeno.<sup>97</sup>

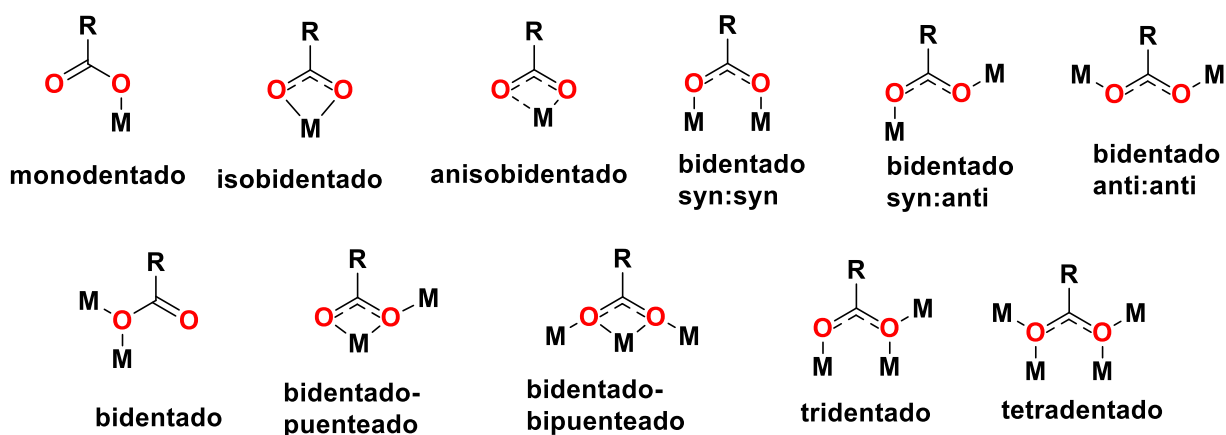
### Complejos de organoestaño (IV) con el ligante carboxilato

En los últimos años se ha reportado la preparación y el estudio en estado sólido de sistemas supramoleculares de organoestaño (IV) con ligantes carboxilato y ditiocarbamatos (dtcs), originando estructuras macrocíclicas, poliméricas, tetraméricas, tipo caja, etc.<sup>101, 115-132</sup> Se ha demostrado que carboxilatos con heteroátomos adicionales (S, N u O, etc) forman otros tipos estructurales debido a la coordinación con el metal.<sup>101, 116-117, 129</sup>

La importancia de la preparación de complejos de organoestaño (IV) es debido a que presentan actividades antimicrobiales,<sup>133-135</sup> antifúngicos,<sup>136</sup> citotóxicos,<sup>137</sup> cardiovasculares<sup>138</sup> y más recientemente antidiabéticas<sup>139</sup>.

### Modos de coordinación del ligante carboxilato

El ligante carboxilato tiene modos de coordinación similares al ligante ditiocarbamato, y reportes en la literatura indican que estos ligantes pueden formar estructuras poliméricas y discretas.<sup>140-141</sup> Los modos de coordinación más comunes son el monodentado y bidentado en su forma simétrica y asimétrica.<sup>119, 142-145</sup> En el Esquema 5 se visualizan los modos de coordinación del ligante carboxilato a un centro metálico.

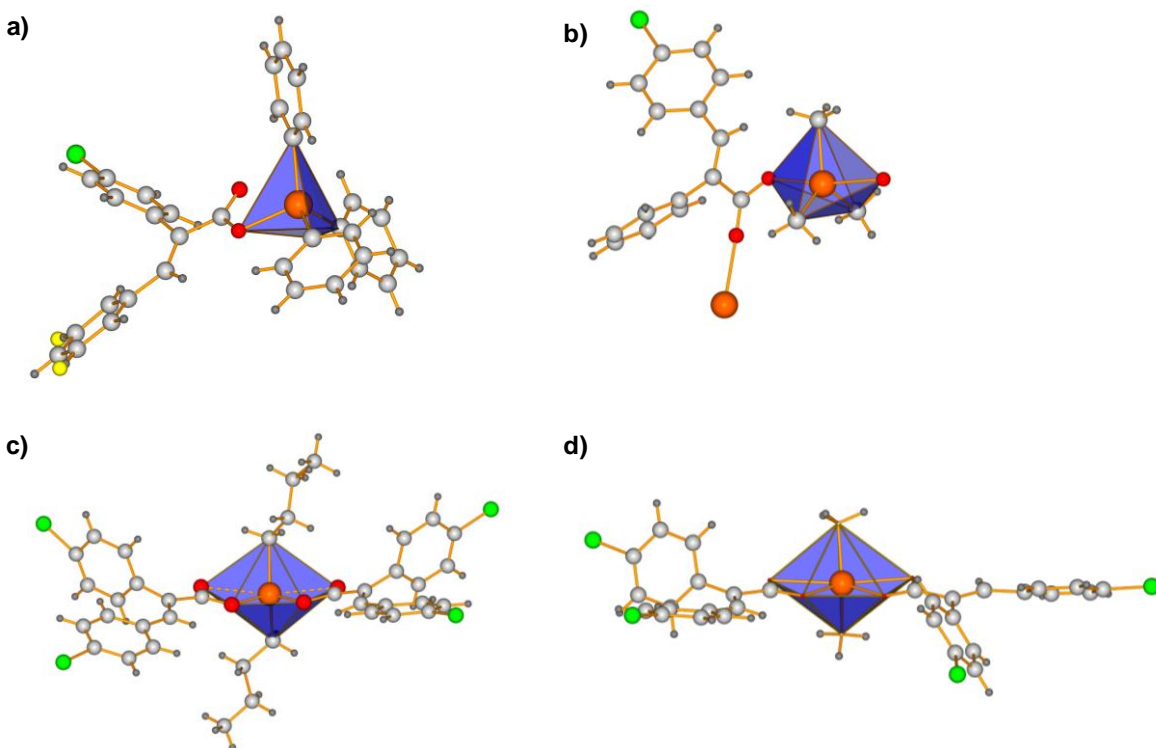


Esquema 5. Modos de coordinación del ligante carboxilato a un centro metálico.<sup>119, 143-145</sup>

### Geometrías más comunes de complejos de organoestaño (IV) con carboxilatos

Cuando los ligantes se enlazan al estaño de manera monodentada (Figura 13), la geometría de coordinación para un N.C. de 4 corresponde a la de un tetraedro distorsionado, Figura 13a.<sup>146</sup> Para los complejos con N.C. 5 se ha observado una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada, Figura 13b. Una estructura representativa para esta clase de compuestos es el (4-cloro-3,5-dinitrobenzoato)trifenilestaño(IV).<sup>147</sup>

Para complejos con N.C. 6 se observan dos tipos de geometrías, la geometría de bipirámide trapezoidal distorsionada que resulta de la coordinación asimétrica del ligante carboxilato al centro metálico, Figura 13c, y la geometría de octaedro distorsionado, en la cual los ligantes se coordinan de forma isobidentada, Figura 12d.<sup>148</sup>



**Figura 13.** Estructuras moleculares de a) [3-(3-fluorofenil)-2-(4-clorofenil)-2-propenoato]trifenilestaño(IV), (b) (4-cloro-3,5-dinitrobenzoato)trifenilestaño(IV), (c) bis-[2,3-bis(4-clorofenil)propenoato-O,O']di-*n*-butilestaño (IV), (d) bis[2,3-bis(4-clorofenil)propenoato-O,O']dimetilestaño(IV).<sup>146-148</sup>

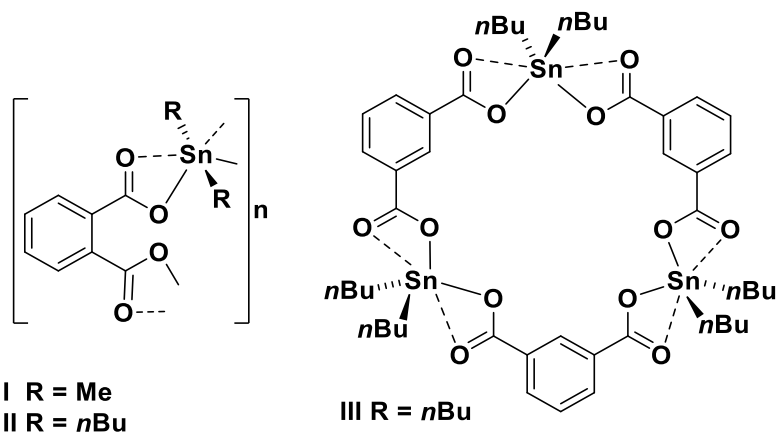
### Carboxilatos de diorganoestaño (IV)

Los primeros dicarboxilatos de diorganoestaño (IV) fueron obtenidos hace 65 años.<sup>149-150</sup> Desde entonces diferentes grupos de diorganoestaño (IV), principalmente el dimetil- y el di-



*n*-butilestano(IV), han sido combinados con los ácidos dicarboxílicos más comunes, como lo son el ácido oxálico,<sup>151</sup> malónico,<sup>152</sup> succínico,<sup>152</sup> adípico,<sup>152</sup> maléico,<sup>153</sup> ftálico,<sup>154</sup> y tereftálico, principalmente debido a su aplicación como estabilizadores de PVC,<sup>155</sup> así como catalizadores en reacciones de transesterificación, polimerización de poliuretano, y reacciones de curado de silicio.<sup>156</sup> Una serie de carboxilatos de diorganoestaño (IV) han sido probados también como agentes antitumorales.<sup>157</sup>

Más recientemente, se han estudiado en disolución y estado sólido derivados de los compuestos de dimetil- y di-*n*-butilestano (IV) con ácido ftálico e isoftálico, Esquema 5.<sup>116</sup> Las estructuras cristalinas en estado sólido contienen cadenas moleculares poliméricas; sin embargo, con interacciones supramoleculares Sn···O se origina la formación de unidades ciclooligoméricas. En el estado sólido, los compuestos **I** y **II** contienen cadenas poliméricas infinitas, Esquema 6. El análisis de la estructura supramolecular del compuesto derivado de ftalato **I** muestra que las cadenas poliméricas vecinas se alinean en orientaciones invertidas, y son conectados por interacciones Sn···O y la formación de unidades Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En el caso del compuesto **II** la red bidimensional se reduce a la formación de cadenas dobles poliméricas, porque solo cada segundo átomo de estaño participa en las interacciones intermoleculares Sn···O, Figura 14. Considerando las interacciones Sn···O, la geometría de coordinación de los centros metálicos en **I** y la mitad de los átomos de estaño en **II** se describe como una bipirámide pentagonal distorsionada. Debido a la geometría del ácido isoftálico (grupos coordinantes forman un ángulo de 120°), la estructura molecular en estado sólido del complejo **III** consiste en un compuesto trinuclear de estaño que se caracteriza por la formación de un macrociclo de 24 miembros de la composición C<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Sn<sub>3</sub> con los seis átomos de oxígeno dirigidos hacia el interior de la cavidad y los seis grupos *n*-butilo perpendicular al plano molecular.<sup>116</sup>



Esquema 6. Compuestos preparados de dimetil- y di-*n*-butilestaño (IV) y ácido ftálico e isoftálico.<sup>116</sup>

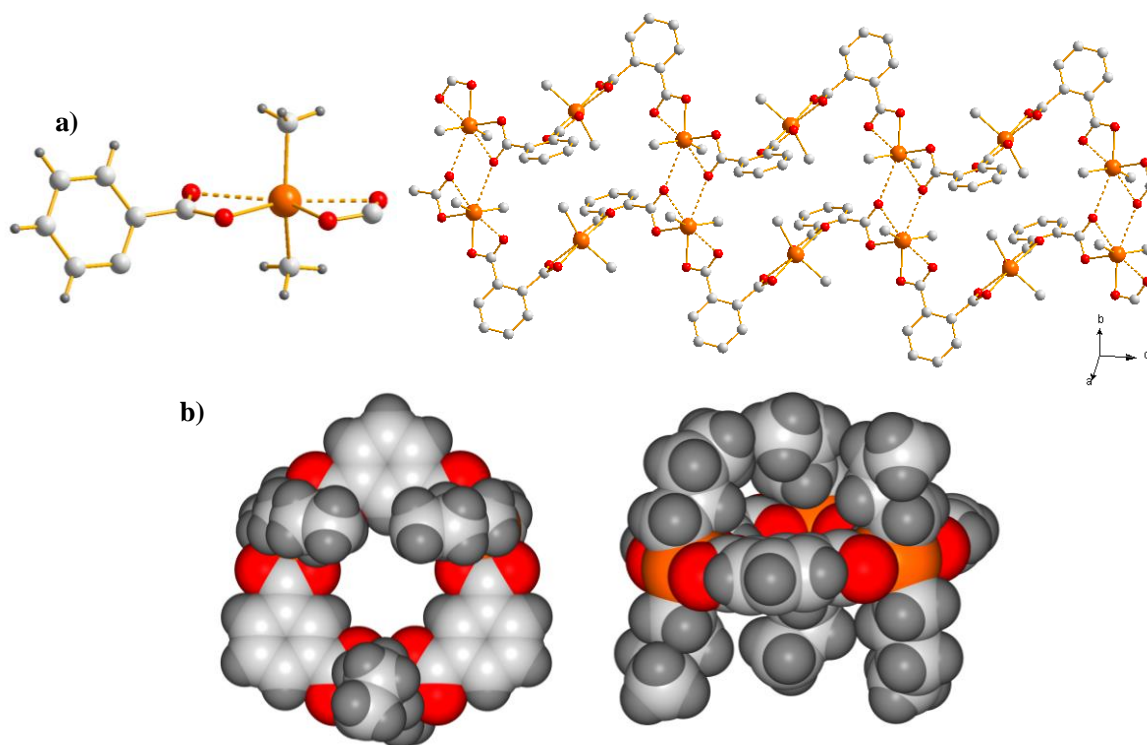
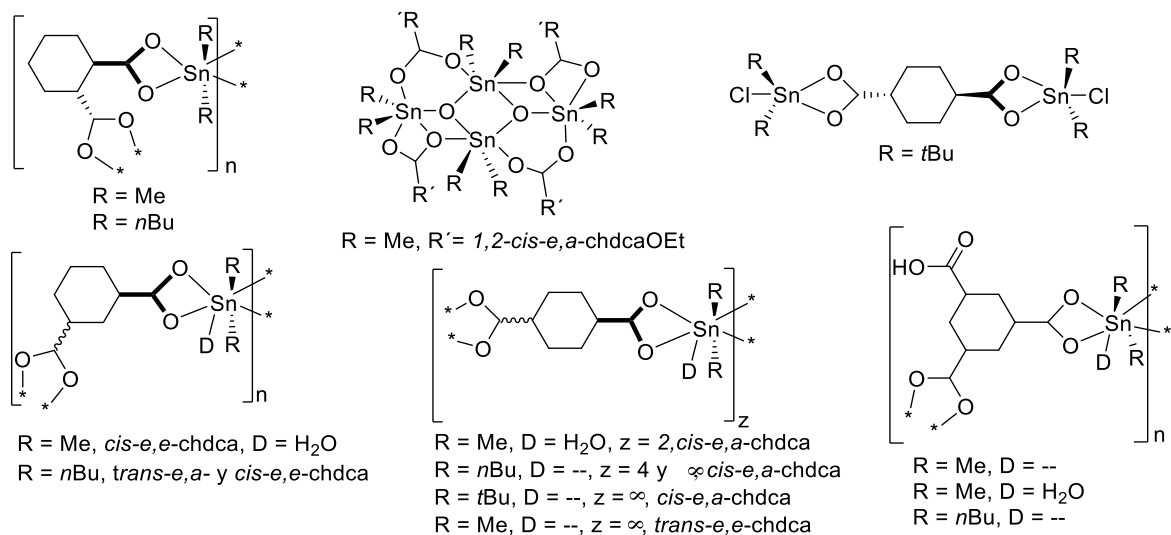


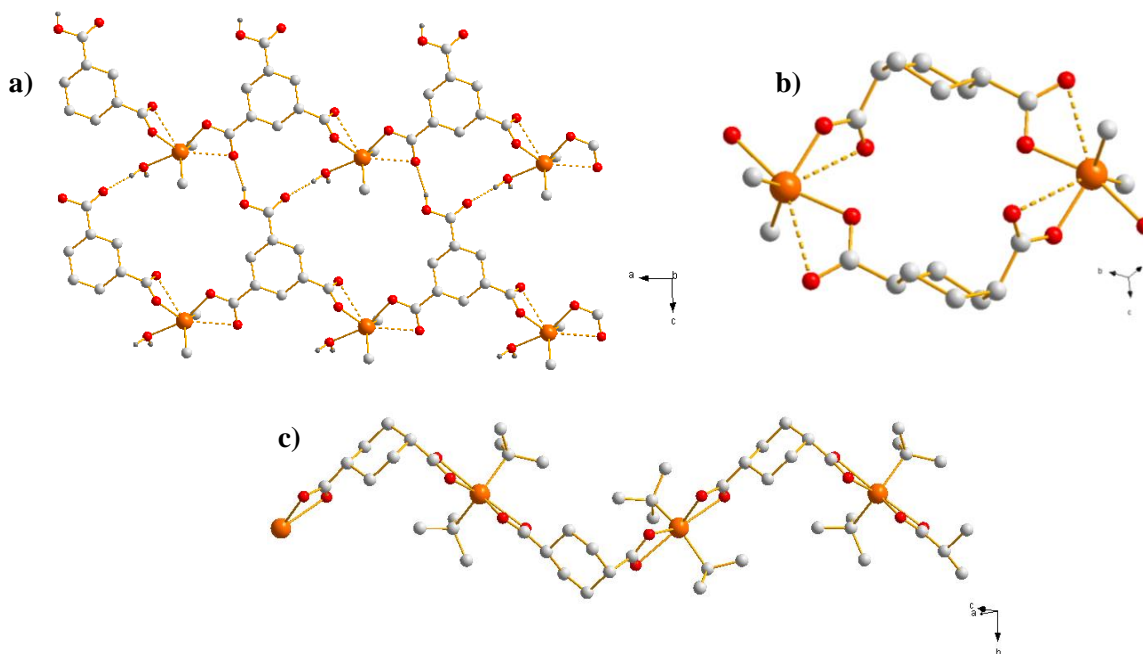
Figura 14. a) Estructura molecular en estado sólido de los complejos **I** y **II**; unidad mínima repetitiva y formación de polímero con interacciones intermoleculares Sn...O. b) El compuesto **III** consiste en un macrociclo de 24 miembros.<sup>116</sup>

A partir de *cis*- y *trans*-1,2-*chdcaH*<sub>2</sub>, 1,3-*chdcaH*<sub>2</sub> y 1,4-*chdcaH*<sub>2</sub> (*chdcaH*<sub>2</sub> = ácido ciclohexandicarboxílico) y *cis, cis*-*chtcaH*<sub>3</sub> (*chtcaH*<sub>3</sub> = ácido ciclohexantricarboxílico) se han preparado una serie de compuestos monoméricos, ciclo-oligoméricos y poliméricos con dimetil- y di-*n*-butilestaño, Esquema 7. Se demostró que la geometría del ligante y los

sustituyentes orgánicos alrededor del centro metálico son elementos indispensables para la formación de las estructuras antes mencionadas, Figura 15.<sup>119</sup>



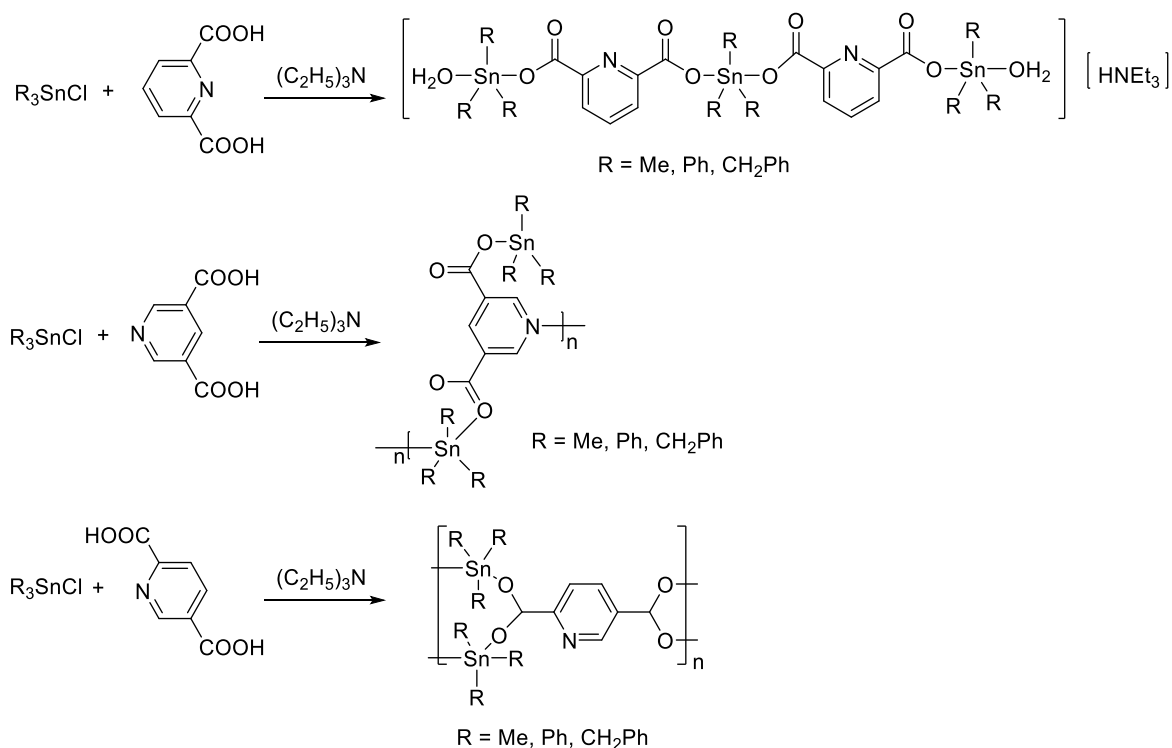
**Esquema 7.** Compuestos preparados a través del autoensamble de complejos de diorganoestaño (IV) y ácidos ciclohexandicarboxílicos (chdcaH<sub>2</sub>) y ciclohexantricarboxílicos (chtcaH<sub>3</sub>).<sup>119</sup>



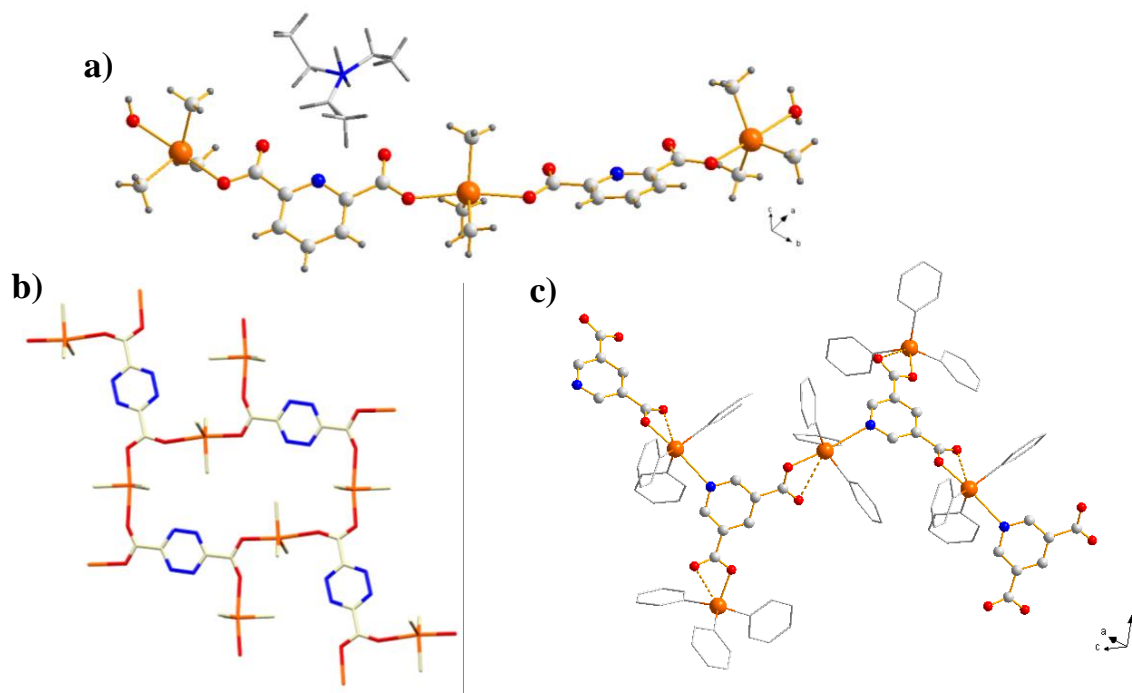
**Figura 15.** a) Fragmento de la estructura molecular del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{Sn}(\text{cis},\text{cis-}e,e,e\text{-}1,3\text{-}5\text{-chtca})\}(\text{H}_2\text{O})]_n$ , donde a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares se forman capas en 2D; b) perspectiva molecular del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{Sn}(\text{cis},e,a\text{-}1,4\text{-chdca})\}(\text{H}_2\text{O})]_2$ , c) fragmento de la estructura de polímero 1D del compuesto  $[\{t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{cis-}e,a\text{-}1,4\text{-chdca})\}]_n$ .<sup>119</sup>

**Carboxilatos de organoestaño con átomos de N en el ligante**

Chunlin Ma *et al.* han reportado una serie de compuestos de triorganoestaño (IV) con 2,5-, 2,6- y 3,5-piridindicarboxilato, variando el grupo orgánico alrededor del centro metálico (metilo, fenilo y bencilo), Esquema 8.<sup>158</sup> Los compuestos de composición molecular  $[(C_2H_5)_3NH][Me_3Sn)_3(2,6-pdc)_2(H_2O)_2]$ ,  $[(Ph_3Sn)_2(3,5-pdc)]_n$  y  $[(Me_3Sn)_2(2,5-pdc)]_n$  fueron estudiados por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto  $[(C_2H_5)_3NH][Me_3Sn)_3(2,6-pdc)_2(H_2O)_2]$  es un oligómero con tres centros de trimetilestaño enlazados a dos unidades 2,6-pdc, delimitada por dos moléculas de agua que se coordinan a dos centros metálicos, Figura 16a. El compuesto  $[Ph_3Sn(3,5-pdc)]_n$  forma una cadena polimérica en 1D con interacciones intermoleculares Sn...N (derivado del anillo de la piridina) y el compuesto  $[(Me_3Sn)_2(2,5-pdc)]_n$  forma una red en donde el 2,5-piridindicarboxilato actúa como un ligante tetradentado, Figura 16b y c.

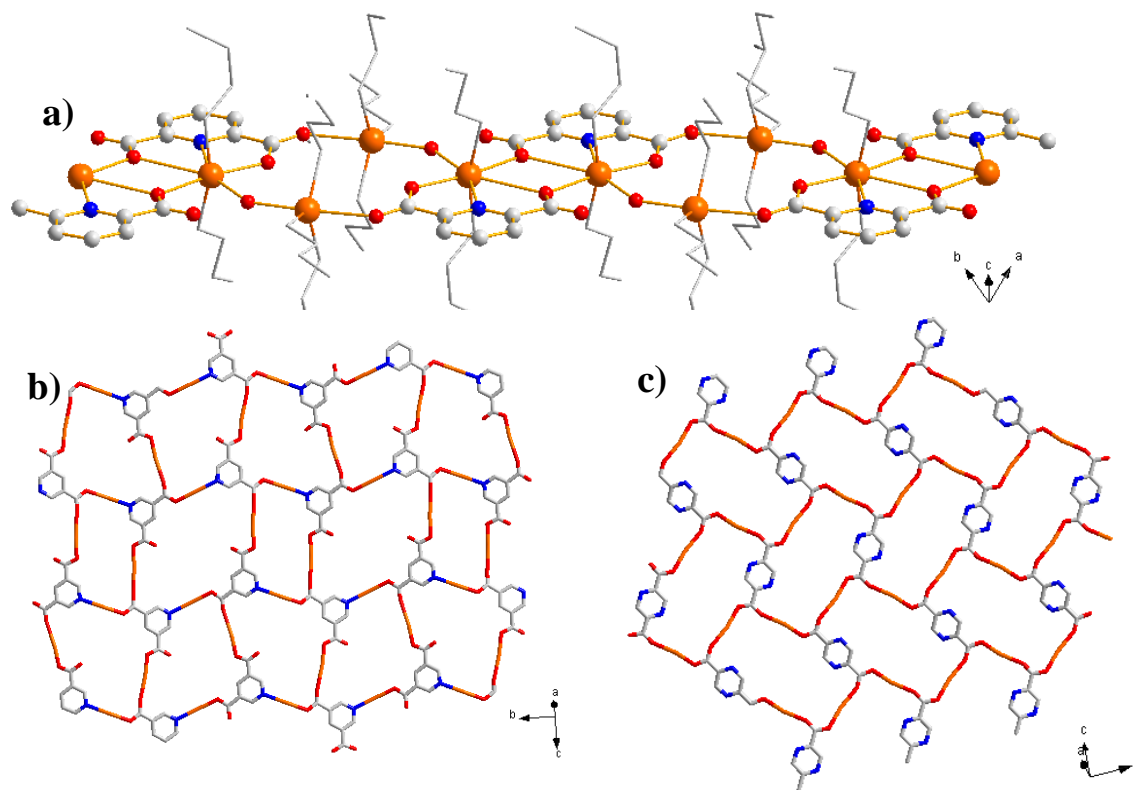


**Esquema 8.** Compuestos de triorganoestaño(IV) preparados con piridindicarboxilatos por Chunlin Ma *et al.*<sup>158</sup>



**Figura 16.** Estructuras de los compuestos preparados a partir de la reacción de compuestos de triorganoestaño (IV) con 2,5-, 2,6- y 3,5-piridindicarboxilato (Esquema 7). a) El compuesto  $[(C_2H_5)_3NH][Me_3Sn)_3(2,6-pdc)_2(H_2O)_2]$  es un oligómero trinuclear discreto, b) El compuesto  $[(Me_3Sn)_2(2,5-pdc)]_n$  conduce a la formación de un polímero de coordinación 2D con macrociclos de 24 miembros y, c) En el compuesto  $[Ph_3Sn(3,5-pdc)]_n$  se observa la formación de un polímero de coordinación 1D por interacciones intermoleculares  $Sn \cdots N$ .<sup>158</sup>

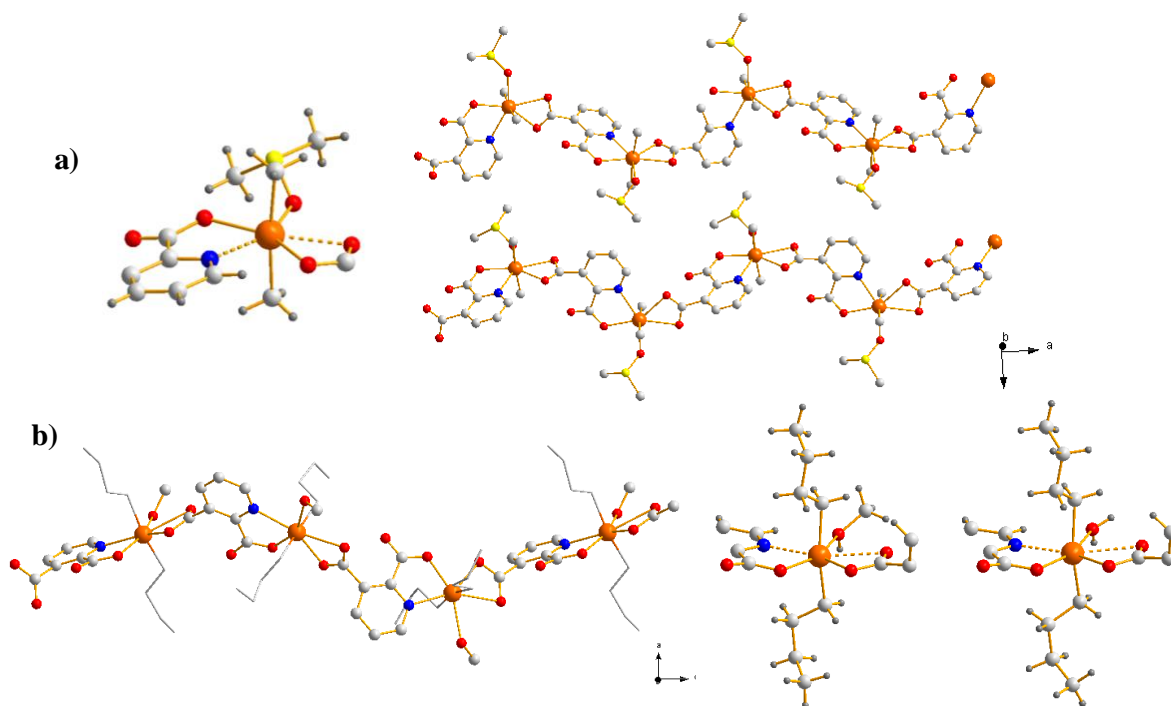
La reacción de  $(nBu_3Sn)_2O$  con 2,6-piridindicarboxilato (L1) en una relación estequiométrica 1:1 conduce a la formación del polímero de coordinación unidimensional  $[(nBu_3Sn)_2(nBu_2Sn)_2(\mu-L1)_2(\mu-OH)_2]_n$ . Por otra parte, la reacción con 2,5-piridindicarboxilato (L2) y 3,5-piridindicarboxilato (L3) resulta en la formación de los polímeros en 2D  $[(nBu_3Sn)_2(\mu-L2)]_n$  y  $[(nBu_3Sn)_4(\mu-L3)_2]_n$ , respectivamente.<sup>130</sup> La estructura supramolecular con 2,6-piridindicarboxilato, que tiene la capacidad de coordinación tipo bis-quelato, consiste en un polímero en 1D, mientras que los 2,5- y 3,5-piridindicarboxilatos que no implican modos de coordinación tipo quelato, forman redes bidimensionales, Figura 17.



**Figura 17.** Estructuras supramoleculares en estado sólido derivados del autoensamble de  $(n\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  y a) 2,6-piridindicarboxilato, b) 3,5-piridindicarboxilato y c) 2,5-piridindicarboxilato. En b) y c) se forman ensambles 2D con macrociclos.<sup>130</sup>

Nuestro grupo de investigación reportó la formación de estructuras supramoleculares a partir de 2,3- y 2,5-piridindicarboxilato y dicloruros de diorganoestaño (IV) ( $\text{R}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $n\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ).<sup>101, 117, 159</sup>

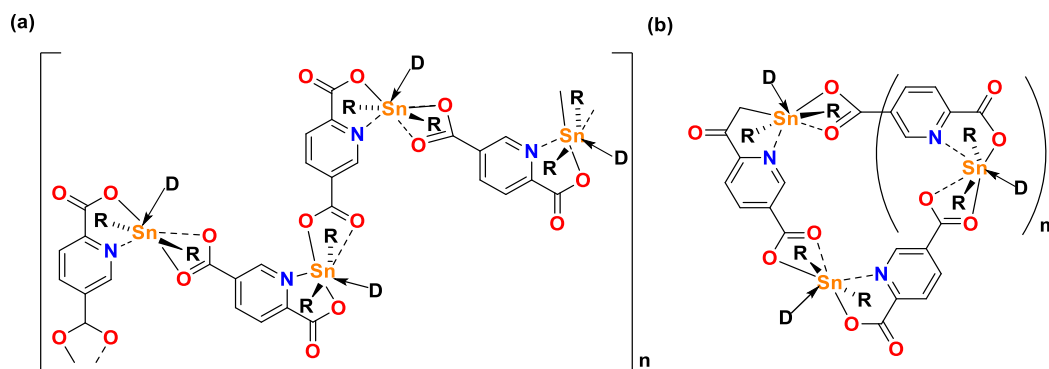
Con el 2,3-piridindicarboxilato se prepararon compuestos con dimetil- y di-*n*-dibutilestaño. Se obtuvieron tres estructuras cristalinas; en los tres casos se formaron estructuras poliméricas, donde moléculas de disolvente se coordinan al centro metálico: DMSO en a)  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MeOH}$  en b). Es interesante observar que las estructuras cristalinas en b) son iguales, siendo la principal diferencia el disolvente coordinado al estaño. Los sustituyentes orgánicos enlazados al centro metálico y el volumen de los disolventes coordinados son los responsables de las diferentes topologías de las cadenas helicoidales en los dos grupos de compuestos, Figura 18.<sup>159</sup>



**Figura 18.** Fragmentos de las estructuras moleculares en estado sólido de los compuestos derivados de diorganoestaño(IV) y el 2,3-piridindicarboxilato: a)  $[\text{Me}_2\text{Sn}(2,3\text{-pdc})\text{DMSO}]_n$ , b)  $[\text{nBu}_2\text{Sn}(2,3\text{-pdc})\text{H}_2\text{O}]_n$  y  $[\text{nBu}_2\text{Sn}(2,3\text{-pdc})\text{MeOH}]_n$ .<sup>159</sup>

A partir de 2,5-piridindicarboxilato y  $\text{R}_2\text{SnO}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $n\text{Bu}$ , y  $\text{Ph}$ ) se reportaron seis estructuras cristalinas.<sup>117</sup> La coordinación de las moléculas de disolvente puede cambiar la estructura del ensamble completamente, generándose estructuras poliméricas (zig-zag) y ciclotriméricas (Esquema 9). Los arreglos supramoleculares incluyen: Sistemas que contienen moléculas discretas que en estado sólido se unen por interacciones van der Waals, sistemas que tienen una estructura 2D ó 3D por interacciones de enlace de hidrógeno y sistemas que tienen una estructura de coordinación polimérica en 3D.

En todos los casos el estaño se encuentra heptacoordinado con una geometría de coordinación de bipirámide pentagonal distorsionada; las posiciones axiales están ocupadas por los sustituyentes orgánicos y las posiciones ecuatoriales están compartidas por los átomos del ligante 2,5-pdc así como una base de Lewis adicional, Figura 19.

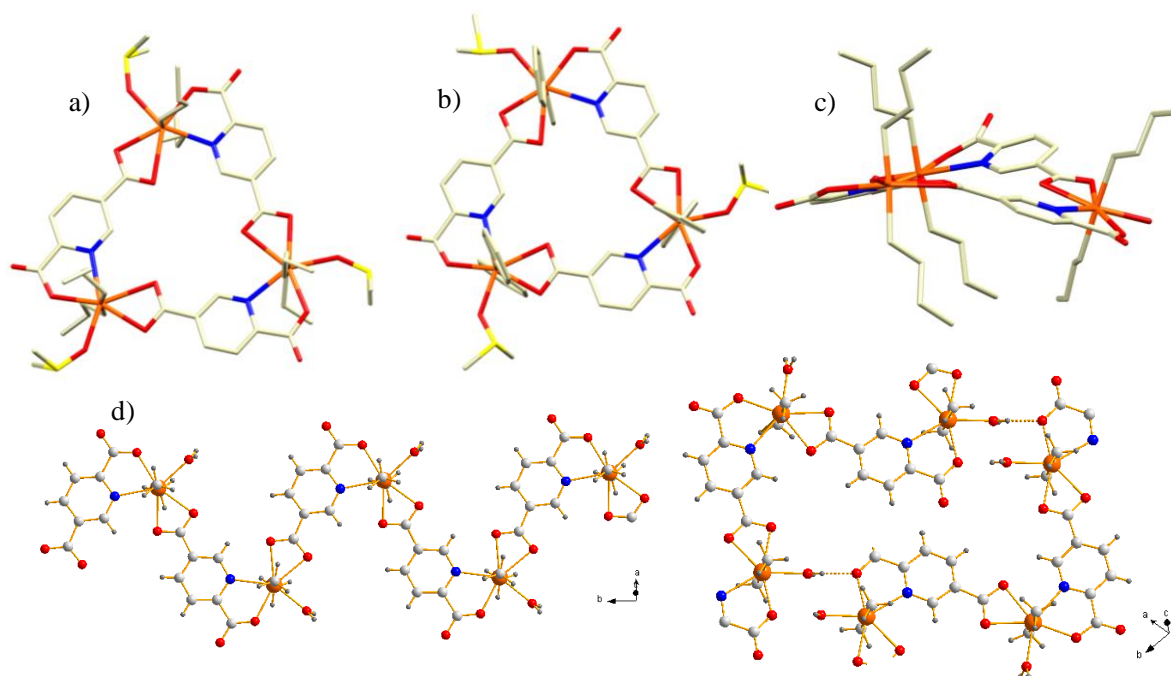


D = disolvente o interacción intermolecular C=O...Sn

**Esquema 9.** Dicloruros de diorganoestaño(IV) con 2,5-piridindicarboxilato generan compuestos con (a) Estructuras poliméricas helicoidales o tipo zigzag y (b) estructuras ciclooligoméricas.<sup>117</sup>

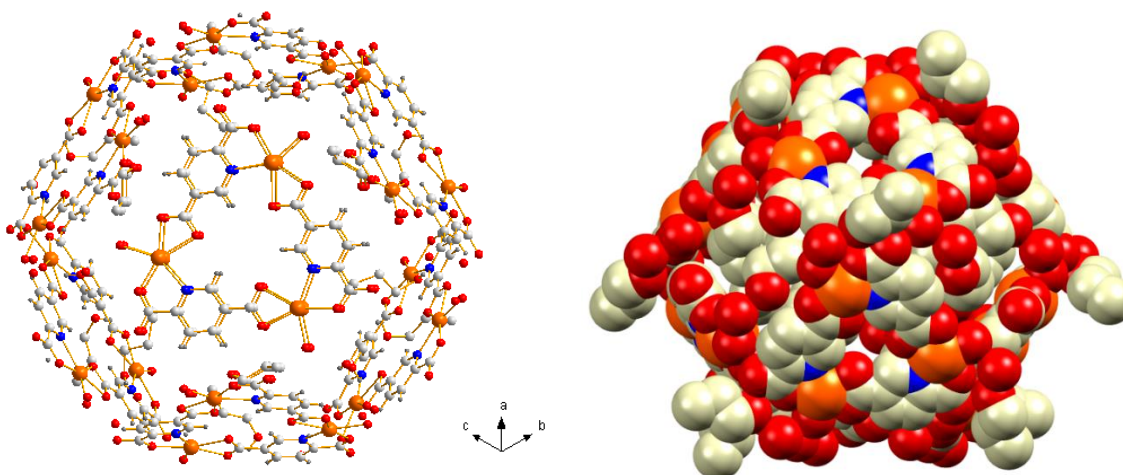
El estudio en estado sólido indica la formación de compuestos de composición molecular en  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})](\text{H}_2\text{O})\}_3 \cdot 3\text{ROH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Et}, n\text{Pr}$ ) y  $\{[\text{R}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{DMSO})\}_3 \cdot m\text{DMSO}\}$  ( $m = 3$  y  $5$ ), respectivamente, que evidencia la coordinación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{DMSO}$  al centro metálico, Figuras 19a y 19b. El compuesto  $\{n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})\}_n \cdot 3n\text{MeOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  es un polímero de coordinación 3D con macrociclos trinucleares que a diferencia de sus homólogos no es planar (Figura 19c). Por otra parte, la estructura molecular del compuesto  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH}\}_n$  consiste en un polímero tipo zigzag en 1D, y en 2D se generan capas por interacción de enlaces de hidrógeno, Figura 19d. Dado que enlaces de hidrógeno se forman también entre átomos donadores/aceptores de dos capas diferentes resulta una red en 3D.<sup>117</sup>





**Figura 19.** Fragmentos moleculares de los complejos preparados a partir del 2,5-piridindicarboxilato y  $R_2SnO$  ( $R = Me, nBu, y Ph$ ). En a)  $[\{nBu_2Sn(2,5-pdc)(DMSO)\}_3]$ , b)  $[\{Ph_2(2,5-pdc)(DMSO)\}_3]$  y c)  $[\{nBu_2Sn(2,5-pdc)_3]$  se observan ensamblajes trinucleares de estaño, en las dos primeras con la coordinación del DMSO al centro metálico y en la última dentro de un polímero de coordinación 3D con enlaces  $C=O \cdots Sn$ ; en d)  $[\{Me_2Sn(2,5-pdc)(H_2O)\} \cdot EtOH]_n$  se forma una cadena polimérica en 1D, con macrociclos hexanucleares de 34 miembros por interacciones de enlace de hidrógeno.<sup>117</sup>

La estructura supramolecular del compuesto  $[\{[(nBu)_2Sn(2,5-pdc)(H_2O)]_3 \cdot 1.5H_2O \cdot 3ROH\}_n]$ , ( $ROH = EtOH$  y  $PrOH$ ), contiene agregados esféricos por medio de la agregación molecular de ocho complejos vía interacciones de enlace de hidrógeno, Figura 20.<sup>101, 117</sup> Aunque las interacciones intermoleculares pueden originar estructuras poliméricas o ciclooligoméricas, son generalmente demasiado débiles para soportar la disociación en disolución, incluso en presencia de disolventes que son débilmente coordinantes.

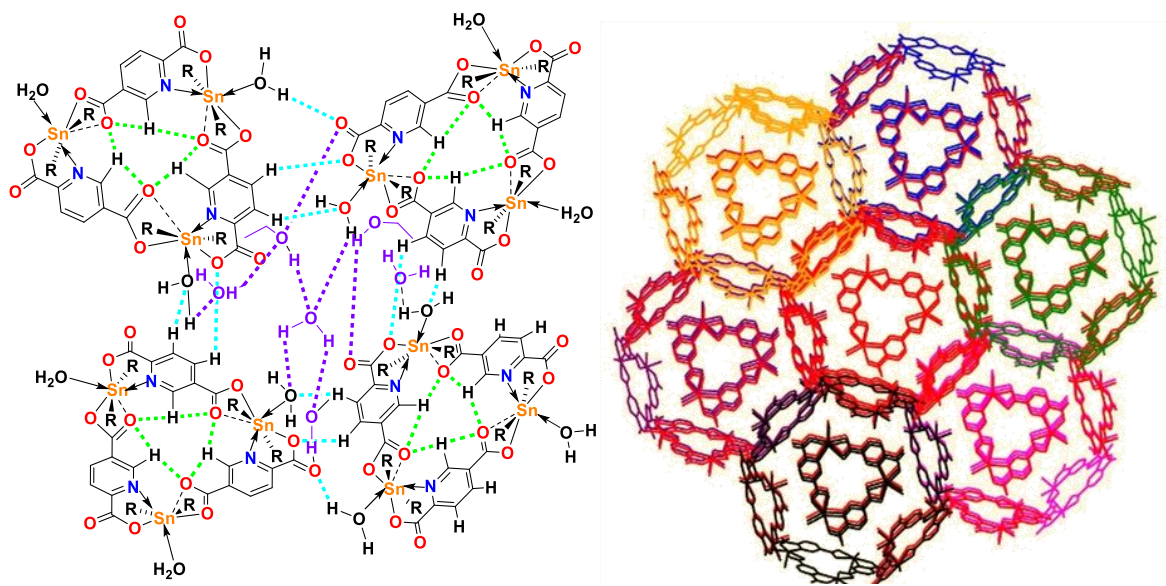


**Figura 20.** Estructura molecular del compuesto  $[\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}\}_n]$ . Las moléculas de solvente no coordinadas fueron omitidas para mayor claridad.<sup>101, 117</sup>

Esta estructura supramolecular es altamente simétrica y consiste en complejos trinucleares, en donde cada átomo de estaño se encuentra coordinado fuertemente por una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $d(\text{Sn}-\text{O}) = 2.287(4) \text{ \AA}$ . La celda unitaria de cada compuesto contiene una cápsula de dimensiones nanométricas (diámetro aprox. 3.5 nm) que se forma a través de enlaces de hidrógeno entre ocho de las moléculas ciclotriméricas. Cada cápsula consiste de 24 unidades de  $n\text{Bu}_2\text{Sn}$  y 24 moléculas del ligante, dando un total de 48 componentes que se mantienen unidos por enlaces coordinativos para formar  $[\{n\text{Bu}\}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]_8$  y un total de 36 interacciones de enlace de hidrógeno: interacciones  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  entre uno de los grupos CH del aromático exocíclico y los átomos de oxígeno de las moléculas de agua de  $\text{Sn}-\text{OH}_2$  (2.58  $\text{ \AA}$ , 3.38  $\text{ \AA}$ , 142°) e interacciones  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  entre el grupo CH del segundo aromático exocíclico y los átomos de oxígeno del anillo quelato (2.45  $\text{ \AA}$ , 3.33  $\text{ \AA}$ , 154°) [interacciones  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  entre las moléculas de agua  $\text{Sn}-\text{OH}_2$  y el átomo de oxígeno de un grupo carbonilo no coordinado (2.80  $\text{ \AA}$ )]. En la red cristalina cada complejo trinuclear está involucrado en un total de 18 enlaces por enlace de hidrógeno, y adicionalmente seis enlaces de hidrógeno  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  con tres moléculas de etanol y tres de agua (2.71-2.79  $\text{ \AA}$ ), que refuerzan la unión entre las cápsulas en la estructura híbrida 3D.

Las cápsulas en la red cristalina presentan un empaquetamiento cúbico centrado. Sin embargo, las esferas supramoleculares que se encuentran en la red cristalina no pueden ser

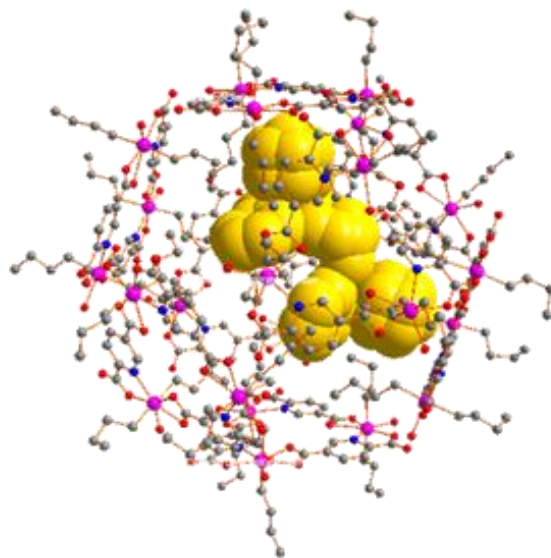
consideradas como cápsulas aisladas, a diferencia de los fullerenos. Las ocho moléculas trinucleares de cada cápsula ocupan las caras hexagonales de un octaedro truncado, donde los centros de dos caras están separados por una distancia de 21.5 Å. Por lo tanto, la estructura cristalina general se puede describir como una red en 3D que se construye a partir de la unión de octaedros truncados en 3D que comparten la totalidad de sus ocho caras hexagonales con poliedros vecinos, Figura 21.<sup>101, 117</sup>



**Figura 21.** Formación de ensambles esféricos en 3D a través de enlaces de hidrógeno en la estructura supramolecular  $[[[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ROH}]_n]$ , R = Et, Pr.<sup>101</sup>

En cada cápsula 24 grupos butilos están orientados hacia el interior de la cavidad y 24 al exterior; sin embargo, queda una cavidad en el centro que tiene un volumen de 1850 Å<sup>3</sup>. Éste es el único tipo de espacio vacío presente en la red cristalina y se repite en los vértices de la celda unitaria, en total las cavidades representan el 24% del volumen; este espacio puede ser usado para la inclusión de moléculas huésped. En ausencia de moléculas huésped (aparte de los disolventes de la cristalización), solo pueden ser detectadas manchas de densidad electrónica en el interior de la cavidad, donde en este caso lo más probable es que estén ocupados por moléculas de agua. Asumiendo que el volumen para una molécula de agua en fase líquida es de 30 Å<sup>3</sup>, se calcula que puede estar presente por cavidad un máximo de 61 moléculas de agua. Se efectuaron experimentos de cocrystalización con  $[[[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n]$ , para evaluar la capacidad de formar complejos anfitrión-

huésped; como moléculas huésped se utilizaron difenilmetano, trifenilmetano, tetrafenilborato de sodio y tripticeno en etanol/agua. En todos los casos se detectó por difracción de rayos X de monocristal densidad electrónica en el interior de la cavidad, lo que indica la presencia de moléculas huésped; sin embargo, debido al desorden de las moléculas huésped en la cavidad, solo se pudo resolver la estructura cristalina con el trifenilmetano, Figura 22. La inclusión de las moléculas huésped se evidenció por la integración de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H obtenidos en CD<sub>3</sub>OD, encontrándose que fueron incluidos con diferentes estequiometrías. En el caso del difenilmetano, en promedio fueron incluidas 2.5 moléculas por cápsula, de tal manera que 695 Å<sup>3</sup> de la disposición del volumen total de 1850 Å<sup>3</sup> fueron ocupadas; el resto del espacio es probablemente ocupado por moléculas de agua. En los otros casos se encontraron en promedio en las cavidades 1.5 moléculas de trifenilmetano (600 Å<sup>3</sup>), una molécula de trifenilborato de sodio (486 Å<sup>3</sup>), y tres moléculas de tripticeno (1260 Å<sup>3</sup>). También se efectuaron experimentos para la inclusión de C<sub>60</sub>, aunque no se tuvo éxito debido a la insolubilidad del C<sub>60</sub> en la mezcla etanol/agua.<sup>101</sup>



**Figura 22.** Fragmento de la estructura supramolecular 3D ensamblada por enlaces de hidrógeno  $[[[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n]$  con inclusión de 1.5 moléculas de trifenilmetano en la cavidad.<sup>101</sup>

Los antecedentes han evidenciado que el ligante 2,5-pdc forma una serie de ensamblajes interesantes en combinación con grupos de diorganoestaño (IV), cuya estructura supramolecular depende sustancialmente del disolvente que se empleó en la reacción o en el proceso de recristalización.

### **OBJETIVO GENERAL:**

Sintetizar compuestos de diorganoestaño (IV) a partir del 2,5-piridindicarboxilato y  $R_2SnCl_2$  ó  $R_2SnO$  ( $R = Me$  y  $nBu$ ) en presencia de diferentes disolventes aromáticos, alcoholes y dioles que pueden interactuar con el metal y/o formar enlaces de hidrógeno para estudiar de forma sistemática las variaciones en el arreglo supramolecular, en disolución y estado sólido, además de realizar experimentos de inclusión de huéspedes.

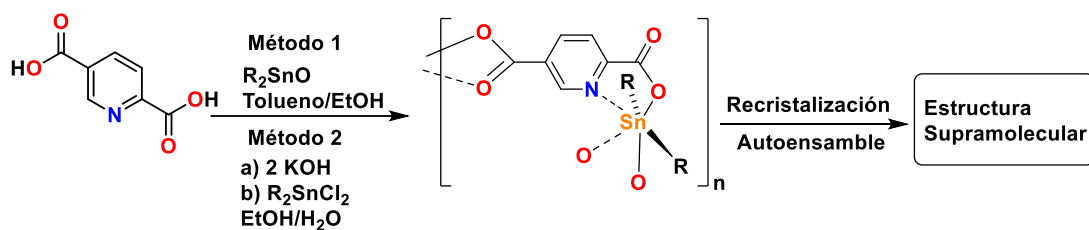
### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

1. Sintetizar dos complejos de diorganoestaño (IV) a partir del ligante 2,5-pdcH<sub>2</sub> y  $Me_2SnCl_2$  y  $nBu_2SnO$ .
2. Recristalizar los productos obtenidos en diferentes disolventes: piridina, bencilalcohol, nitrobenzono, metanol, *isopropanol*, *n*-butanol, *tert*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, ciclohexanol, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, tiodiglicol y propilenglicol etc., y estudiar la influencia de estos disolventes en el arreglo supramolecular.
3. Analizar y estudiar las estructuras moleculares y supramoleculares formadas en estado sólido y disolución por diferentes técnicas espectroscópicas tales como IR, RMN (en una y dos dimensiones), espectrometría de masas, difracción de rayos X de polvos y monocristal, termogravimetría (TGA), análisis elemental, espectroscopía de absorción UV-vis y fluorescencia.
4. Analizar el comportamiento dinámico de los productos obtenidos en disolución.
5. Estudiar la influencia del sustituyente orgánico alrededor del centro metálico en las estructuras formadas.
6. Realizar estudios de inclusión de moléculas huésped.

### **Hipótesis de investigación**

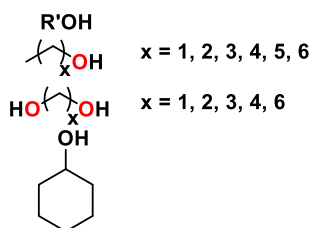
Se pueden obtener estructuras supramoleculares interesantes y complejas por medio de la metodología del autoensamble a partir de materias primas simples y disponibles comercialmente en dos pasos de reacción; primero, por la unión a través de enlaces coordinativos y, segundo, por

la combinación de los “intermediarios” a través de interacciones por enlace de hidrógeno. La estructura supramolecular se puede modificar por medio del disolvente utilizado en el medio de reacción y del sustituyente orgánico en el átomo de estaño, aunque en este proyecto el enfoque está dirigido más a la variación del disolvente. Para ello se eligieron disolventes con grupos funcionales que pueden interactuar con el estaño o formar enlaces de hidrógeno. En caso de obtener estructuras con cavidades, éstas pueden aprovecharse para estudiar la selectividad hacia moléculas huésped, la estabilización de especies reactivas lábiles, el transporte selectivo a través de canales, y la realización de reacciones químicas mediante la utilización de las cavidades como recipientes de reacción.

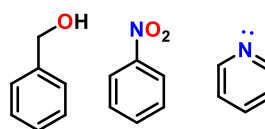


#### Disolventes para la recristalización

##### Alcoholes y dioles



##### Aromáticos



**Esquema 4.** Secuencia de reacciones planteadas para este proyecto de investigación.

---

---

Capítulo 2:  
Sección experimental

---

---



## **Instrumentación**

### *Espectroscopía de infrarrojo*

Los espectros de IR se adquirieron en un espectrofotómetro FT-IR NICOLET 6700 ThermoScientific usando el accesorio SmartiTR con cristal ATR de diamante; el rango de medición fue de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Las mediciones se realizaron con un instrumento SDT Q600 TA. Las muestras se colocaron en bandejas de aluminio (3 mg) y se analizaron en el intervalo de temperatura 25-600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y usando una corriente de 50 mL/min de nitrógeno gas inerte.

### *Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*

Los estudios de RMN se llevaron a cabo con Varian Inova 400 y Bruker Avance 500. Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se registraron considerando como referencia el tetrametilsilano (TMS) y para la adquisición de los espectros de  $^{119}\text{Sn}$  se utilizó el tetrametilestaño ( $\text{SnMe}_4$ ) como referencia externa. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón. Para la asignación correcta de los espectros de RMN se llevaron a cabo experimentos de correlación HSQC y COSY.

### *Difracción de rayos X de polvos y de monocristal*

Los difractogramas de rayos X de polvos se procesaron en un difractor BRUKER D8-ADVANCE equipado con un detector LynxEye ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ , monocromador: germanio). El equipo fue operado a 40 kV y 40 mA y los datos se procesaron a temperatura ambiente en el rango de  $2\theta = 5-60^\circ$ . Los estudios de difracción rayos X de monocristal se realizaron en un difractor Agilent Technologies SuperNova equipado con un detector de área CCD (EosS2) usando como radiación Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) de una fuente de rayos X de microfoco y un enfriador Cryojet de Oxford Instruments. Las intensidades medidas se redujeron a  $F^2$  y se corrigió la absorción utilizando armónicos esféricos (CryAlisPro).<sup>160</sup> Las intensidades fueron corregidas por los efectos de Lorentz y de polarización. La solución de la estructura, el refinamiento y el procesamiento de datos se realizó con el paquete de programas

OLEX2<sup>161</sup> utilizando SHELXTL-2014.<sup>162</sup> Los átomos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Todos los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones geométricas. Los patrones de rayos X de polvos simulados y las interacciones de enlace de hidrógeno en la red cristalina se calcularon con el paquete de programas WINGX. Para la creación de las figuras se utilizó DIAMOND.<sup>163</sup>

#### *Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)*

Se empleó un microscopio de electrones transmitidos (MET) JEOL modelo JEM2100 operado a 200 kV de aceleración y rejillas de cobre de 300 divisiones con película de carbón del tipo Lacey. Equipado con una cámara Ultrascan XP Gatan.

#### *Análisis de fotoluminiscencia*

Los espectros de fotoluminiscencia se adquirieron usando un equipo Cary Eclipse, Varian Inc., con lámpara de xenón.

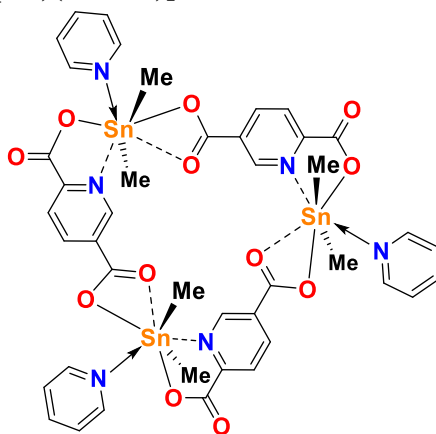
#### *Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)*

Las micrografías fueron capturadas por un microscopio electrónico de barrido VEGA 3 TESCAN (SEM HV: 3.0 kV).

#### *Reactivos y disolventes*

Los reactivos y disolventes utilizados en este proyecto fueron adquiridos de la compañía Aldrich Chemical y se utilizaron sin previa purificación:  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ ,  $n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ ,  $n\text{Bu}_2\text{SnO}$ , ácido 2,5-piridindicarboxílico, cloroformo, metanol, etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *isobutanol*, *tert*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, nitrobenzono, piridina y bencilalcohol. Los compuestos de estaño  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  y  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  se prepararon de acuerdo a la metodología descrita previamente en nuestro grupo de investigación.<sup>101, 117</sup>

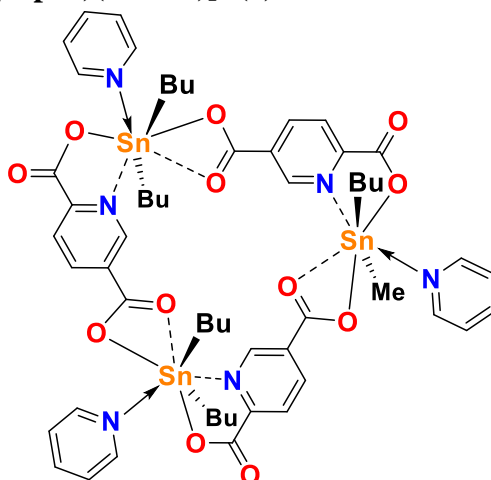
## Preparación de $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{25pdc})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_3 \cdot 3.04\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 1.86\text{H}_2\text{O}$ (1)



1

Una disolución del ácido 2,5-piridindicarboxílico (0.100 g, 0.598 mmol) e hidróxido de potasio (0.067 g, 1.196 mmol) en 10 mL de MeOH/H<sub>2</sub>O 3:1 (v/v) se mantuvo en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. A esta disolución se adicionó dicloruro de dimetilestaño (IV) (Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>) (0.131 g, 0.598 mmol) y se mantuvo en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó mediante la línea de vacío obteniéndose un polvo blanco que se lavó con H<sub>2</sub>O para eliminar el exceso de sal. El producto obtenido se disolvió en piridina caliente y se dejó evaporar a temperatura ambiente por 15 días; se formaron cristales tipo aguja. P.f. 309-311 °C (descomposición). Rendimiento 0.093 g (55%). FT-IR:  $\tilde{\nu}$  : 3080 (d), 3004 (d), 2917 (d), 1671 (m), 1612 (s), 1589 [s,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1558 (d), 1485 (m), 1408 (f), 1332 [s,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1281 (m), 1227 (m), 1174 (d), 1072 (d), 1036 (s), 1005 (d), 965 (d), 885 (d), 842 (m), 799 (m), 761 (f), 699 (m), 654 (m), 582 (m) cm<sup>-1</sup>. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, piridina-d<sub>5</sub>, 20°C):  $\delta$  = 1.17 (s,  $J_{\text{Sn-H}} = 108$  Hz, 18H, Sn-Me), 8.82 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 3H, H3), 9.02 (dd,  $^3J = 9.02$  Hz, 3H, H4), 10.65 (s, 3H, H6) ppm. RMN-<sup>13</sup>C (100 MHz, piridina-d<sub>5</sub>, 20°C):  $\delta$  = 13.15 (6C, Sn-Me), 124.5 (C3), 131.3 (C5), 141.6 (C4), 146.8 (C2), 150.1, 164.1 (C7), 171.4 (C8) ppm. RMN-<sup>119</sup>Sn (74.5 Hz, piridina-d<sub>5</sub>, 20°C):  $\delta$  = -408.5 ppm. Análisis elemental (%) para C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Sn<sub>3</sub> (1178.95): Calculado: C, 42.79; H, 3.59; N, 7.13. Experimental: C, 42.44; H, 3.84; N 7.24.

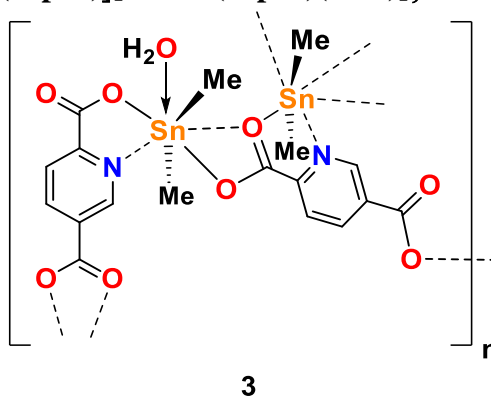
## Preparación de $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_3$ (2)



2

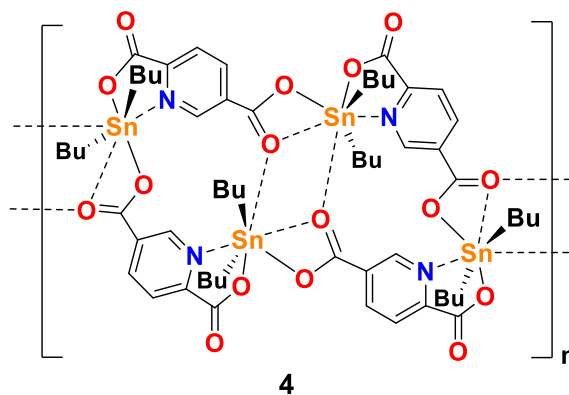
Se preparó una suspensión del ácido 2,5-piridindicarboxílico (0.100 g, 0.60 mmol) y óxido de di-*n*-butilestaño (IV) (0.149 g, 0.60 mmol) en 20 mL tolueno/etanol 3:1 v/v. La suspensión se mantuvo a reflujo durante 1 hora, utilizando una trampa Dean Stark para extraer la mezcla azeotrópica de etanol/agua. Se dejó refluir durante seis horas. El disolvente se eliminó por medio de la línea de vacío y se obtuvo un polvo blanco que se lavó con etanol caliente. Se preparó una disolución saturada del producto obtenido en piridina caliente y se dejó por evaporación lenta a temperatura ambiente obteniéndose un polvo amarillo claro. P.f. 308-310 °C (descomposición). Rendimiento 80 %. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, piridina-d<sub>5</sub>, 20°C): δ = 0.55 (t, <sup>3</sup>J = 0.55 Hz, 18H, Hδ), 1.09 (m, 12H, Hγ), 1.54 (m, 12H, Hβ), 1.89 (m, 12H, Hα), 8.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.9, 3H, H3), 9.18 (dd, <sup>3</sup>J = 9.17 Hz, 3H, H4), 10.81 (s, 3H, H6) ppm. RMN-<sup>13</sup>C (100 MHz, piridina-d<sub>5</sub>, 20°C): δ = 13.6 (6C, Cδ), 26.3 (6C, Cγ), 28.5 (6C, Cβ), 33.9 (6C, Cα), 125.8 (C3), 133.3 (C5), 143.3 (C4), 149.0 (C2), 152.2 (C6), 166.0 (C7), 172.5 (C8) ppm. RMN-<sup>119</sup>Sn (74.5 Hz, piridina-d<sub>5</sub>, 20°C): δ = -425 ppm. FT-IR:  $\tilde{\nu}$  : 2957 (m), 2922 (m), 2853 (m), 2361 (d), 2328 (d), 1665 (f), 1611 (f,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ), 1397 (f,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ), 1314 (f,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ), 1280 (f), 1156 (m), 1040 (m), 1005 (d), 837 (f), 758 (f), 683 (m), 626 (m) cm<sup>-1</sup>. Análisis elemental (%) para C<sub>60</sub>H<sub>78</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Sn<sub>3</sub> (1431.4): Calculado: C 50.34, H 5.49, N 5.87. Experimental: C 50.80, H 5.65, N 6.36.

**Preparación de  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})][\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 2n\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  (3)**



Una disolución del ácido 2,5-piridindicarboxílico (0.100 g, 0.598 mmol) e hidróxido de potasio (0.067 g, 1.196 mmol) en 10 mL de bencilalcohol/ $\text{H}_2\text{O}$  3:1 (v/v) se mantuvo en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. A esta disolución se adicionó dicloruro de dimetilestaño (IV) ( $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ ) (0.131 g, 0.598 mmol) y se mantuvo en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. En el transcurso de un mes se formaron cristales incoloros de la disolución. P.f. 336-338 °C (con descomposición). Rendimiento 0.21g (80%). FT-IR:  $\tilde{\nu}$  : 3340 (a), 3117 (d), 3061 (d), 3018 (d), 2926 (d), 2858 (d), 1674 (m), 1638 (f), 1590 [f,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1485 (m), 1430 (m), 1338 [f,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1287 (m), 1181 (d), 1127 (d), 1038 (m), 896 (d), 850 (m), 797 (m), 728 (m), 690 (m), 665 (d), 576 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Sn}_2$  (862.06): Calculado: C, 44.58; H, 4.21; N 3.25. Experimental: C, 43.96; H 4.02; N, 3.37.

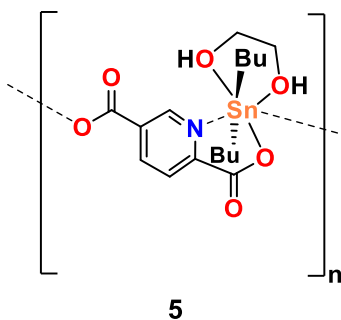
**Preparación de  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4\}_n \cdot 4n\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (4)**



A un matraz redondo provisto de barra magnética se adicionaron ácido 2,5-piridindicarboxílico (0.250 g, 1.15 mmol) y óxido de di-*n*-butilestaño (0.372 g, 1.50 mmol)

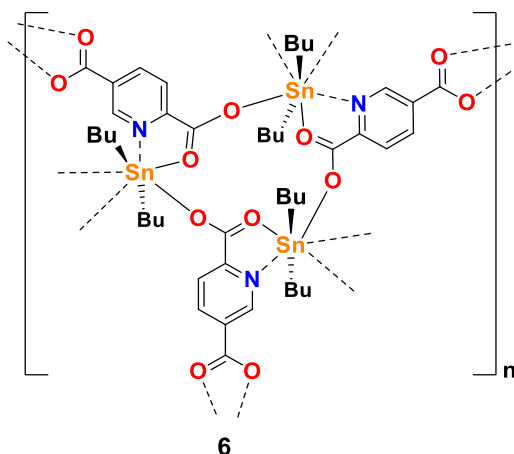
en una mezcla de disolventes tolueno/etanol 5:1 v/v (50 mL) y se mantuvo a reflujo durante 8 horas usando la trampa Dean Stark. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de disolventes se eliminó de vacío, obteniéndose un sólido amarillo claro que se lavó con etanol caliente. Este polvo se disolvió en 30 ml de nitrobenzono caliente y en el transcurso de 20 días se formaron cristales amarillos tipo aguja. P.f. 306-308°C (descomposición). Rendimiento 0.52g (87%). FT-IR:  $\tilde{\nu}$  : 3075 (d), 2961 (d), 2858 (d), 1670 (d), 1608 (d), 1520 [s,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1478 (d), 1344 [f,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1315 (m), 1106 (d), 1070 (d), 1021 (m), 935 (d), 849 (m), 793 (m), 702 (f), 679 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Sn}_4$  (1592.17): Calculado: C, 45.26; H, 5.32; N, 3.52. Experimental: C, 45.70; H, 4.94; N 3.92.

#### Preparación de $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{25pdc})(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)]_n$ (5)



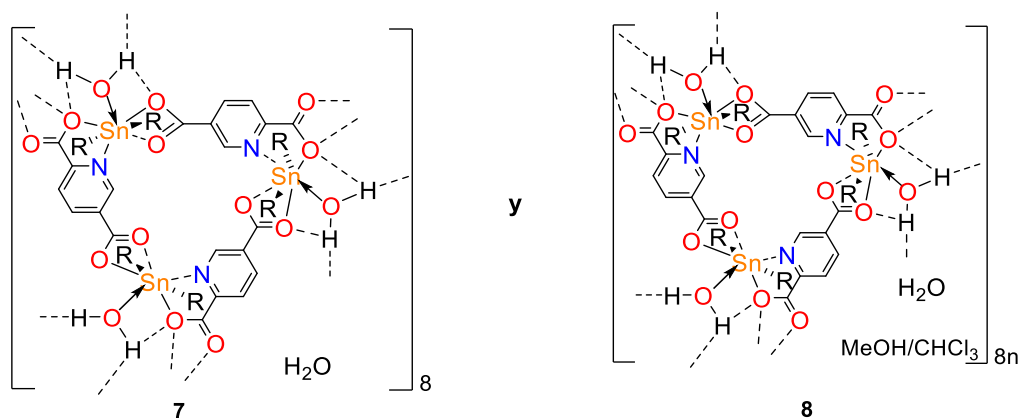
Se preparó una disolución del ácido 2,5-piridindicarboxílico (0.200 g, 1.20 mmol) y óxido de di-*n*-butilestano (0.298 g, 1.20 mmol) en una mezcla de disolventes 1,2-etanodiol/cloroformo (1:5 v/v). La disolución se mantuvo a reflujo durante 6 horas y el disolvente se concentró a la mitad del volumen total; en el transcurso de un mes se formaron cristales tipo aguja. P.f. 311-314 °C, Rendimiento 0.49 g (90%). FT-IR:  $\tilde{\nu}$  : 3342 (a), 3119 (d), 3022 (d), 2923 (d), 2861 (d), 1675 (m), 1637 (m), 1586 [f,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1553 (d), 1487 (m), 1429 (m), 1337 [f,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1283 (m), 1194 (d), 1141 (d), 1110 (d), 1039 (m), 891 (d), 856 (m), 795 (m), 734 (m), 688 (m), 647 (d), 578 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{Sn}$  (460.11): Calculado: C, 44.38; H, 5.91; N, 3.04. Experimental: C, 44.39; H, 5.94; N, 2.96.

### Preparación de $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]\cdot\text{CHCl}_3\}_n$ (6)



Se preparó una suspensión del ácido 2,5-piridindicarboxílico (0.100 g, 0.60 mmol) y óxido de di-*n*-butilestaño (0.149 g, 0.60 mmol) en una mezcla de 30 mL de tolueno/etanol (5:1, v/v). Esta mezcla se mantuvo a reflujo durante 8 horas usando una trampa Dean-Stark para remover la mezcla azeotrópica etanol/agua y el disolvente se eliminó mediante la línea de vacío. Se obtuvo un polvo blanco que se lavó con etanol caliente. Con el polvo obtenido, se preparó una disolución en la mezcla de disolventes 1,4-butanodiol/ $\text{CHCl}_3$  1:3 (v/v) y en el transcurso de una semana se formaron cristales tipo aguja. Pf. 325-327 (descomposición). Rendimiento 0.20 g (84 %). FT-IR:  $\tilde{\nu}$  : 3347 (a), 2952 (d), 2922 (d), 2866 (d), 1637 (m), 1599 [f,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1584(f), 1484 (m), 1401 [f,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1363 [f,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1283 (m), 1162 (d), 1032 (m), 964 (d), 875 (d), 837 (f), 766 (f), 689 (m), 654 (m), 568 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{Sn}$  (398.04): Calculado: C, 45.26; H, 5.32; N, 3.52. Experimental: C, 45.22; H, 5.99; N 2.82.

**Preparación de  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 5.25\text{H}_2\text{O}\}$  (7) y  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3\}$  (8)**



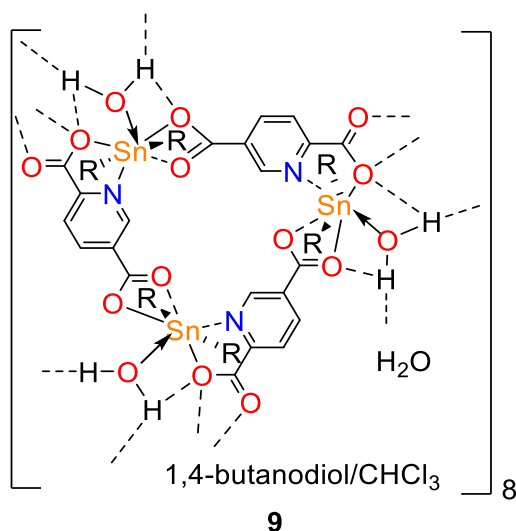
Se preparó una disolución del ácido 2,5-piridindicarboxílico (0.100 g, 0.60 mmol) y óxido de di-*n*-butilestano (IV) (0.149 g, 0.60 mmol) en 30 mL de metanol/cloroformo (3:1, v/v). La disolución se mantuvo a reflujo durante 6 horas y se eliminó el 50% del disolvente por medio de la línea de vacío. El disolvente restante se eliminó a temperatura ambiente por evaporación lenta y en el transcurso de 12 horas se formaron cristales tipo aguja (compuesto 7) y cúbicos (compuesto 8).

*Caracterización del compuesto 8*

P.f. 322-324 °C. (descomposición). FT-IR:  $\tilde{\nu}$  : 3332 (a), 2956 (m), 2920 (m), 2864 (d), 1634 (f), 1608 (f), 1578 (f,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ), 1395 (f,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ), 1350 (f,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ), 1280 (m), 1032 (f), 839 (f), 767 (f)  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{49}\text{H}_{82}\text{N}_3\text{O}_{18}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$  (1463.68): Calculado: C 39.27, H 5.72, N 2.80. Experimental: C 36.861, H 4.386, N 2.762.

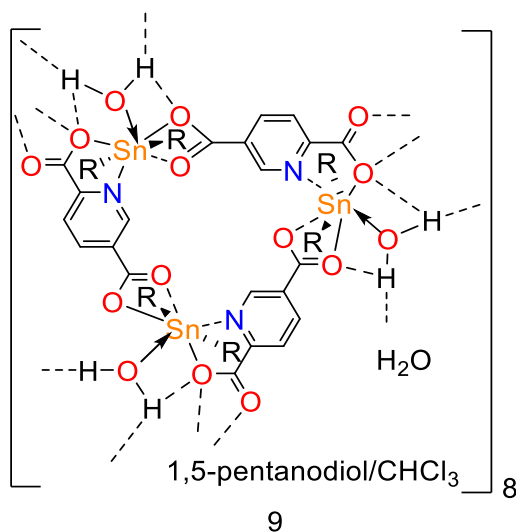


**Preparación de  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2) \cdot \text{CHCl}_3\}$  (9)**



Se pesaron ácido 2,5-piridindicarboxílico (0.100 g, 0.60 mmol) y óxido de di-*n*-butilestano (IV) (0.149 g, 0.60 mmol) en 30 mL de tolueno/etanol (3:1, v/v) en un matraz redondo provisto de barra magnética. La suspensión se mantuvo a reflujo durante 1 hora, utilizando una trampa Dean Stark para extraer la mezcla azeotrópica de etanol/agua. Se dejó refluir durante seis horas. El disolvente se eliminó por medio de la línea de vacío y se obtuvo un polvo blanco que se lavó con etanol caliente. Se preparó una disolución 0.01 M en 1,4-butanodiol/ $\text{CHCl}_3$  (1:1, v/v), que se dejó en el refrigerador y en el transcurso de 20 días se formaron cristales cúbicos. P.f. 319-321 °C (descomposición). FT-IR:  $\tilde{\nu}$  : 3355 (a), 2960 (m), 2926 (m), 2859 (d), 1668 (m), 1608 (f), 1583 (f,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ), 1422 (f,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ), 1340 (f,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ), 1280 (m), 1040 (f), 844 (f), 749 (f), 683 (s). Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{52}\text{H}_{85}\text{N}_3\text{O}_{20}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$  (1518.73). Calculado: C 41.12, H 5.64, N 2.77. Experimental: C 44.37, H 7.69, N 1.47.

**Preparación de  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2) \cdot n\text{CHCl}_3\}$  (10)**



Se preparó una suspensión del ácido 2,5-piridindicarboxílico (0.100 g, 0.60 mmol) y óxido de di-*n*-butilestano (IV) (0.149 g, 0.60 mmol) en 30 mL de tolueno/etanol (3:1, v/v). La suspensión se mantuvo a reflujo durante 1 hora, utilizando una trampa Dean Stark para extraer la mezcla azeotrópica de etanol/agua. Se dejó refluir durante seis horas. El disolvente se eliminó por medio de la línea de vacío y se obtuvo un polvo blanco que se lavó con etanol caliente. Con el producto obtenido se preparó una disolución 0.01 M en 1,5-pentanodiol/ $\text{CHCl}_3$  (1:1, v/v). La disolución se dejó en el refrigerador y en el transcurso de 20 días se formaron cristales cúbicos. P.f. 327-331 °C (descomposición). FT-IR:  $\tilde{\nu}$  : 3330 (a), 2922 (m), 2856 (d), 1630 (m), 1602 (f), 1583 (f,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ), 1286 (m), 1036 (f), 837 (f), 768 (f), 680 (m). Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{53}\text{H}_{88}\text{N}_3\text{O}_{19}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$  (1533.77). Calculado: C 41.50, H 5.78, N 2.74. Experimental: C 45.534, H 6.607, N 2.532.

---

---

# Capítulo 3:

## Discusión y resultados

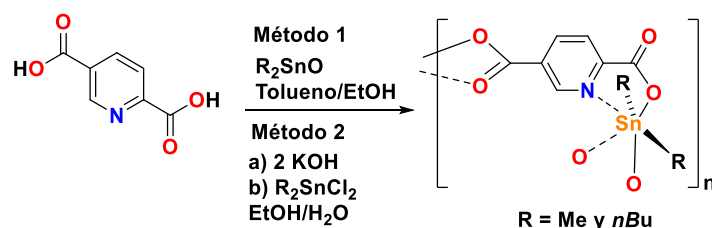
---

---

### Síntesis de precursores de organoestaño (IV)

Los compuestos  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  y  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  se prepararon de acuerdo a la metodología descrita previamente en nuestro grupo de investigación, Esquema 10.<sup>101, 116-117</sup>

Se usaron dos métodos; el primer método consiste en la obtención del compuesto de estaño por medio de la reacción del ácido 2,5-piridindicarboxílico con el óxido de diorganoestaño,  $\text{R}_2\text{SnO}$  ( $\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}$ ), a reflujo en tolueno/etanol (5:1, v/v). El segundo método de síntesis se llevó a cabo entre el ácido 2,5-pdc- $\text{H}_2$  y KOH en etanol/agua (3:1, v/v) para obtener el carboxilato de ácido correspondiente y posteriormente se adicionó el dicloruro de diorganoestaño (IV) ( $\text{R}_2\text{SnCl}_2$ ). En ambos métodos se formó el mismo producto como fue establecido por análisis elemental e IR y se obtuvieron en buenos rendimientos (70-92%).



**Esquema 10.** Preparación de estructuras supramoleculares derivados del ácido 2,5-piridindicarboxílico y complejos de diorganoestaño(IV),  $\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}$ .<sup>101, 117</sup>

En este trabajo de investigación el principal enfoque fue la modulación de la estructura supramolecular que se basa en dos factores de suma importancia:

- La influencia de los sustituyentes orgánicos enlazados al centro metálico y,
- el impacto de las moléculas de disolvente, especialmente si son coordinativas al centro metálico o forman enlaces de hidrógeno.

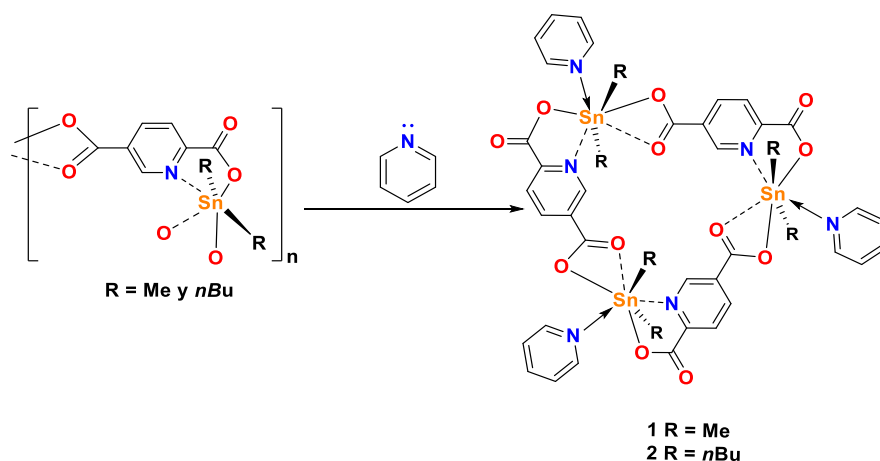
A partir de lo antes mencionado, se efectuó un estudio de la susceptibilidad de los compuestos  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  y  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  a la interacción con (i) disolventes aromáticos polares como piridina, bencilalcohol y nitrobenceno, (ii) alcoholes primarios y secundarios y (iii) dioles. Debido a la baja solubilidad del compuesto  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  en la mayoría de los disolventes, solo fue posible su estudio con piridina y bencilalcohol. Con el compuesto  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  se realizaron experimentos con todos los disolventes antes mencionados, pero solo se caracterizaron a detalle aquellos productos que fueron cristalinos.

## Formación de estructuras discretas y polímeros de coordinación en 1D y 2D

### Disolvente coordinativo: piridina

De los trabajos que anteceden a este proyecto de investigación, se sabe que disolventes como agua, etanol y dimetilsulfóxido (base de Lewis) se coordinan al estaño (ácido de Lewis) incrementando el número de coordinación hasta siete.<sup>101, 117</sup> Esto también se ha observado en disolución en compuestos de la composición  $[R_2Sn(2,5-pdc)]_n$ , de acuerdo con el desplazamiento químico seguido por RMN- $^{119}Sn$ .<sup>117</sup>

Iniciando con los estudios de esta tesis, el compuesto **1** fue preparado a partir de  $[(Me)_2Sn(2,5-pdc)]_n$ . Éste se disolvió en piridina caliente y la disolución se evaporó a temperatura ambiente por 15 días, Esquema 11. Se formaron cristales tipo aguja con un rendimiento del 74% que funden con descomposición en el intervalo de 309-311 °C. El producto fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía de RMN en 1D ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{119}Sn$ ) y 2D (COSY, HSQC), infrarrojo y difracción de rayos X de polvos y de monocristal.

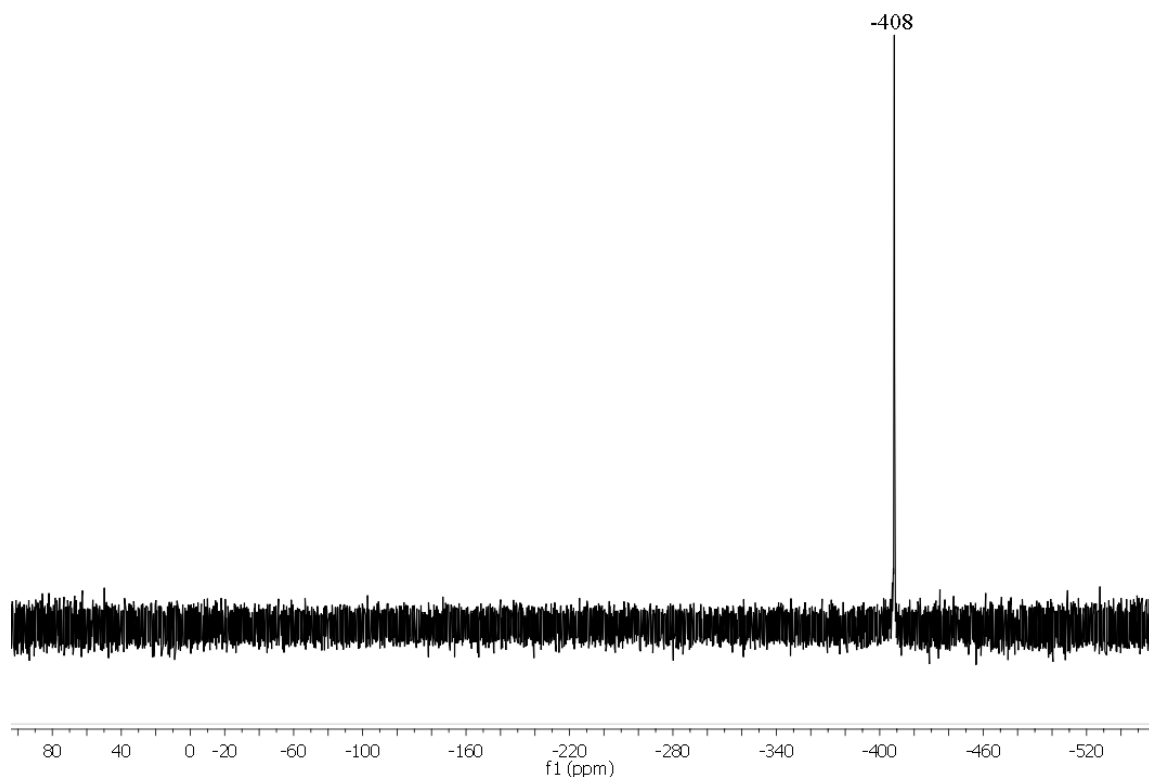


**Esquema 11.** Obtención de los compuestos **1** y **2** mediante la coordinación de la piridina al centro metálico.

De acuerdo con el espectro de RMN- $^{119}Sn$  obtenido en piridina- $d_5$ , el número de coordinación del centro metálico es siete; se observa una señal a campo alto con un desplazamiento químico de  $\delta = -408$  ppm. Es importante notar que la señal es única y bien definida, Figura 23.

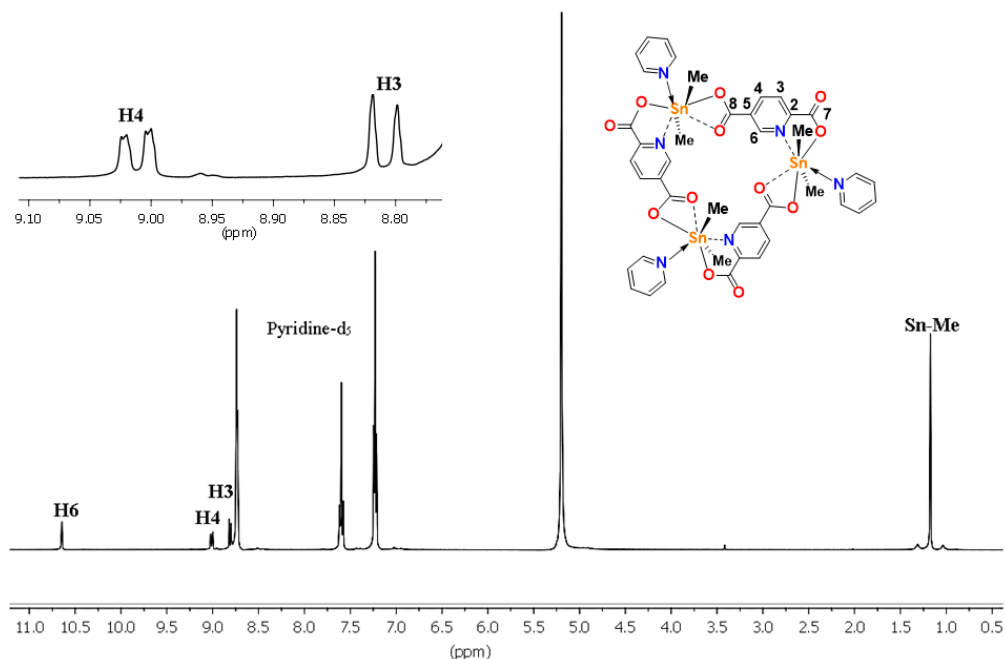
En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  se observan las señales características de la unidad 2,5-pdc, en 10.65 ppm un singulete, en 9.01 ppm una señal doble de dobles ( $^3J_{\text{H-H}} = 9.02 \text{ Hz}$ ) y en 8.81 ppm un doblete ( $^3J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$ ), Figura 24. Los hidrógenos de los metilenos enlazados al centro metálico se observan a campo alto en 1.17 ppm y las satélites derivadas del acoplamiento con el átomo de estaño, indican una constante de acoplamiento  $^2J_{\text{Sn-H}} = 108 \text{ Hz}$ . A partir de esta constante de acoplamiento se pudo calcular el ángulo de enlace C-Sn-C en disolución usando la ecuación de Lockhart-Manders  $[\theta_{\text{C-Sn-C}} = 0.0161 |^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})|^2 - 1.32 |^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})| + 133.4]$ .<sup>164</sup> El valor obtenido es de  $177^\circ$  que sugiere que el número de coordinación del estaño en disolución es de siete y que los grupos orgánicos unidos al estaño se encuentran en posiciones axiales.

Para la asignación completa e inequívoca de los protones de la región aromática se llevó a cabo el experimento de resonancia magnética nuclear de dos dimensiones COSY, que nos permite analizar la correlación homonuclear H-H a tres enlaces, Figura 25.



**Figura 23.** Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (74.5 MHz, piridina- $d_5$ ) del compuesto trinuclear de estaño **1**.

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  se observan los siguientes desplazamientos químicos para los carbonos de la unidad 2,5-pdc: 171.4 ppm, C8; 164.1, C7; 146.8 ppm, C6; 131.3 ppm, C5; 141.6 ppm, C4 ; 124.5, C3 y 150.0, C2 que se asignaron con el apoyo de un experimento de RMN en 2D HSQC, Figuras 26 y 27. El carbono de los grupos metilos enlazados al átomo de estaño se desplazan a campo alto en 13.2 ppm, Figura 26. Los carbonos restantes fueron asignados con base a los desplazamientos químicos reportados previamente.<sup>117</sup>



**Figura 24.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, piridina- $\text{d}_5$ ) del compuesto trinuclear de estaño **1**.

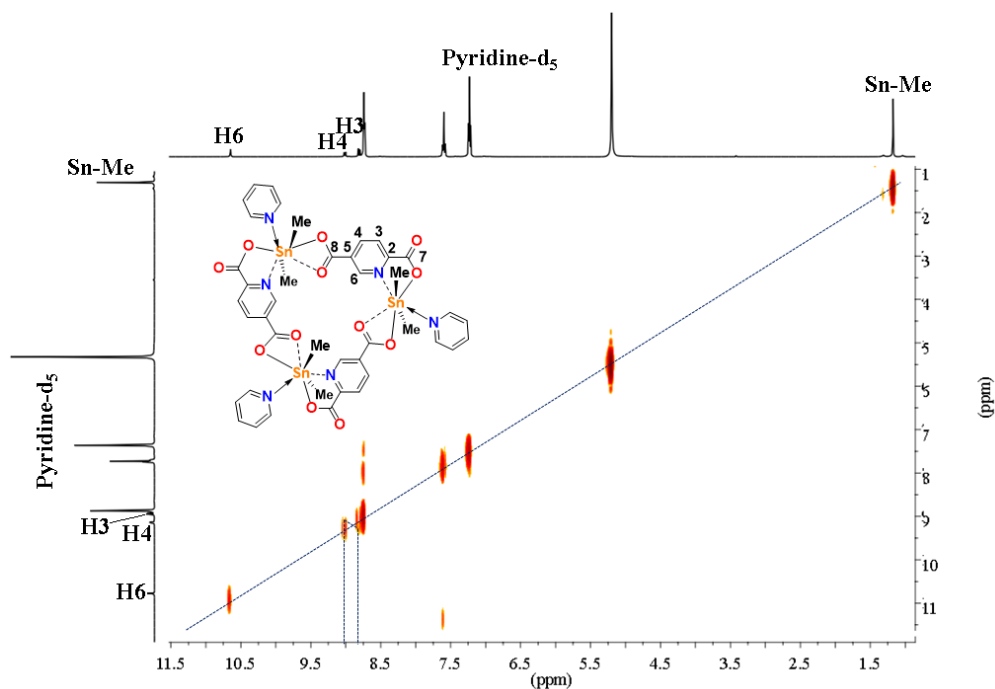


Figura 25. Espectro de RMN-COSY (piridina-d<sub>5</sub>) del compuesto trinuclear de estaño 1.

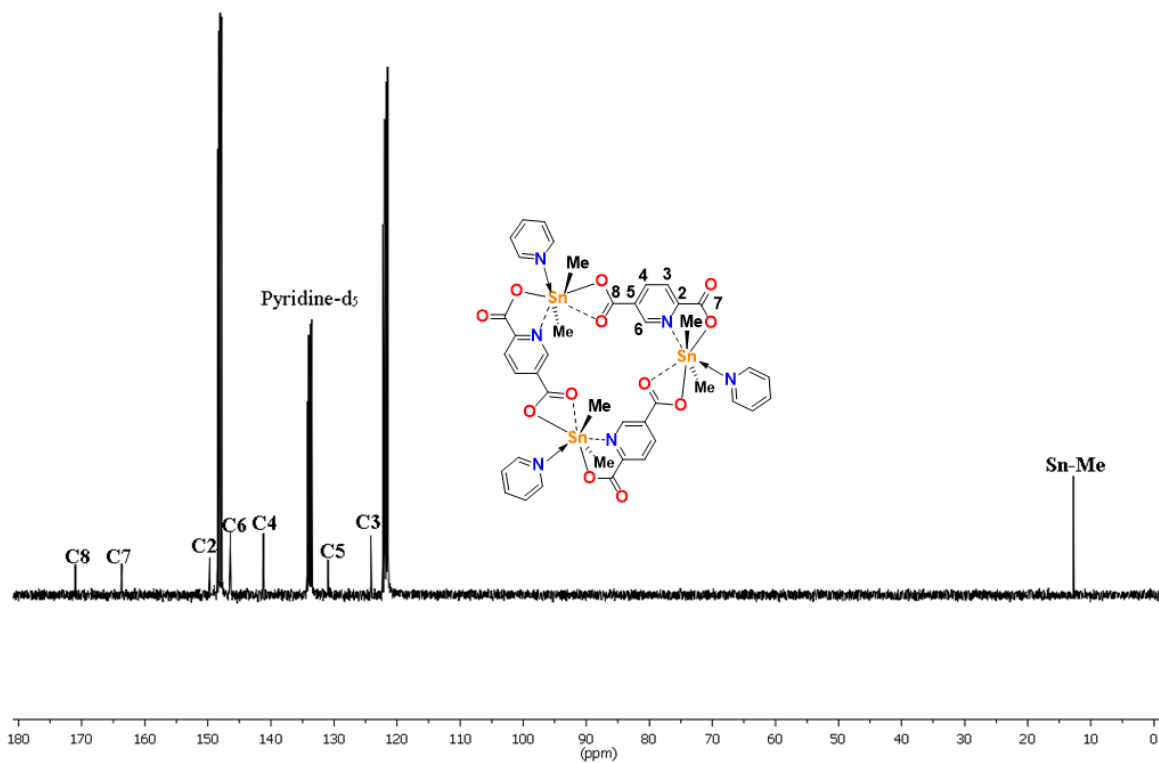
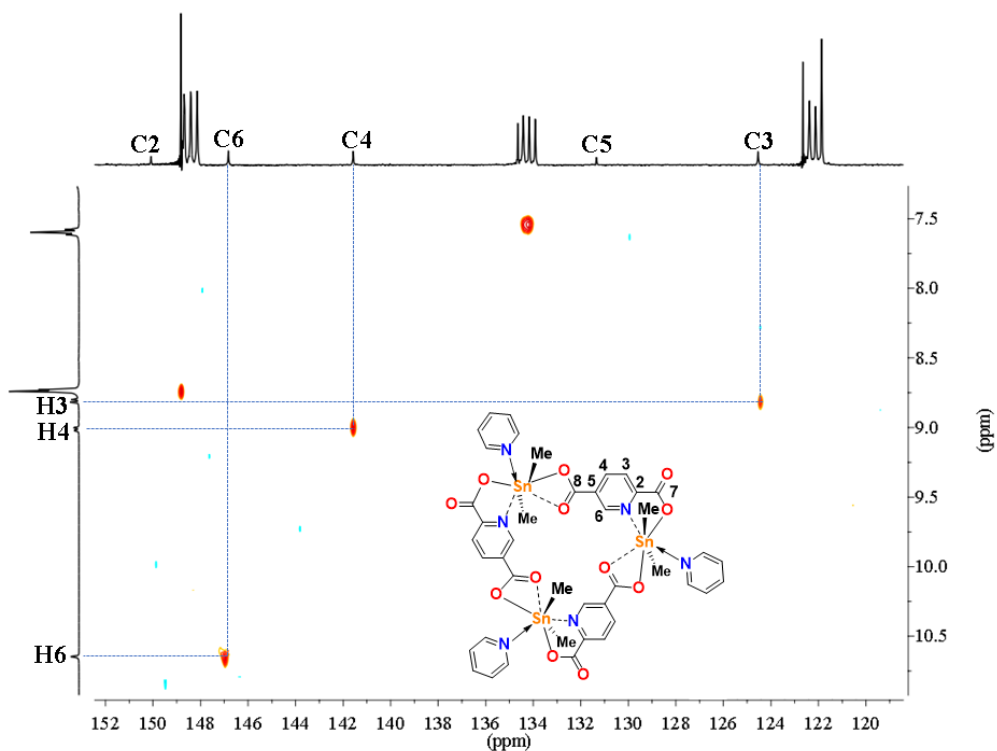


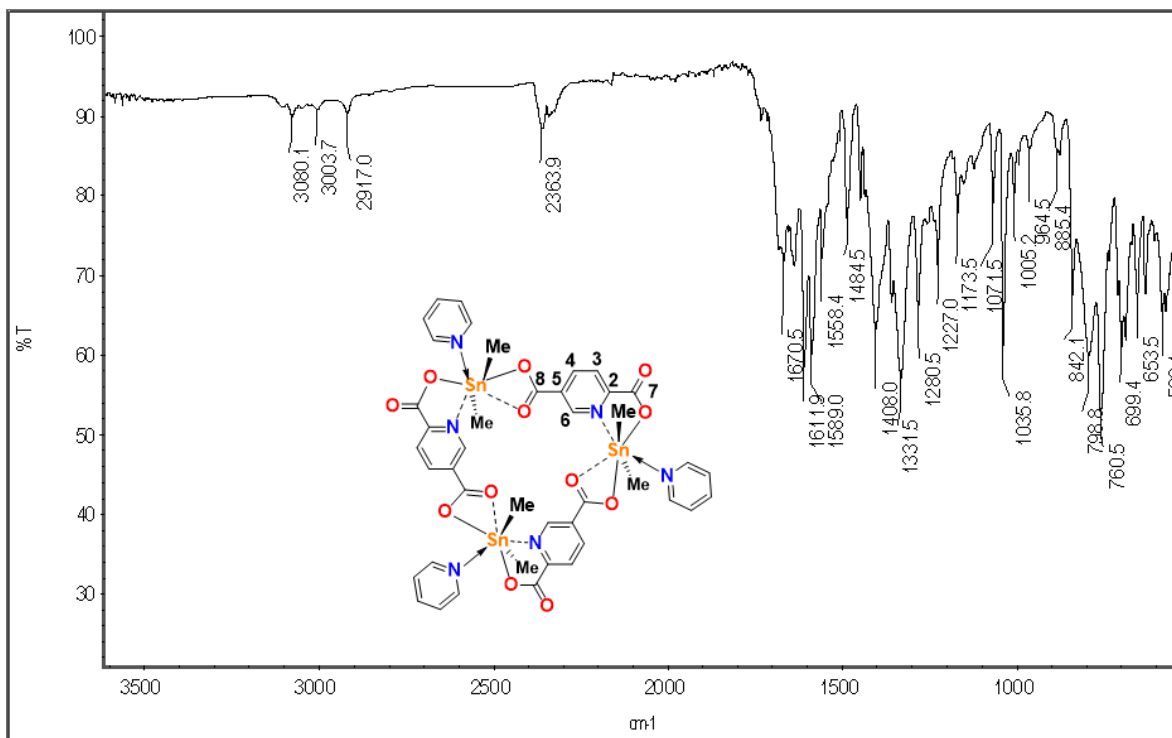
Figura 26. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C (400 MHz, piridina-d<sub>5</sub>) del compuesto trinuclear de estaño 1.





**Figura 27.** Espectro de RMN-HSQC (piridina- $d_5$ ) del compuesto trinuclear de estaño **1**.

Los datos de IR para este compuesto muestran absorciones fuertes en  $\tilde{\nu}_{max}$  : 1589 y 1332  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las frecuencias de vibración de estiramiento asimétricas y simétricas de los grupos carboxilato que son típicas para modos de coordinación mono y/o anisobidentados de los complejos de diorganoestaño (IV), Figura 28.<sup>165-166</sup>



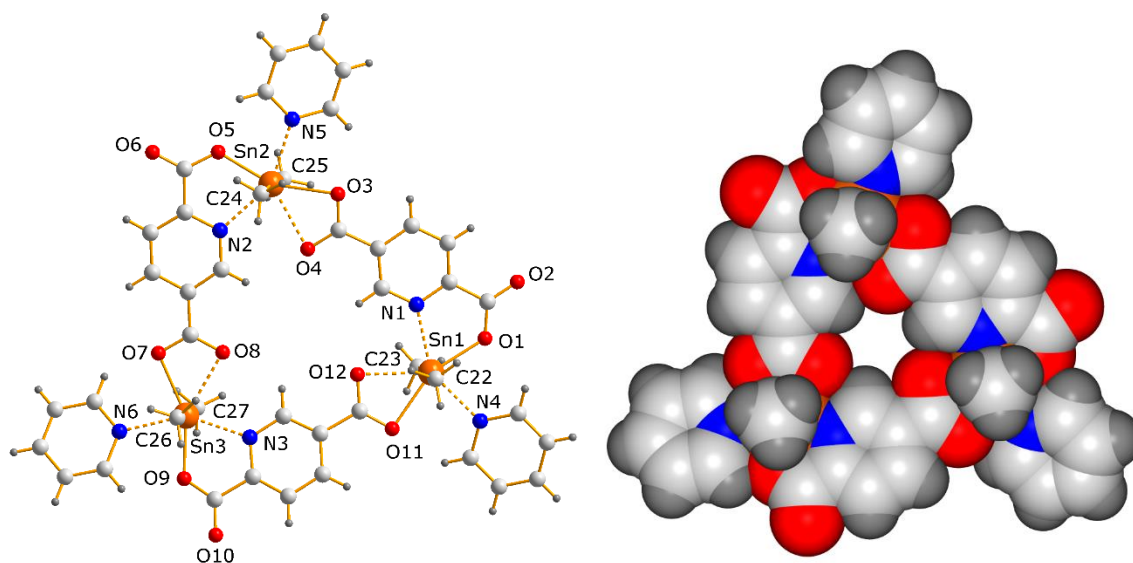
**Figura 28.** Espectro de IR del complejo **1**.

Para este compuesto fue posible obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. El complejo **1** cristalizó en un sistema cristalino triclinico y el grupo espacial P-1 con un volumen de 2982.4(2) Å<sup>3</sup> para la celda unitaria.

La estructura molecular en estado sólido muestra un compuesto trinuclear de estaño con la coordinación de una piridina en la posición ecuatorial de cada estaño, Figura 29; las distancias de los enlaces N→Sn son N1→Sn1 = 2.398(4) Å, N2→Sn2 = 2.382(11) Å y N3→Sn3 = 2.319(16) Å, respectivamente. Estas distancias son más largas comparados con compuestos análogos de la composición [R<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)D]<sub>3</sub> (D = disolvente) con otros disolventes coordinativos como dimetilsulfóxido y agua [2.207(7) Å–2.291(8) Å],<sup>117</sup> lo que indica una coordinación más débil N→Sn comparado con O→Sn, Esquema 12. De acuerdo con el comparativo, el dimetilsulfóxido es el disolvente coordinativo más fuerte que se enlaza al átomo de estaño, le sigue el agua y posteriormente la piridina.

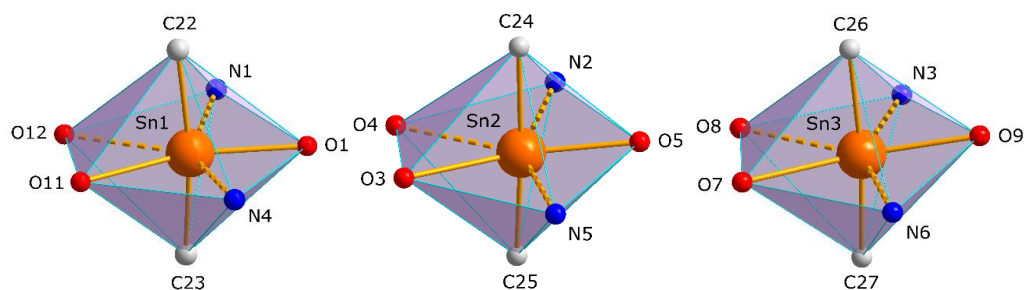
El número de coordinación de los centros metálicos es siete y la geometría es una bipirámide pentagonal distorsionada, Figura 30. los grupos metilo se encuentran en posición *trans* con

ángulos de enlace  $C23-Sn1-C22 = 171.5(2)^\circ$ ,  $C24-Sn2-C25 = 175.6(2)^\circ$  y  $C27-Sn3-C26 = 174.1(3)^\circ$ . El plano basal está formado por tres átomos de oxígeno y dos de nitrógeno. Al centro metálico se coordina al carboxilato de la posición 2 de manera monodentada formando junto con el enlace coordinativo  $N \rightarrow Sn$  un anillo quelato de 5 miembros; el carboxilato en la posición 5 se coordina de manera bidentada y las distancias de enlace indican un modo de coordinación anisobidentado:  $Sn-O_{cov} = 2.314(3)-2.337(4) \text{ \AA}$  y  $Sn-O_{coord} = 2.516(4)-2.538(4) \text{ \AA}$ .

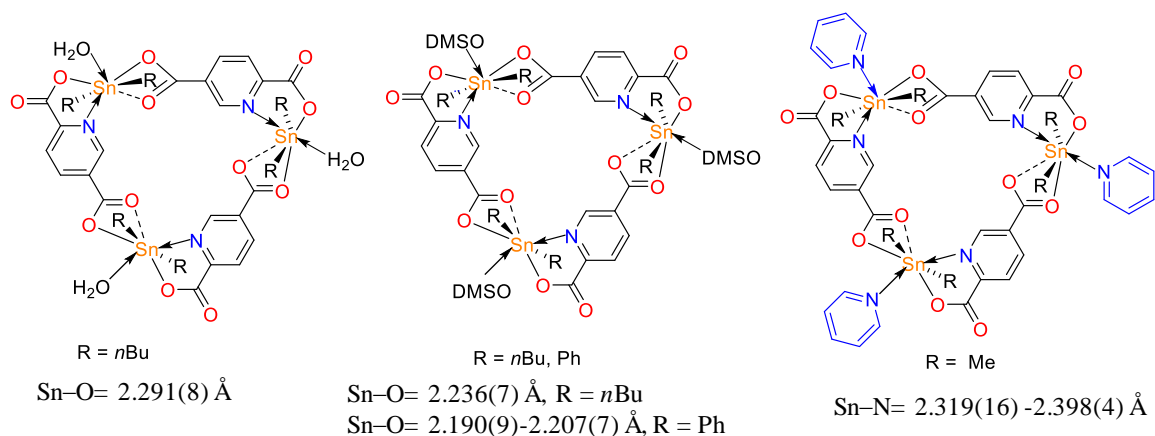


**Figura 29.** Unidad asimétrica de la estructura molecular del compuesto **1**, las moléculas de disolvente no coordinativas fueron omitidas para mayor claridad.

Es importante mencionar también que las distancias  $N_{piridina} \rightarrow Sn$  [ $2.348(9) - 2.409(7) \text{ \AA}$ ] son más largas que las distancias de enlace covalente  $Sn-O$ , con valores de  $2.314(3) - 2.337(4) \text{ \AA}$  y más cortas que las de enlace coordinativo  $O \rightarrow Sn$ , con valores de  $2.516(4) - 2.538(4) \text{ \AA}$ . Las distancias de los enlaces coordinativos  $N \rightarrow Sn$  del anillo quelato tienen valores similares a las de  $N_{piridina} \rightarrow Sn$ ,  $2.319(16) - 2.398(4) \text{ \AA}$ .

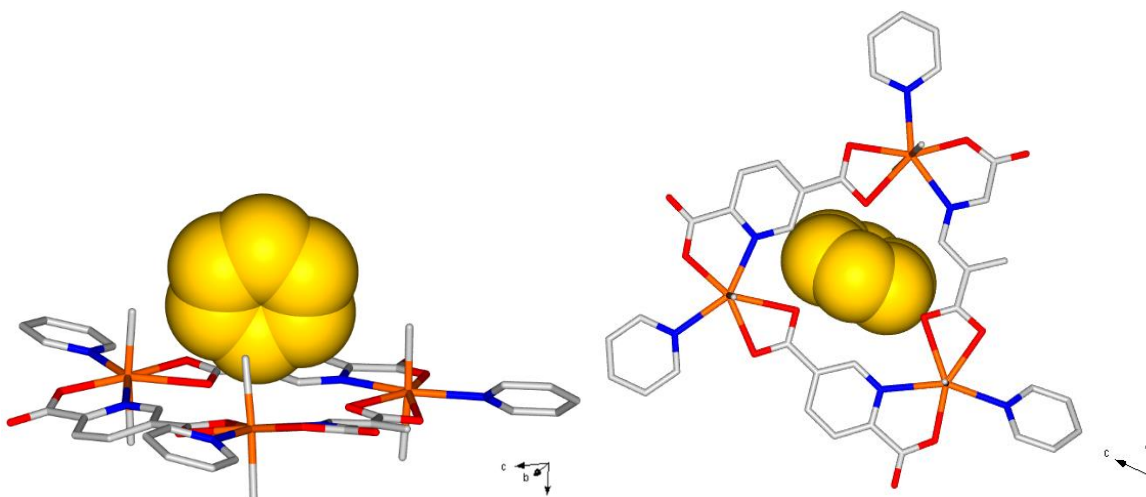


**Figura 30.** El número de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **1** es de siete, mostrando una geometría de coordinación de bipirámide pentagonal distorsionada.

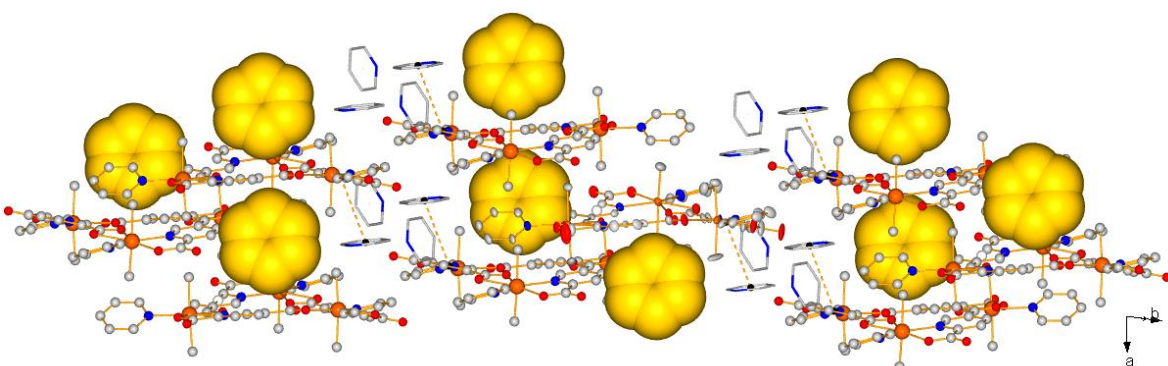


**Esquema 12.** Comparativo de distancias de enlace D→Sn (disolventes coordinados al estaño) en compuestos de composición  $[R_2Sn(2,5\text{-pdc})(D)]_3$ .<sup>117</sup>

El análisis cristalográfico arrojó que la composición molecular de la estructura es  $[Me_2Sn(25pdc)(C_5H_5N)]_3 \cdot 3.04C_5H_5N \cdot 1.86H_2O$ . En la red cristalina hay cavidades hidrofóbicas entre los grupos Sn–Me de los macrociclos, donde se incorporan dos moléculas de piridina, Figura 31. Otras cavidades están ocupadas por moléculas de disolvente altamente desordenadas incluso con una pequeña cantidad de agua. De esta forma se agregan capas, principalmente por las interacciones de tipo  $\pi$ – $\pi$  entre moléculas de piridina y los anillos aromáticos de la unidad 2,5-pdc e interacciones tipo van der Waals, Figura 32.

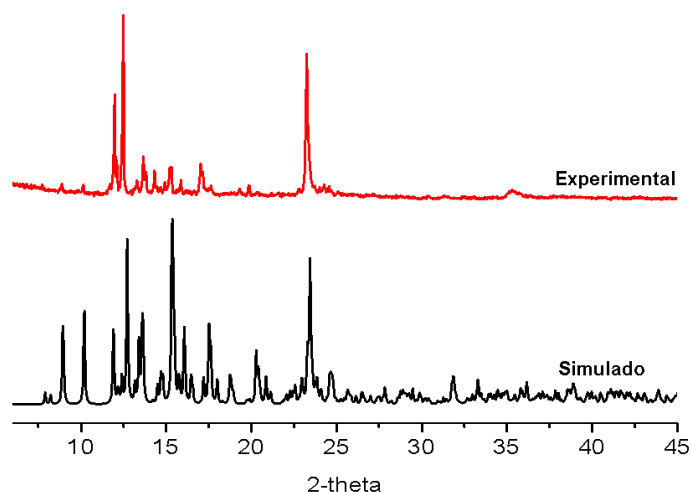


**Figura 31.** Moléculas de piridina se incorporan en espacios hidrofóbicos entre los macrociclos.



**Figura 32.** Estructura molecular de **1** en 2D. Parte de las moléculas de piridina del solvato quedan incluidas entre los grupos Sn–Me de los macrociclos.

Se obtuvo el difractograma experimental de rayos X de polvos del compuesto **1** en un rango de  $2\theta = 5-60^\circ$  que comparó con el simulado a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal, Figura 33. De acuerdo con el comparativo, el compuesto **1** pierde cristalinidad a temperatura ambiente, lo que se debe a la pérdida de los solvatos de la red cristalina.



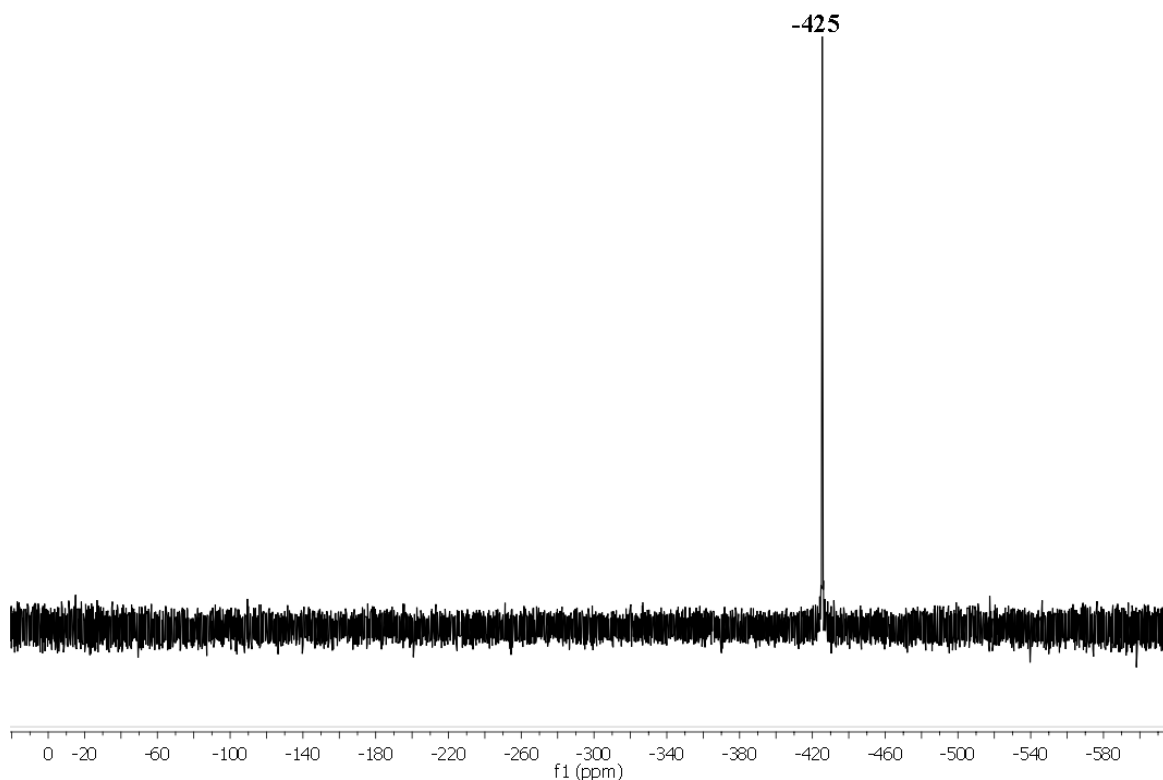
**Figura 33.** Espectro comparativo de difracción de rayos X de polvos del compuesto **1**.

**Tabla 1.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **1**.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
<b>Sn1–N1</b>	2.398(4)	C22–Sn1–C23	172.02(13)
<b>Sn1–N4</b>	2.370(5)	N4–Sn1–N1	145.8(3)
<b>Sn1–O1</b>	2.175(4)	O1–Sn1–N1	70.6(2)
<b>Sn1–O11</b>	2.337(4)	O1–Sn1–O11	93.7(2)
<b>Sn1–C22</b>	2.116(5)	O11–Sn1–O12	53.78(12)
<b>Sn1–C23</b>	2.115(4)	C23–Sn1–N4	95.3(3)
<b>Sn2–N2</b>	2.382(11)	C24–Sn2–C25	175.6(2)
<b>Sn2–N5</b>	2.348(9)	C24–Sn2–O4	90.6(2)
<b>Sn2–O3</b>	3.314(3)	C24–Sn2–N2	84.4(5)
<b>Sn2–C24</b>	2.170(5)	O3–Sn2–O4	53.85(11)
<b>Sn2–C25</b>	2.115(5)	N2–Sn2–O4	76.7(2)
<b>Sn3–O9</b>	2.150(14)	C25–Sn2–N2	93.4(5)
<b>Sn3–N3</b>	2.319(16)	C25–Sn2–N5	90.5(4)
<b>Sn3–C26</b>	2.109(16)	C26–Sn3–C27	174.1(3)
<b>Sn3–C26</b>	2.102(5)	O9–Sn3–N3	72.7(4)
<b>Ángulos de torsión [°]</b>		O9–Sn3–O8	149.7(3)
<b>Sn1–O1–C6–O2</b>	174.6(4)	O7–Sn3–N6	78.3(3)
<b>Sn1–O11–C21–O12</b>	-3.6(5)	C27–Sn3–N3	90.6(8)
<b>Sn1–N4–C28–C29</b>	177.3(5)	C27–Sn3–O7	88.50(19)
<b>Sn2–O3–C7–O4</b>	-8.7(5)	C27–Sn3–N6	92.2(3)
<b>Sn2–O4–C7–C4</b>	-168.4(4)		
<b>Sn3–O9–C20–O10</b>	176.5(12)		

El compuesto **2** se preparó a partir del producto formado entre el ácido 2,5-piridindicarboxílico y óxido de di-*n*-butilestaño (IV) a reflujo de tolueno/etanol (3:1, v/v). A partir del sólido obtenido se preparó una disolución saturada en piridina caliente y se dejó para evaporación lenta a temperatura ambiente, obteniéndose un polvo amarillo claro. En algunos casos se obtuvieron cristales tipo aguja, pero no fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. El rendimiento del producto fue del 80% y funde con descomposición en el intervalo de 308-310 °C.

De la caracterización del compuesto **2** por RMN en piridina- $d_5$  se obtuvieron los siguientes datos. En el espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  se observa un desplazamiento químico en  $-425$  ppm; de manera análoga con el complejo **1**, este desplazamiento es indicativo de la coordinación de la piridina al centro metálico en disolución, Figura 34.

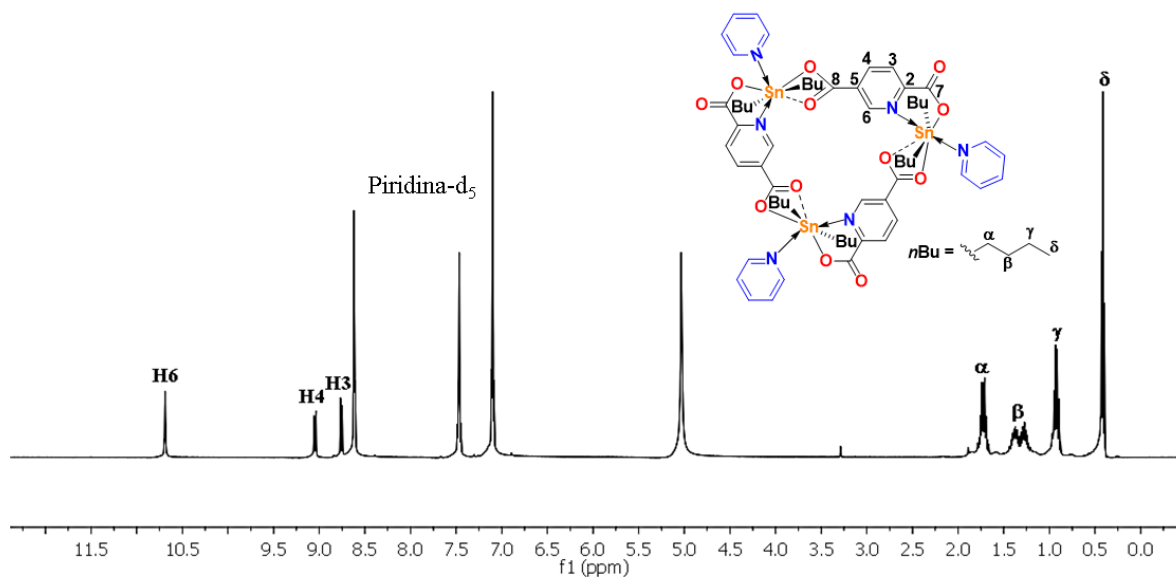


**Figura 34.** Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (74.5 MHz, piridina- $d_5$ ) del compuesto **2**.

En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  los protones aromáticos sufren una ligera desprotección de la unidad 2,5-pdc comparado con los desplazamientos químicos del compuesto **1**: 10.81↔10.65 ppm, H6 como singlete; 9.16↔9.01 ppm, H4 con multiplicidad de doble de

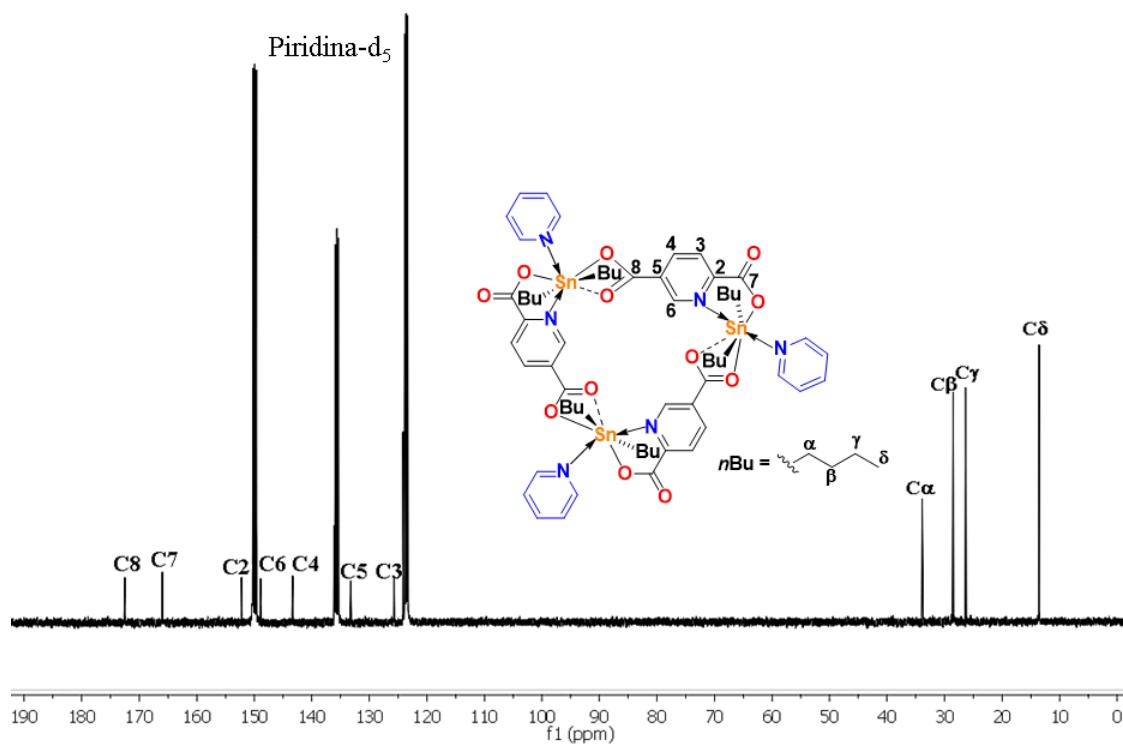
dobles,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.2$  Hz; 8.87↔8.81, H3 con multiplicidad de doblete,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$  Hz. Los grupos *n*-butilo enlazados al átomo de estaño se observan a campo alto en el intervalo de 0.55–1.85 ppm, Figura 35.

Esta misma desprotección se observa en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ ; los carbonos de la unidad aromática se asignaron en los siguientes desplazamientos químicos: 148.9↔146.8 ppm, 143.3↔141.6 ppm, y 125.7↔124.5 ppm para C6, C4 y C3, respectivamente. Los carbonos de la región alifática presentan los desplazamientos químicos para los grupos *n*-butilo en dicarboxilatos de di-*n*-butilestano<sup>117, 119</sup>: C $\alpha$ , 33.9; C $\beta$ , 28.5; C $\gamma$ , 26.3 y C $\delta$ , 13.6 ppm, Figura 36.



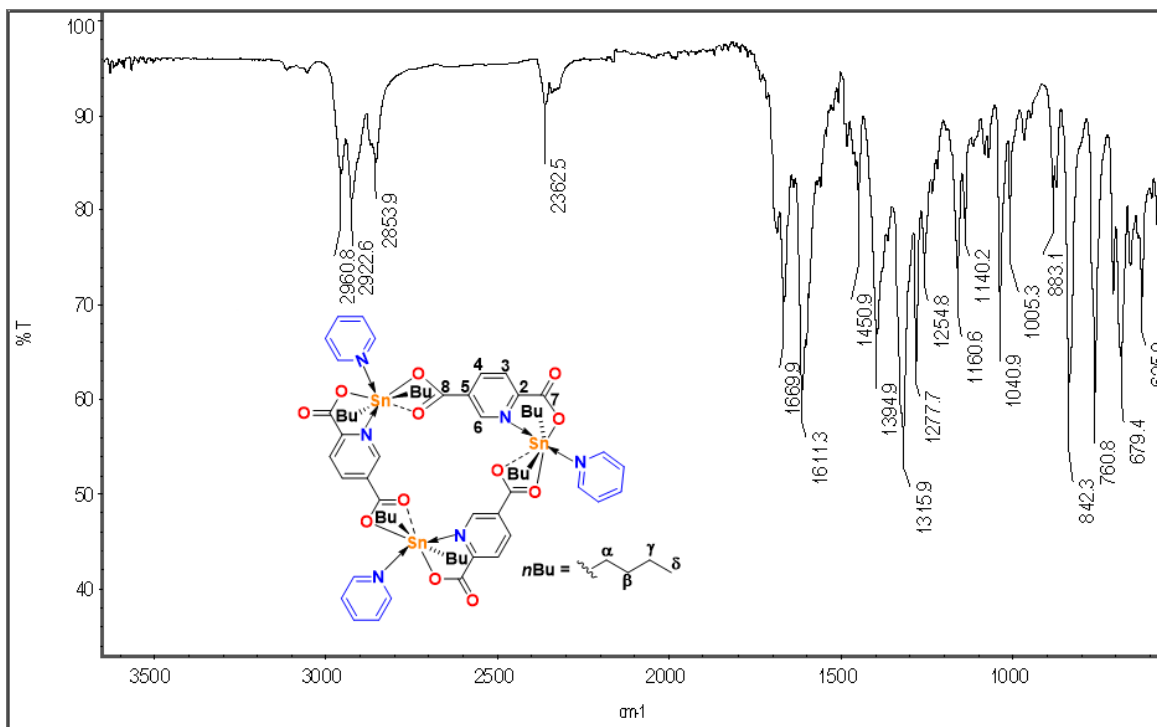
**Figura 35.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, piridina- $\text{d}_5$ ) del compuesto 2.





**Figura 36.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (200 MHz, piridina- $\text{d}_5$ ) del compuesto **2**.

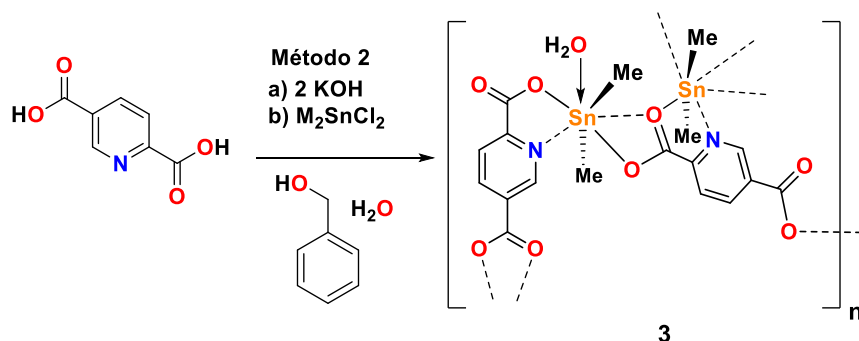
El espectro de IR para este compuesto revela fuertes absorciones en  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ : 1611, 1395 y 1316  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las bandas de vibración simétricas y asimétricas de los grupos carboxilato, cuyos desplazamientos son típicos para modos de coordinación mono- y/o anisobidentado de los carboxilatos hacia compuestos de diorganoestaño (IV),<sup>165-166</sup> Figura 37.



**Figura 37.** Espectro de IR del compuesto **2**.

***Disolventes aromáticos que no se coordinan al estaño: nitrobenzono y bencilalcohol***

De forma alternativa, el disolvente a explorar se utilizó directamente en la preparación del compuesto **3** a partir del ácido 2,5-piridindicarboxílico e hidróxido de potasio en bencilalcohol/H<sub>2</sub>O (3:1, v/v). A esta disolución se adicionó dicloruro de dimetilestaño (IV) (Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>), Esquema 13. En el transcurso de un mes se formaron cristales incoloros con un rendimiento de 80% que funden con descomposición en 336-338 °C.

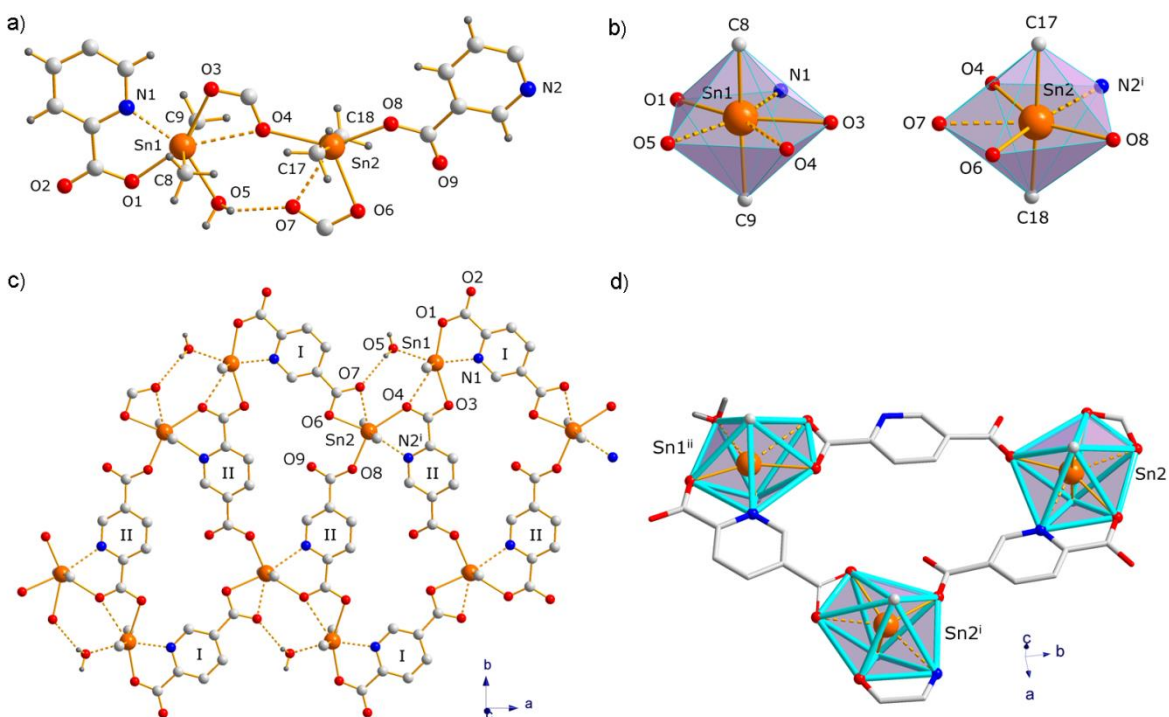


**Esquema 13.** Obtención del compuesto **3** a partir del ácido 2,5-piridindicarboxílico y Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> en bencilalcohol.

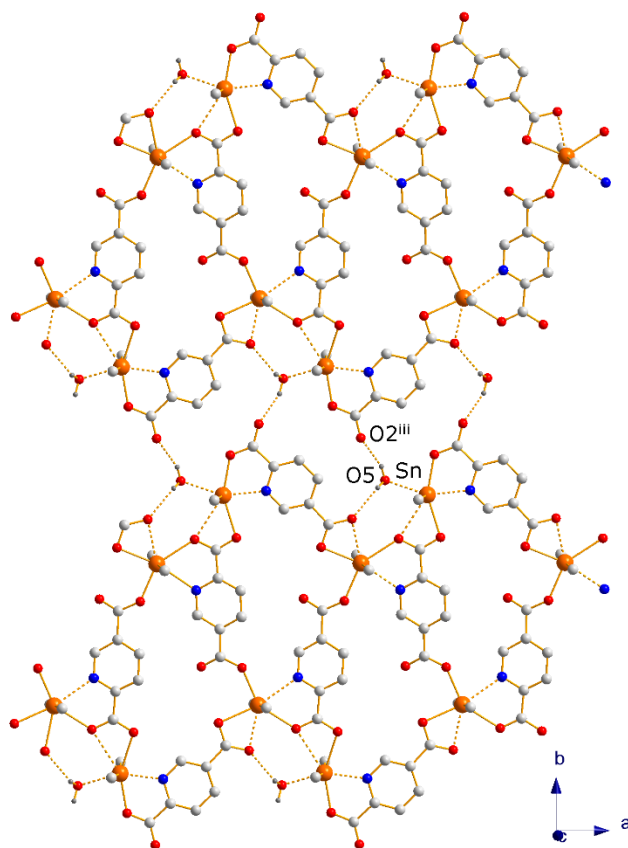
En el estado sólido, el compuesto **3** es un polímero de coordinación en 1D tipo cinta, en el cual los átomos de estaño presentan un número de coordinación de siete; adoptan una geometría de coordinación cercana a la bipirámide pentagonal distorsionada, donde los grupos orgánicos ocupan las posiciones axiales,  $C8-Sn1-C9 = 164.5(5)$  y  $C17-Sn2-C18 = 174.7(3)^\circ$ , Figuras 38b. El plano basal de ambas unidades de estaño está formado por cuatro átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno del ligante piridínico. En la unidad del Sn1, los ligantes 2,5-piridindicarboxilato presentan dos modos de coordinación; el grupo carboxilato de la posición 2 del anillo piridínico se coordina de manera monodentada hacia el átomo de estaño formando un anillo quelato de 5 miembros junto con la coordinación del átomo de nitrógeno  $N \rightarrow Sn$ . Las distancias de enlace  $Sn1-O1$  y  $N1 \rightarrow Sn1$  son de  $2.147(4) \text{ \AA}$  y  $2.275(6) \text{ \AA}$ , Figura 38a. Por otra parte, el carboxilato en la posición 5 del segundo ligante se coordina de manera anisobidentada al centro metálico, con distancias de enlace  $Sn1-O3$  y  $Sn1-O4$  de  $2.329(5) \text{ \AA}$  y  $2.762(6) \text{ \AA}$ . La esfera de coordinación se completa con una molécula de  $H_2O$ , la distancia  $Sn-OH_2$  es de  $2.363(6) \text{ \AA}$ , ésta indica una fuerte coordinación del disolvente, lo que comúnmente se observa para dicarboxilatos de diorganoestaño (IV).<sup>101, 116, 124, 129, 152, 167-169</sup> Al segundo centro metálico (Sn2) se coordinan unidades carboxilato de tres ligantes, uno lo hace de manera bidentada con distancias de enlace  $Sn2-O6$  y  $Sn2-O7$  de  $2.313(5)$  y  $2.428(5) \text{ \AA}$ , respectivamente. La otra unidad de carboxilato se coordina con un modo de coordinación monodentado con una distancia de  $Sn2-O8 = 2.162(4) \text{ \AA}$  y la tercera se coordina de manera monodentada formando un anillo quelato de 5 miembros con la coordinación del átomo de nitrógeno; las distancias de enlace son  $Sn2-O4 = 2.361(4)$  y  $N2 \rightarrow Sn2 = 2.537(5) \text{ \AA}$ , donde la última es ligeramente más larga comparada con  $N1 \rightarrow Sn1$ .

El polímero de coordinación contiene macrociclos de estaño de 22 miembros, Figuras 38c-d. En la unidad asimétrica del compuesto hay dos moléculas de bencilalcohol, que se unen por interacciones tipo enlace de hidrógeno y apilamientos  $\pi-\pi$  con algunas partes de los ligantes 2,5-pdc. La distancia de los apilamientos  $\pi-\pi$  es de  $3.706 \text{ \AA}$  y la distancia  $H \cdots O$  del enlace de hidrógeno  $O41-H41 \cdots O6$  es de  $2.63 \text{ \AA}$  ( $150.7^\circ$ ). La estructura macrocíclica es estabilizada de forma adicional por un enlace de hidrógeno  $O-H \cdots O$  intermolecular entre la molécula de agua coordinada al centro metálico y el oxígeno  $O7$  del carboxilato con distancias de enlace  $H5A \cdots O7$  de  $2.12(8) \text{ \AA}$  y un ángulo  $O5-H5A \cdots O7$  de  $131(6)^\circ$ .

En la red cristalina, las cintas basadas en los macrociclos se unen por interacciones intermoleculares tipo enlace de hidrógeno entre la molécula de agua y los oxígenos O2 de los carboxilatos en cintas vecinas en la red cristalina, generando una red 2D con distancias de enlace H5B...O2 de 1.93Å y ángulos O5-H5B...O2 de 158(7)°. A través de estas interacciones se generan macrociclos formados por enlaces de hidrógeno de 17 miembros, Figura 39.

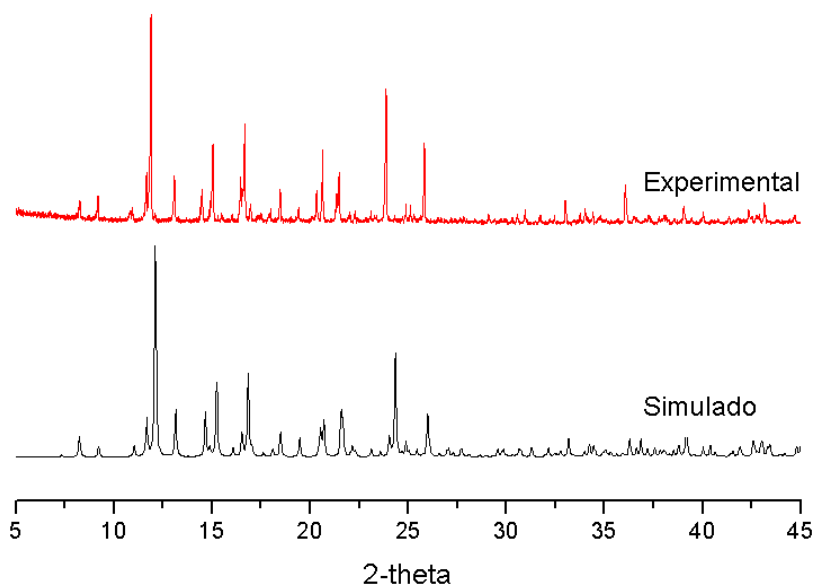


**Figura 38.** a) Unidad repetitiva del polímero 1D tipo cinta de la estructura cristalina del compuesto **3**, b) poliedros de coordinación alrededor del centro metálico, c) y d) Fragmento de la cinta 1D que muestra macrociclos de 22 miembros. Operadores de simetría: (i)  $0.5+x, 0.5-y, z$ ; (ii)  $-0.5+x, 0.5-y$ . Para mayor claridad se omitió parte de los hidrógenos.



**Figura 39.** El compuesto **3** es un polímero en 1D tipo cinta que en la red cristalina se estabiliza por interacciones intermoleculares tipo enlace de hidrógeno formando una red 2D por enlaces de hidrógeno. Operador de simetría: (iii)  $-0.5+x, 1.5-y, z$ . Para mayor claridad se omitieron parte de los átomos de hidrógeno.

El difractograma de rayos X de polvos del compuesto **3** adquirido a temperatura ambiente en un rango de  $2\theta = 5-60^\circ$  coincide con el patrón simulado a partir de los datos de rayos X de monocristal, Figura 40.



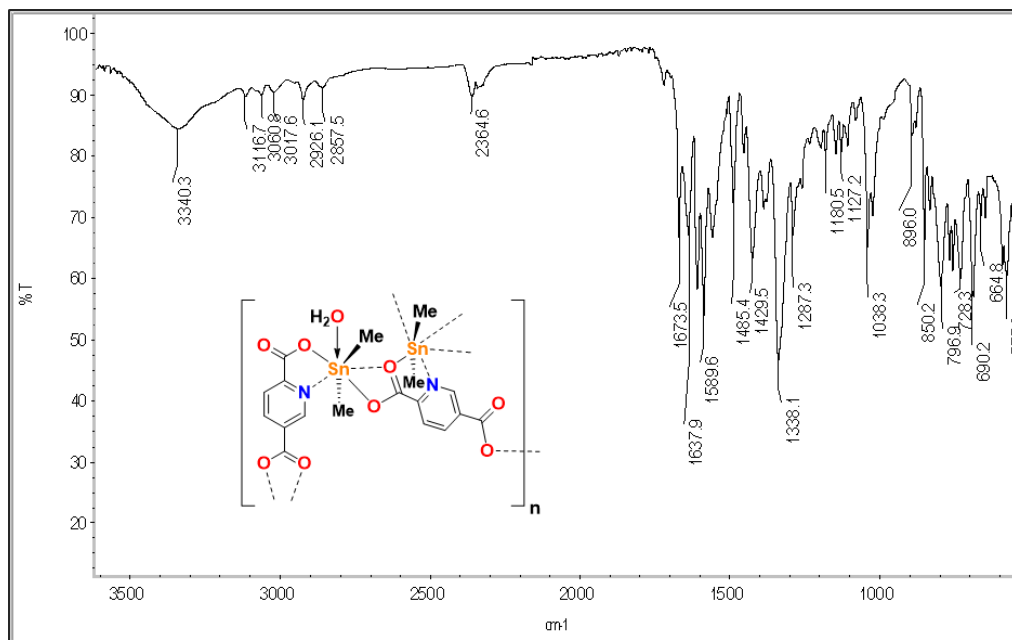
**Figura 40.** Difractogramas de rayos X de polvos experimental y calculado del compuesto **3**.

**Tabla 2.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **3**.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Sn1–N1	2.277(8)	N1–Sn1–O3	78.8(2)
Sn1–O1	2.145(6)	N1–Sn1–O5	155.2(3)
Sn1–O3	2.332(6)	O1–Sn1–N1	73.7(3)
Sn1–O5	2.360(7)	O1–Sn1–O3	152.5(2)
Sn1–C8	2.070(11)	O1–Sn1–O5	125.8(2)
Sn1–C9	2.088(11)	C8–Sn1–C9	164.4(5)
Sn2–N2	2.538(8)	C8–Sn1–N1	97.9(4)
Sn2–O4	2.362(5)	C8–Sn1–O1	95.5(5)
Sn2–O6	2.310(7)	C8–Sn1–O3	86.8(4)
Sn2–C17	2.096(12)	C8–Sn1–O5	87.5(4)
Sn2–C18	2.090(12)	C9–Sn1–N1	95.2(4)
Sn2–O7	2.427(6)	C9–Sn1–O1	96.3(5)
Sn2–O8	2.165(6)	O4–Sn2–N2	66.8(2)
Ángulos de torsión [°]		O4–Sn2–O7	69.6(2)
Sn1–N1–C1–C2	176.0(8)	O6–Sn2–O4	124.6(2)
Sn1–N1–C5–C4	–178.5(8)	O7–Sn2–N2	136.4(2)
Sn1–O1–C6–O2	–177.2(17)	C17–Sn2–O8	89.4(5)
Sn2–N2–C10–C7	19.6(15)	C18–Sn2–N2	90.8(4)
Sn2–N2–C10–C11	–161.7(10)	C18–Sn2–C17	174.5(4)
Sn2–N2–C14–C13	160.7(12)	C18–Sn2–O8	94.5(5)

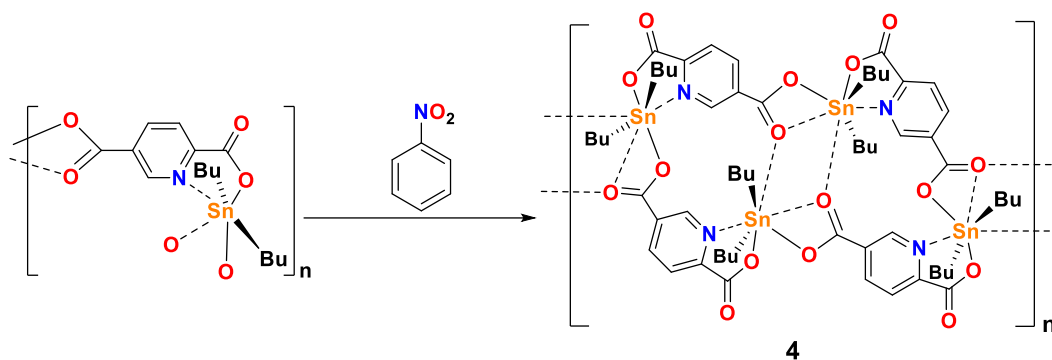
El espectro de IR muestra absorciones fuertes en  $\tilde{\nu}_{max}$  : 1589 y 1333 que son desplazamientos típicos para modos de coordinación mono- y/o anisobidentados de los carboxilatos hacia los grupos de diorganoestaño (IV), Figura 41.

La falta de solubilidad del compuesto **3** en disolventes orgánicos descartó la opción de caracterización en disolución.



**Figura 41.** Espectro de IR del compuesto **3**.

El compuesto **4** se preparó a partir de  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$ , Esquema 14, disolviendo el sólido en 30 ml de nitrobenzeno caliente; en el transcurso de 20 días se formaron cristales amarillos tipo aguja con un rendimiento del 87% que funden con descomposición en 306-308°C. Los cristales se separaron y se analizaron por análisis elemental, RMN y espectroscopía de IR, difracción de rayos X de polvos y de monocristal.



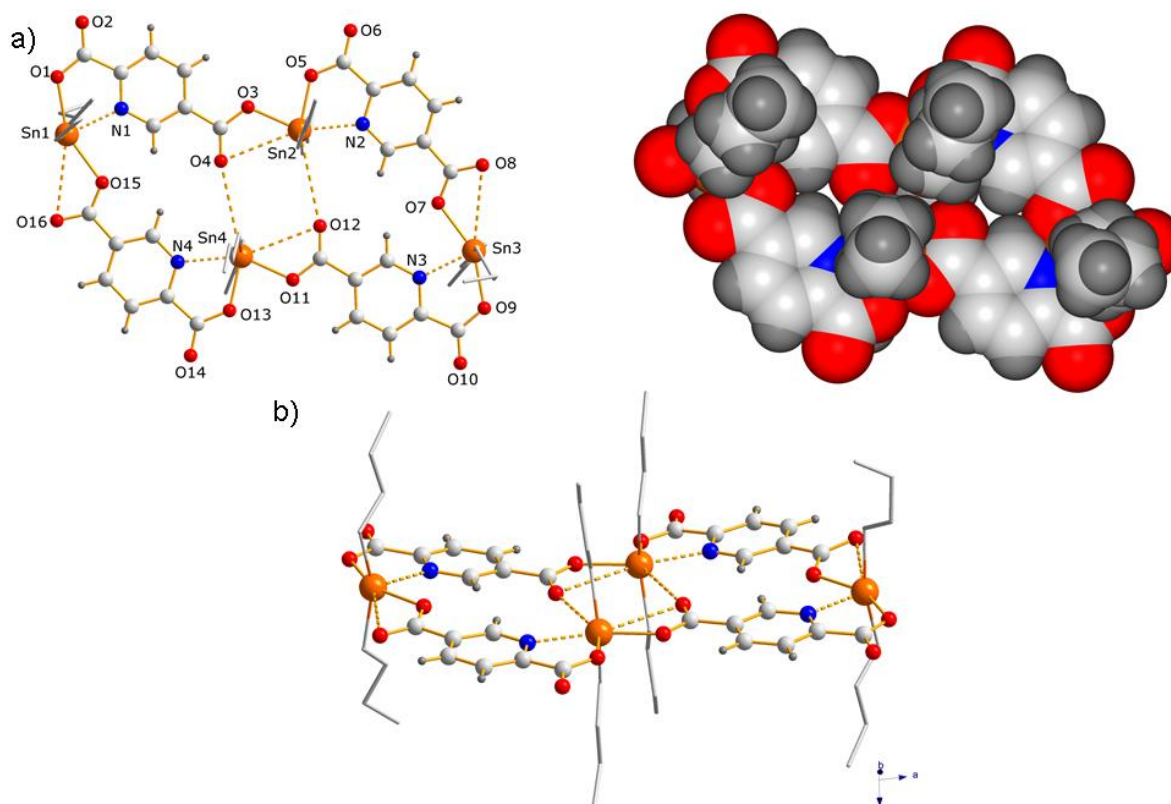
**Esquema 14.** El nitrobenzono induce una modificación estructural de trímero a un tetrámero de estaño.

El compuesto **4** cristaliza en un sistema cristalino monoclinico con el grupo espacial  $P2_1/c$ . El estudio dejó ver que la composición molecular es  $\{[nBu_2Sn(25pdc)]_4\}_n \cdot 4nC_6H_5NO_2$  y en la unidad asimétrica hay cuatro unidades de la fórmula  $[nBu_2Sn(2,5pdc)]$  que conforman un macrociclo y cuatro moléculas de disolvente, dos de ellas desordenadas, Figura 42.

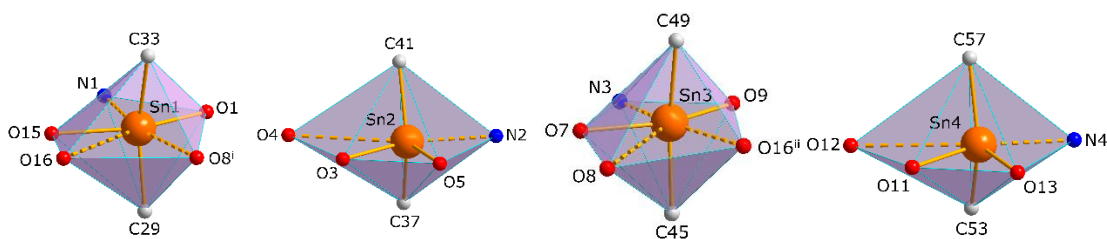
Para este compuesto, el número de coordinación de los estaños es de siete con una geometría de bipirámide pentagonal, Figura 43. El plano basal se encuentra formado por átomos de oxígeno y uno de nitrógeno, los grupos orgánicos ocupan las posiciones apicales. A diferencia de la estructura del compuesto **1**, el disolvente no se coordinó al metal, pero hay interacciones intermoleculares  $C=O \rightarrow Sn$ . Para cada uno de los cuatro ligantes cristalográficamente independientes, el átomo de oxígeno de la posición 2 del ligante piridínico se enlaza a un centro metálico en un modo de coordinación monodentado y junto con el átomo de nitrógeno forma un quelato de 5 miembros; las distancias de los enlaces  $N \rightarrow Sn$  y  $O \rightarrow Sn$  están en el intervalo de 2.242(5)-2.372(5) Å y 2.076(4)-2.220(4) Å, respectivamente. El carboxilato de la posición 5 se coordina de manera anisobidentada a otro centro metálico, las distancias de enlace  $Sn-O_{cov}$  y  $Sn-O_{coord}$  varían entre 2.109(4)-2.225(5) Å y 3.145(4)-3.237(5) Å. En la red cristalina los macrociclos de 24 miembros correspondientes al tetrámero del compuesto  $[nBu_2Sn(2,5-pdc)]_4$  generan un polímero de coordinación 1D tipo cinta a través de las interacciones  $O \rightarrow Sn$  con la formación de ciclos  $Sn_2O_2$  de 4 miembros, ó  $C_2O_4Sn_2$  de ocho miembros, Figura 44. Para la formación del polímero, el carboxilato de la posición 5 de cada segunda unidad 2,5-pdc se enlaza de manera monodentada a los centros metálicos de Sn1 y Sn3 con distancias de enlace de  $Sn-O$  2.468(6) Å y 2.521(6) Å, respectivamente, Figura 44. La distancia de los centroides de un macrociclo a otro es de 17.94 Å.



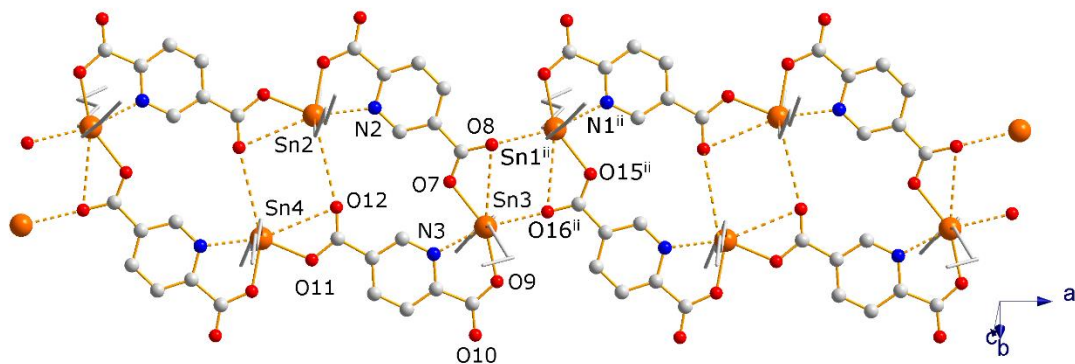
Los ángulos de enlace C–Sn–C están en el rango de 137.71-162.59°. Los grupos *n*-butilo se encuentran en posición *trans*, en el espacio hidrófobo que se crean arriba y abajo del plano del macrociclo se incorporan las moléculas de nitrobenceno.



**Figura 42.** Dos perspectivas de la estructura molecular del compuesto **4**: En a) mostrando la unidad asimétrica y cavidad macrocíclica y en b) la orientación perpendicular de los grupos *n*butilo.

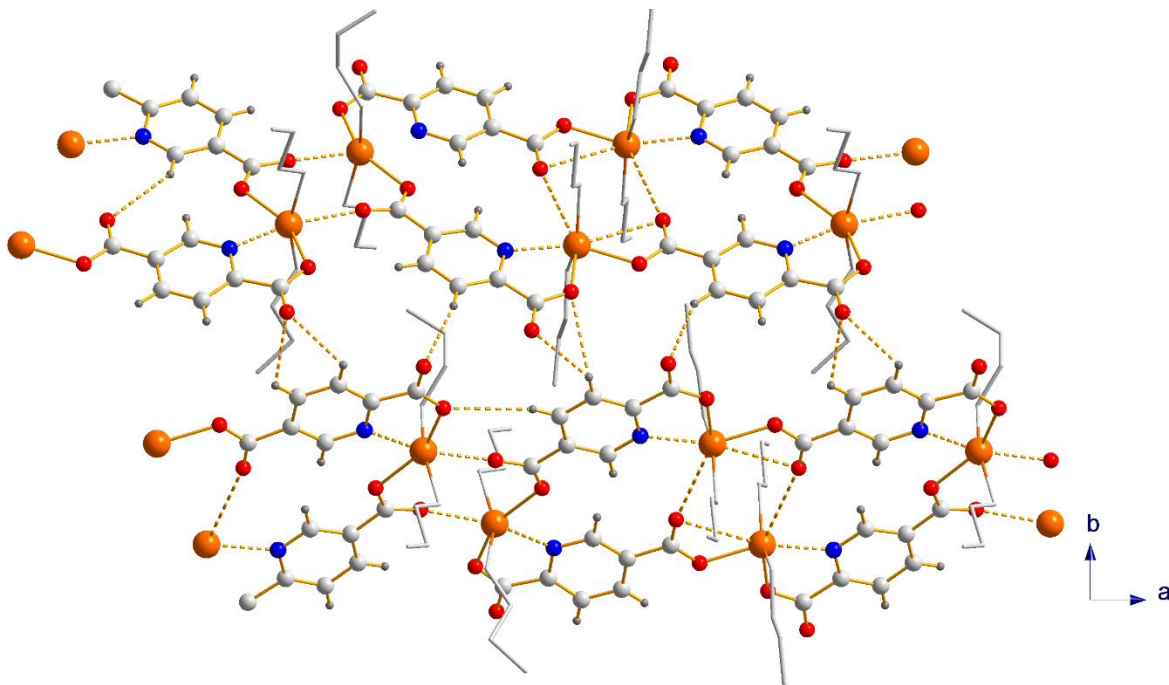


**Figura 43.** Número y geometría de coordinación alrededor de los centros metálicos en el compuesto **4**.



**Figura 44.** Polímero de coordinación en 1D tipo cinta en la estructura cristalina del compuesto **4**. Operadores de simetría: (i)  $-1+x, y, z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ . Para mayor claridad se omitieron los átomos de hidrógeno.

En 2D, las cadenas poliméricas se organizan por interacciones  $C-H \cdots O$  entre las cintas 1D vecinas para generar una red 2D por enlaces de hidrógeno. Además, hay interacciones tipo van der Waals que se generan entre los grupos *n*-butilo y las moléculas de disolvente que ocupan los espacios vacíos en la red cristalina, Figura 45.

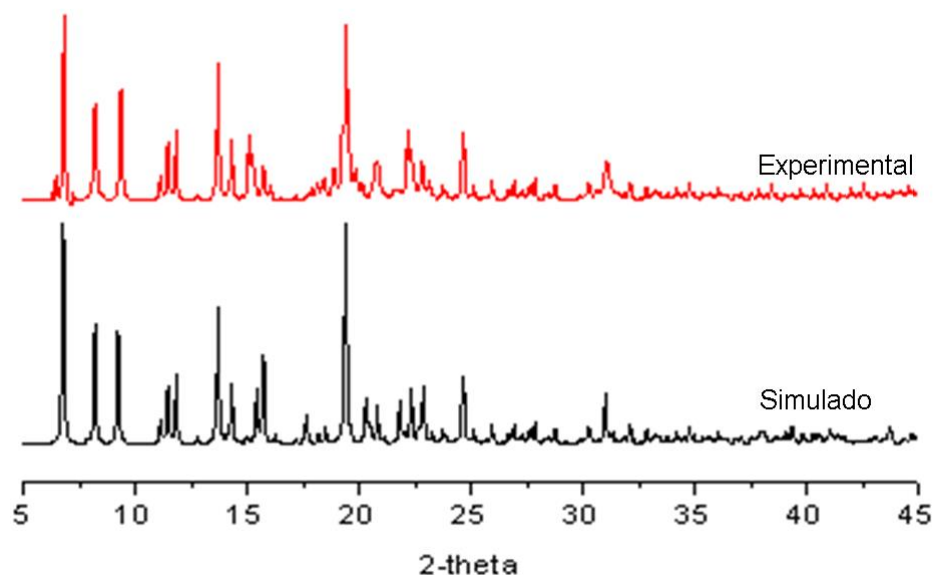


**Figura 45.** Organización del compuesto **4** en 2D por interacciones  $C-H \cdots O$ , las moléculas de disolvente fueron omitidas para mayor claridad.

**Tabla 3.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **4**.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Sn1–N1	2.242(5)	C33–Sn1–C29	157.1(3)
Sn1–O1	2.169(5)	N1–Sn1–O8	166.79(18)
Sn1–O8	2.521(5)	O1–Sn1–N1	74.50(18)
Sn1–O15	2.220(4)	O15–Sn1–N1	78.96(18)
Sn–C29	2.121(7)	C29–Sn1–N1	104.2(2)
Sn–C33	2.116(8)	C29–Sn1–O1	91.6(2)
Sn2–N2	2.360(5)	C33–Sn1–N1	98.7(3)
Sn2–O3	2.109(4)	O3–Sn2–N2	150.54(19)
Sn2–O5	2.076(4)	C41–Sn2–C37	137.6(3)
Sn2–C37	2.126(7)	C37–Sn2–N2	90.9(2)
Sn2–C41	2.112(6)	C41–Sn2–N2	91.7(2)
Sn3–N3	2.262(5)	O5–Sn2–N2	72.86(18)
Sn3–O7	2.225(4)	O5–Sn2–O3	77.69(17)
Sn3–C45	2.148(7)	O7–Sn3–N3	79.23(18)
Sn3–C49	2.128(7)	O9–Sn3–N3	74.13(18)
Sn4–N4	2.372(5)	O9–Sn3–O7	153.31(17)
Sn4–O11	2.119(4)	C45–Sn3–N3	96.6(2)
Sn4–C53	2.100(6)	C45–Sn3–O7	89.4(3)
Sn4–C57	2.130(6)	C49–Sn3–O7	90.3(2)
		C49–Sn3–O9	92.8(2)
Ángulos de torsión [°]		O11–Sn4–N4	149.86(18)
Sn1–N1–C2–C1	6.8(7)	O13–Sn4–N4	76.66(17)
Sn1–O1–C1–O2	179.9(5)	C53–Sn4–57	140.9(3)
Sn2–N2–C9–C8	–3.8(7)	C53–Sn4–N4	90.4(2)
Sn2–O3–C7–O4	–6.8(9)	C57–Sn4–N4	93.9(2)
Sn3–N3–C16–C15	–3.2(7)	O13–Sn4–O11	77.30(17)
Sn3–N4–C23–C22	–1.2(6)		

El difractograma de rayos X de polvos experimental del compuesto **4** coincide con el patrón simulado a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal, Figura 46.

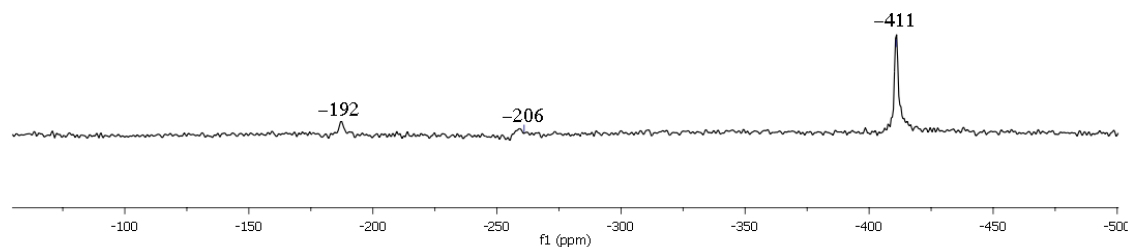


**Figura 46.** Espectro comparativo de difracción de rayos X de polvos del compuesto **4**.

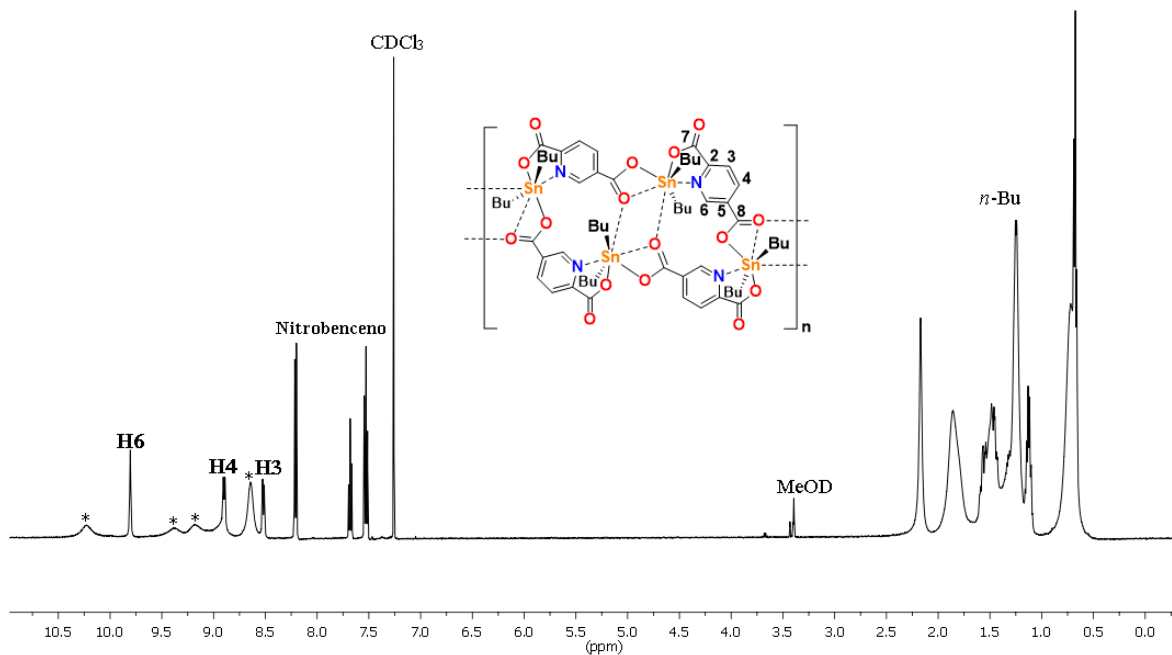
Los cristales del compuesto **4** se analizaron también por RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{119}\text{Sn}$ . En un inicio se analizaron los cristales en una disolución de  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (3 gotas). En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  se observan los desplazamientos químicos de la unidad 2,5-pdc en 9.78 ppm, 8.90 ppm y 8.51 ppm que se asignaron de acuerdo con lo encontrado para los compuestos **1** y **2** a los hidrógenos H6, H4 y H3, respectivamente. Los desplazamientos químicos de los protones alifáticos se observaron en el intervalo de 0.70-2.17 ppm. Se observan otras señales anchas en menor proporción en 10.22 ppm, 9.35 ppm y 9.16 ppm. Los desplazamientos químicos de los protones del nitrobeneno presente en la red cristalina fueron de 8.18 ppm, 7.66 y 7.51 ppm. La integración de las señales indica la presencia de 4 unidades de nitrobeneno que coincide con la estructura en estado sólido, Figura 48. En el espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  se observaron tres señales en -186, -245 y -412 ppm, respectivamente; esto podría indicar un equilibrio de especies en disolución a temperatura ambiente, Figura 47. En referencia a la estructura en estado sólido, un macrociclo tetranuclear aislado contiene dos pares de centros

metálicos con ambientes químicos diferentes ( $-186$  y  $-245$  ppm), lo que concuerda con dos señales para número de coordinación de seis en el espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$ . Se observó que al adicionar el metanol deuterado a una disolución del compuesto **4** desolvatado en  $\text{CDCl}_3$ , se genera un equilibrio con una especie heptacoordinada en disolución. Se propone que ésta especie es el trímero  $[\textit{n}\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{MeOD})]_3$  con la coordinación de MeOD a los centros metálicos, Figura 49.

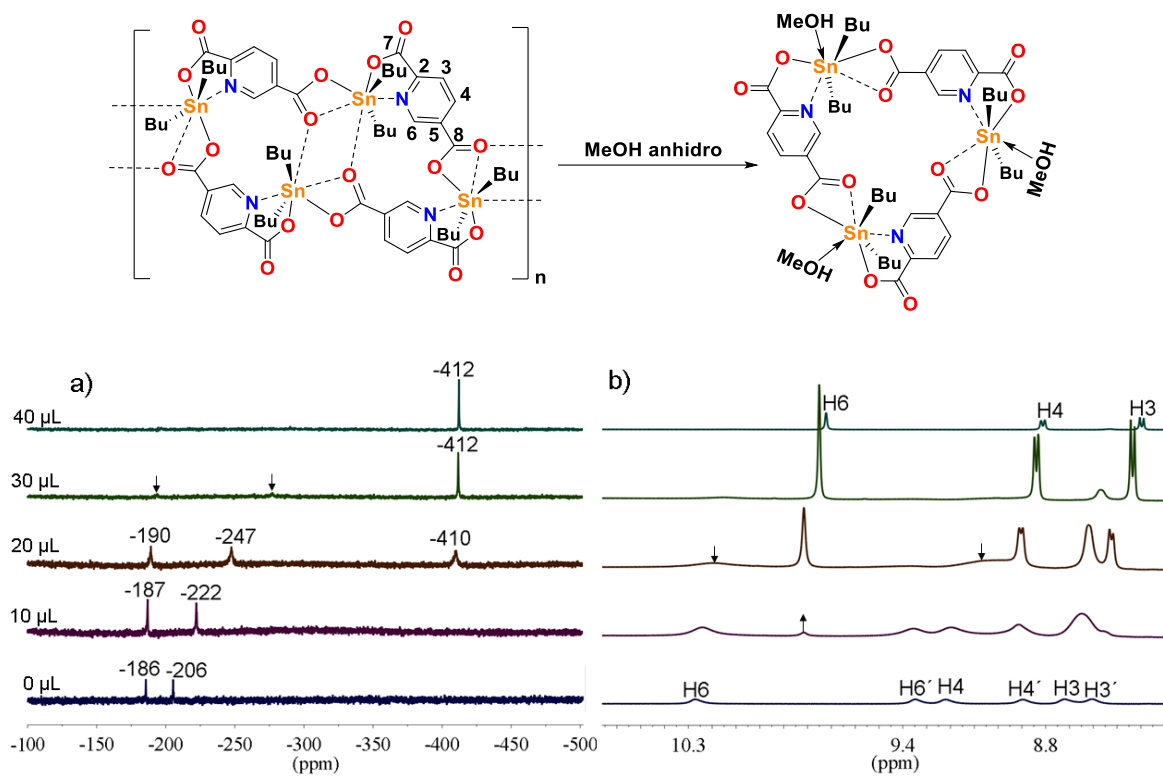
Para confirmar que el metanol se coordina al centro metálico pasando de un número de coordinación de seis a siete, se realizó un experimento de titulación partiendo de cristales del compuesto **4** en  $\text{CDCl}_3$  anhidro con la posterior adición del metanol anhidro, Figura 49. En un inicio se observaron dos señales en RMN- $^{119}\text{Sn}$ , en  $-186$  y  $-245$  ppm, respectivamente. Al añadir  $20\ \mu\text{L}$  de metanol anhidro aparece una nueva señal en  $-412$  ppm y la proporción de las tres señales es de aproximadamente 1:1:1. Después de adicionar  $30\ \mu\text{L}$  de metanol, las señales en  $-190$  y  $-247$  ppm casi desaparecen y predomina la señal de  $-412$  ppm. Con  $40\ \mu\text{L}$  de metanol, solo se observa la señal de estaño heptacoordinada. Un comportamiento relacionado se observó en RMN- $^1\text{H}$ . En la disolución con  $\text{CDCl}_3$  anhidro, en la región aromática se observan seis señales anchas de la unidad 2,5-pdc, y en el transcurso de la titulación se definen tres nuevas señales correspondientes a los protones H3, H4 y H6. Ambos experimentos confirman que en  $\text{CDCl}_3$  anhidro, que es un disolvente no coordinativo, predomina el tetrámero de estaño y en presencia de un disolvente coordinativo como el metanol, se forma un complejo heptacoordinado. En base a los datos espectroscópicos de los compuestos **1** y **2** se propone que éste es el análogo trinuclear donde MeOD se coordinó al estaño en lugar de piridina. En la tabla 4 se muestra el comparativo de la caracterización por RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  de los compuestos **1**, **2** y **4**.



**Figura 47.** Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (74.5 MHz) del compuesto **4** en  $\text{CDCl}_3$  con 3 gotas de MeOD.



**Figura 48.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) de cristales del compuesto **4** en  $\text{CDCl}_3$  con 3 gotas de MeOD.



**Figura 49.** Experimento de titulación del compuesto **4** con MeOH en  $\text{CDCl}_3$  anhidro.

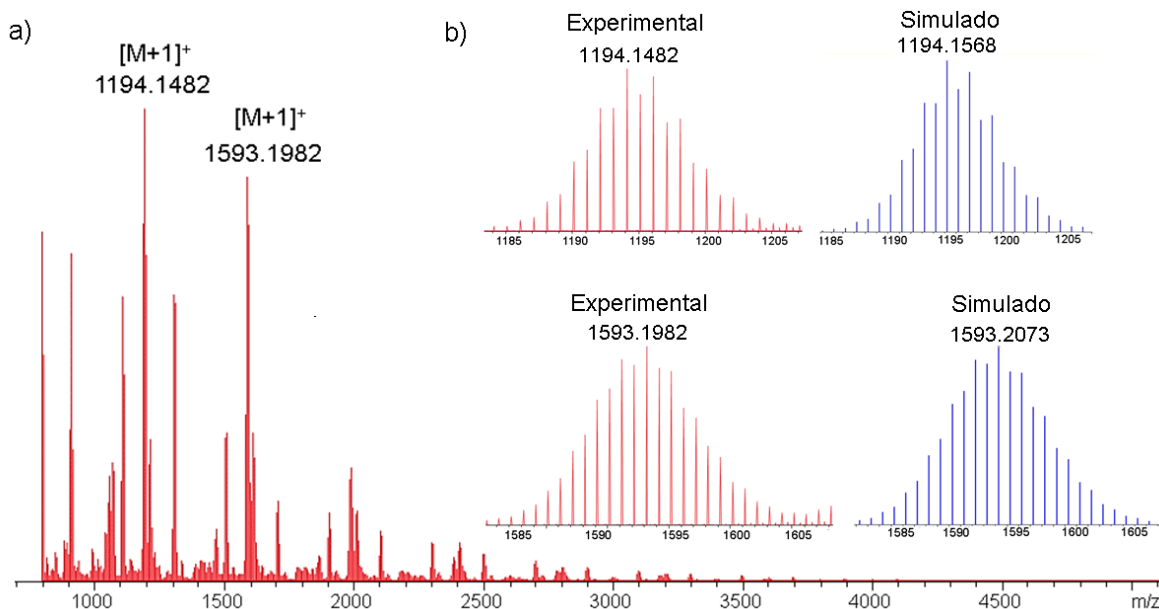
**Tabla 4.** Caracterización espectroscópica del compuesto **4** por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$  y comparación con los compuestos **1** y **2**.

Compuestos	$\delta\text{H}$ , $\delta\text{C}$ [ppm] H6, C6	$\delta\text{H}$ , $\delta\text{C}$ [ppm] H4, C4	$\delta\text{H}$ , $\delta\text{C}$ [ppm] H3, C3	$\delta\text{H}$ , $\delta\text{C}$ [ppm] ( $J_{\text{Sn-H}}$ [Hz]) C-R	$\delta\text{Sn}$ [ppm]
<b>1</b>	10.65 (s) <sup>a</sup> 146.8	9.01 (dd), $^3J(\text{H4-H3}) = 9.02$ 141.6	8.81 (d) $^3J(\text{H3-H4}) = 8.8$ 124.5	1.2 (s), $^2J(\text{Sn-H}) = 78$ 13.2	-408
<b>2</b>	10.81 (s) <sup>a</sup> 148.9	9.16 (dd), $^3J(\text{H4-H3}) = 9.18$ 143.3	8.87 (d) $^3J(\text{H3-H4}) =$ 8.89 125.7	$\alpha = 1.85$ (m), 33.9 $\beta = 1.44$ (m), 28.51 $\gamma = 1.04$ (m), 26.32 $\delta = 0.53$ (t), 13.59, $^3J(\text{H}\delta - \text{H}\gamma) = 0.55$	-425
<b>4</b>	9.78 (s) <sup>a,c</sup>	8.90 (d), $^3J(\text{H4-H3}) = 8.89$	8.51 (d) $^3J(\text{H3-H4}) =$ 8.51	2.17 (s), 1.85 (s), 1.50 (m), 1.24 (m), 1.12 (m), 0.70 (m)	-411

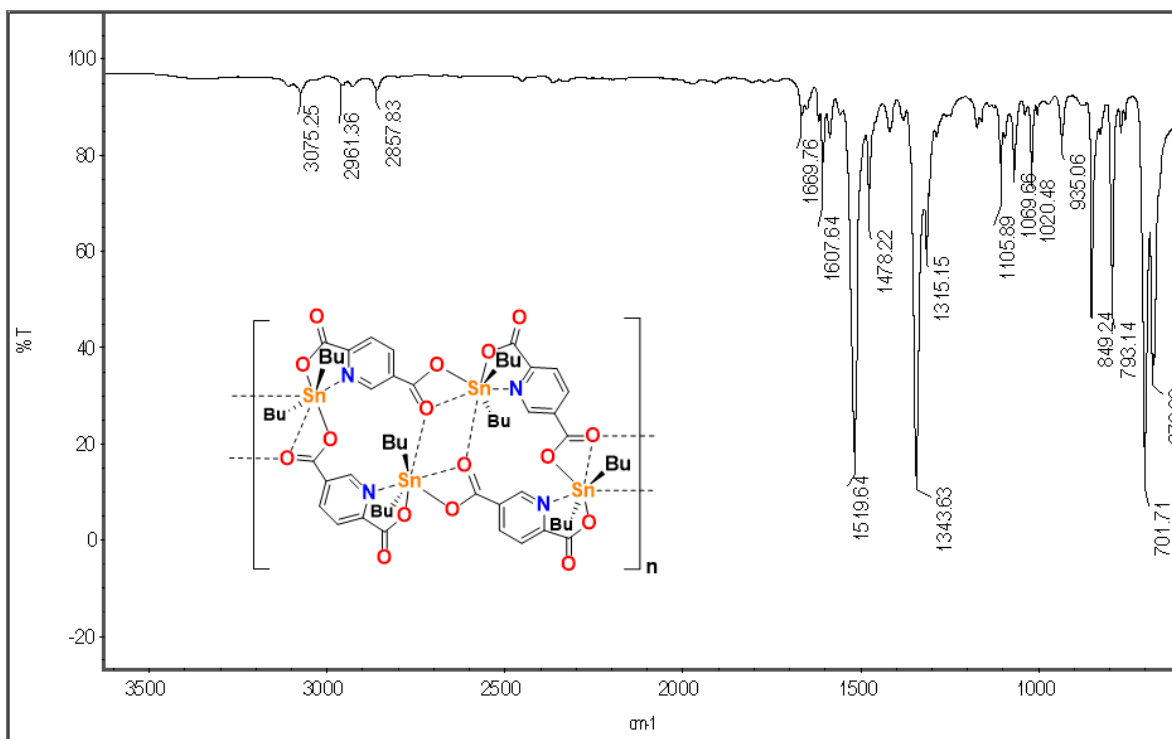
<sup>a</sup>piridina-d<sub>5</sub>, <sup>b</sup>CDCl<sub>3</sub> con 40  $\mu\text{L}$  de MeOD, <sup>c</sup>desplazamientos químicos corresponden al producto mayoritario.

Por espectrometría de masas masas ESI<sup>+</sup>-TOF se observaron fragmentos en  $m/z = 1194.1482$  y  $1593.1982$  que corresponden al trímero y tetrámero de estaño  $[\text{nBuSn}(25\text{pdc})]_3$  y  $[\text{nBuSn}(25\text{pdc})]_4$ , respectivamente, Figura 50a. La muestra se preparó a partir de una disolución del compuesto  $[(\text{nBu})_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3$  en metanol/diclorometano (1:2, v/v). El patrón isotópico calculado y experimental coincide para  $[\text{M}+1]^+$ , Figura 50b.

Los datos espectroscópicos de IR muestran absorciones fuertes en  $\tilde{\nu}_{\text{max}} : 1520$  y  $1344 \text{ cm}^{-1}$ ; estos desplazamientos son típicos para modos de coordinación mono- y/o anisobidentados de los carboxilatos hacia los grupos de diorganoestaño (IV), Figura 51.



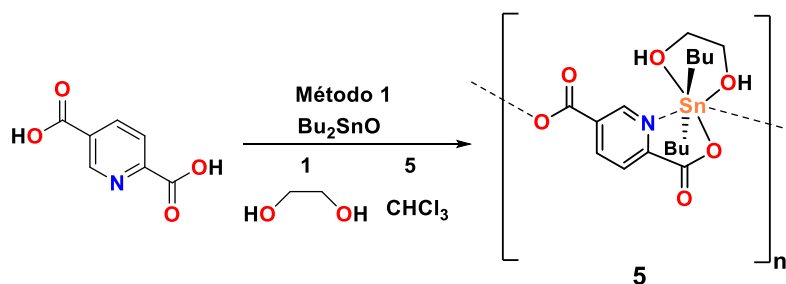
**Figura 50.** a) Espectrometría de masas ESI<sup>+</sup>-TOF del compuesto [(*n*Bu)<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>, b) Patrón isotópico simulado y experimental de los fragmentos [*n*BuSn(25pdc)]<sub>3</sub> y [*n*BuSn(25pdc)]<sub>4</sub>.



**Figura 51.** Espectro de IR del compuesto de estaño 4.

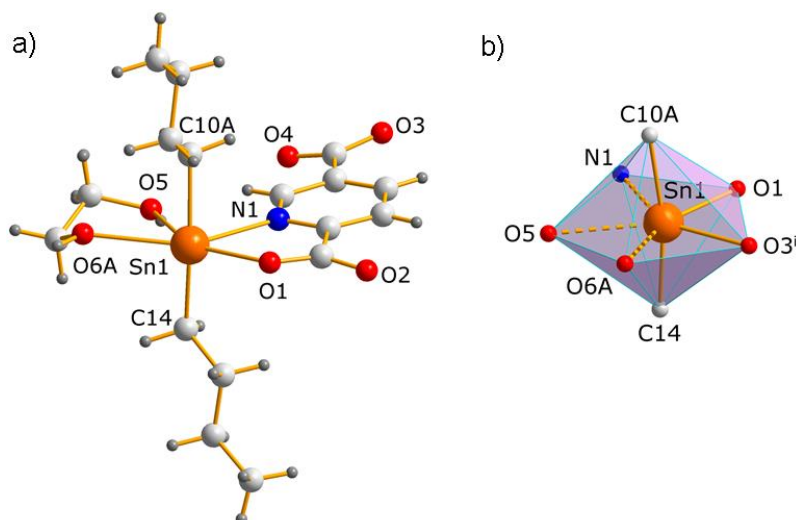


El compuesto **5** se preparó a partir de una disolución del ácido 2,5-piridindicarboxílico y óxido de di-*n*-butilestaño en una mezcla de disolventes 1,2-etanodiol/cloroformo (1:5, v/v), Esquema 15. La disolución se mantuvo a reflujo durante 6 horas y el disolvente se concentró a la mitad del volumen total; en el transcurso de un mes se formaron cristales tipo aguja. Se obtuvo con un rendimiento de 90% y el producto funde con descomposición en el intervalo de 311-314 °C.



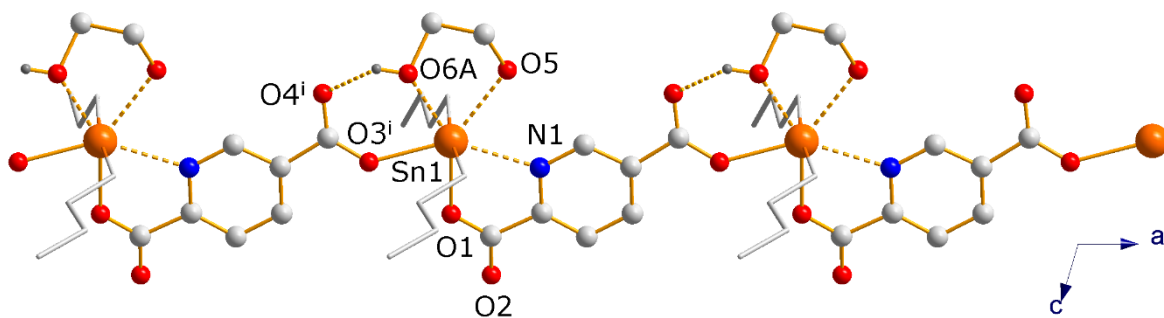
**Esquema 15.** Preparación del compuesto **5** a partir del ácido 2,5-piridindicarboxílico y óxido de di-*n*-butilestaño en 1,2-etanodiol/cloroformo (1:5, v/v).

La unidad asimétrica de este compuesto está conformada por un centro metálico, una unidad del ligante 2,5-pdc, una molécula de etilenglicol con un modo de coordinación bidentado y dos grupos *n*-butilo en posición *trans*. El plano ecuatorial se describe por los oxígenos del diol del carboxilato de la posición 2 del ligante piridínico con un modo de coordinación monodentado formando de esta manera un anillo quelato de 5 miembros junto con la coordinación del átomo de nitrógeno y el oxígeno del carboxilato en la posición 5 de un segundo ligante. Las distancias de los enlaces en el quelato son 2.188(3) Å y 2.488(3) Å para Sn–O1 y N1→Sn, respectivamente; el carboxilato de la posición 5 se coordina de manera monodentada al átomo de estaño; la distancia de este enlace Sn–O3 es de 2.232(3) Å. Las distancias de enlace Sn–O de la unidad del etilenglicol varían de 2.521(1)-2.541(3) Å. Las posiciones axiales lo conforman los grupos *n*-butilo con un ángulo de enlace C–Sn–C de 163.3(5)°, Figura 52a. El compuesto **5** tiene un número de coordinación de siete y la geometría alrededor del átomo de estaño es una bipirámide pentagonal distorsionada, Figura 52b.

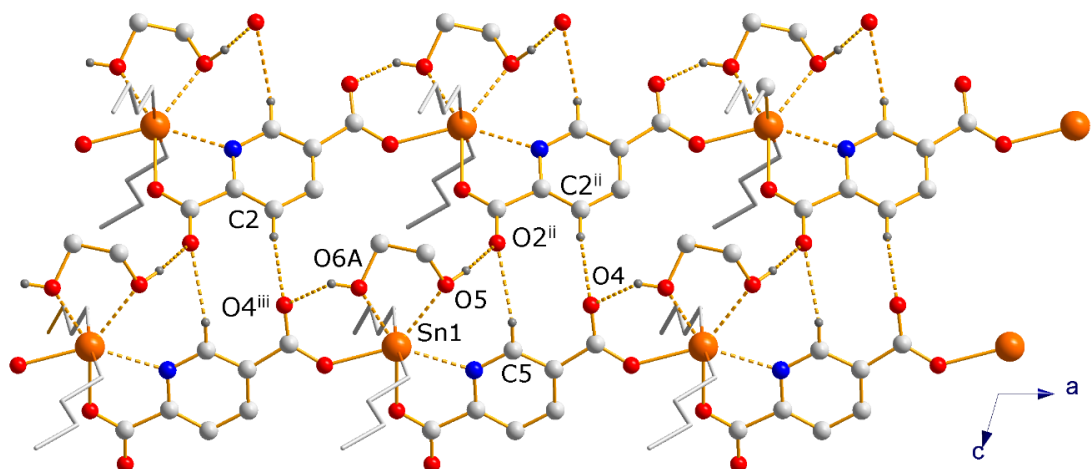


**Figura 52.** Fragmentos de la estructura en estado sólido del compuesto **5**: a) Unidad asimétrica del compuesto y b) geometría de coordinación alrededor del centro metálico. Para mayor claridad, no se muestra el desorden del grupo glicol y uno de los *n*-butilo.

A diferencia de las estructuras de los compuestos anteriores, el compuesto **5** no cuenta con disolvente en la red cristalina. En 1D se forma un polímero de coordinación, Figura 53. Interacciones intermoleculares tipo enlace de hidrógeno entre uno de los oxígenos del carboxilato de la posición 2 de la unidad 2,5-pdc y uno de los oxígenos del grupo glicol, con distancia de enlace O5–H5···O2, generan una red 2D unida por enlaces de hidrógeno con macrociclos de 27 miembros, Figura 54. La distancia H5···O2 es de 1.78 Å y el ángulo O5–H···O2 es 163°.

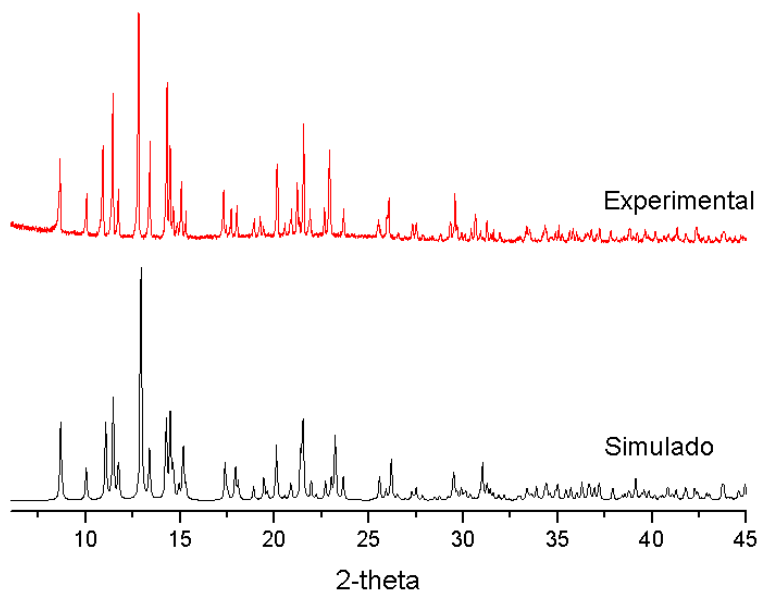


**Figura 53.** El compuesto **5** genera un polímero de coordinación en 1D. Operador de simetría: (i) - 1+x, y, z. Los átomos de hidrógeno y parte de los grupos *n*-butilo se omiten para mayor claridad.



**Figura 54.** El compuesto **5** genera una red 2D por enlaces de hidrógeno con macrociclos de 27 miembros en 2D. Operadores de simetría: (ii)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (iii)  $-1+x, y, z$ . Los átomos de hidrógeno y parte de los grupos n-butilo se omiten para mayor claridad.

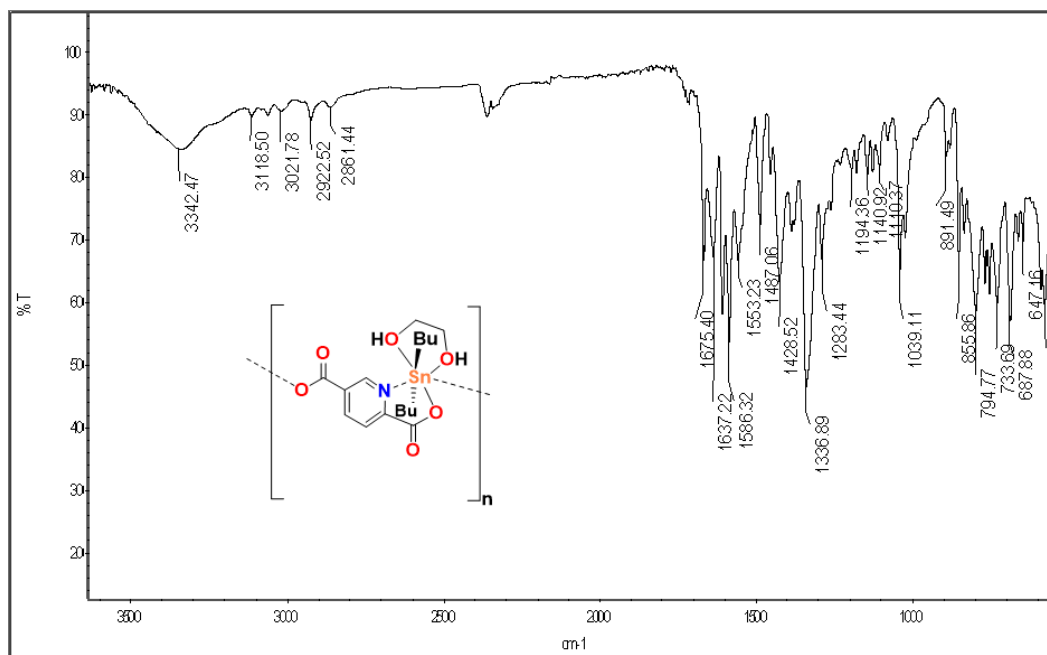
Mediante difracción de rayos X de polvos fue posible comparar los difractogramas experimental y calculado a partir de los datos obtenidos por difracción de rayos X de monocristal, lo que permite corroborar la pureza y cristalinidad del producto, Figura 55.



**Figura 55.** Difractogramas de rayos X de polvos experimental y calculado del compuesto **5**.

El espectro de IR del compuesto **5** muestra absorciones fuertes en  $\tilde{\nu}_{max}$  : 1586 y 1337, que son típicos para modos de coordinación mono- y/o anisobidentados de los carboxilatos hacia los grupos de diorganoestaño (IV), Figura 56.

Desafortunadamente en este caso no fue posible la caracterización del compuesto en disolución debido a la insolubilidad en disolventes orgánicos.

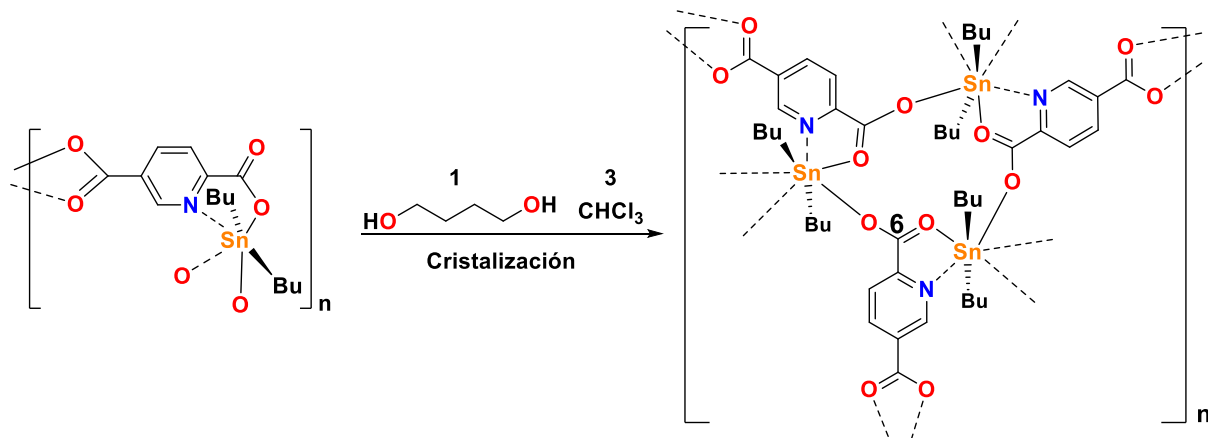


**Figura 56.** Espectro de IR del compuesto **5**.

**Tabla 5.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **5**.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Sn1–N1	2.488(3)	O1–Sn1–O3	75.43(12)
Sn1–O1	2.187(3)	O1–Sn1–O5	144.05(11)
Sn1–O3	2.232(3)	O1–Sn1–N1	69.64(11)
Sn1–O5	2.540(3)	O1–Sn1–O6	151.98(12)
Sn1–O6	2.521(9)	O3–Sn1–O5	140.51(11)
Sn1–C10	2.128(7)	O3–Sn1–O6	78.1(4)
Sn1–C14	2.094(5)	N1–Sn1–O5	74.42(11)
Ángulos de torsión [°]		C10A–Sn1–O1	101.5(5)
Sn1–O1–C6–O2	-173.7(4)	C10B–Sn1–O3	96.8(2)
Sn1–O1–C6–C1	7.3(6)	C14–Sn1–C10A	163.5(5)
Sn1–N1–C1–C2	-176.8(4)	C14–Sn1–O1	94.90(17)
Sn1–C14–C15–C16	171.9(5)	C14–Sn1–N1	91.48(19)
Sn1–O3–C7–C4	171.3(3)	C10A–Sn1–N1	96.3(7)

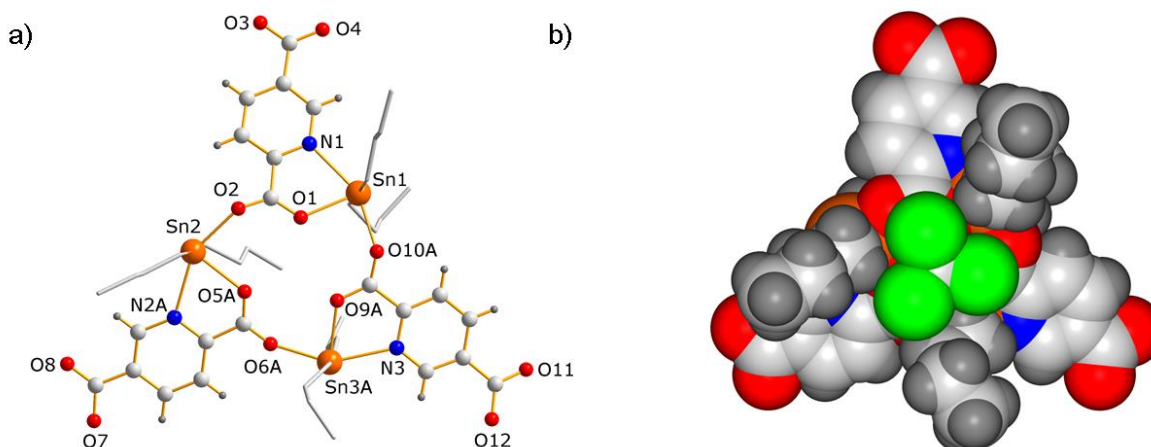
El compuesto **6** se preparó a partir de  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  en una mezcla de disolventes 1,4-butanodiol/ $\text{CHCl}_3$  (1:3, v/v) ; en el transcurso de una semana se formaron cristales tipo aguja que funden con descomposición en el intervalo de 325-327 °C, Esquema 16.



**Esquema 16.** Preparación del compuesto **6** a partir de una disolución del compuesto de estaño  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  en 1,4-butanodiol/ $\text{CHCl}_3$  (1:3, v/v).

El compuesto **6** cristaliza en un sistema cristalino monoclinico con el grupo espacial  $P2_1/n$ . La unidad asimétrica consiste en un macrociclo de 12 miembros conformado por tres unidades  $n\text{Bu}_2\text{Sn}$  enlazadas a

los grupos carboxilato de la posición 2 de tres unidades de 2,5-pdc, siendo estos independientes cristalográficamente, Figura 57. El número de coordinación alrededor de los centros metálicos es de siete con un poliedro de bipirámide pentagonal, Figura 57. Los grupos *n*-butilo enlazados al estaño proveen una cavidad hidrofóbica y se observa que una molécula de cloroformo se incluye en esta sección del macrociclo.

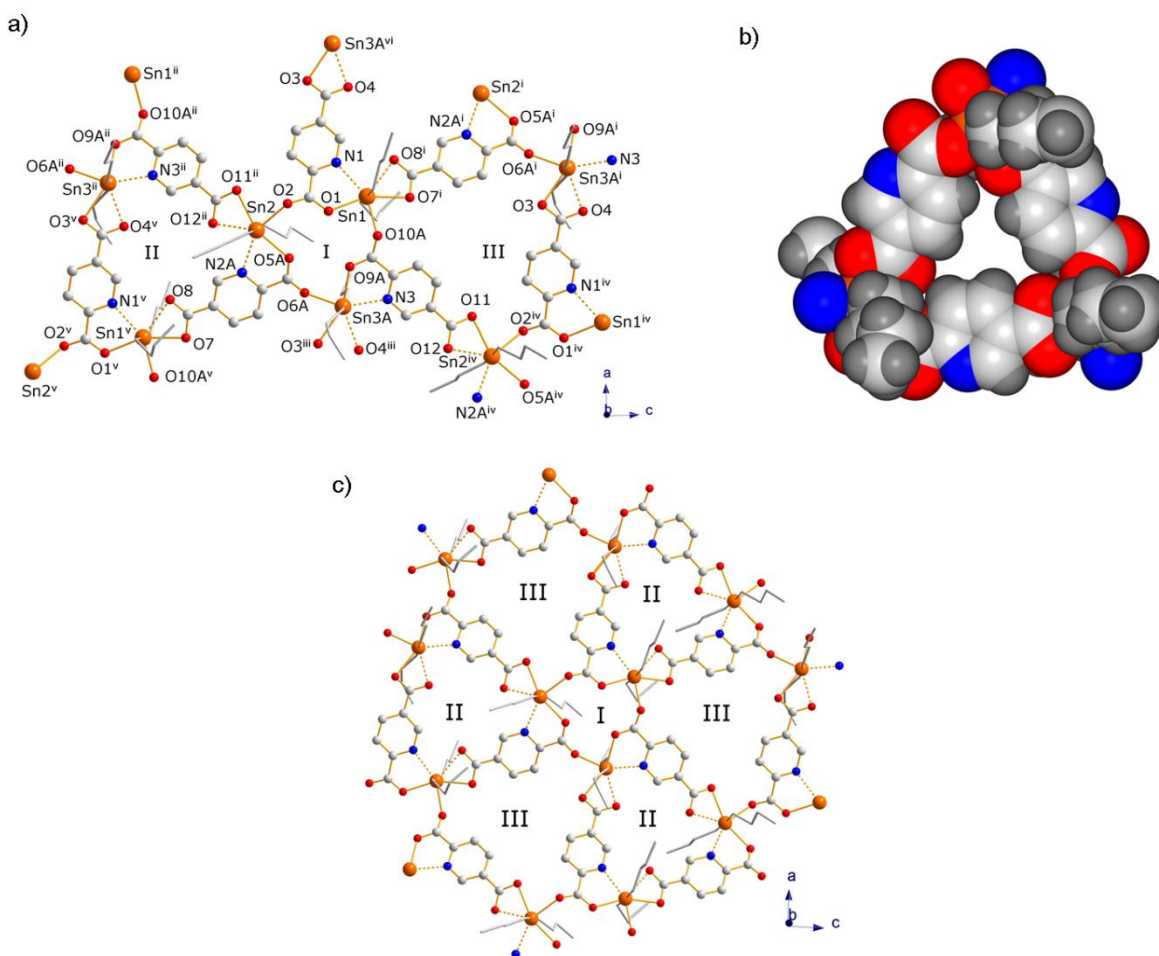


**Figura 57.** a) Unidad repetitiva del compuesto **6**, b) Perspectiva que muestra la inclusión de una molécula de cloroformo en la cavidad del macrociclo de 12 miembros, c) Poliedros de coordinación alrededor del centro metálico. Operadores de simetría: (i)  $0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$ , (ii)  $0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$ , (iii)  $-1+x, y, z$ .

En la red cristalina del compuesto **6** se observa un polímero de coordinación 2D con dos macrociclos trinucleares adicionales II y III, de composición molecular  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3$  de 18 y 27 miembros, respectivamente, Figura 58a. El macrociclo II es similar al que se observa en los compuestos  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{DMSO})]_3 \cdot 5\text{DMSO}$ ,  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{DMSO})]_3 \cdot 3\text{DMSO}$ ,  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ROH}$ , R = Et, Pr., reportado previamente,<sup>101, 117</sup> y el compuesto **1** de este proyecto de investigación. El macrociclo III es nuevo, Figuras 58a-b. Como se observa en la Figura 58c, se forma un polímero de coordinación 2D similar a una red trigonal con simetría  $C_3$  ligeramente ondulada.

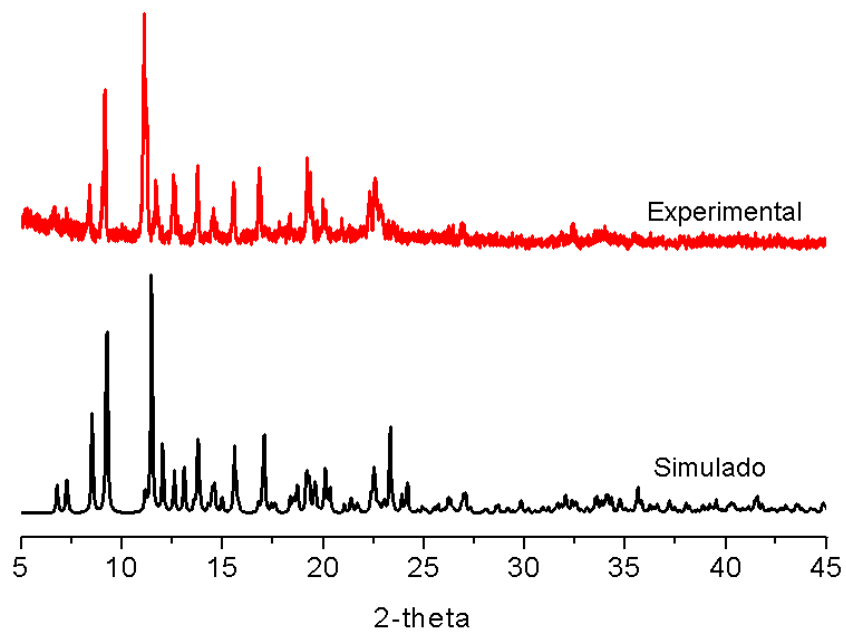
El difractograma de rayos X de polvos en un intervalo de  $2\theta = 5-60^\circ$  (tiempo de adquisición de 20 minutos) muestra el patrón experimental del compuesto **6**, que concuerda con el simulado a partir de los datos de rayos X de monocristal, Figura 59. Cuando se incrementa

el tiempo se adquisición (3 horas) se pierden picos, lo que indica la descomposición del compuesto posiblemente debido a la pérdida de cloroformo en la red cristalina.

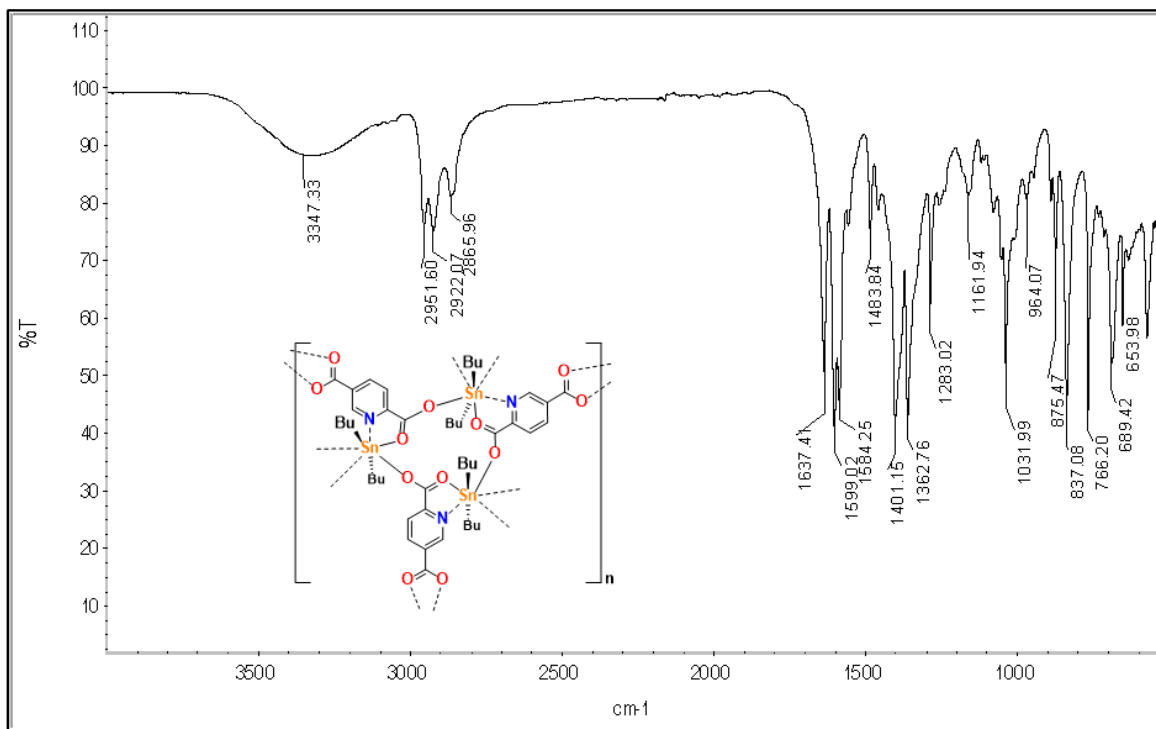


**Figura 58.** a) Fragmento del polímero de coordinación 2D del compuesto **6** con los macrociclos I, II y III. b) Perspectiva de llenado del macrociclo III, c) Fragmento del polímero de coordinación 2D que muestra la formación de una red de pseudosimetría trigonal.

El espectro de IR del compuesto **6** muestra absorciones fuertes en  $\tilde{\nu}_{max}$  : 1589, 1401 y 1363, que son típicos para modos de coordinación mono- y/o anisobidentados de los carboxilatos hacia los grupos de diorganoestaño (IV), Figura 60.



**Figura 59.** Difractograma de rayos X de polvos del compuesto 6.



**Figura 60.** Espectro de IR del compuesto 6.



**Tabla 6.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **6**.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Sn1–N1	2.449(6)	O1–Sn1–N1	70.14(19)
Sn1–O1	2.263(5)	O1–Sn1–O7	157.7(2)
Sn1–C22	2.122(8)	C26–Sn1–C22	179.6(10)
Sn1–C26	2.100(9)	C22–Sn1–O1	89.1(3)
Sn2–O2	2.259(5)	C22–Sn1–N1	91.3(3)
Sn2–N2	2.470(15)	C26–Sn1–O1	92.0(12)
Sn2–C30	2.109(8)	C26–Sn1–N1	88.2(11)
Sn2–C34	2.117(9)	O2–Sn2–N2	150.4(3)
Sn3–O3	2.390(7)	C30–Sn2–C34	176.1(6)
Sn3–N3	2.467(8)	C30–Sn2–N2	96.1(6)
Sn3–C38	2.123(10)	C30–Sn2–O2	91.4(3)
Sn3–C72	2.101(10)	C34–Sn2–N2	96.4(11)
		C34–Sn2–O2	91.7(7)
Ángulos de torsión [°]		O3–Sn3–N3	133.4(3)
Sn1–O1–C6–O2	–176.7(6)	O3–Sn3–O4	53.8(2)
Sn1–N1–C1–C6	10.0(9)	C42–Sn3–C38	173.7(15)
Sn1–C22–C23–C24	178.9(6)	C42–Sn3–N3	89.6(10)
Sn2–N2–C12–C11	177.9(12)	C42–Sn3–O4	96.8(8)
Sn2–C30–C31–C32	178.4(7)	C38–Sn3–N3	92.0(7)
Sn3–N3–C19–C18	173.3(6)	C38–Sn3–O4	84.1(8)
Sn3–N3–C15–C16	176.6(7)		

**Tabla 7.** Datos de difracción de rayos-X de monocristal para los compuestos **1, 3, 4, 5 y 6.**

	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Fórmula química	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>57.2</sub> H <sub>57.2</sub> N <sub>9.04</sub> O <sub>13.86</sub> Sn <sub>3</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>104</sub> N <sub>8</sub> O <sub>24</sub> Sn <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>6</sub> Sn
fw (g·mol <sup>-1</sup> )	862.01	1448.96	2084.51	460.08
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Pna2(1)	P-1	P 21/c	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	10.7212(13)	7.64695(18)	17.9418(2)	9.2055(3)
b/Å	21.455(3)	19.7579(9)	19.1916(3)	16.0036(6)
c/Å	14.6173(18)	22.0539(8)	26.3970(3)	13.8062(5)
α/deg	90	65.168(4)	90	90
β/deg	90	80.484(3)	96.7674(11)	106.498(4)
γ/deg	90	85.932(3)	90	90
V/Å <sup>3</sup>	3362.4(7)	2982.4(2)	9026.01(19)	1950.20(12)
Z	4	2	4	4
T/K	100(2)	99.9(3)	99.97(11)	200.00(10)
λ/Å	0.71073	0.71073	1.54184	0.71073
μ/mm <sup>-1</sup>	1.547	1.318	9.337	1.341
ρ <sub>calcd</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.703	1614	1.534	1.567
F(000)	1720	1449.0	4224.0	936.0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.23 x 0.14 x 0.09	0.39 × 0.16 × 0.11	0.4 × 0.15 × 0.15	0.08 × 0.05 × 0.03
θ Rango/°	1.69- 25.99	5.402-58.292	6.77-129.99	5.27-58.488
Límites de hkl	-12<=h<=13 -26<=k<=21 -17<=l<=18	-10 ≤ h ≤ 9 -24 ≤ k ≤ 26 -19 ≤ l ≤ 29	-21 ≤ h ≤ 13 -22 ≤ k ≤ 22 -31 ≤ l ≤ 31	-12 ≤ h ≤ 12 -21 ≤ k ≤ 21 -18 ≤ l ≤ 16
No. de reflexiones colectadas	16778	26153	34519	15815
No. de reflexiones indep. (R <sub>int</sub> )	6379 (0.0679)	13613(0.0337)	15336(0.0387)	4694(0.0360)
No. de datos / restricciones/ parámetros	6379 / 4 / 429	13613/1140/1078	15336/836/1262	4694/154/294
GOOF	1.009	1.110	1.189	1.089
R <sub>I</sub> , <sup>a</sup> wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (I > 2σ(I))	0.0498, 0.0915	0.0557, 0.1157	0.0587, 0.1391	0.0518, 0.0973
R <sub>I</sub> , <sup>a</sup> wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.0741, 0.0999	0.0731, 0.1240	0.0654, 0.1432	0.0651, 0.1030
Densidad de electrones residual/e·Å <sup>-3</sup>				

---

---

## Capítulo 4

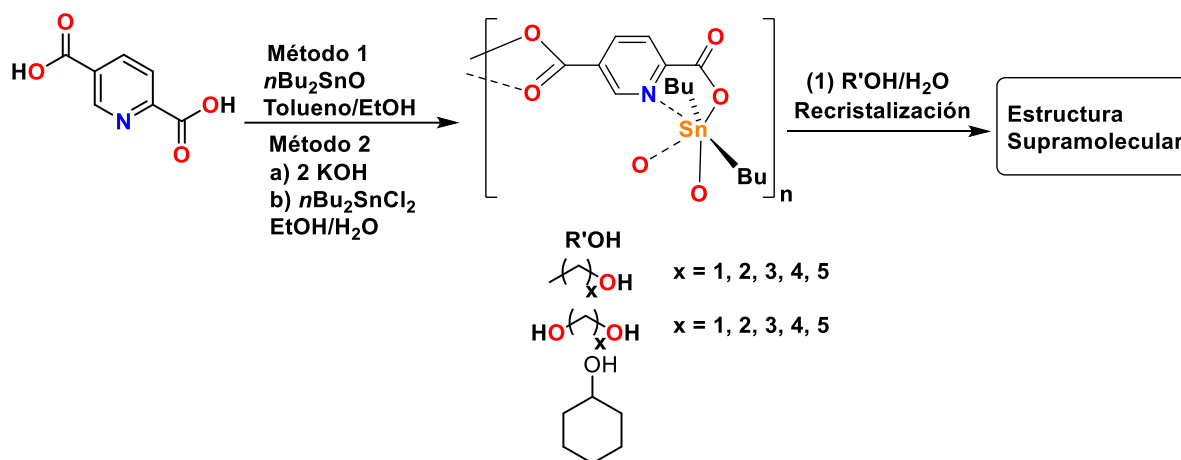
### Discusión y resultados:

Formación de estructuras metal-orgánicas de estaño  
ensamblados por enlaces de hidrógeno en 3D

---

---

En este apartado, nos enfocamos a la preparación de estructuras supramoleculares en 3D ensambladas por enlaces de hidrógeno a partir del producto del autoensamble del ácido 2,5-piridindicarboxílico y el óxido de di-*n*-butilestaño (IV) (método 1) o a partir de dicloruro de di-*n*-butilestaño (IV) y 2,5-piridindicarboxilato de potasio (método 2). La primera etapa de síntesis consistió en la preparación del compuesto  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  y posteriormente se efectuaron recristalizaciones en alcoholes primarios y secundarios, y dioles, Esquema 17. Los análisis de los ensambles preparados se analizaron principalmente por difracción de rayos X de monocristal y de polvos, TGA-DSC, IR y análisis elemental.



**Esquema 17.** Preparación de estructuras supramoleculares de estaño (IV) a partir del ácido 2,5pdc- $\text{H}_2$  y  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  ó 2,5-pdc $\text{K}_2$  y  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ .

#### *Experimentos de cristalización con alcoholes*

Cuando  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  se recristaliza en metanol, como anteriormente se ha descrito, se forma un polímero de coordinación en 2D, mientras que con EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  y PrOH/ $\text{H}_2\text{O}$  la reacción conduce a la formación de estructuras supramoleculares en 3D ensambladas por enlaces de hidrógeno,  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{ROH}\}_n$ ,  $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}$ .<sup>101, 117</sup>

En base a lo reportado en la literatura, el ensamble supramolecular  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}\}_n$  se preparó de acuerdo al método de síntesis 1, a partir del ácido 2,5-piridindicarboxílico y el óxido de di-*n*-butilestaño (IV) a reflujo de tolueno/etanol (3:1, v/v), Esquema 15. La suspensión se mantuvo a reflujo durante 1 hora, utilizando una trampa Dean Stark para extraer la mezcla azeotrópica de etanol/agua. Se dejó refluir durante seis horas y después la mitad del volumen del disolvente se extrajo en la línea de vacío. El

restante se dejó a evaporación lenta a temperatura ambiente; en el transcurso de 15 días se formaron cristales cúbicos, los cuales se separaron por filtración. Mientras más lenta se hace la evaporación, más crecen los cristales; pueden crecer hasta aproximadamente 0.5 cm por cada lado. Estos cristales funden con descomposición en el intervalo de 305-307 °C.

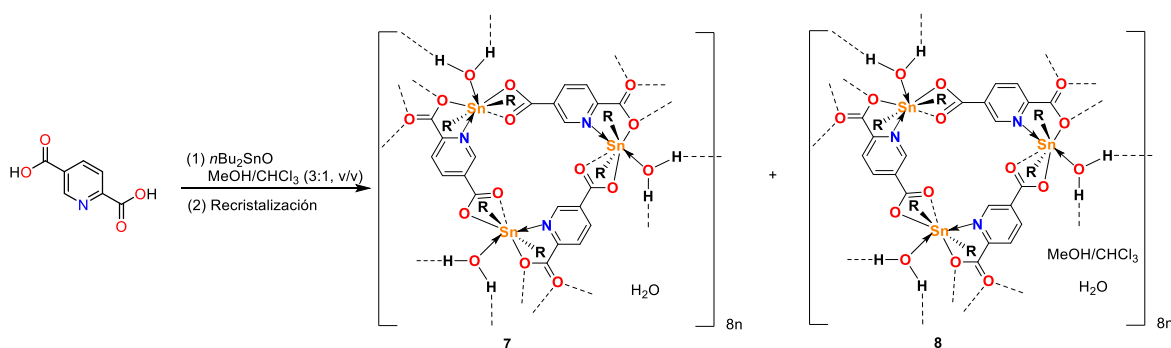
Cristales del ensamble  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n$  se obtuvieron a partir de una disolución del compuesto  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})_3]_n$  en propanol/agua (3:1, v/v) por evaporación lenta a temperatura ambiente. En el transcurso de 10 días se formaron cristales cúbicos y funden con descomposición en el intervalo 306-308 °C.

Como se describió en la sección de antecedentes, para la formación de estas estructuras metal-orgánicas 3D ensambladas por enlaces de hidrógeno, es necesaria la presencia de agua y alcohol adicional en la red cristalina para llenar las grandes cavidades de los ensambles. Teniendo esta consideración, se inició un estudio efectuando recristalizaciones en una serie más amplia de alcoholes y dioles. En algunos casos se utilizaron mezclas de disolvente con cloroformo ROH/CHCl<sub>3</sub> (3:1 o 1:1, v/v), con el fin de aumentar la solubilidad del compuesto de estaño  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$ . El análisis de los difractogramas de rayos X de polvos adquiridos en un rango  $2\theta = 5\text{--}60^\circ$ , indica la formación de estructuras en 3D ensambladas por enlaces de hidrógeno en los siguientes disolventes: MeOH/CHCl<sub>3</sub>, 2-propanol, *isobutanol*, *tert*-butanol, 1,4-butanodiol/CHCl<sub>3</sub>, 1,5-pentanodiol/CHCl<sub>3</sub> y tiodiglicol/CHCl<sub>3</sub>, Figura 61. Con *n*-pentanol, *n*-hexanol y 1,6-hexanodiol no se observó un cambio de fase con respecto al compuesto  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$ , mientras que con ciclohexanol y *tert*-butanol se formaron fases distintas a las del ensamble 3D por enlaces de hidrógeno, de los cuales no se obtuvieron cristales de buena calidad para su estudio por difracción de rayos X de monocristal y que solo pudieron ser evidenciadas por difracción de rayos X de polvos.

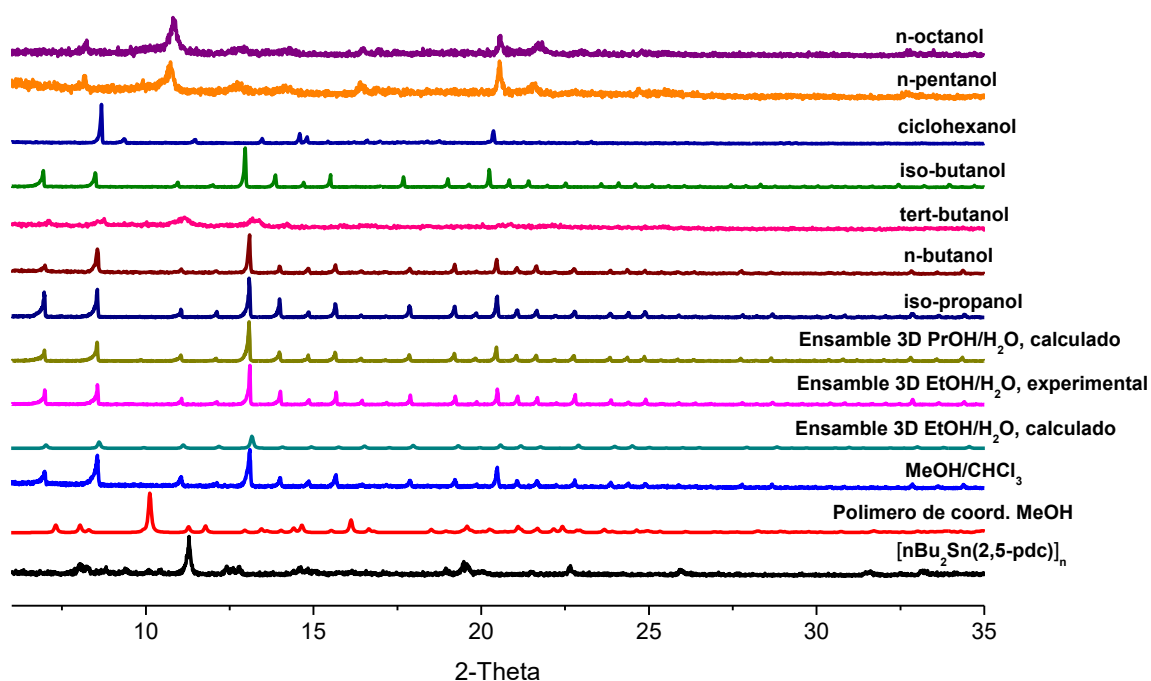
Los ensambles supramoleculares 3D ensambladas por enlaces de hidrógeno **7** y **8** se formaron de manera *in situ* a partir de la reacción del ácido 2,5-piridindicarboxílico y el óxido de di-*n*-butilestaño (IV) en una disolución de metanol/cloroformo (3:1, v/v). La disolución se mantuvo a reflujo durante 6 horas y se eliminó el 50% del disolvente por medio de la línea de vacío. El disolvente restante se eliminó a temperatura ambiente por evaporación lenta y en el transcurso de 12 horas se formaron dos tipos de cristales, unos en forma de aguja y otros cúbicos. Estos cristales se separaron bajo el microscopio y estudios por difracción de rayos X de monocristal mostraron que los cristales tipo aguja corresponden al ensamble

supramolecular **7** y los cúbicos al ensamble **8**, respectivamente, Esquema 18. Debido a la menor estabilidad y cantidad de los cristales del ensamble supramolecular **7**, solo fue posible el estudio por difracción de rayos X de monocristal. En condiciones experimentales los cristales se degradan muy fácilmente y no fue posible reproducirlos posteriormente. Mientras tanto, los cristales cúbicos del ensamble **8** se caracterizaron por espectroscopía de IR, análisis elemental, TGA-DSC, difracción de rayos X de polvos y de monocristal. Los cristales funden con descomposición en el intervalo de 322-324 °C.

Otro método para la obtención del ensamble supramolecular **8** consiste en el uso del método 1, descrito en el Esquema 18, para obtener el intermediario  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  seguido de una posterior recristalización a temperatura ambiente en metanol/cloroformo (3:1, v/v).

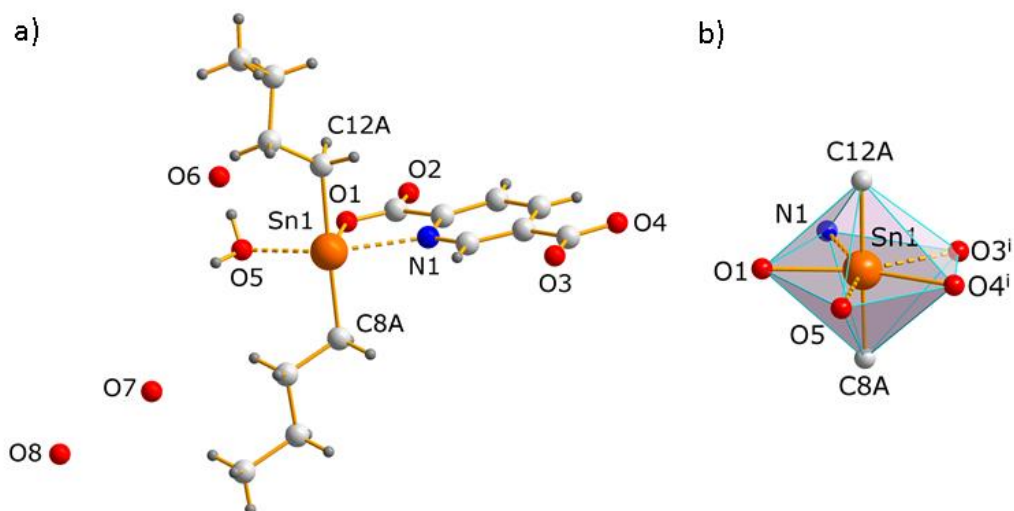


**Esquema 18.** Preparación de los ensambles supramoleculares por enlaces de hidrógeno 3D **7** y **8**.



**Figura 61.** Difractogramas de rayos X de polvos de las estructuras formadas en los experimentos de la reacción entre  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  y diferentes alcoholes.

El análisis de la estructura del ensamble supramolecular **7** muestra que la unidad asimétrica consiste en un centro metálico con dos grupos *n*-butilo, una unidad del ligante 2,5-pdc y una molécula de agua coordinada al estaño (distancia Sn1–O5 de 2.258 (4) Å); adicionalmente hay tres moléculas de agua no coordinadas, una de ellas en posición especial (O8), Figura 62a. La geometría de coordinación alrededor del centro metálico es una bipirámide pentagonal distorsionada, Figura 62b. Las distancias de los enlaces Sn1–O1 y N1–Sn1 son 2.249 (4) Å y 2.378 (5) Å, respectivamente. El ángulo de enlace C–Sn–C es de 178.0 (16)°.

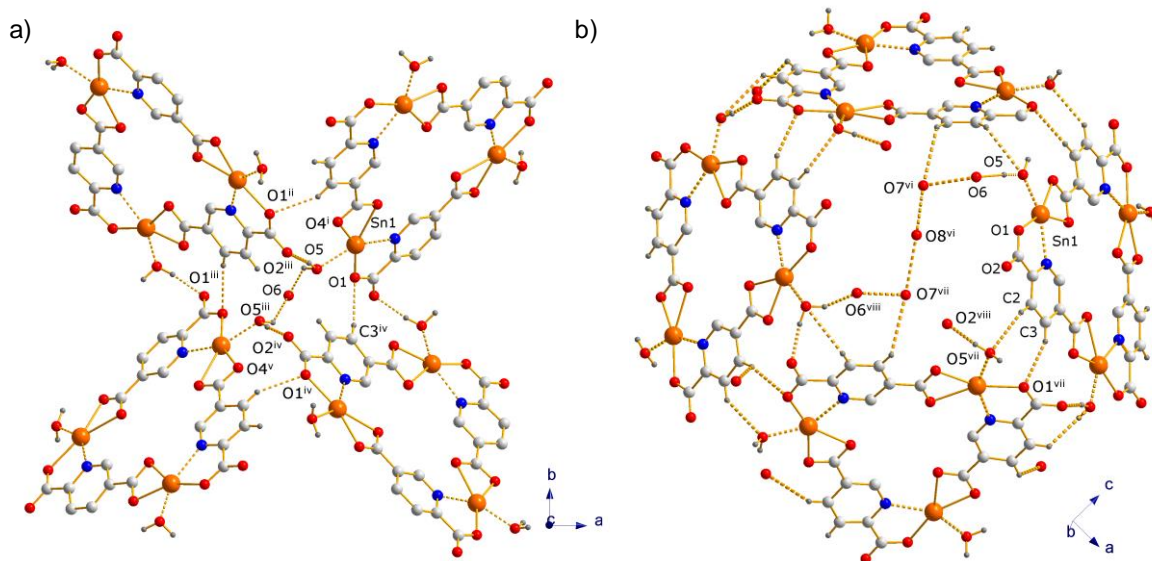


**Figura 62.** Estructura supramolecular ensamblada por enlaces de hidrógeno **7**, a) unidad asimétrica, b) poliedro de coordinación alrededor del estaño. Operador de simetría: (i) z, 1-x, 1-y.

La estructura tridimensional se ensambla principalmente diferentes interacciones no covalentes: El primer tipo de interacción se forma entre el grupo CH aromático de la posición 4 y el oxígeno O1 del anillo quelato (2.47 Å, 3.34 Å, 155°). El segundo tipo de interacción ocurre entre el CH de la posición 3 y las moléculas de agua coordinadas al átomo de estaño (2.54 Å, 3.33 Å, 144°). El tercer tipo de interacción se forma entre las moléculas de agua coordinadas al centro metálico y los grupos carbonilo no coordinados del carboxilato en la posición 2 (1.92 Å, 2.80 Å, 171°). El cuarto tipo de interacciones se lleva a cabo entre las moléculas de agua coordinadas y no coordinadas (2.00 Å, 2.70 Å, 133°).

La red cristalina se refuerza con 18 enlaces de hidrógeno y con las interacciones entre las moléculas de agua adicionales que son necesarias para la formación de la estructura en 3D. Figura 63. En la perspectiva molecular que se muestra en dirección del eje c en la Figura 63b se observa que cinco moléculas de agua no coordinadas participan en la formación de enlaces de hidrógeno entre 4 componentes trinucleares del ensamble supramolecular; las distancias O6···O7 y O7···O8 son de 2.960 Å y de 2.725 Å. La distancia O7···O7 es de 5.410 Å. Esto evidencia que las moléculas de agua en la red cristalina organizan y ensamblan la estructura supramolecular en 3D, similar a los ensambles supramoleculares de composición molecular  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ROH}]_n$ , R = Et, Pr.<sup>101, 117</sup> Es una estructura altamente simétrica formada por 8 unidades de trímero de estaño, dando un total de 48 componentes (24 unidades de diorganoestaño (IV) y 24 unidades del ligante 2,5-pdc) que con las moléculas de agua ensamblan la estructura supramolecular.

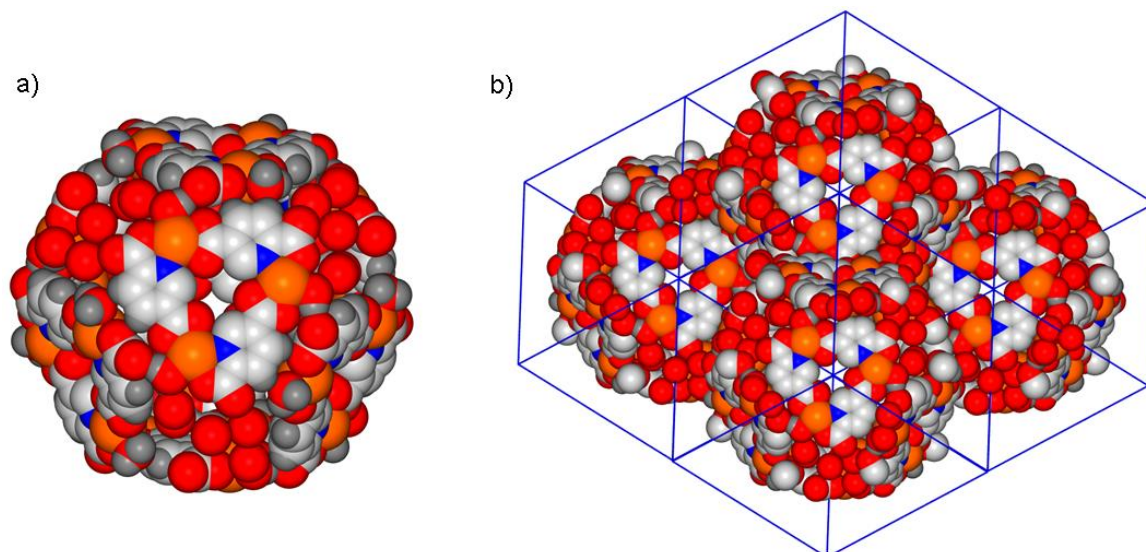
En la red cristalina las esferas se organizan conforme a un empaquetamiento cúbico centrado en el interior de las ocho moléculas trinucleares que ocupan las caras de un octaedro truncado. Es importante mencionar que estas estructuras ensambladas no están aisladas; al crecer la red cristalina, se observa que comparten caras entre sí, Figura 64. Las caras están separadas por una distancia de 21.4 Å.



**Figura 63.** a) Enlaces de hidrógeno entre 4 unidades macrocíclicas en dirección al eje c, b) perspectiva que muestra la formación de enlaces de hidrógeno considerando la mitad de una esfera del ensamble supramolecular 7. Para mayor claridad se omitieron los grupos *n*-butilo y parte de los hidrógenos.

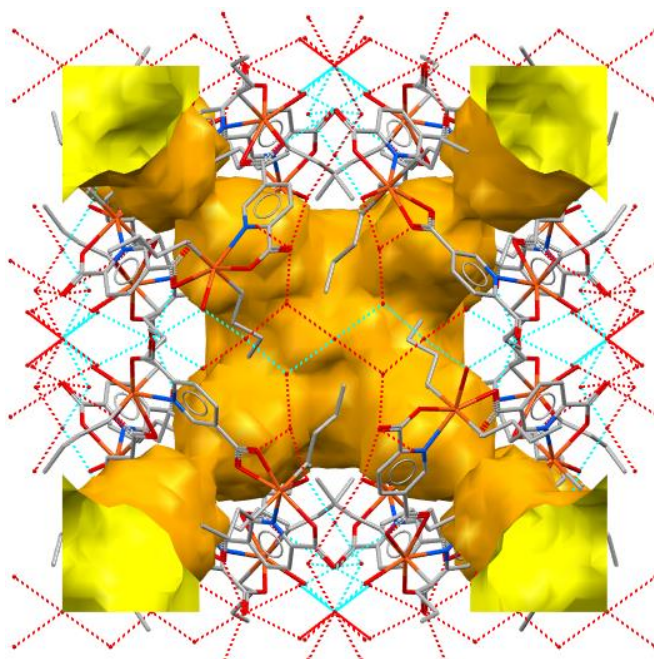


Operadores de simetría: (i)  $z, 1-x, 1-y$ , (ii)  $0.5-y, -0.5+z, 1.5-x$ , (iii)  $1-x, -y, z$ , (iv)  $0.5+y, 0.5-z, 1.5-x$ , (v)  $1-z, -1+x, 1-y$ , (vi)  $-0.5+z, -0.5+x, 0.5+y$ , (vii)  $1.5-z, -0.5+x, 0.5-y$ , (viii)  $x, -y, 1-z$ .



**Figura 64.** a) Perspectiva de llenado de la esfera supramolecular 3D ensamblada por enlaces de hidrógeno **7**, b) esferas compartiendo caras en la red cristalina. Para mayor claridad se omitieron los grupos *n*-butilo y parte de los átomos de hidrógeno.

El volumen de la celda unitaria para esta estructura es de  $15,177.40 \text{ \AA}^3$  (4.6% y 0.7% menor que las estructuras previamente reportadas). El volumen en el interior de la esfera se calculó mediante el programa PLATON. El volumen calculado de esta manera es de  $1,788 \text{ \AA}^3$  y representa el 12% del volumen total, Figura 65.



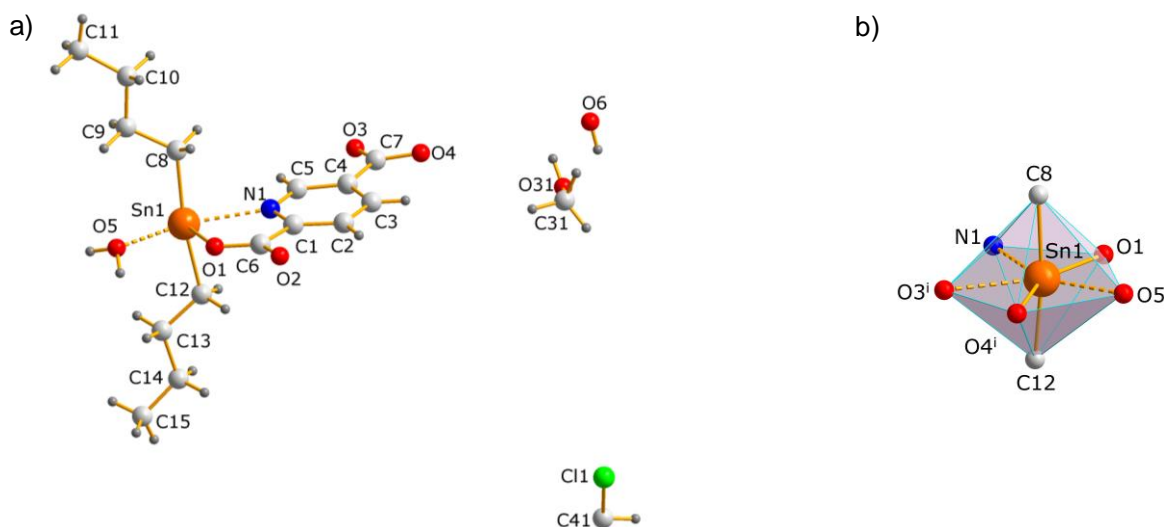
**Figura 65.** Volumen calculado en el interior del ensamble supramolecular **7**.

**Tabla 8.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **7**.

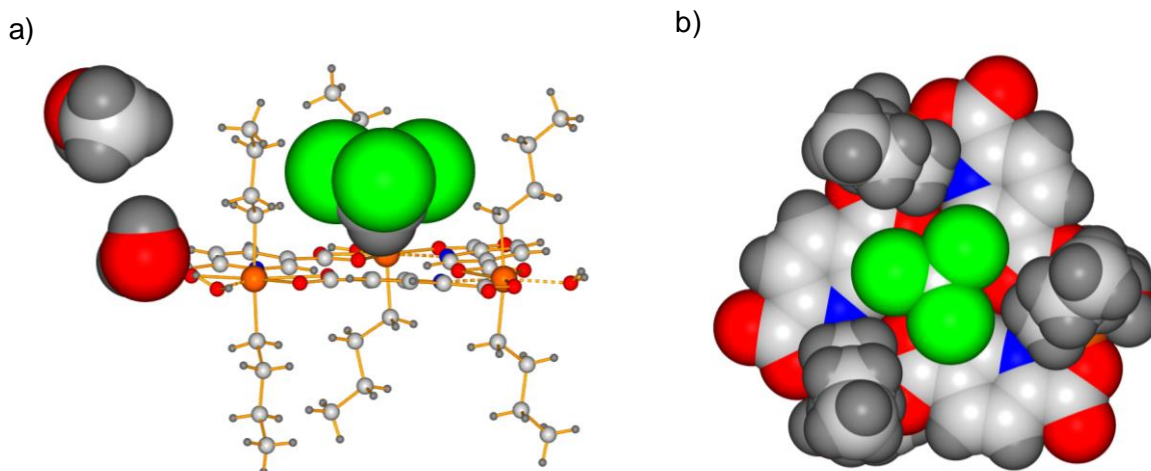
Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Sn1–N1	2.387(5)	O1–Sn1–O3	150.96(14)
Sn1–O1	2.249(4)	O5–Sn1–O1	77.73(15)
Sn1–O3	2.462(4)	O1–Sn1–N1	70.72(16)
Sn1–O5	2.258(4)	O1–Sn1–O4	153.95(15)
Sn1–C8	2.135(6)	O5–Sn1–O3	131.30(15)
Sn1–C12	2.134(7)	O5–Sn1–O4	76.30(15)
		O5–Sn1–N1	148.44(16)
		N1–Sn1–O3	80.24(16)
Ángulos de torsión [°]		C8–Sn1–C12	178.0(16)
Sn1–O1–C7–O2	–179.6(4)	C8–Sn1–N1	90.0(6)
Sn1–O1–C7–C1	–0.9(7)	C8–Sn1–O1	92.3(8)
Sn1–N1–C1–C2	173.5(5)	C12–Sn1–N1	88.6(8)
Sn1–C12–C13–C14	–164(3)	C12–Sn1–O1	90.8(12)
Sn1–N1–C5–C4	–174.9(5)		

El ensamble supramolecular **8** cristaliza en un sistema cúbico con el grupo espacial  $I23$  con un volumen de la celda unitaria de 15, 399.6 Å<sup>3</sup>, ligeramente más grande que en **7** (1.4 %). El volumen es 3.18 % menor que en la estructura reportada previamente con *n*-propanol/H<sub>2</sub>O.<sup>101</sup> La unidad asimétrica del ensamble supramolecular **8** consiste en una unidad del compuesto

$[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]$ , una molécula de metanol, una de cloroformo y una de agua, los últimos dos en posición especial con simetría cristalográfica, Figura 66a. El poliedro de coordinación alrededor del centro metálico es similar al compuesto **7**, Figura 66b. Comparado con los ensambles reportados  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ROH}\}_n$ , R = Et, Pr., y el ensamble supramolecular **7**, en esta nueva estructura una molécula de cloroformo se incorpora en el espacio hidrofóbico que generan los grupos *n*-butilo, Figuras 67-69. El modo de coordinación de los grupos carboxilato del ligante 2,5-pdc al centro metálico es de tipo monodentado para la posición 2, que junto con el enlace coordinativo del nitrógeno de la piridina forma el anillo quelato de 5 miembros con las distancias de enlace Sn1–O1, 2.257(4) Å y N1–Sn1, 2.394(5) Å. La distancia Sn1–O5 es de 2.241(4) Å, más corta que en el compuesto **7** (2.258 Å). Los grupos *n*-butilo en el estaño están en posición *trans* con las siguientes distancias y ángulos de enlace: Sn1–C8, 2.121(7) Å, Sn1–C12, 2.132(7) Å y C–Sn–C, 171.5 (3)°.

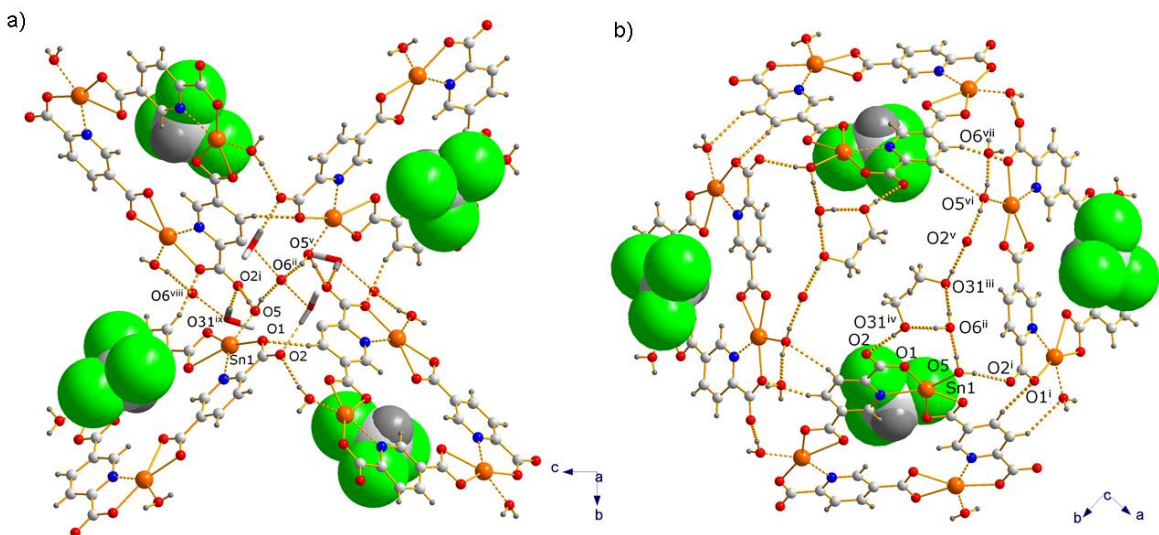


**Figura 66.** a) Unidad asimétrica del ensamble **8**, b) poliedro de coordinación alrededor del estaño. Nota: Las moléculas de agua (O6) y el cloroformo (C41) se encuentran en posición especial.



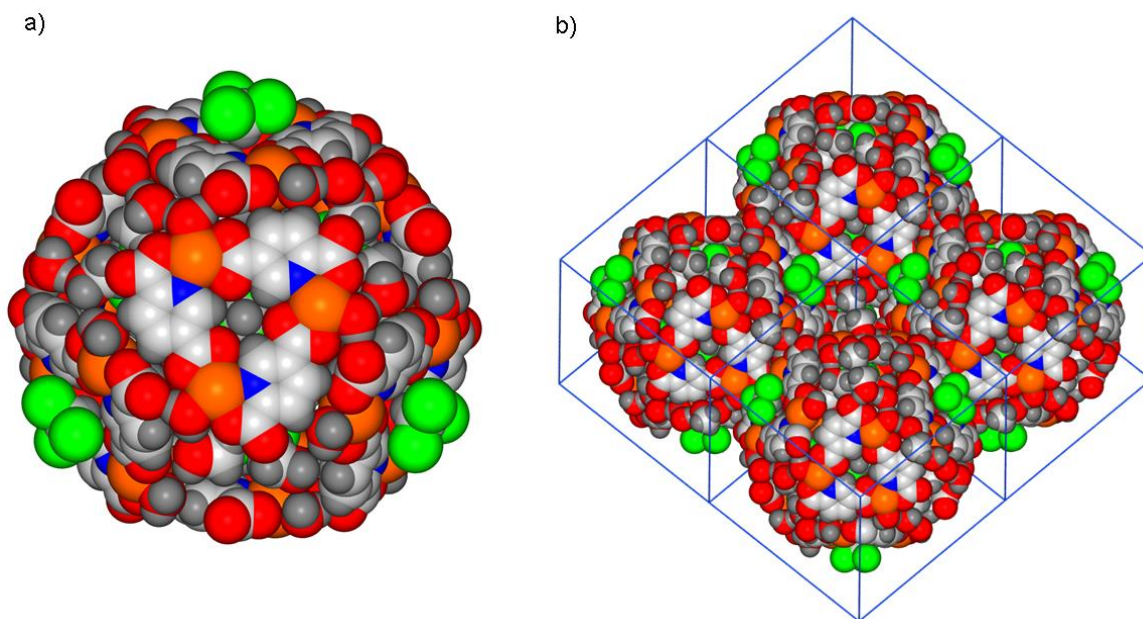
**Figura 67.** a) Perspectiva que muestra la inclusión de una molécula de cloroformo en el centro del macrociclo del ensamble supramolecular **8**, b) Perspectiva de llenado de espacio.

Cada trímero participa en 18 enlaces de hidrógeno, como se mencionó antes, las esferas son compartidas, por lo que el número de enlaces de hidrógeno es de 72 por esfera. Otra de las características de esta nueva estructura comparada con las reportadas previamente (ensambles 3D con EtOH/H<sub>2</sub>O y PrOH/H<sub>2</sub>O) es, si consideramos una cara de la esfera, que en ella las interacciones intermoleculares se efectúan entre las moléculas de agua coordinados al estaño, los grupos carbonilo no coordinados del carboxilato en la posición 2 (O2), las moléculas del alcohol y el agua no coordinado. Es importante destacar que cuatro moléculas de metanol están involucradas en las interacciones intermoleculares considerando la mitad de una esfera, Figura 68; Las distancias O31–H···O2 y O6–H···O31 son de 1.98 Å (O31···O2 = 2.80 Å, 177.8°) y 1.85 Å (2.70 Å, 176°), respectivamente. La composición molecular del compuesto **8** es  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3\}$ . De manera análoga al compuesto **7**, las esferas comparten caras, Figura 69. Se observa que las moléculas de cloroformo quedan incluidas en las caras que forman el octaedro truncado, 4 moléculas se incorporan en el interior y 4 hacia el exterior. Las caras de la esfera están separadas por una distancia de 21.5 Å.



**Figura 68.** a) Enlaces de hidrógeno entre 4 unidades macrocíclicas en dirección al eje a, b) perspectiva que muestra la formación de enlaces de hidrógeno considerando la mitad de una esfera del ensamble supramolecular **8**. Para mayor claridad se omitieron los grupos *n*-butilo y parte de los hidrógenos. Operadores de simetría: (i) 1.5-*y*, 0.5-*z*, -0.5+*x*, (ii) 1-*z*, 1-*x*, -1+*y*, (iii) *z*, 1-*x*, 1-*y*, (iv) *z*, *x*, -1+*y*, (v) *x*, 1-*y*, -*z*, (vi) 0.5+*z*, -0.5+*x*, -0.5+*y*, (vii) 1.5-*y*, 0.5-*z*, -0.5+*x*, (viii) 0.5+*x*, 1.5-*y*, 0.5-*z*, (ix) 1.5-*x*, 1.5-*y*, -0.5+*z*.

El estudio de difracción de rayos-X de monocristal revela que hay más densidad electrónica en la cavidad; esto sugiere que pueden estar incluidas moléculas de disolvente dentro de los poros de la estructura supramolecular (MeOH, CHCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O). El análisis elemental experimental de cristales del compuesto **8** son los siguientes: C 36.86, H 4.39, N 2.76. En la tabla 9 se propone la composición molecular y el análisis elemental calculado de acuerdo a la proporción del disolvente en la estructura por unidad de trímero {[*n*Bu<sub>2</sub>Sn(2,5pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>.

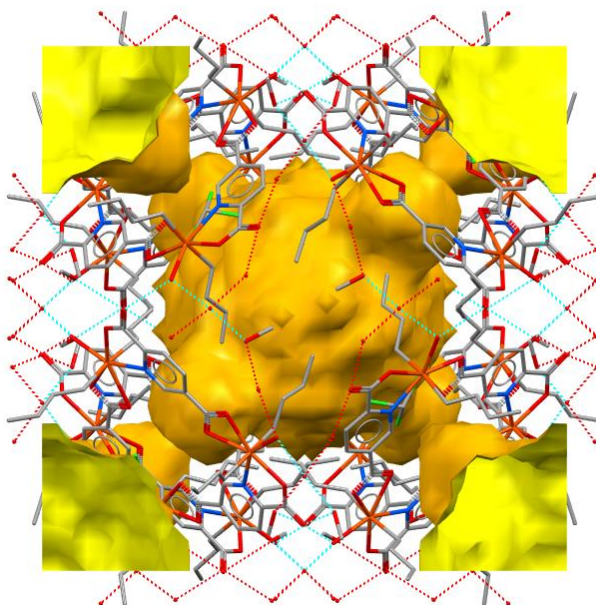


**Figura 69.** a) Perspectiva de llenado de la esfera supramolecular 3D ensamblada por enlaces de hidrógeno **8**, b) esferas compartiendo caras en la red cristalina. Para mayor claridad se omitieron los grupos *n*-butilo y parte de los átomos de hidrógeno.

**Tabla 9.** Análisis elemental calculado del compuesto **8**.

Composición molecular	Fórmula química	PM	C	H	N
Experimental			36.86	4.39	2.76
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{49}\text{H}_{85}\text{N}_3\text{O}_{19.5}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$	1490.70	39.48	5.75	2.82
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O}) \cdot 2\text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{86}\text{N}_3\text{O}_{19.5}\text{Sn}_3\text{Cl}_6$	1610.07	37.30	5.38	2.61
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O}) \cdot 3\text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{N}_3\text{O}_{19.5}\text{Sn}_3\text{Cl}_9$	1729.44	35.42	5.07	2.43
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{49}\text{H}_{88}\text{N}_3\text{O}_{21}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$	1517.72	38.78	5.84	2.77
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{CH}_4\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{88}\text{N}_3\text{O}_{20.5}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$	1521.73	39.46	5.83	2.76
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{CH}_4\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{91}\text{N}_3\text{O}_{21.5}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$	1552.77	39.45	5.91	2.71
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{CH}_4\text{O})\}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{N}_3\text{O}_{21}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$	1371.33	42.04	6.17	3.06
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{CH}_4\text{O}) \cdot 2\text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{92}\text{N}_3\text{O}_{22}\text{Sn}_3\text{Cl}_6$	1668.13	36.72	5.56	2.52

El volumen calculado del espacio en el interior del compuesto **8** es de  $1978 \text{ \AA}^3$ , 12.8% del volumen de la celda unitaria ( $15,399.6 \text{ \AA}^3$ ), Figura 70. Este volumen es 10.6% y 7% mayor al calculado para los compuestos **7** y  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}\}$ ,<sup>101</sup> Tabla 14.

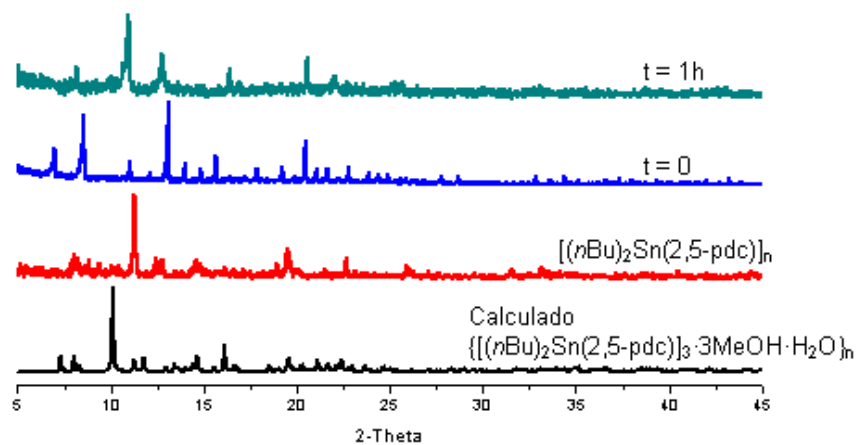


**Figura 70.** Volumen calculado en el interior del ensamblaje supramolecular **8**.

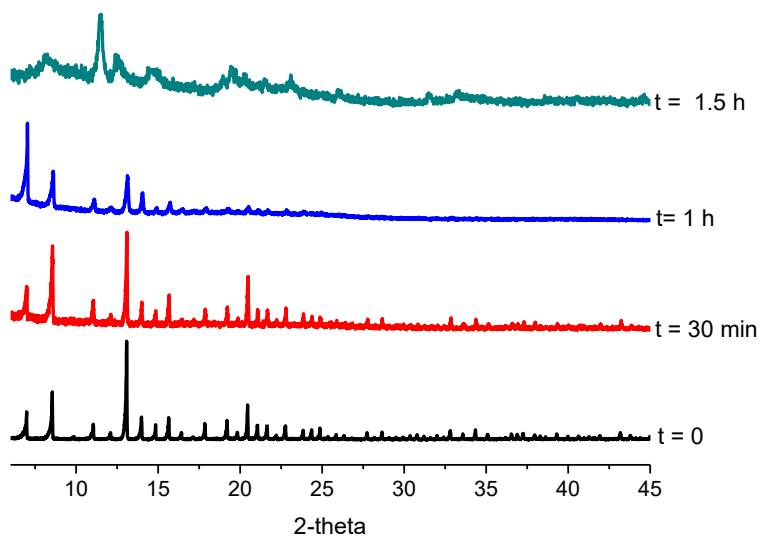
Una vez extraídos de la disolución de cristalización, cristales del compuesto **8** son inestables en el ambiente ( $T = 293 \text{ K}$ ), de acuerdo con los estudios realizados por termogravimetría (TGA) y el seguimiento por difracción de rayos X de polvos. De acuerdo con los análisis efectuados por difracción de rayos X de polvos, el ensamblaje supramolecular colapsa en el transcurso de una hora y la fase cristalina se transforma a una fase relativamente amorfa. Esto se atribuye a la desolvatación instantánea del cristal a temperatura ambiente y los cristales se vuelven frágiles y quebradizos. La fase que se obtiene en el transcurso de 1 hora no coincide con la fase de los compuestos de estaño  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  y  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_3 \cdot 3\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ , Figura 71. El termograma evidencia que la pérdida de peso del cristal inicia a temperatura ambiente y, posteriormente, a  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , inicia la descomposición del remanente, Figura 73. A modo de comparación, el ensamblaje supramolecular  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  empieza con la pérdida de cristalinidad en un período similar de una hora; a 1.5 horas se observa la pérdida de cristalinidad con la formación de una fase amorfa, Figura 72.

El espectro de infrarrojo del compuesto **8** muestra bandas de absorción fuertes en  $\tilde{\nu}_{max}$ : 1578, 1395 y 1350, similar a lo encontrado en el ensamblaje 3D con EtOH/H<sub>2</sub>O ( $\tilde{\nu}_{max}$ : 1585, 1395 y 1359).<sup>117</sup> Estos desplazamientos son similares a los descritos en la literatura para modos de

coordinación mono- y/o anisobidentados de los carboxilatos hacia los grupos de diorganoestaño (IV), Figura 74.<sup>117, 119</sup>

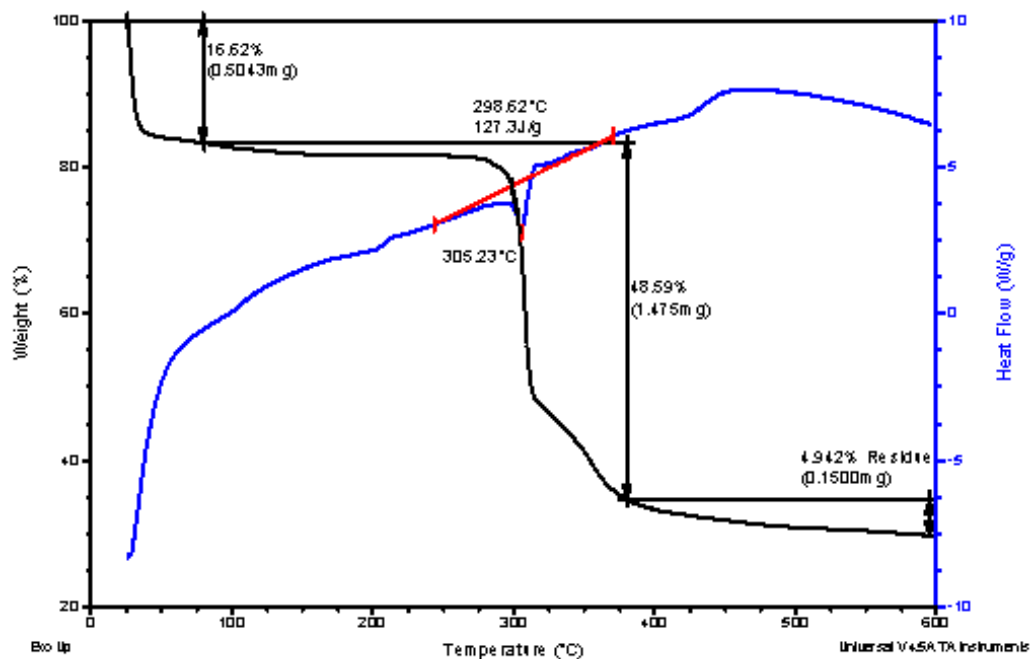


**Figura 71.** Análisis de la estabilidad del compuesto **8** por difracción de rayos X de polvos.

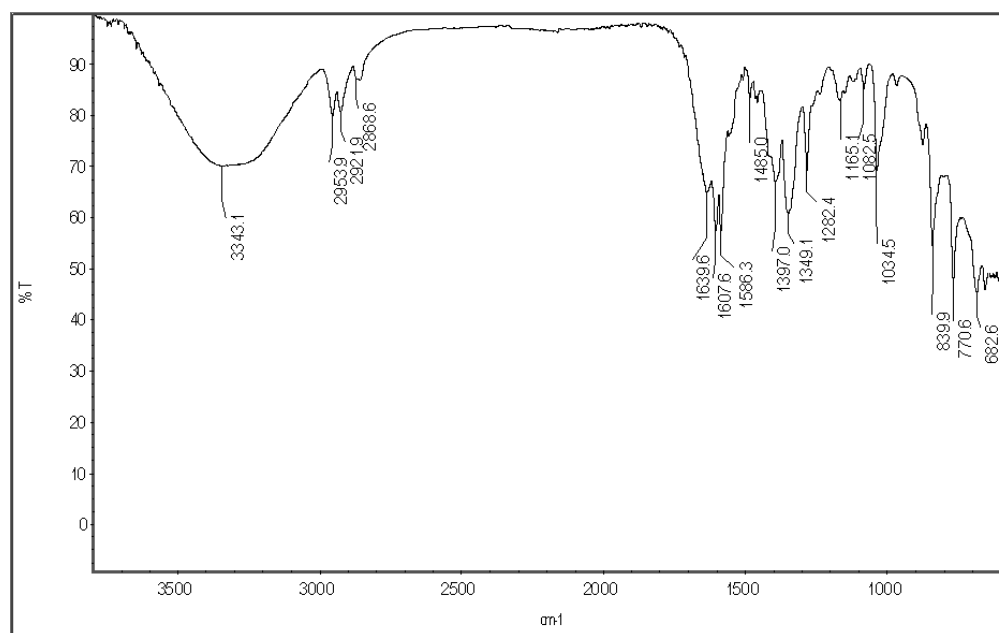


**Figura 72.** Análisis de la estabilidad del compuesto  $\{[nBu_2Sn(2,5-pdc)(H_2O)]_3 \cdot 1.5H_2O \cdot 3PrOH\}_n$  por difracción de rayos X de polvos.





**Figura 73.** Análisis TGA/DSC del ensamble supramolecular **8**.



**Figura 74.** Espectro de IR del compuesto supramolecular **8**.

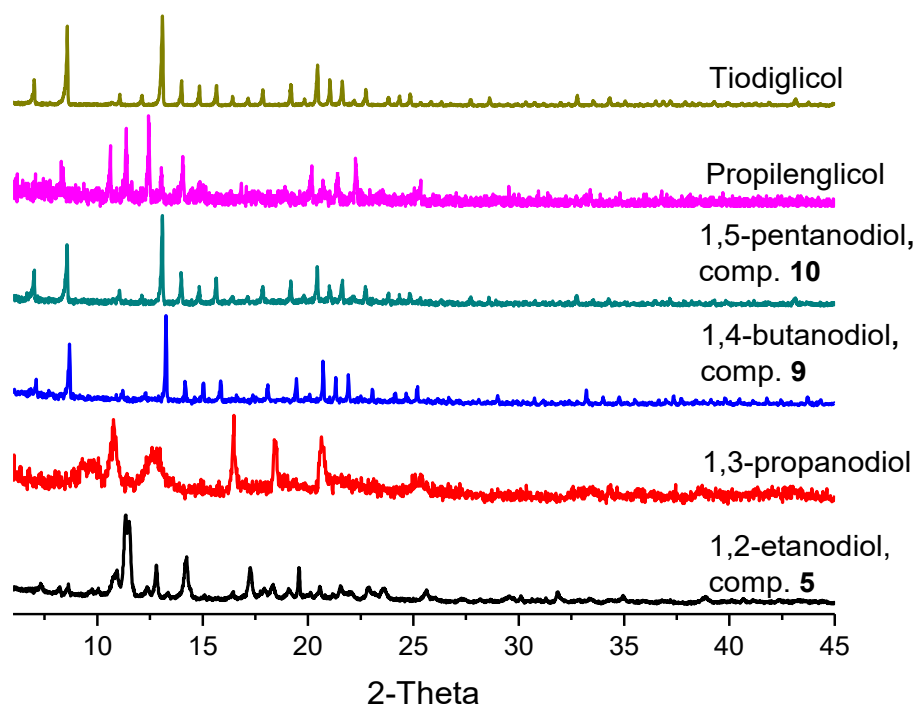
**Tabla 10.** Distancias de enlace [Å], ángulos de enlace [°] y ángulos de torsión [°] seleccionados para el compuesto **8**.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Sn1–N1	2.394(5)	O1–Sn1–O3	150.89(15)
Sn1–O1	2.257(4)	O5–Sn1–O1	77.80(15)
Sn1–O3	2.496(4)	O1–Sn1–N1	70.38(15)
Sn1–O5	2.241(4)	O1–Sn1–O4	154.16(15)
Sn1–C8	2.121(7)	O5–Sn1–O3	131.31(15)
Sn1–C12	2.132(7)	O5–Sn1–O4	76.52(15)
		O5–Sn1–N1	148.11(16)
Ángulos de torsión [°]		N1–Sn1–O3	80.52(15)
Sn1–O1–C6–O2	179.7(4)	C8–Sn1–C12	171.5(3)
Sn1–O1–C6–C1	0.9(7)	C8–Sn1–N1	85.8(2)
Sn1–N1–C1–C2	174.1(4)	C8–Sn1–O1	90.5(2)
Sn1–C12–C13–C14	176.4(6)	C12–Sn1–N1	86.3(2)
Sn1–O3–C7–C4	–178.7(6)	C12–Sn1–O1	89.8(2)

#### *Experimentos de cristalización con dioles*

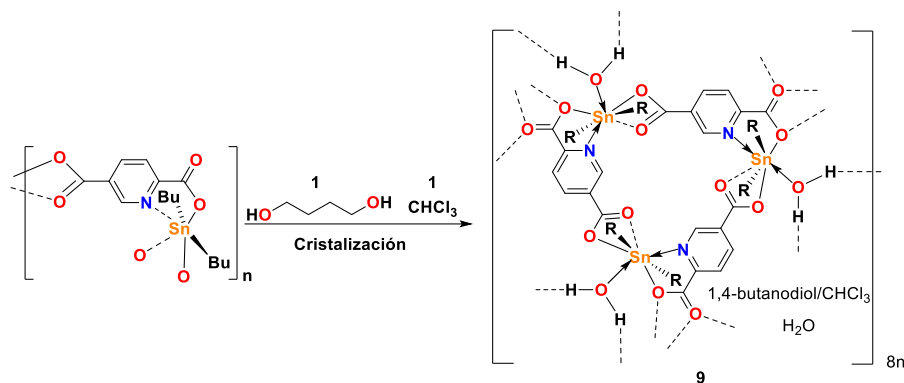
Como se mencionó en la parte introductoria de este capítulo, también se incorporó una lista de dioles en el estudio. En un inicio se analizaron los difractogramas de rayos X de polvos que se obtuvieron de las fases aisladas tras la reacción con los diferentes dioles (1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, propilenglicol y tiodiglicol), Figura 75. Con el 1,2-etanodiol se forma una nueva fase, que en estado sólido es el compuesto **5** y corresponde a un polímero de coordinación en 1D. Las características estructurales de este compuesto fueron descritas en el capítulo anterior. Con el 1,3-propanodiol no fue posible obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal y la falta de solubilidad fue una de las desventajas para su caracterización en disolución. Con los disolventes 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, y tiodiglicol en mezcla con CHCl<sub>3</sub>, se obtuvieron fases cristalinas con patrones de difracción de rayos X de polvos similares a  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ROH}]_n$ , lo que indica la formación de ensamblajes esféricos 3D; sin embargo, debido a la calidad de los cristales y el desorden generado por las moléculas de disolvente solo fue posible la resolución de la estructura por difracción de rayos X de monocristal con el 1,4-butanodiol (ensamblaje supramolecular **9**). Con el 1,5-pentanodiol (ensamblaje supramolecular **10**) y tiodiglicol se

colectaron datos, lo que permitió establecer las celdas unitarias, Tabla 14. Con propilenglicol se obtuvo una fase con un patrón de rayos X de polvos diferente; no obstante, no fue posible crecer los cristales de buena calidad para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Con 1,6-hexanodiol se obtuvo una fase amorfa por difracción de rayos X de polvos, Figura 75.



**Figura 75.** Difractogramas de rayos X de polvos de las reacciones del ácido 2,5-pdcH<sub>2</sub> y óxido de di-*n*-butilestaño utilizando como disolventes de recrystalización dioles en mezcla con CHCl<sub>3</sub>.

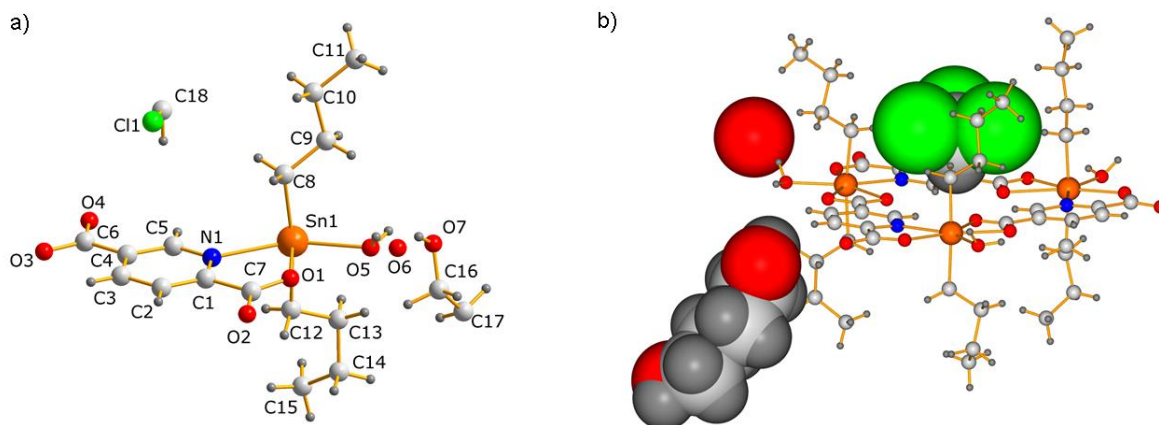
El ensamble supramolecular **9** cristalizó a partir de una disolución del compuesto [nBu<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>n</sub> en CHCl<sub>3</sub>/1,4-butanodiol (1:1, v/v) en el refrigerador, Esquema 19. En el transcurso de 20 días se formaron cristales cúbicos que funden con descomposición en el intervalo de 319-321 °C. La cantidad de cloroformo en la mezcla de disolventes es importante para la formación de la estructura supramolecular; si la disolución se prepara en una proporción 1,4-butanodiol/ CHCl<sub>3</sub> (1:3, v/v), se favorece la formación del compuesto **6** (ver capítulo 4).



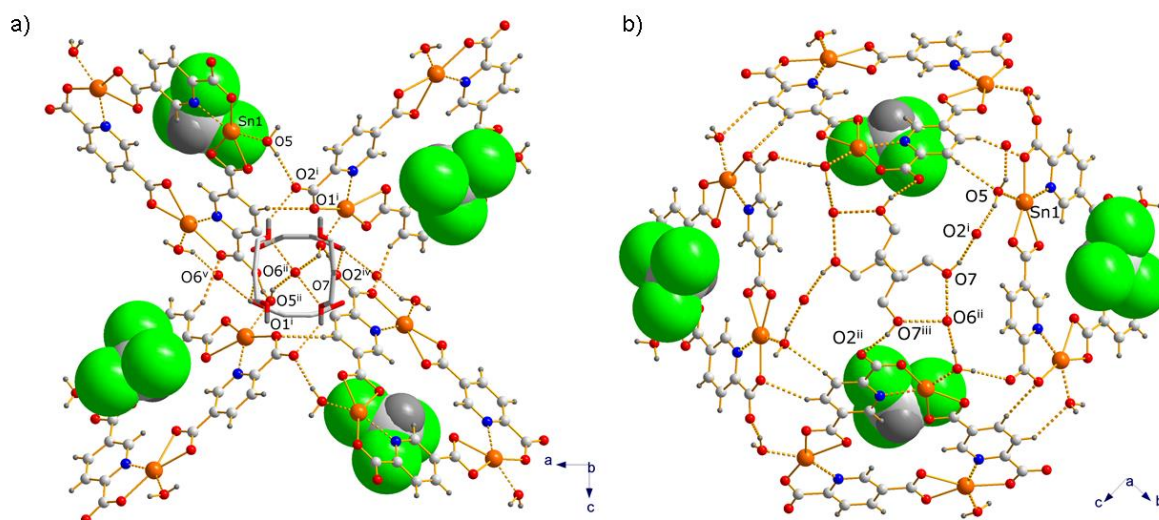
**Esquema 19.** Preparación del ensamble supramolecular **9** a partir del compuesto  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  en una disolución de  $\text{CHCl}_3/1,4\text{-butanodiol}$  (1:1, v/v).

El compuesto **9** tiene la composición  $\{2[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2) \cdot 2\text{CHCl}_3\}_n$  pertenece al sistema cristalino cúbico con un volumen de celda unitaria de  $15,353 \text{ \AA}^3$  y el grupo espacial es  $I23$ . La estructura es similar a las esferas ensambladas por enlaces de hidrógeno descritas anteriormente. A diferencia del ensamble supramolecular **8**, en la estructura cristalina **9** se incorporaron como disolvente el 1,4-butanodiol, agua y  $\text{CHCl}_3$ , Figura 76a. Como en el compuesto **8**, el cloroformo se incorpora en cada una de las caras de las unidades del macrociclo que conforman la estructura supramolecular, Figuras 76-78.

Una de las principales observaciones es, si consideramos una cara de la esfera supramolecular, Figura 77, que las moléculas de 1,4-butanodiol participan en los enlaces de hidrógeno de forma similar como las moléculas de metanol y agua en las estructuras anteriores, enlazando las unidades ciclotriméricas. A diferencia de **8** y los ensambles con  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$  que contienen cuatro unidades de alcohol, en el fragmento análogo mostrado en la Figura 68, son dos moléculas de 1,4-butanodiol, Figura 77. Una molécula del diol participa en la formación de 4 enlaces de hidrógeno, mientras que el metanol en el compuesto **8** presenta dos sitios de interacción. La distancia de los oxígenos del alcohol y los grupos carbonilo de la posición 2 es de  $\text{O7-H}\cdots\text{O2} = 2.16 \text{ \AA}$  ( $2.84 \text{ \AA}$ ,  $138^\circ$ ); los valores de las distancias son ligeramente mayores comparando con los datos del compuesto **8** ( $1.98 \text{ \AA}$ ,  $2.80 \text{ \AA}$ ,  $178^\circ$ ) y  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ROH}\}_n$  ( $1.98 \text{ \AA}$ ,  $2.81 \text{ \AA}$ ,  $166^\circ$ ), siendo más significativa la diferencia del ángulo de enlace ( $41^\circ$  y  $28^\circ$ ). La distancia de enlace  $\text{O7}\cdots\text{O6}$  es de  $2.78 \text{ \AA}$ , ligeramente mayor comparado con **8** ( $\text{O31}\cdots\text{O6} = 2.70 \text{ \AA}$ ). La distancia  $\text{O7}\cdots\text{O7}$  es de  $5.64 \text{ \AA}$ .

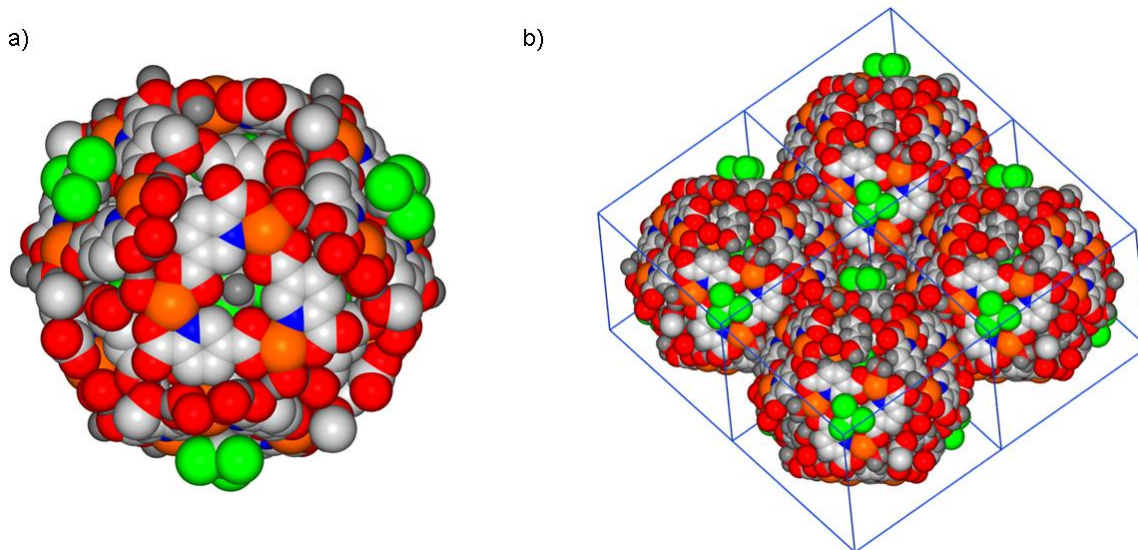


**Figura 76.** a) Unidad asimétrica del compuesto **9**, b) unidad ciclotrimérica mostrando la presencia de los disolventes 1,4-butanodiol, agua y  $\text{CHCl}_3$ , todos en posición especial.



**Figura 77.** a) Perspectiva del ensamblaje supramolecular **9** a lo largo del eje b, b) perspectiva de la mitad de la esfera supramolecular en dirección al eje a. Para mayor claridad se omitieron los grupos *n*-butilo y parte de los hidrógenos. Operadores de simetría: (i)  $0.5-y, 0.5+z, 0.5-x$ , (ii)  $-0.5+y, 0.5+z, 0.5+x$ , (iii)  $-x, y, 1-z$ , (iv)  $-z, 1-x, y$ , (v)  $z, 1+x, y$ .

El ensamblaje supramolecular **9** incorpora moléculas de cloroformo en una de las caras de las unidades ciclotriméricas que conforman la estructura tridimensional, Figura 78. Las caras de las esferas están separadas por una distancia de 21.5 Å, similar a los compuestos **8** y  $[\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}\}_n]$ , Tabla 14.



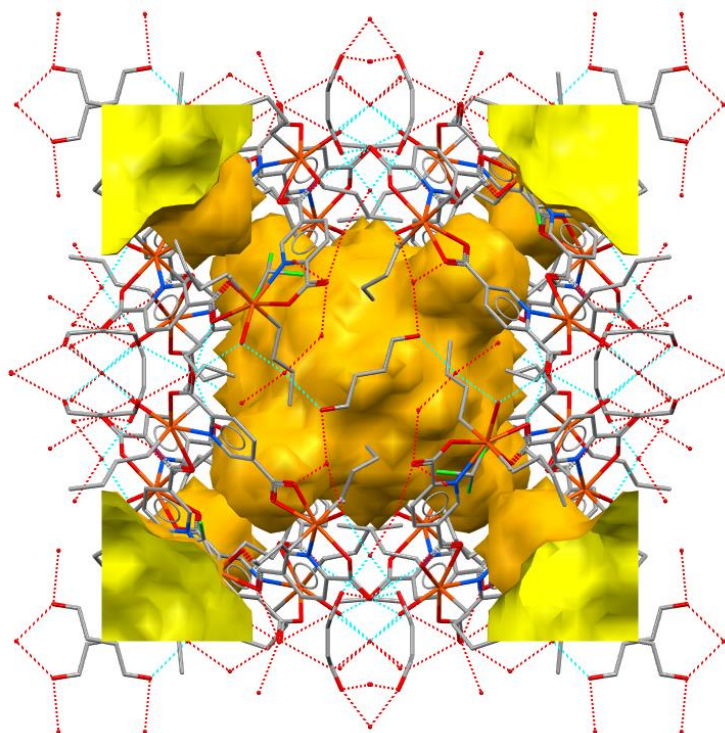
**Figura 78.** a) Perspectiva de llenado de la esfera supramolecular 3D ensamblada por enlaces de hidrógeno **9**, b) esferas compartiendo caras en la red cristalina. Para mayor claridad se omitieron los grupos *n*-butilo y parte de los átomos de hidrógeno.

El volumen calculado en el interior de una esfera es de  $1,830 \text{ \AA}^3$  que representa el 12% del total del volumen de celda ( $15,353 \text{ \AA}^3$ ), Figura 79. Es mayor que el volumen calculado en el compuesto **7** ( $1,788 \text{ \AA}^3$ ) y menor que **8** ( $1,978 \text{ \AA}^3$ ) y el compuesto  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}\}$  ( $1,850 \text{ \AA}^3$ ).

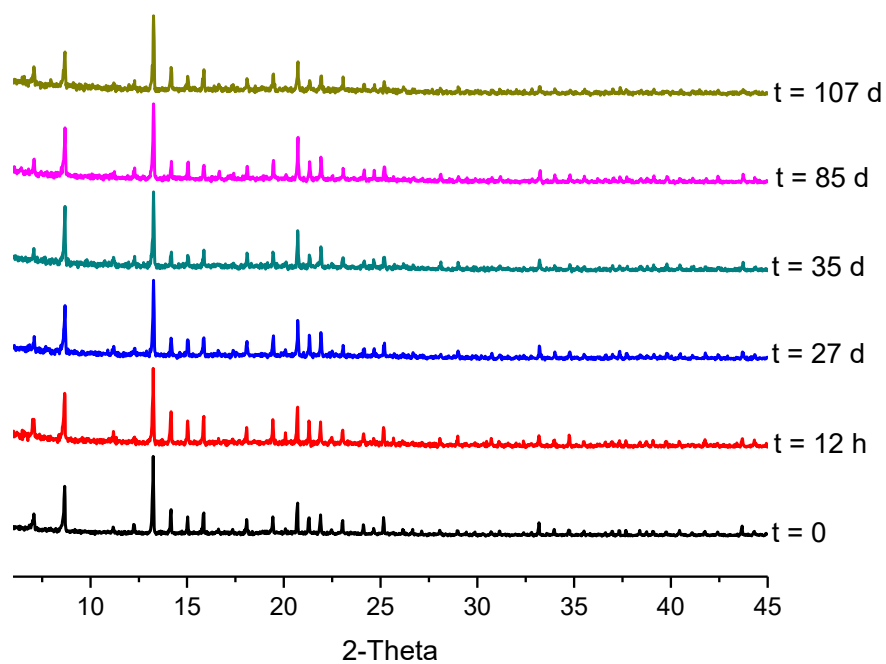
Una de las diferencias experimentales más importantes de este ensamble supramolecular en comparación con el compuesto **8** y las reportadas previamente, es que la fase cristalina se conserva a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por un período de al menos 107 días, lo que se estableció mediante un seguimiento por difracción de rayos X de polvos, Figura 80.

Para evaluar si este sistema puede fungir como un anfitrión de moléculas huésped se efectuaron tres experimentos. El primero consistió en el análisis termogravimétrico para analizar si es posible eliminar parte de las moléculas de disolvente de la red cristalina y formar un material microporoso. En el experimento se observó que la pérdida de peso inicia a  $30^\circ\text{C}$  llegando a ser del 53.6% a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , después el sólido es estable hasta  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 81. El segundo experimento consistió en exponer los cristales a un tratamiento térmico a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, en un período de 30 minutos, Figura 82. Se observa que los cristales conservan la cristalinidad a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  inicia la pérdida de cristalinidad hasta que a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  cambia de fase. El tercer experimento consistió en exponer a vacío los

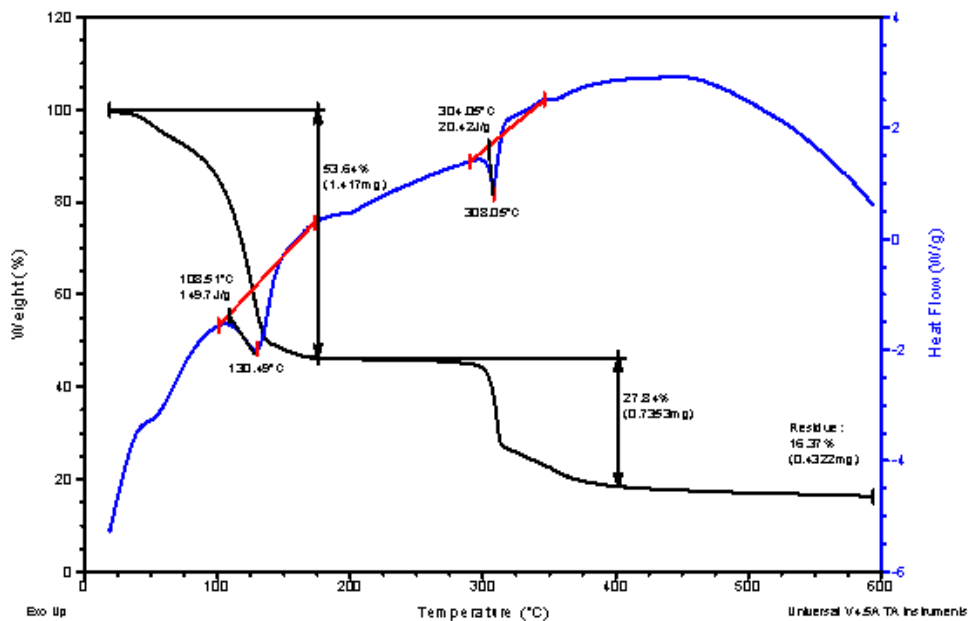
cristales del compuesto **9**, se observó que mantienen la fase cristalina tras un tratamiento por 3 horas a vacío en condiciones ambientales, Figura 83.



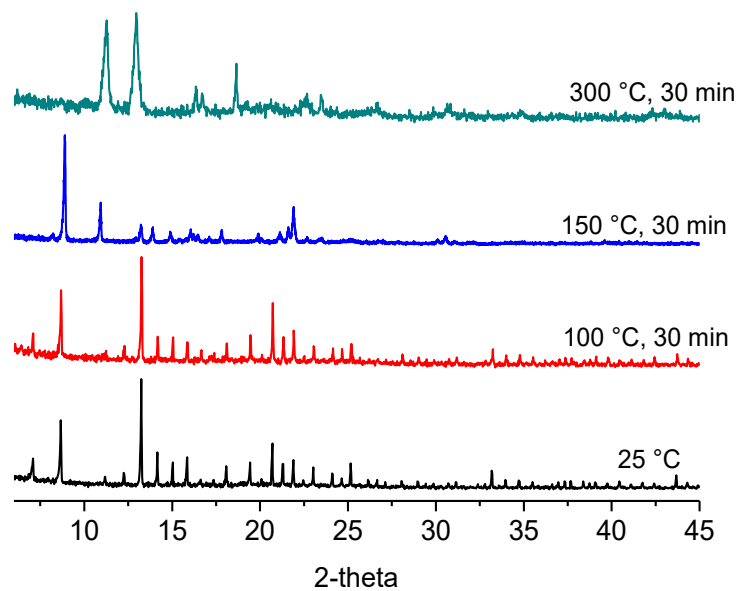
**Figura 79.** Volumen calculado en el interior del ensamble supramolecular **9**.



**Figura 80.** Análisis de la estabilidad del compuesto supramolecular **9** por 107 días por difracción de rayos X de polvos.

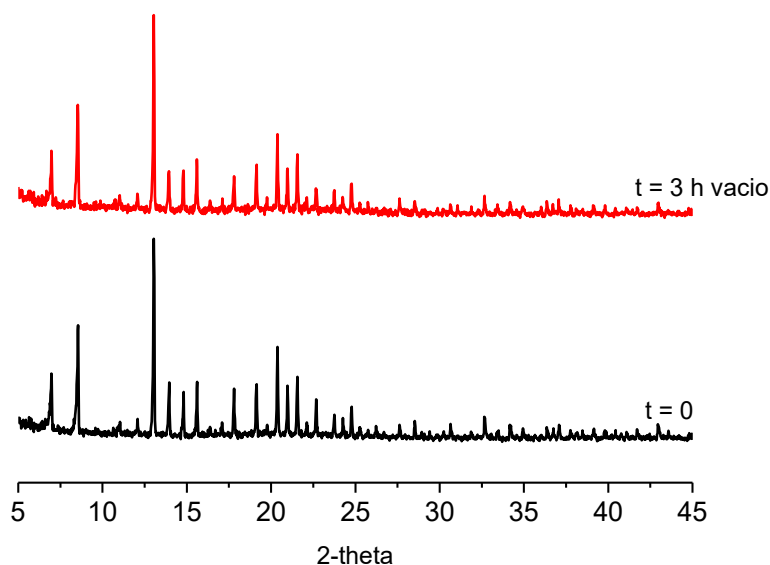


**Figura 81.** Análisis TGA-DSC del ensamble supramolecular **9**.



**Figura 82.** Difracción de rayos X de polvos del compuesto **9**, tratamiento térmico a 100 °C, 150 °C y 300 °C.





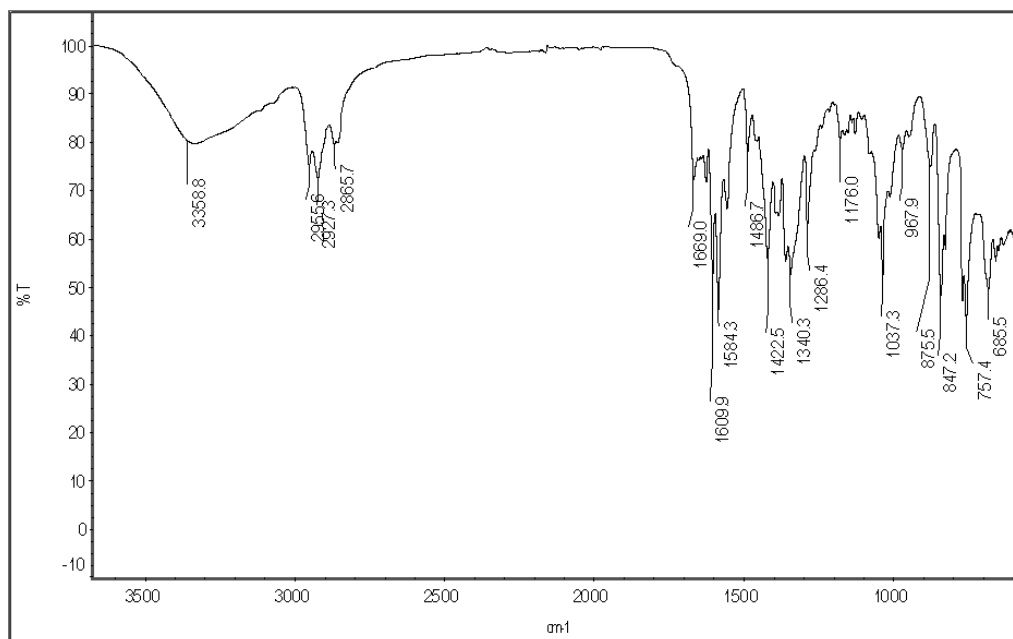
**Figura 83.** Difracción de rayos X de polvos del compuesto **9**, tratamiento de cristales a vacío por 3 horas.

El análisis por difracción de rayos X de monocristal sugiere que la composición molecular para este compuesto es  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2) \cdot \text{CHCl}_3\}$ ; es importante mencionar que esta técnica no permitió la determinación de las moléculas que ocupan las cavidades. El análisis elemental experimental da como resultado C 44.37, H 7.69 y N 1.47. Como se ha mencionado previamente, el espacio interno está ocupado por moléculas de disolvente adicionales y es difícil conocer con exactitud la proporción. En la tabla 11 se documenta el análisis elemental calculado para diferentes composiciones moleculares en relación con la variación de la proporción del disolvente.

**Tabla 11.** Análisis elemental calculado del compuesto **9**.

Composición molecular	Fórmula química	PM	C	H	N
Experimental			44.37	7.69	1.47
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2) \cdot \text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{N}_3\text{O}_{19.5}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$	1529.76	40.83	5.80	2.75
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2) \cdot 2\text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{53}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{O}_{19.5}\text{Sn}_3\text{Cl}_6$	1649.13	38.60	5.44	2.55
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{N}_3\text{O}_{19.5}\text{Sn}_3$	1410.39	43.43	6.22	2.98
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{88}\text{N}_3\text{O}_{20}\text{Sn}_3$	1419.40	43.16	6.25	2.96
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{90}\text{N}_3\text{O}_{21}\text{Sn}_3$	1437.41	42.62	6.31	2.92
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{53}\text{H}_{95}\text{N}_3\text{O}_{22}\text{Sn}_3$	1482.47	42.94	6.46	2.83
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{57}\text{H}_{105}\text{N}_3\text{O}_{24}\text{Sn}_3$	1354.30	43.53	6.73	2.67
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{65}\text{H}_{125}\text{N}_3\text{O}_{28}\text{Sn}_3$	1752.84	44.54	7.19	2.40

El espectro de IR del compuesto **9** muestra absorciones fuertes en 1584, 1423 y 1340  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo carboxilato, Figura 84.



**Figura 84.** Espectro de IR del ensamble **9**.

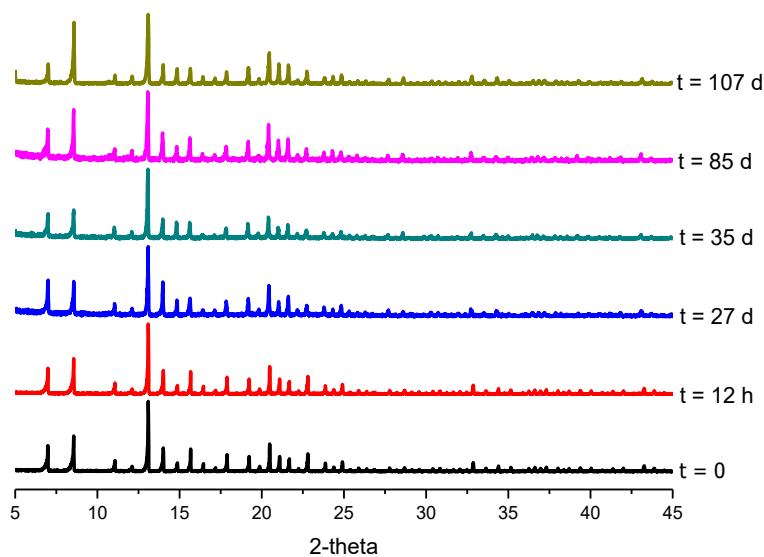
**Tabla 12.** Distancias de enlace [ $\text{\AA}$ ], ángulos de enlace [ $^\circ$ ] y ángulos de torsión [ $^\circ$ ] seleccionados para el compuesto **9**.

Distancias de enlace [ $\text{\AA}$ ]		Ángulos de enlace [ $^\circ$ ]	
Sn1–N1	2.385(5)	O1–Sn1–O3	153.86(14)
Sn1–O1	2.259(4)	O5–Sn1–O1	77.47(13)
Sn1–O3	2.271(4)	O1–Sn1–N1	70.92(14)
Sn1–O5	2.262(4)	O1–Sn1–O4	150.91(14)
Sn1–C8	2.119(6)	O5–Sn1–O3	76.40(13)
Sn1–C12	2.19(6)	O5–Sn1–O4	131.62(13)
		O5–Sn1–N1	148.36(14)
Ángulos de torsión [ $^\circ$ ]		N1–Sn1–O3	135.22(15)
O2–C7–O1–Sn1	175.9(5)	C8–Sn1–C12	173.5(7)
C7–C1–N1–Sn1	-3.8(7)	C8–Sn1–N1	87.3(2)
Sn1–C8–C9–C10	175.1(8)	C8–Sn1–O1	90.1(2)
Sn1–C12–C13–C14	165.1(19)	C12–Sn1–N1	86.4(8)
O3–C6–O4–Sn1	1.0(6)	C12–Sn1–O1	92.3(13)

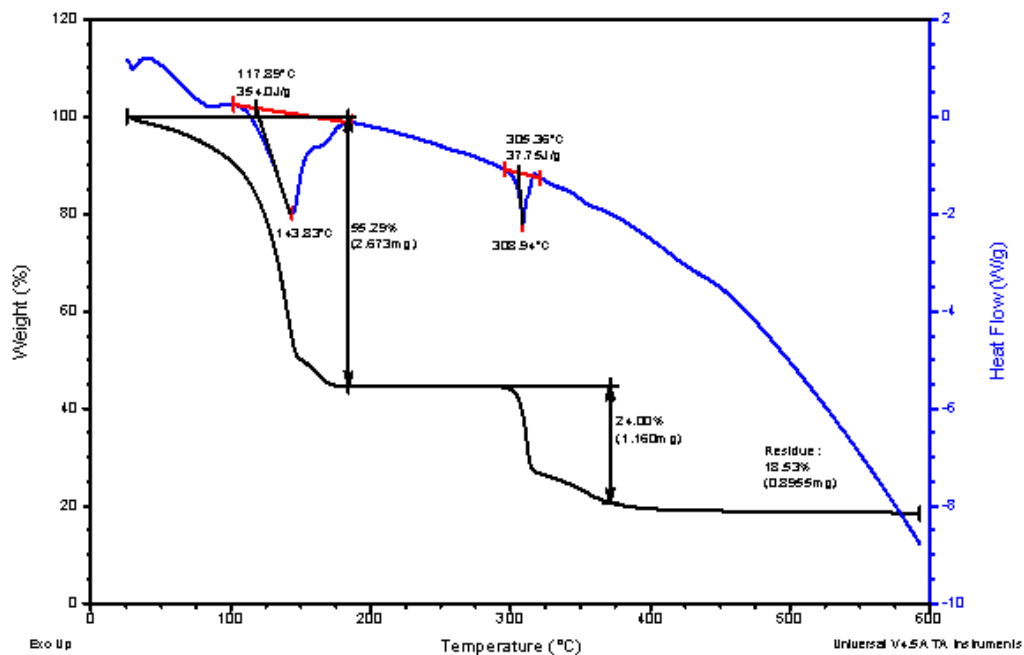
De forma análoga al compuesto **9**, el ensamble supramolecular **10** se preparó a partir del producto de la reacción entre el ácido 2,5-piridindicarboxílico y el óxido de di-*n*-butilestaño (IV) a reflujo en tolueno/EtOH (3:1, v/v). El disolvente se eliminó por medio de la línea de vacío y se obtuvo un polvo blanco que se lavó con etanol caliente. El producto se disolvió en 0.01 M en 1,5-pentanodiol/CHCl<sub>3</sub> (1:1, v/v). La disolución se dejó en el refrigerador y en el transcurso de 20 días se formaron cristales cúbicos que funden con descomposición en el intervalo 327-329 °.

Para este compuesto no se obtuvieron buenos datos para la resolución estructural por el desorden del 1,5-pentanodiol en la red cristalina; fue posible la determinación de la celda unitaria, mostrando que el compuesto cristaliza en un sistema cúbico (grupo espacial I23) con un volumen de 15,797 Å<sup>3</sup> (0.7 % menor que el obtenido con propanol). Es interesante observar que este compuesto cristaliza con mayor facilidad que el análogo **9**.

El ensamble supramolecular **10** mostró una estabilidad similar al compuesto **9**, de acuerdo con los análisis realizados por difracción de rayos X de polvos y termogravimetría, Figuras 85 y 86. Los estudios por difracción de rayos X de polvos muestran que también este compuesto conserva su estructura por al menos 107 días a temperatura ambiente.

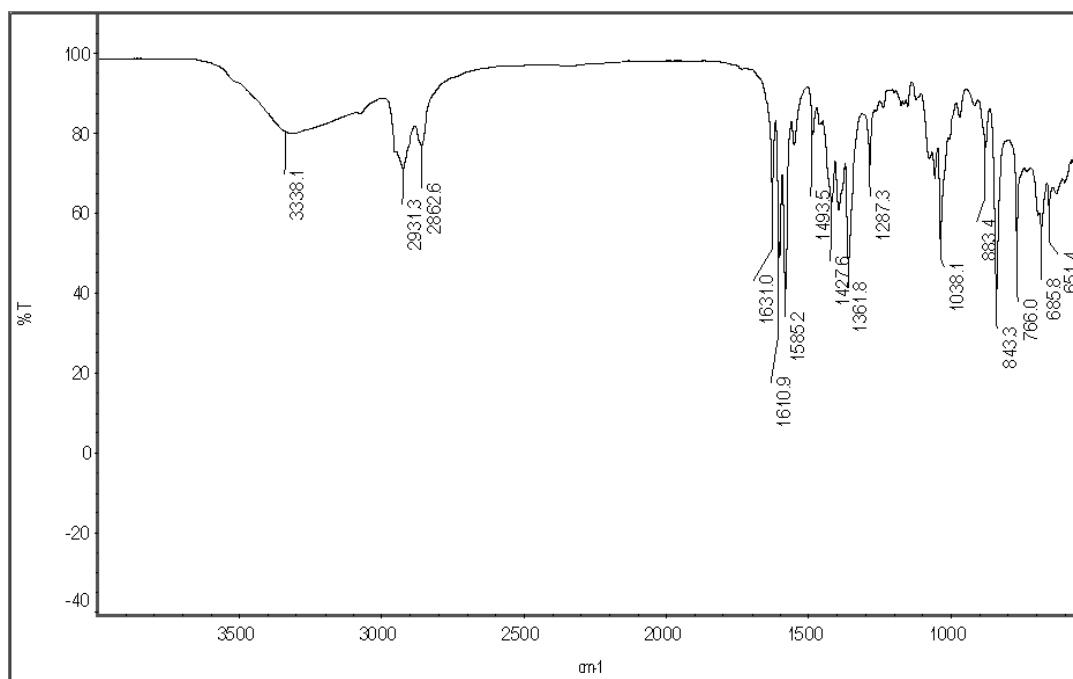


**Figura 85.** Análisis de la estabilidad en el ambiente del compuesto supramolecular **10** hasta 107 días por difracción de rayos X de polvos.



**Figura 86.** Análisis TGA-DSC del ensamble supramolecular **10**.

El espectro de IR del complejo muestra absorciones en 1585 y 1362  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo carboxilato, Figura 87.



**Figura 87.** Espectro de IR del ensamble supramolecular **10**.

Los datos de análisis elemental experimental para este compuesto son: C 45.53, H 6.61, N 2.53. En la tabla 13 se sugieren las composiciones moleculares considerando las variaciones en la proporción de moléculas de agua, cloroformo y 1,5-pentanodiol por unidad ciclotrimérica.

**Tabla 13.** Análisis elemental calculado del compuesto **10**.

Composición molecular	Fórmula química	PM	C	H	N
Experimental			45.53	6.61	2.53
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2) \cdot \text{CHCl}_3\}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{91}\text{N}_3\text{O}_{20}\text{Sn}_3\text{Cl}_3$	1564.80	41.45	5.86	2.69
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{53}\text{H}_{90}\text{N}_3\text{O}_{20}\text{Sn}_3$	1445.43	44.04	6.28	2.91
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{55}\text{H}_{96}\text{N}_3\text{O}_{21}\text{Sn}_3$	1491.50	44.29	6.49	2.82
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{60}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{O}_{23}\text{Sn}_3$	1583.64	45.16	6.82	2.63
$\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2)\}$	$\text{C}_{65}\text{H}_{120}\text{N}_3\text{O}_{25}\text{Sn}_3$	1669.80	45.93	7.12	2.47

En la tabla 14 se resumen los datos de la celda unitaria de los ensambles supramoleculares 3D  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ROH}\}$ , R = Et, Pr., reportados previamente en nuestro grupo de investigación<sup>101, 117</sup> y los compuestos preparados en este proyecto de tesis: **7**, **8**, **9**, **10** y los datos de celda del compuesto formado con tiodiglicol/ $\text{CHCl}_3$  (1:3, v/v). Como ya se mencionó, los dos últimos no pudieron resolverse debido al desorden del alcohol. Los valores de volumen de celda y diámetro cambiaron ligeramente con el aumento de la cadena de alcohol que se utilizó para la formación del ensamble. El menor volumen de celda lo tiene el compuesto **7** (15, 178 Å<sup>3</sup>), donde la estructura supramolecular se ensambla principalmente con moléculas de agua; mientras que los compuestos **10** y  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}$  son los de mayor volumen de celda (15,797 Å<sup>3</sup> y 15, 905 Å<sup>3</sup>). El diámetro se determinó midiendo la distancia entre los centroides opuestos en una esfera de dos unidades ciclotriméricas. De acuerdo con estos valores, el intervalo es de 21.4 Å–21.8 Å.

**Tabla 14.** Comparativo de ensamblajes supramoleculares 3D ensamblados por enlaces de hidrógeno.

Compuesto	Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	Volumen de espacio interno (Å <sup>3</sup> )	Diámetro (Å) <sup>b</sup>
{[(nBu) <sub>2</sub> Sn(2,5pdc)(H <sub>2</sub> O)] <sub>3</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O·3PrOH} <sup>a</sup>	15,905	---	21.8
{[(nBu) <sub>2</sub> Sn(2,5pdc)(H <sub>2</sub> O)] <sub>3</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O·3EtOH} <sup>a</sup>	15,291	1,850	21.5
<b>7</b>	15,178	1,788	21.4
<b>8</b>	15,400	1,978	21.5
<b>9</b>	15,353	1,830	21.5
<b>10</b>	15,797 <sup>c</sup>	---	---
Tiodiglicol/CHCl <sub>3</sub> (1:3, v/v)	15,732 <sup>c</sup>	---	---

a) Compuestos preparados previamente en nuestro grupo de investigación, b) calculada para una esfera aislada entre centroides opuestos de dos unidades ciclotriméricas, c) estructuras no resueltas debido al desorden del alcohol.

**Tabla 15.** Datos de difracción de rayos-X para los compuestos **7**, **8** y **9**.

	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Fórmula química	C <sub>45</sub> H <sub>69</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub> Sn <sub>3</sub> , 5.25(O)	2C <sub>45</sub> H <sub>69</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub> Sn <sub>3</sub> , 2CHCl <sub>3</sub> , 6(CH <sub>4</sub> O), 3H <sub>2</sub> O	2C <sub>45</sub> H <sub>69</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub> Sn <sub>3</sub> , 2CHCl <sub>3</sub> , 3(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ), 3(O)
PM (g·mol <sup>-1</sup> )	1332.10	2981.23	3053.29
Sistema cristalino	cúbico	cúbico	cúbico
Grupo espacial	I23	I23	I23
<i>a</i> /Å	24.7590(2)	24.8792(2)	24.8541(5)
<i>b</i> /Å	24.7590(2)	24.8792(2)	24.8541(5)
<i>c</i> /Å	24.7590(2)	24.8792(2)	24.8541(5)
<i>α</i> /deg	90	90	90
<i>β</i> /deg	90	90	90
<i>γ</i> /deg	90	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	15177.4(4)	15399.6(4)	15353.0(9)
<i>Z</i>	8	4	4
<i>T</i> /K	100.0(2)	100.0(2)	100.00(13)
<i>λ</i> /Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	1.034	1.126	1.131
<i>ρ</i> <sub>calcd</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.166	1.286	1.321
<i>F</i> (000)	5376.0	6056.0	6200.0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.23 × 0.19 × 0.08	0.26 × 0.23 × 0.19	0.2 × 0.2 × 0.1
Rango <i>θ</i> /°	5.202- 49.97	6.128-58.274	5.182-58.174
Límites de <i>hkl</i>	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 6	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 5
No. de reflexiones colectadas	63460	12716	11943
No. de reflexiones indep. ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4483 (0.0498)	5872(0.0467)	5788(0.0250)
No. de datos / restricciones/ parámetros	4483/196/291	5872/3/274	5788/116/287
GOOF	1.098	1.054	1.018
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0335, 0.0901	0.0377, 0.0954	0.0365, 0.0828
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (all data)	0.0348, 0.0909	0.0432, 0.0996	0.0425, 0.0861
Densidad de electrones residual/e·Å <sup>-3</sup>	0.89/-0.41	1.30/-0.57	0.63/-0.41

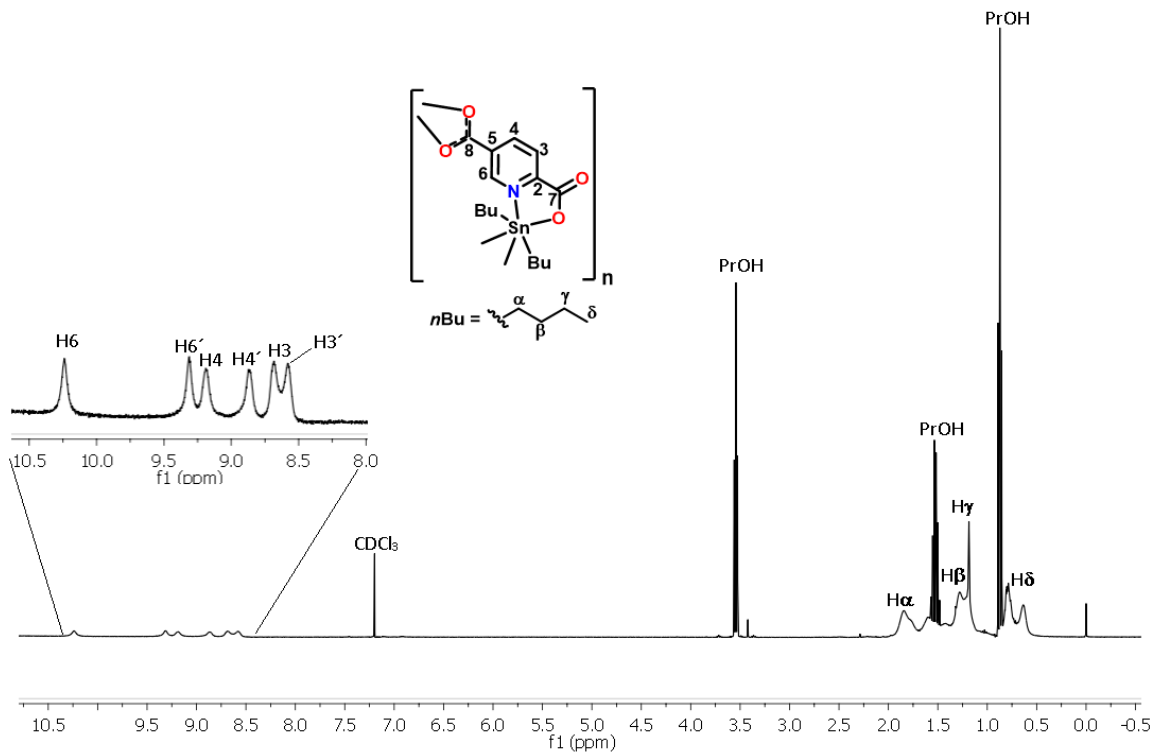
## Caracterización en disolución y estado sólido por RMN y UV-visible de los compuestos supramoleculares de estaño (IV) derivados de alcoholes

### *Análisis por espectros de RMN en disolución*

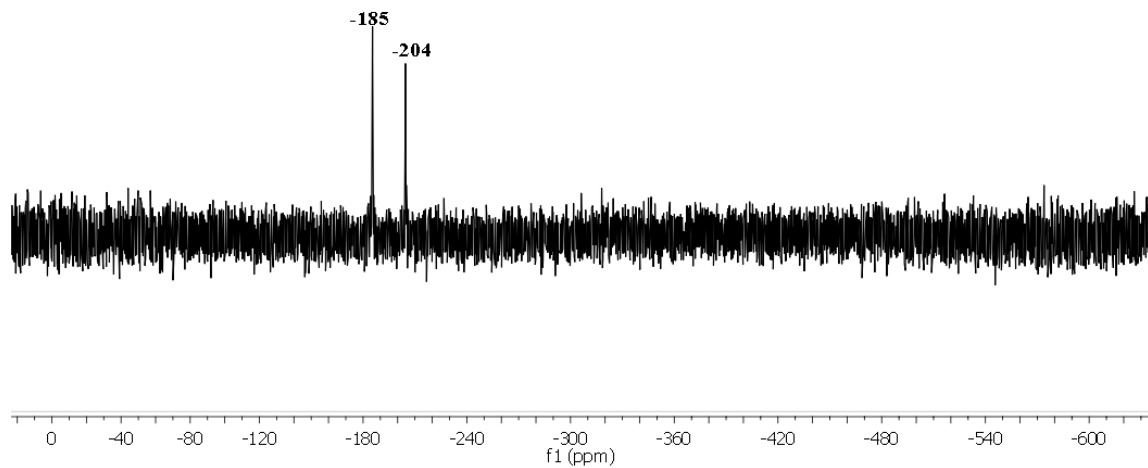
Los compuestos obtenidos en el apartado anterior se estudiaron también en disolución por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , y en algunos casos se efectuaron adicionalmente experimentos en 2D (COSY, DOSY y HSQC). Para un estudio comparativo se prepararon los ensambles en 3D con EtOH y *n*-PrOH, respectivamente.

Para el estudio en disolución se procedió de forma similar al compuesto  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{isofalato})]_3$ .<sup>116</sup> Se preparó primero una disolución de los cristales de  $\{[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  en  $\text{CDCl}_3$ , un disolvente no coordinativo. En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  se observa una serie de señales anchas para los hidrógenos en la región aromática; también los grupos *n*-butilo enlazados al átomo de estaño generan dos juegos de señales para los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , Figura 88. Las señales del propanol se observaron en 0.91, 1.58 y 3.58 ppm; La integración del espectro indica que hay 4 moléculas de propanol por unidad de trimero. De acuerdo con el análisis por difracción de rayos X de monocristal por unidad trimérica hay 3 moléculas de propanol y 1.5 de agua, por lo que en disolución se observa una molécula adicional que debe estar presente en las cavidades.

En el espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  se observaron dos señales en -185 y -204 ppm en proporción 1:1 (Figura 89), indicando un compuesto hexacoordinado de estaño en disolución, de acuerdo con reportes sobre dicarboxilatos de di-*n*-butilestaño derivados del ácido 2-picolínico.<sup>119</sup> Esto indica que bajo estas condiciones el agua y el propanol no forman parte de la esfera de coordinación del estaño y que en disolución probablemente ocurre una transformación al compuesto **4** (ver discusión en disolución para este compuesto en el capítulo 4). A esta misma disolución se adicionaron tres gotas de  $\text{D}_2\text{O}$ ; sin embargo, no se observaron cambios en los desplazamientos químicos por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$ .



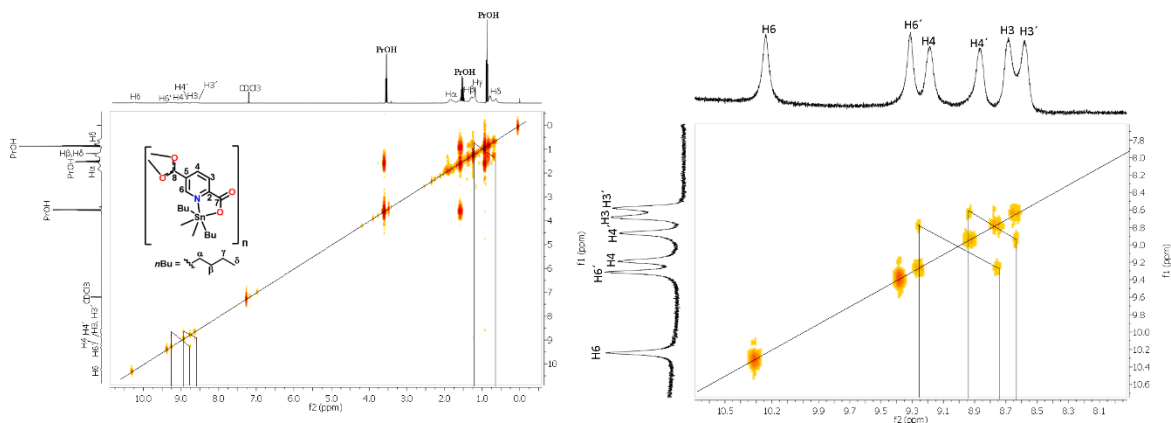
**Figura 88.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) de cristales de  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 89.** Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (74.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  a temperatura ambiente.

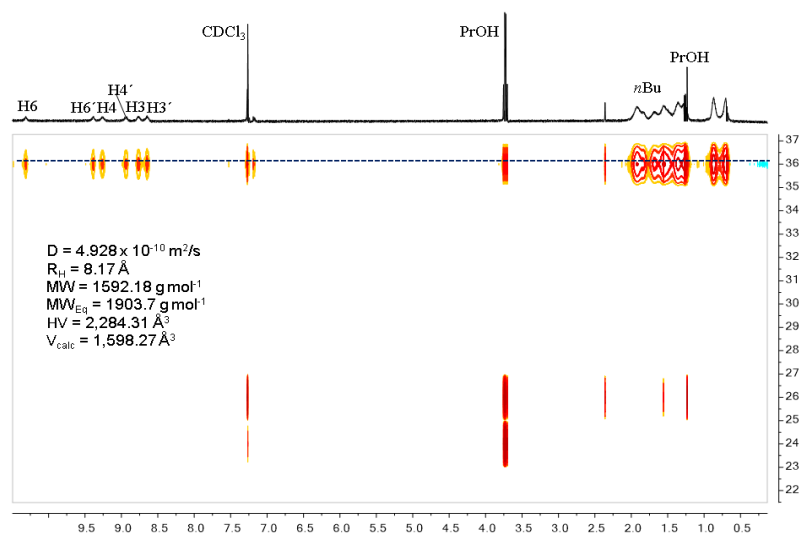


La asignación de las señales en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H se logró con un experimento en 2D <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY que mostró acoplamientos con los protones vecinos: H4-H3 y H4'-H3' de la región aromática, Figura 90.



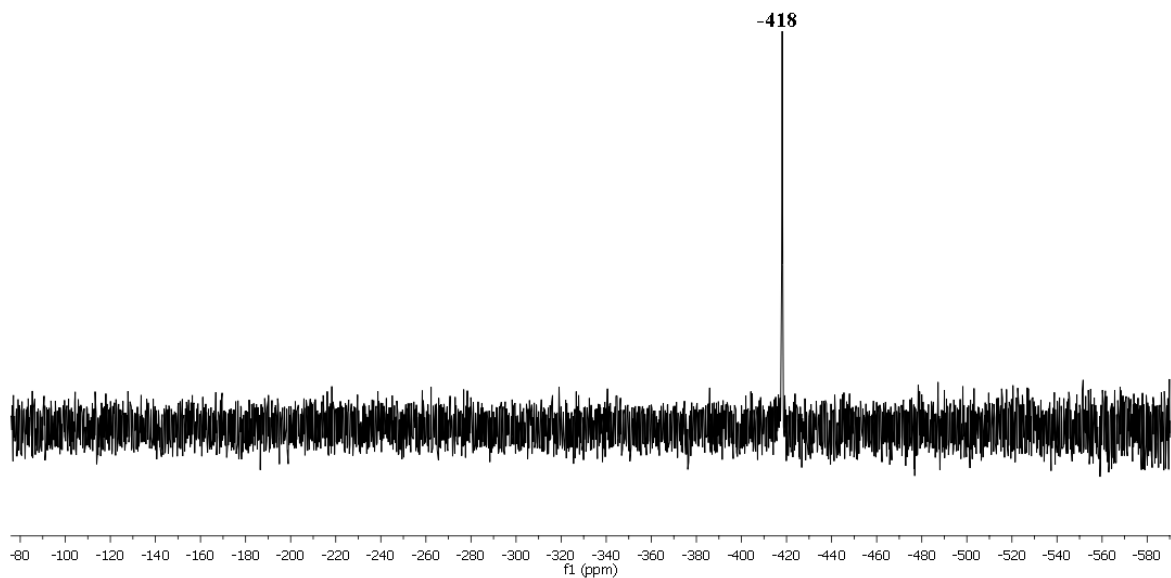
**Figura 90.** Experimento en 2D COSY de cristales de  $[[\{n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})\}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

Por medio de un experimento DOSY se determinó el coeficiente de difusión del compuesto a  $4.93 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , lo que permitió calcular el radio hidrodinámico de  $8.17 \text{ \AA}$ . Estos valores se determinaron mediante la ecuación de Stoke-Einstein.<sup>170</sup> El radio hidrodinámico concuerda muy bien con el tamaño del compuesto **4**, dado que el peso molecular<sup>171</sup> y el volumen hidrodinámico (HV)<sup>172</sup> corresponden a los valores de  $1904 \text{ g mol}^{-1}$  y  $2,284 \text{ \AA}^3$ . Es importante destacar que en el experimento se observa también la difusión del  $\text{CDCl}_3$  y del propanol. Un dato interesante es que una fracción de éstos difunden también a la velocidad del compuesto de estaño, Figura 91. Esta última observación sugiere la interacción supramolecular del propanol y el  $\text{CDCl}_3$  con el tetrámero de estaño (compuesto **4**). De acuerdo con el análisis de las estructuras cristalinas de los compuestos **6**, **8** y **9**, los grupos *n*-butilo proveen un medio hidrofóbico para la inclusión de  $\text{CHCl}_3$ , de igual forma el propanol podría incluirse por interacciones de tipo enlace de hidrógeno con los átomos de oxígeno del centro del macrociclo y van der Waals con los grupos *n*-butilo en los átomos de estaño.

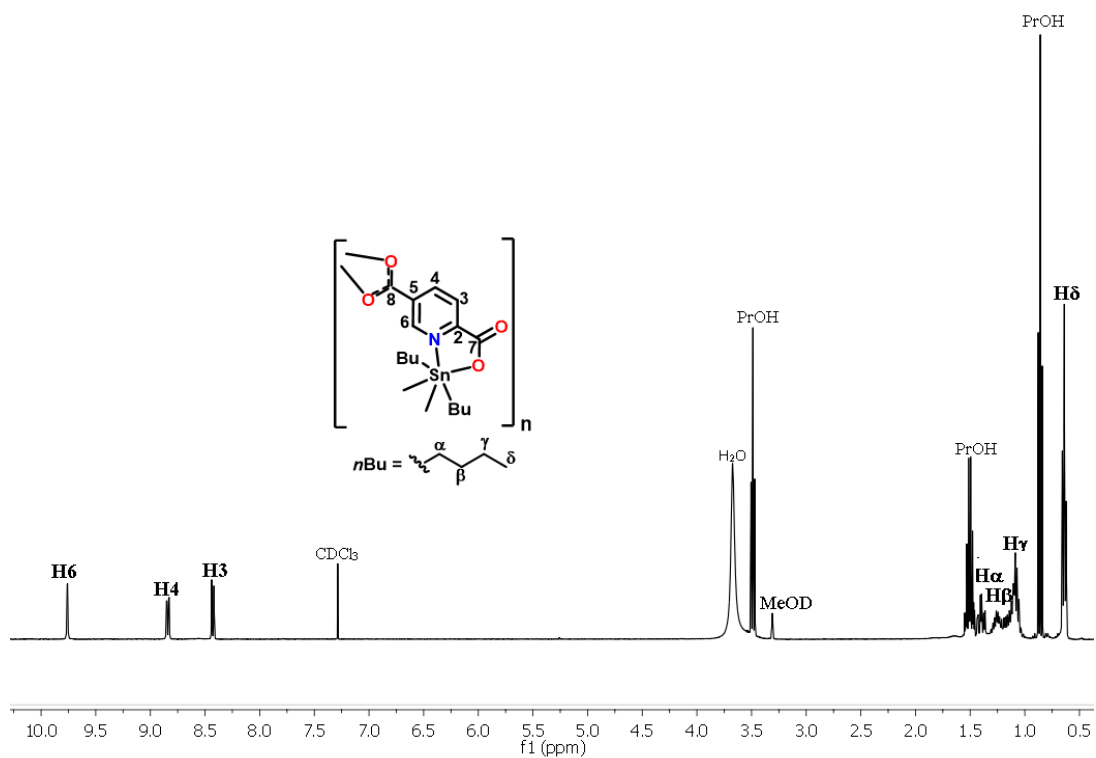


**Figura 91.** Espectro de RMN DOSY de cristales de  $[\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n]$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3$  ( $1.17 \times 10^{-3}\text{M}$ ).

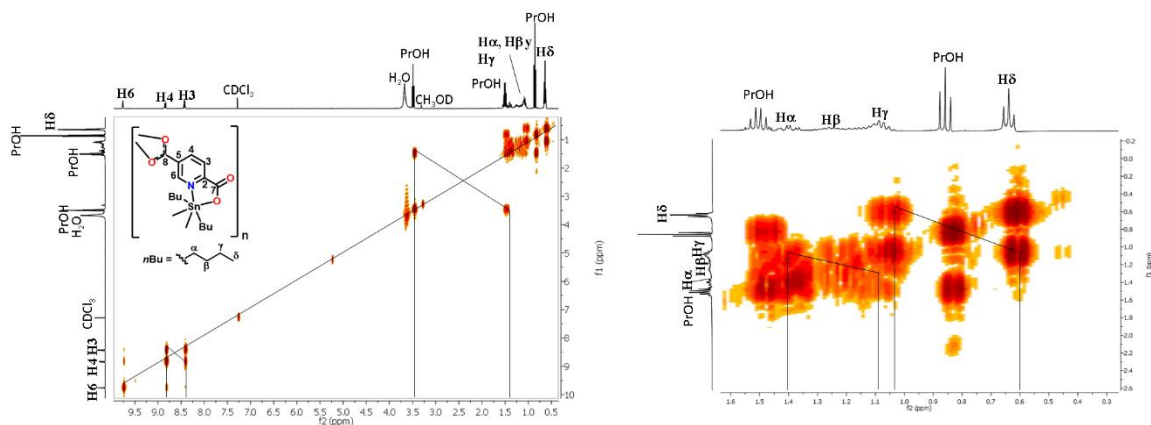
La adición de gotas MeOD a una disolución del compuesto  $[\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n]$  en  $\text{CDCl}_3$  indica la formación de una especie heptacoordinada por el desplazamiento químico de  $\text{RMN-}^{119}\text{Sn}$  en  $-418$  ppm, Figura 92. Por  $\text{RMN-}^1\text{H}$  se observan ahora solo tres señales de la unidad 2,5-pdc en la región aromática, en 9.73 ppm un singulete que se asigna a los protones H6, en 8.81 ppm un doble de dobles y en 8.40 un doblete que se asigna a los protones H4 y H3, respectivamente. Los hidrógenos del grupo alifático *n*-butilo se observan en el intervalo de 0.61-1.38 ppm, Figura 93. La asignación de los protones se realizó inequívocamente con el experimento en dos dimensiones COSY, Figura 94.



**Figura 92.** Espectro RMN- $^{119}\text{Sn}$  (74.5 MHz) de cristales de  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en  $\text{CDCl}_3$  y gotas de MeOD.

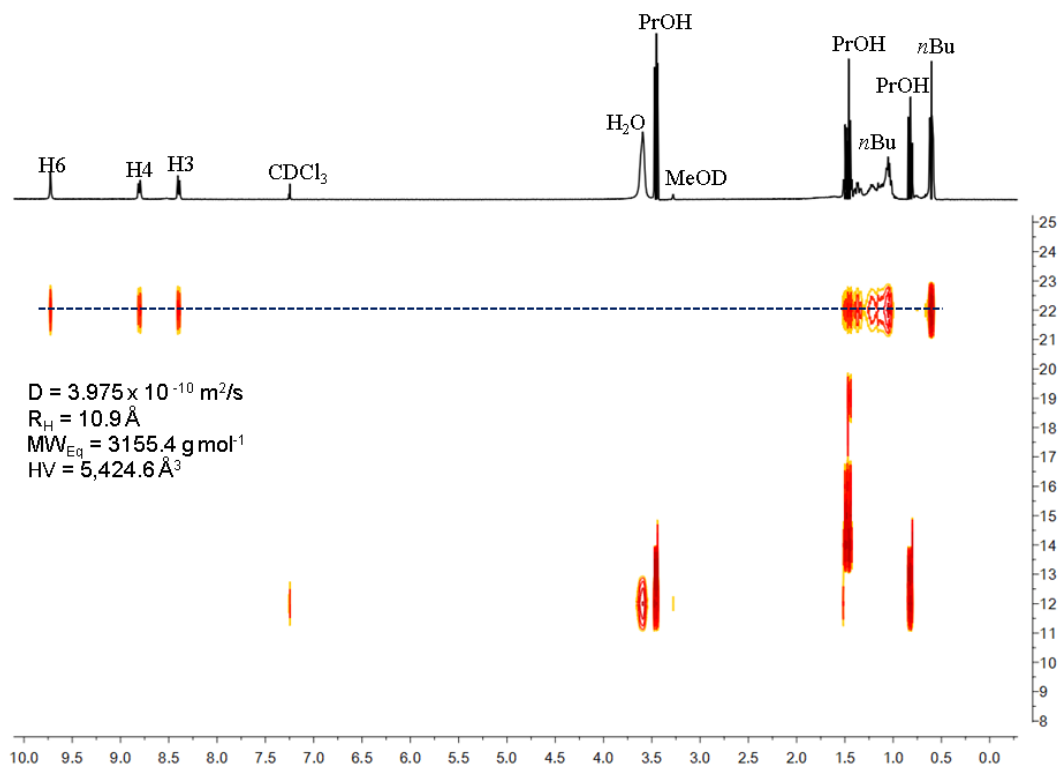


**Figura 93.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) de cristales de  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en  $\text{CDCl}_3$  y gotas de MeOD.

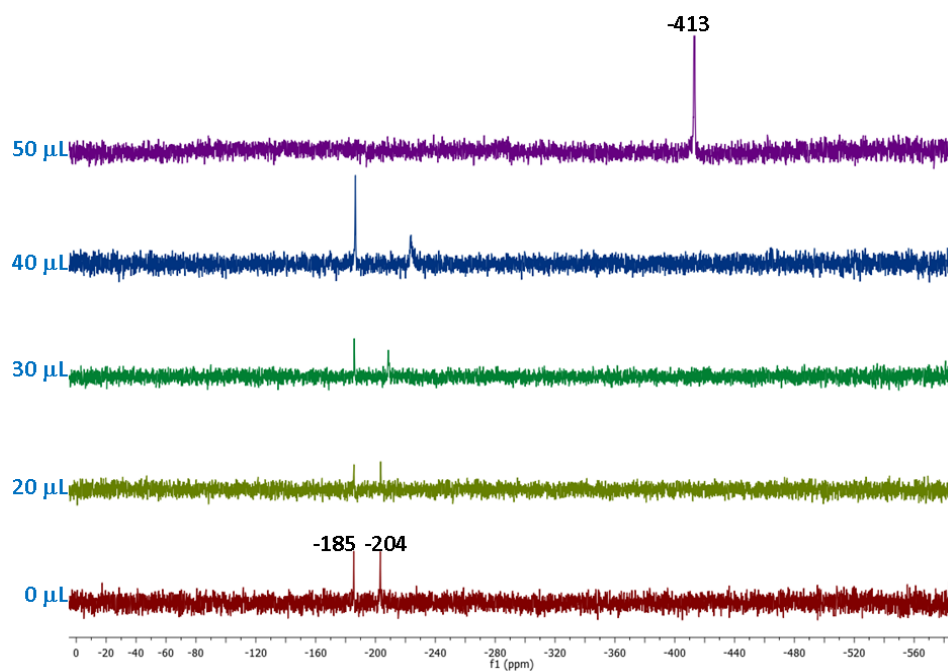


**Figura 94.** Experimento de 2D COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  de cristales de  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  en  $\text{CDCl}_3$  y gotas de MeOD.

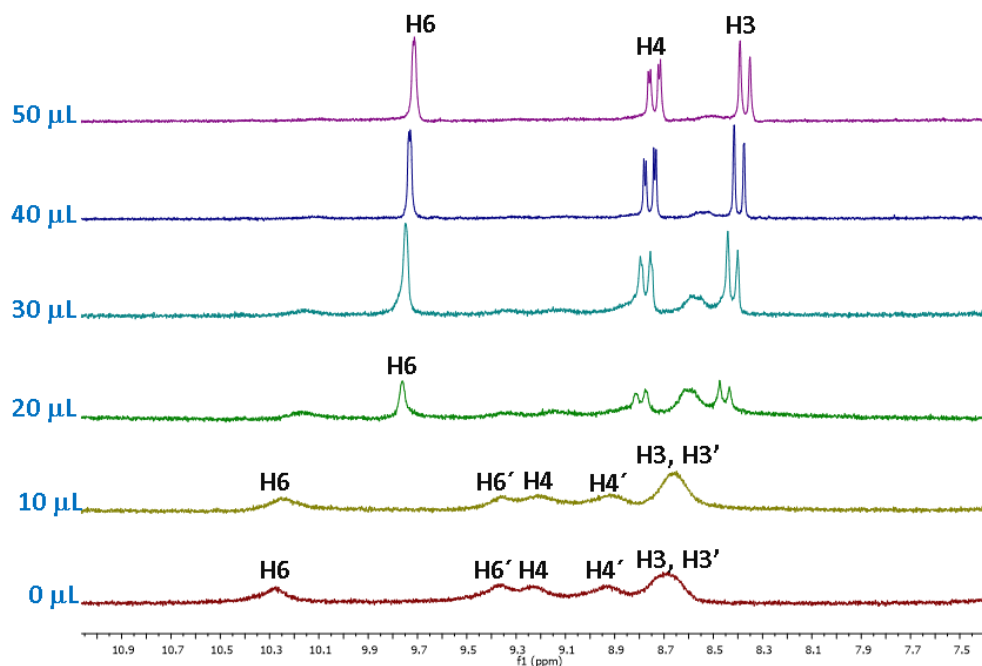
También se adquirió un experimento DOSY del compuesto  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$  en  $\text{CDCl}_3$  con 3 gotas de MeOD a temperatura ambiente. La constante de difusión es de  $3.98 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  correspondiendo a un radio hidrodinámico de 10.9 Å. El volumen hidrodinámico y el peso molecular calculado son de  $5,425 \text{ Å}^3$  y  $3,155 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente. Estos datos sugieren que en presencia de metanol se forma una especie de mayor peso molecular que el compuesto **4**, Figura 95. A diferencia del DOSY adquirido solo en  $\text{CDCl}_3$ , no se observó la difusión de cloroformo, de propanol y de agua con el compuesto de estaño, lo que sugiere la formación de agregados pequeños a través de enlaces  $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ . Adicionalmente se efectuó un experimento de titulación mediante las técnicas de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$  del compuesto  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n$ , agregando alícuotas de EtOH a una disolución del complejo en  $\text{CDCl}_3$  similar al que se efectuó con el tetrámero de estaño **4**. En el espectro inicial de RMN- $^{119}\text{Sn}$  se observan dos señales en proporción 1:1 para especies hexacoordinadas de estaño en -185 y -204 ppm. En el transcurso de la titulación con etanol (0–50  $\mu\text{L}$  de etanol) ambas señales desaparecen y se forma la especie heptacoordinada con una señal de RMN- $^{119}\text{Sn}$  en -413 ppm, Figura 96. En el espectro inicial de RMN- $^1\text{H}$  los protones de la región aromática son anchas y en el transcurso de la titulación se definen tres señales para la unidad 2,5-pdc, Figura 97.



**Figura 95.** Espectro RMN-DOSY de cristales del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en una disolución  $8.41 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (gotas).



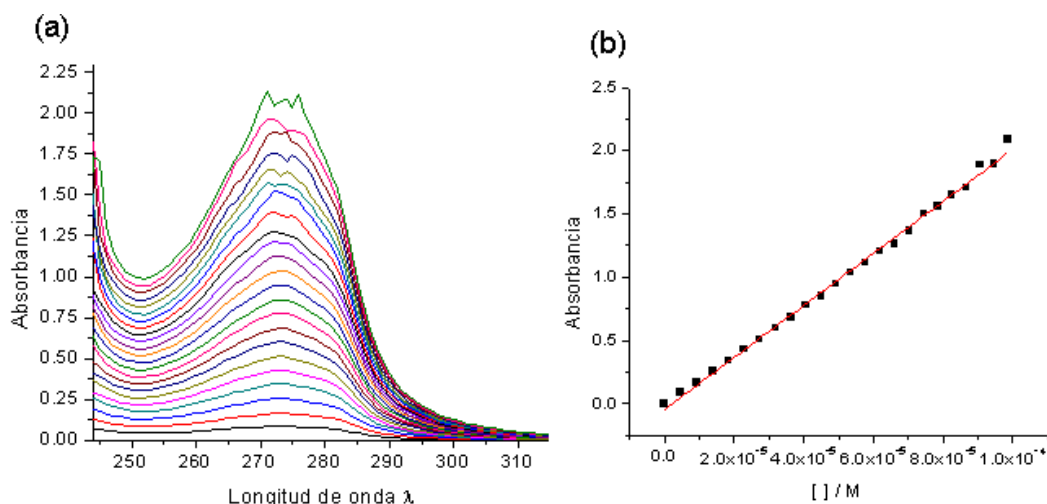
**Figura 96.** Espectros de RMN- $^{119}\text{Sn}$  de cristales del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3$  ( $1.17 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) y alícuotas de EtOH.



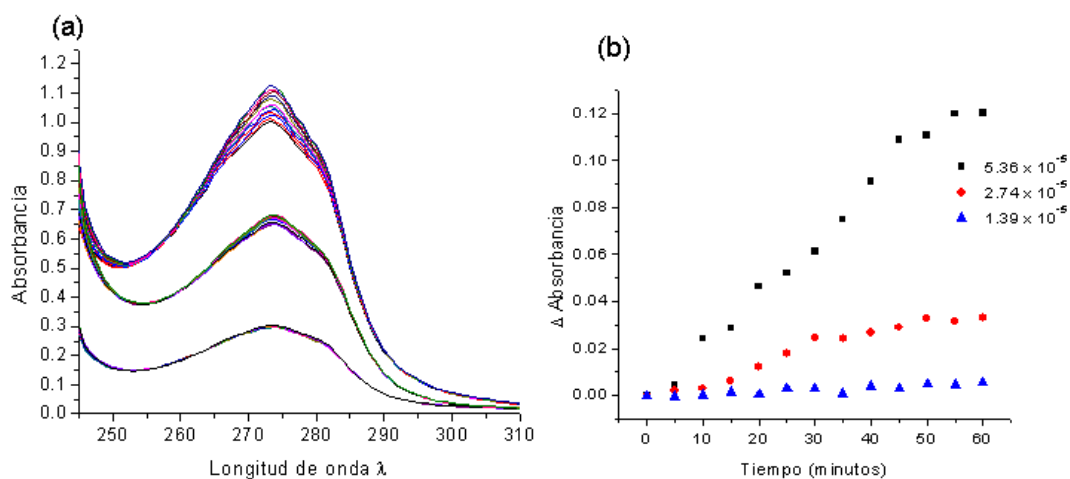
**Figura 97.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de cristales del compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3$  ( $1.17 \times 10^{-3}\text{M}$ ) adicionando alícuotas de EtOH.

#### *Espectroscopía UV-visible*

El compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n$  fue analizado por UV-visible en cloroformo, observándose en su espectro de absorción un máximo a 272 nm. El estudio de su absorción en relación con la concentración (de  $2.0 \times 10^{-5}$  a  $1.0 \times 10^{-4}$  M) permitió obtener el valor de  $\epsilon$  en  $20546 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (figura 98). De este experimento se pudo observar una correlación lineal hasta una concentración máxima de  $7 \times 10^{-5}$ ; concentraciones superiores presentaron variaciones en la forma del espectro y desviación de la linealidad, debido posiblemente a la saturación del detector del equipo de absorción. Adicionalmente, se observó que aún a concentraciones inferiores a  $7 \times 10^{-5}$  el espectro de absorción presentaba cambios en la absorbancia en función del tiempo. En la figura 99 se presentan los cambios en la absorbancia ( $\Delta$  absorbancia) a tres diferentes concentraciones:  $1.39 \times 10^{-5}$  M,  $2.74 \times 10^{-5}$  M y  $5.36 \times 10^{-5}$  M en un lapso de una hora (con mediciones cada 5 minutos). Se puede notar a mayor concentración existe un mayor cambio en la absorbancia con respecto al tiempo, resultando el espectro a  $1.39 \times 10^{-5}$  M la que presentó una mayor estabilidad.



**Figura 98.** a) Espectros de absorción del compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  para disoluciones a diferentes concentraciones en  $\text{CHCl}_3$ . b) Dependencia de la absorbancia a 272 nm con respecto a la concentración del compuesto.

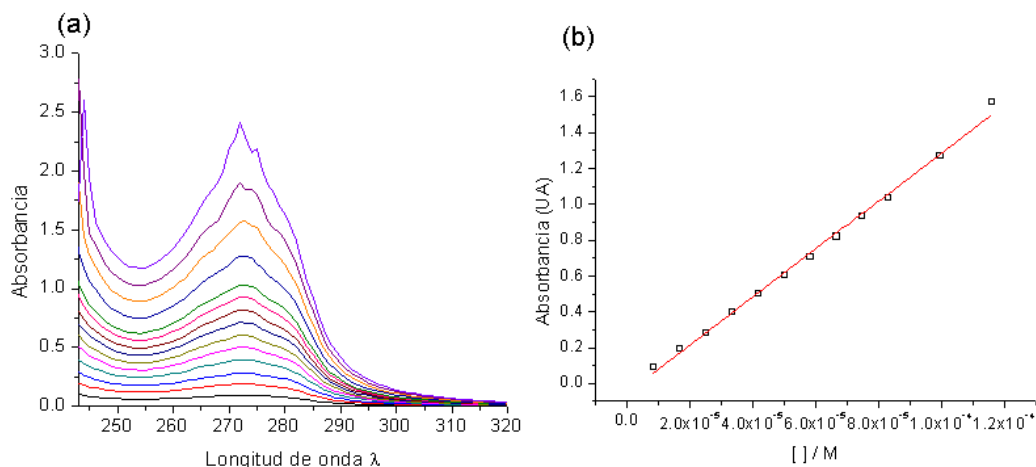


**Figura 99.** Espectros de absorción del compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  a tres diferentes concentraciones en  $\text{CHCl}_3$  con mediciones efectuadas cada 5 minutos en el transcurso de 1 hora.

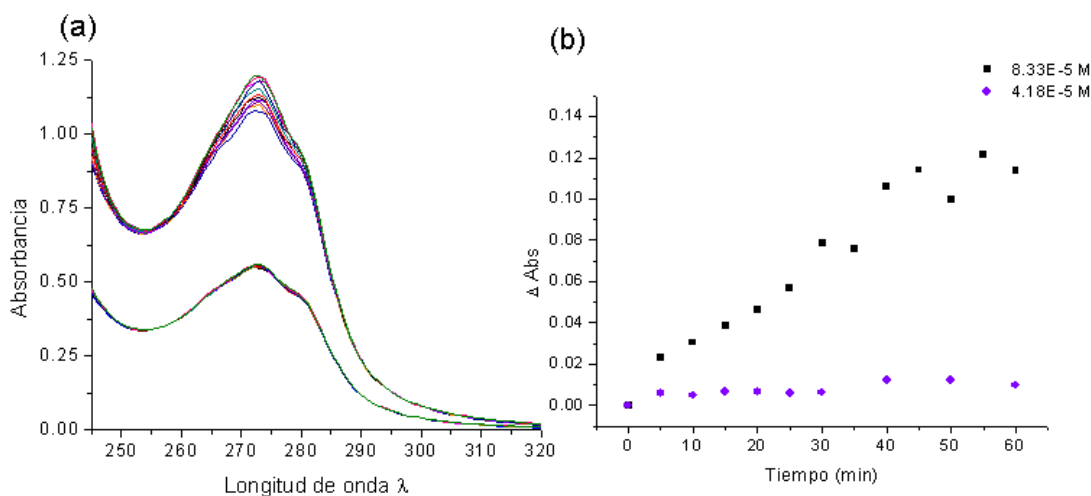
Los cambios en la absorbancia a concentraciones mayores podrían ser indicio de la formación de agregados supramoleculares en cloroformo del bloque de construcción  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]$ .

Para determinar este efecto en un disolvente coordinativo se realizaron experimentos similares a los descritos previamente con este mismo compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-$

pd<sub>c</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O·3PrOH} <sub>n</sub>] pero en CHCl<sub>3</sub>/EtOH (3:1, v/v). El valor del coeficiente de absorptividad molar obtenido fue de 13392 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> a 272 nm, Figura 100. El estudio de los cambios de absorbancia en función del tiempo se realizó a dos diferentes concentraciones: 4.18 x 10<sup>-5</sup> M y 8.33 x 10<sup>-5</sup> M. Se encontró que a 4.18 x 10<sup>-5</sup> M la especie en solución es estable sin mostrar cambios considerables en su absorbancia, pero a la concentración superior, se observó nuevamente cambios significativos en la absorbancia, Figura 101.



**Figura 100.** a) Espectros de absorción del compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n$  para soluciones a diferentes concentraciones de en CHCl<sub>3</sub>/EtOH (3:1,v/v). b) Dependencia de la absorbancia a 272 nm con respecto a la concentración del compuesto.



**Figura 101.** Espectros de absorción del compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n$  a tres diferentes concentraciones en CHCl<sub>3</sub>/EtOH (3:1,v/v) con mediciones efectuadas cada 5 minutos en el transcurso de 1 hora.



Estos resultados sugieren la formación de agregados supramoleculares de este bloque de construcción a concentraciones entre  $8 \times 10^{-5}$  y  $5 \times 10^{-5}$  M, en cloroformo y mezcla de cloroformo/etanol, respectivamente. Asimismo, los resultados obtenidos se encuentran acorde con los estudios por RMN, en los cuales se observó que en ausencia de un disolvente coordinativo la especie que predomina es hexacoordinado, probablemente un tetrámero,  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_4$ . Con el disolvente coordinativo la especie predominante es probablemente el trímero macrocíclico  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})\cdot\text{D}]_3$ , D = Disolvente. Debido a la saturación de la esfera de coordinación en este caso la formación de agregados mayores requiere de disociación del disolvente u ocurre vía enlaces por enlaces de hidrógeno o tipo van der Waals. Contrario, en el caso del tetrámero puede ocurrir asociación vía formación de enlaces  $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}$  como se observa en los polímeros de coordinación del capítulo 4. Por lo que los resultados de los experimentos por espectroscopia de absorción Uv-visible en esta sección son congruentes con los resultados obtenidos por RMN.

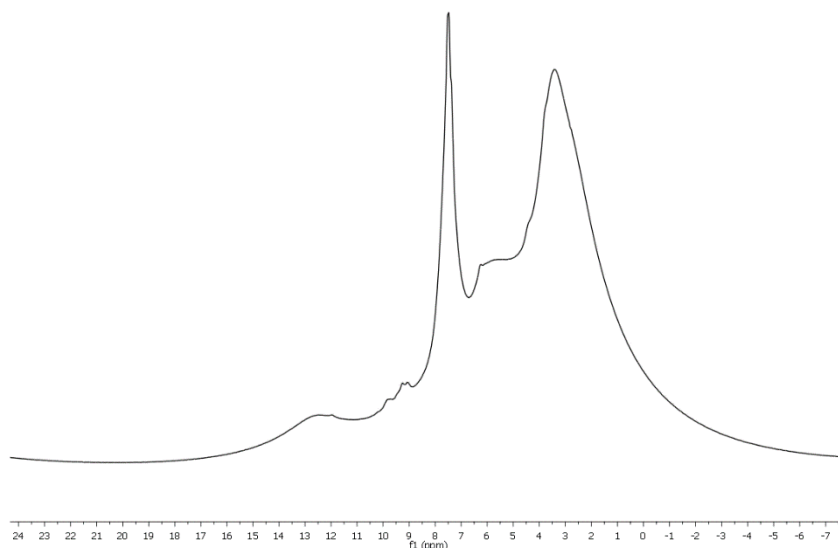
#### *Caracterización por RMN en estado sólido CPMAS*

La diferencia entre la RMN en estado líquido y la RMN en estado sólido radica principalmente en el grado de la movilidad molecular. En los líquidos, las moléculas son libres para realizar movimientos de rotación y traslación de manera isotrópica. La rotación es particularmente importante porque promedia a cero las interacciones que tienen dependencia orientacional. En los líquidos, todas las interacciones anisotrópicas no son observables de manera directa. Las líneas espectrales son angostas y relativamente bien resueltas. En RMN de estado sólido la situación es diferente. Los movimientos rotacionales de las moléculas están restringidos, por lo tanto, la mayoría de las interacciones anisotrópicas permanecen. En el caso de un polvo que consiste en un gran número de pequeños cristales, cada cristal tiene otra orientación angular y como resultado se obtienen líneas espectrales anchas. El término rotación del ángulo mágico (MAS, Magic Angle Spinning, Rotación del Ángulo Mágico), se refiere a la rotación física de la muestra a un ángulo de  $54.7^\circ$ , con respecto a la dirección  $z$  al campo  $B_0$ . Para una muestra estática, no hay corrimiento de frecuencia anisotrópica para aquellos cristales con  $\theta = 54.7^\circ$ . Al rotar la muestra alrededor de este eje, se consigue un efecto de angostamiento de las líneas espectrales. Para realizar RMN en estado sólido de núcleos diluidos de espín  $I = \frac{1}{2}$ , como por ejemplo RMN- $^{13}\text{C}$ , la

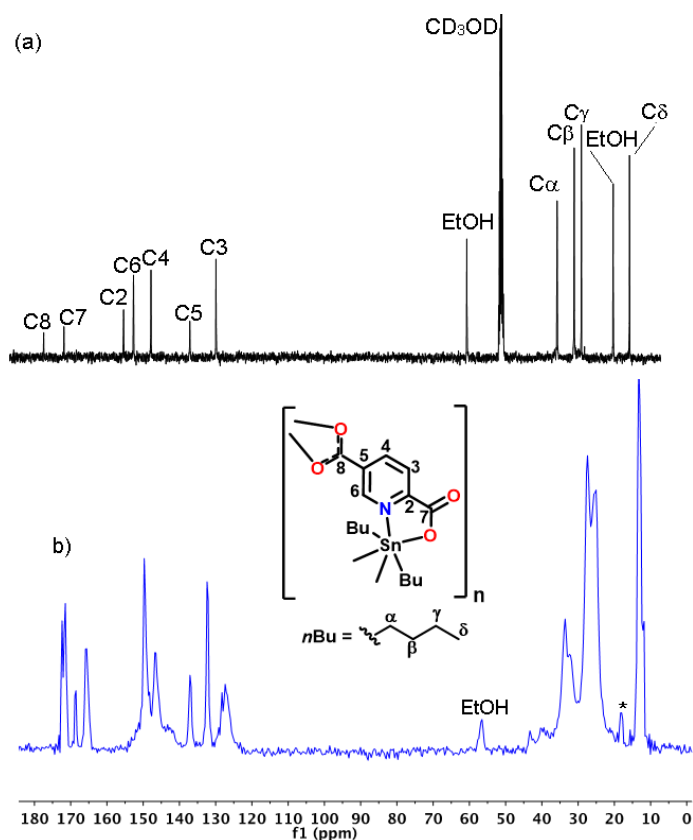
técnica de MAS es combinada con la de polarización cruzada (Cross Polarization, por sus siglas en inglés), CPMAS. La RMN-CPMAS en estado sólido provee información relevante sobre la conectividad, la pureza química, la simetría cristalina y la evaluación de la cristalinidad.<sup>173</sup>

Los compuestos  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$  y **10** también fueron caracterizados por RMN-<sup>13</sup>C CPMAS. Para el estudio comparativo se caracterizó primero el compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$ . Las señales del espectro RMN-<sup>1</sup>H en estado sólido del compuesto son anchas, Figura 102. El espectro de RMN-<sup>13</sup>C CPMAS es más claro y deja ver que el número de señales no coincide con la simetría del compuesto observado en estado sólido (difracción de rayos X de monocristal). Se observan más señales de lo esperado y el etanol presente en la red cristalina se observa en mínima proporción, Figura 103b.

Estos factores indican la pérdida de cristalinidad del compuesto; en la Figura 103 se muestra el comparativo del espectro de RMN-<sup>13</sup>C en una disolución de CDCl<sub>3</sub>/MeOD (3 gotas) y el espectro en estado sólido; la pérdida de cristalinidad se atribuye a la desolvatación del cristal, lo que hemos observado también por difracción de rayos X de polvos. En el transcurso de una hora la fase cambia a una fase más amorfa.

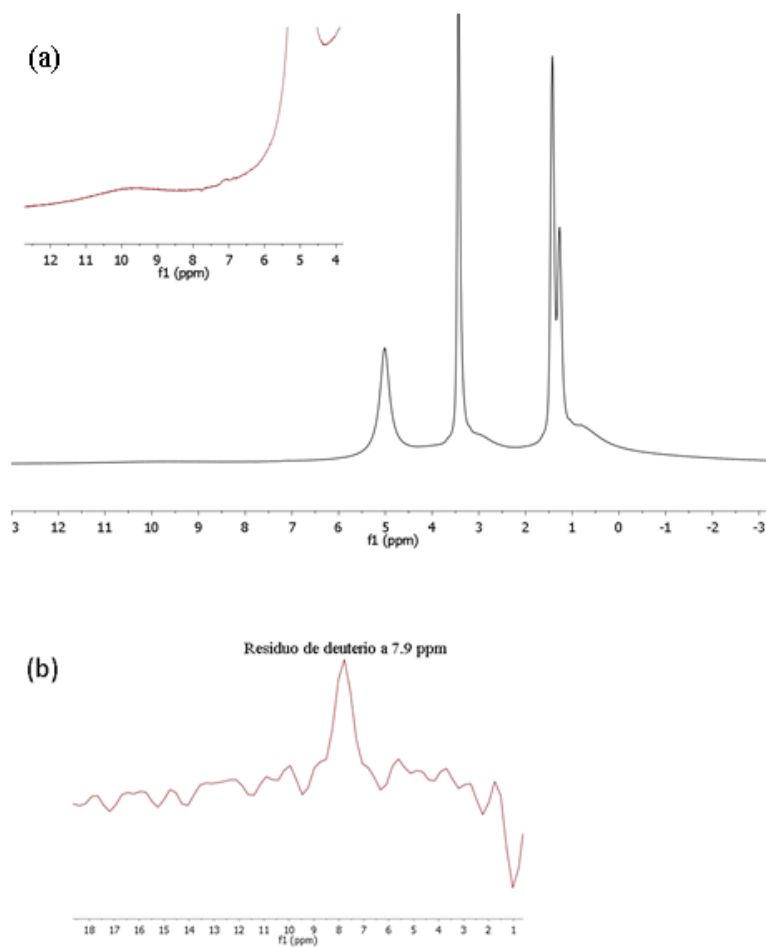


**Figura 102.** Espectro RMN-<sup>1</sup>H en estado sólido del compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$ .

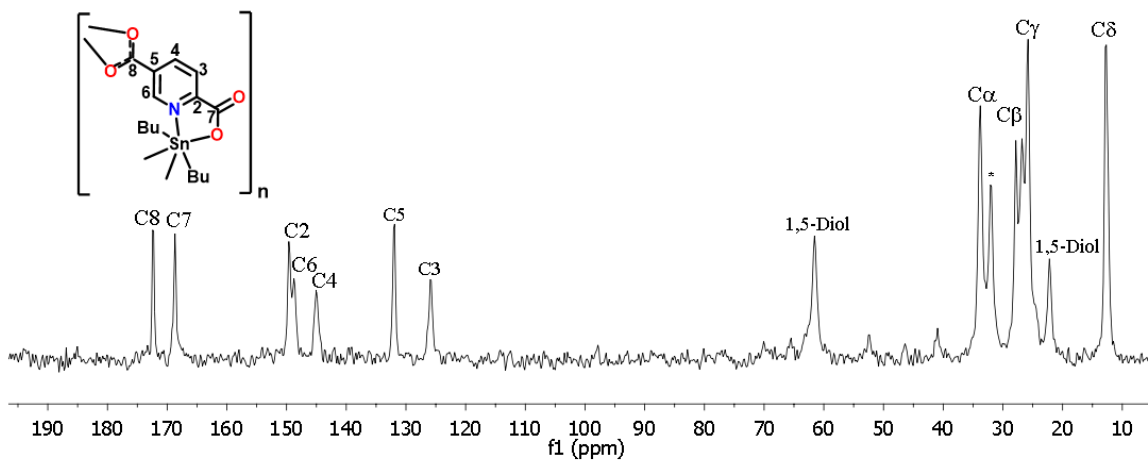


**Figura 103.** (a) Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  de cristales del compuesto  $[\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}\}_n]$  en una disolución de  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (3 gotas), (b) Espectro de RMN-CPMAS- $^{13}\text{C}$  del mismo compuesto.

En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en estado sólido del compuesto **10** se observan las señales del disolvente 1,5-pentanodiol en mayor proporción y señales anchas de baja intensidad en la región aromática, Figura 104. En el espectro es posible observar una señal del disolvente  $\text{CDCl}_3$ , Figura 104b. En el espectro de RMN-CPMAS- $^{13}\text{C}$  el número de señales coincide con lo esperado en relación con la unidad asimétrica de la estructura en estado sólido. Son señales más finas comparadas con el espectro obtenido con el compuesto  $[\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}\}_n]$ , lo que indica que el compuesto conserva su cristalinidad de acuerdo a los experimentos de difracción de rayos X de polvos anteriormente discutidos en relación a la estabilidad en el ambiente, Figura 105.



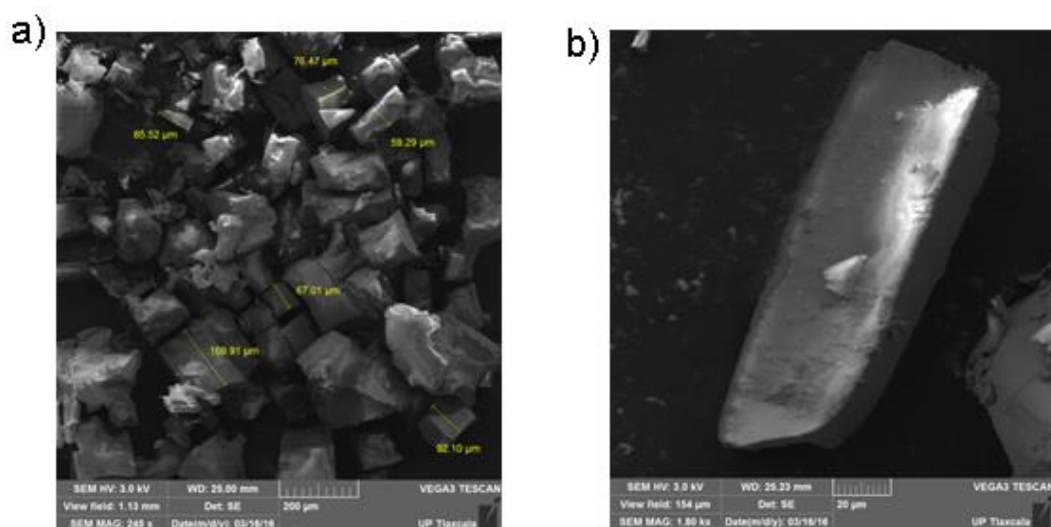
**Figura 104.** a) Espectro en estado sólido=  $^1\text{H}$  RMN spin echo del ensamble supramolecular **10**, b) Ampliación del espectro que muestra señal de residuo de deuterio.



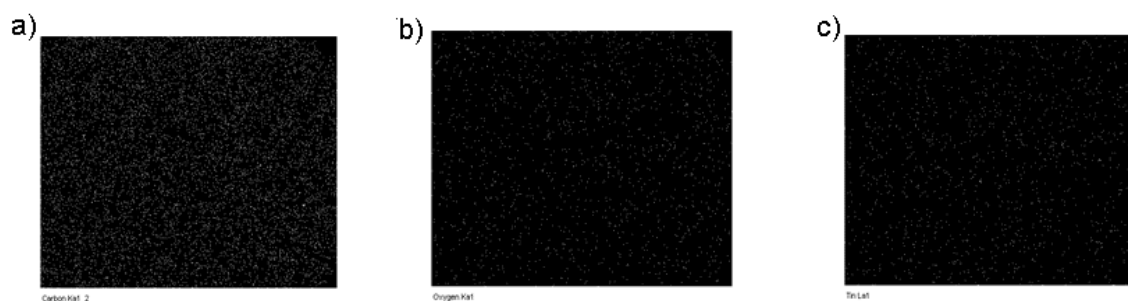
**Figura 105.** Espectro CPMAS- $^{13}\text{C}$  del compuesto **10**.

*Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM)*  
*Caracterización del complejo supramolecular de estaño  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$*

Por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron imágenes de la morfología del compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$ . En las imágenes de la Figura 106 se logran apreciar prismas rectangulares y cubos fracturados en combinación con sólido amorfo. Las dimensiones de los cubos o cristales fracturados están en el intervalo de 59  $\mu\text{m}$ -169  $\mu\text{m}$ , Figura 106b. Un mapeo de los principales elementos que conforman el material muestra en mayor abundancia el carbono, seguido de oxígeno y en menor abundancia está el estaño, Figura 107.



**Figura 106.** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) del compuesto supramolecular  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$ . a) Cristales fracturados de morfología de prisma rectangular, b) Ampliación de uno de los cristales.

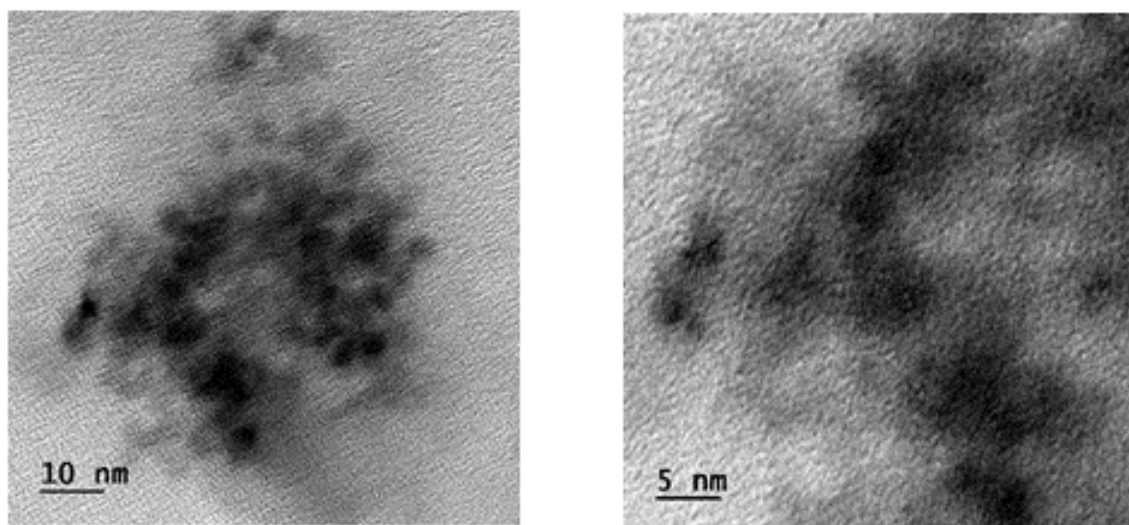


**Figura 107.** Abundancia de los elementos a) Carbono, b) Oxígeno y c) Estaño en el compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$ .

*Caracterización del complejo supramolecular de estaño  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  por TEM*

Para este estudio, el compuesto  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  se preparó de forma microcristalina partiendo de una concentración de  $8.41 \times 10^{-3}$  M en un sistema de disolventes  $\text{CHCl}_3/\text{PrOH}$  (3:1, v/v).

La microscopía electrónica de transmisión nos permite visualizar la formación de agregados macromoleculares del compuesto de estaño. En algunos casos fue posible distinguir los planos cristalográficos del material cristalino (en forma de líneas verticales y horizontales), cuya distancia fue determinada en 2.5 y 3.1 Å, Figura 108.



**Figura 108.** Imágenes de TEM del complejo supramolecular  $[[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n]$  a 10 y 5 nm de resolución.

Los datos de los planos cristalográficos obtenidos por TEM se corroboraron a través del análisis del patrón de difracción de rayos X de polvos, Figura 109. Para la determinación de las distancias se utiliza la Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta)$$

Siendo:

$n$  un número entero,

$\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,

$d$  la distancia entre el plano de la red cristalina y,

$\theta$  el ángulo entre los rayos X incidentes y el plano de dispersión

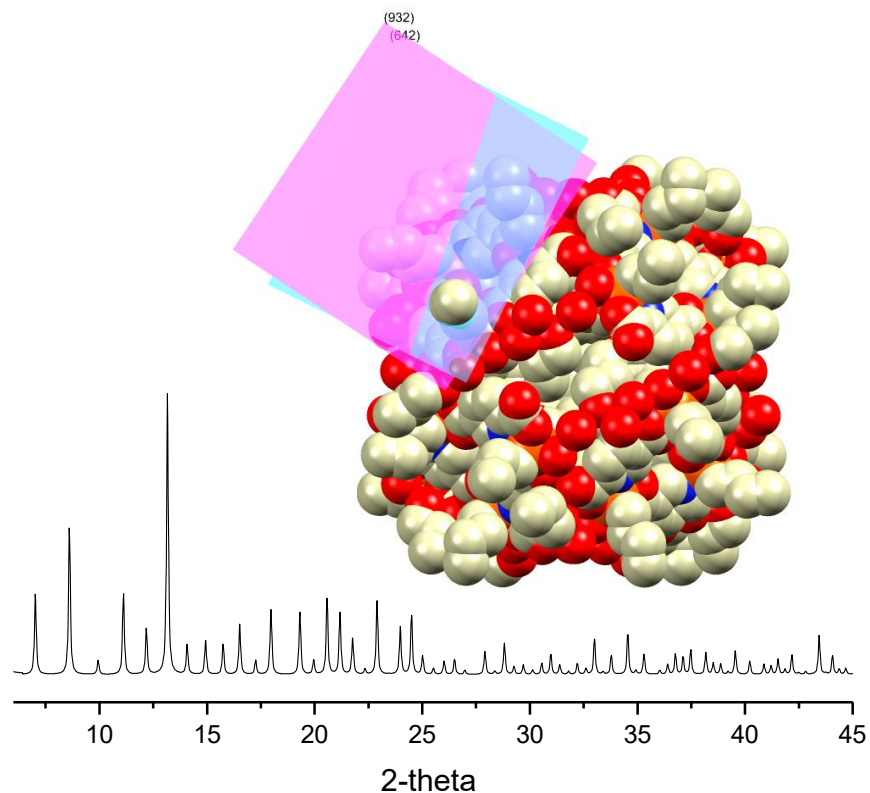
Despejando  $d$ , la ecuación resultante es:

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)}$$

De acuerdo con la ecuación, los valores de distancias interplanares medidos por TEM corresponden a los planos calculados en  $2\theta = 26.5^\circ$  y  $2\theta = 34.3^\circ$  con valores de hkl de [642] y [932], Figura 105.

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)} = \frac{1.54 \text{ \AA}}{2 \sin(13.27)} = 3.3 \text{ \AA}$$

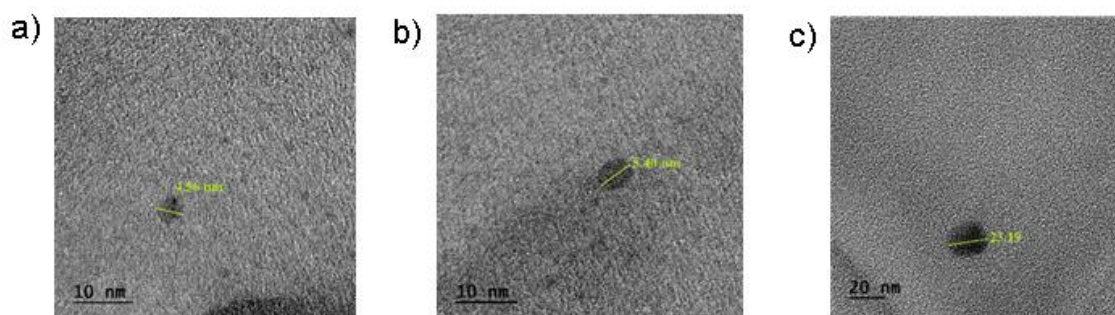
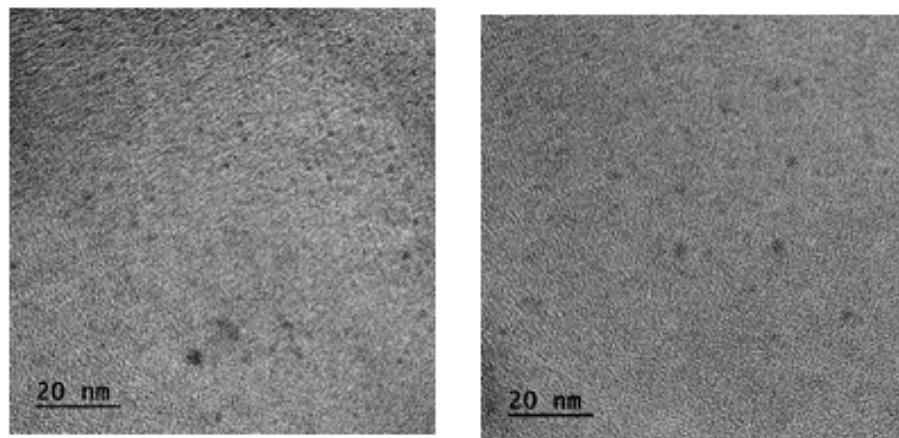
$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)} = \frac{1.54 \text{ \AA}}{2 \sin(17.19)} = 2.5 \text{ \AA}$$



**Figura 109.** a) Patrón de difracción de rayos X de polvos calculado (a partir de difracción de rayos X de monocristal) en donde se observan los picos que representan los planos cristalográficos estimados por las imágenes de TEM, b) Se muestran los planos con  $d = 3.3$  y  $2.5 \text{ \AA}$  en la estructura cristalina del compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n$ .

En la Figura 110 se pueden observar agregados del compuesto en forma de puntos dispersos. Se observaron entidades de tres tamaños diferentes: a)  $1.56 \text{ nm}$ , b)  $5.40 \text{ nm}$  y c)  $23.19 \text{ nm}$ . Las formas de estos agregados son elipsoides y unas esferas perfectas. De acuerdo con la celda unitaria, el tamaño de un ensamble esférico es de aproximadamente  $2.5 \text{ nm}$ .

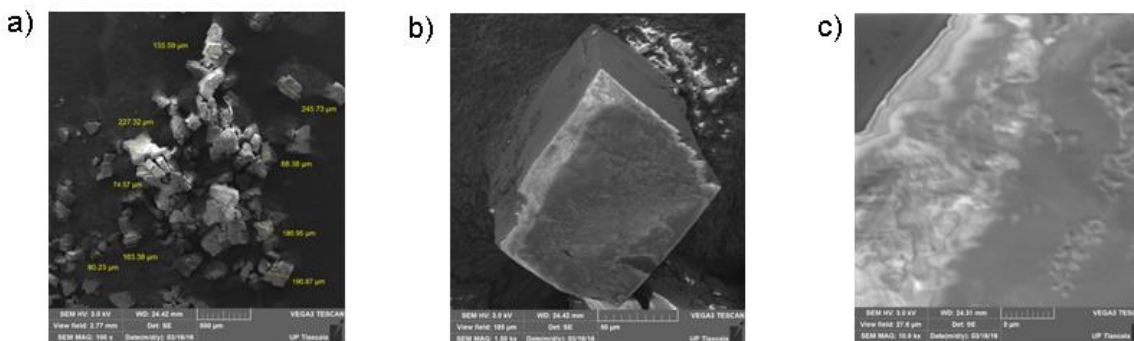




**Figura 110.** Imágenes de TEM en donde se muestran agregados del compuesto de estaño  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}]_n$ . Ampliaciones donde es posible observar agregados de tres diferentes tamaños: a) 1.56 nm, b) 5.40 nm y c) 23.19 nm.

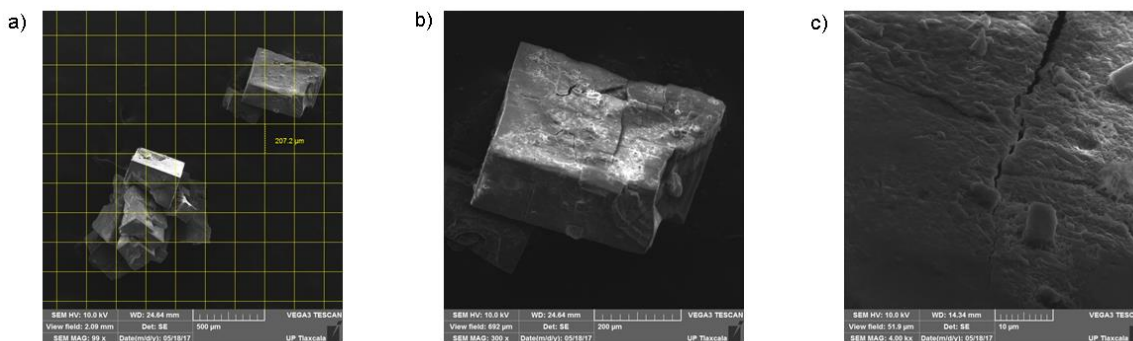
*Caracterización del complejo supramolecular de estaño  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2) \cdot n\text{CHCl}_3\}$  (10)*

La muestra contiene cristales cúbicos con dimensiones desde 101  $\mu\text{m}$  a 126  $\mu\text{m}$ , Figura 111a. En una ampliación se observa que el cristal cuenta con solvente en su interior ya que se ve movimiento al momento de tomar la micrografía, Figuras 111b-c. En las imágenes, este fenómeno corresponde a las manchas que representan el movimiento del disolvente en el interior del cristal, Figura 111c.

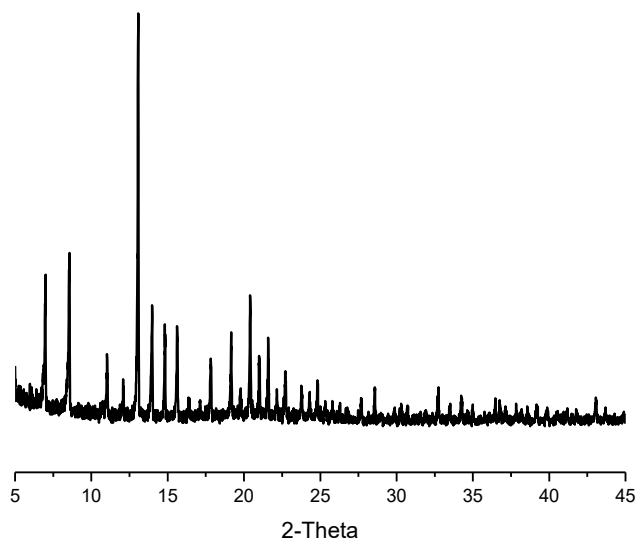


**Figura 111.** Micrografías obtenidas mediante SEM del compuesto **10**. a) Aglomeración de cristales cúbicos, b) cristal mostrando la morfología cúbica, c) movimiento del disolvente bajo la superficie del cristal.

Los cristales del compuesto **10** se caracterizaron también después de dos meses, mostrando fracturas como se puede observar en la Figura 112. Las ampliaciones b) y c) muestran grietas, lo que indica la pérdida de disolvente en la superficie del cristal. Las micrografías obtenidas son similares a los del compuesto  $[\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PrOH}\}_n]$ , por lo que la muestra del compuesto **10** se analizó por difracción de rayos X de polvos. Lo que se observa es que a pesar de la pérdida del disolvente en la superficie del cristal, el compuesto ha conservado su fase, Figura 113, lo que confirma la mayor estabilidad del compuesto en el ambiente (ver Figura 85), a diferencia del compuesto  $[\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}\}_n]$ . Los resultados indican que el compuesto **10** es estable en ausencia del disolvente en su interior.



**Figura 112.** Micrografías obtenidas mediante SEM del compuesto **10** después de dos meses de su preparación. (a) Aglomeración de un conjunto de cristales quebradizos, b) y c) ampliaciones a uno de los cubos, donde se observan las grietas que permiten la pérdida del disolvente bajo la superficie del cristal.



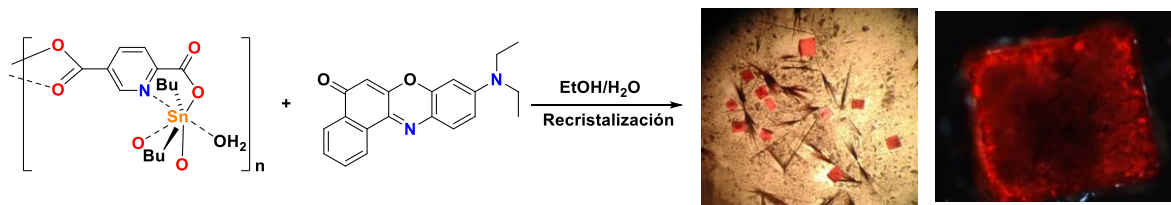
**Figura 113.** Difractograma de rayos X de polvos de una muestra del compuesto **10** adquirido dos meses posterior al primer análisis de SEM.

#### **Inclusión de moléculas huésped**

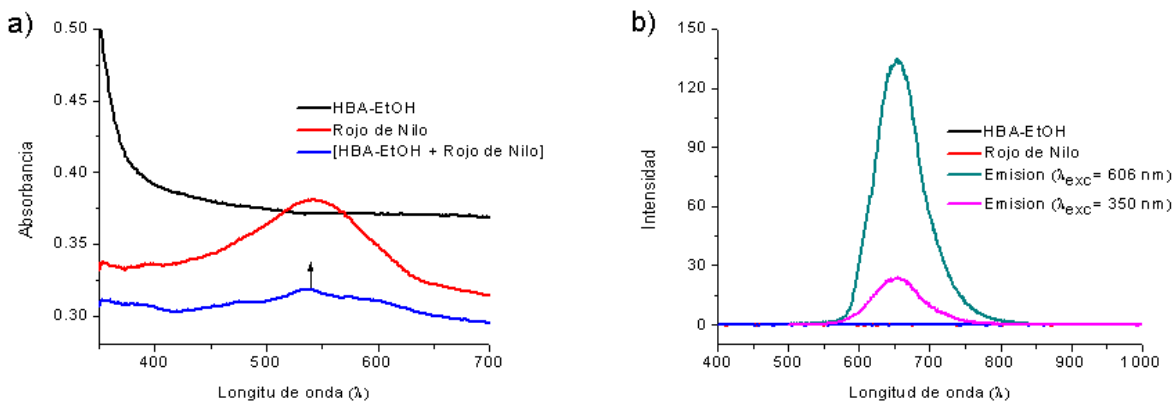
El colorante rojo de nilo es un derivado de la fenoxazona que fluoresce intensamente y en distintos colores (solvatocrómico) en disolventes orgánicos y lípidos. El colorante actúa, por lo tanto, como una sonda fluorescente hidrofóbica. Entre las aplicaciones como sensor se encuentra la detección de lípidos,<sup>174-175</sup> el seguimiento de la fotosíntesis artificial de metanol,<sup>176</sup> nanocristales farmacéuticos,<sup>177</sup> la detección de microplásticos,<sup>178</sup> etc.

En este proyecto de tesis se logró la inclusión del colorante rojo de nilo en el compuesto supramolecular  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$  mediante co-cristalización en presencia de un exceso del huésped en el sistema de disolventes EtOH/H<sub>2</sub>O (3:1, v/v), Figura 114. Se obtuvieron cristales cúbicos rojos que muestran propiedades de fotoluminiscencia en estado sólido, Figura 115.

El colorante rojo de nilo absorbe a 542 nm en espectroscopia de UV-visible en estado sólido, mientras que el ensamble [anfitrión + rojo de nilo] presenta una banda de absorción a 535 nm. El colorante y el compuesto de estaño por sí solos no exhiben propiedades de fotoluminiscencia en estado sólido, mientras que el nuevo material obtenido muestra una banda de emisión en el estado sólido cuando es excitado a 350 y 606 nm.

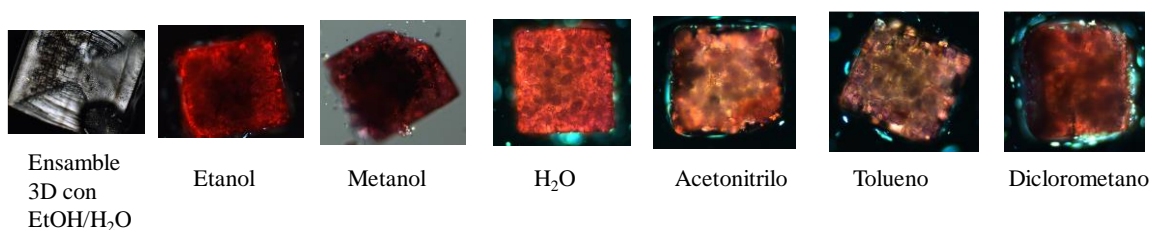


**Figura 114.** Inclusión del colorante rojo de nilo en el ensamble supramolecular  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$  mediante co-cristalización.



**Figura 115.** (a) Espectros de UV-visible y (b) Espectros de fotoluminiscencia del sólido resultante de la complejación entre el compuesto  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$  y el colorante rojo de nilo. Para comparación se muestran los espectros de las materias primas.

Los cristales fluorescentes obtenidos fueron sometidos a experimentos de difusión directa de disolventes próticos y apróticos: Etanol, metanol, agua, acetonitrilo, tolueno y diclorometano. Algunos cristales cambiaron ligeramente de coloración a simple vista. En el caso de metanol, acetonitrilo y tolueno se fracturaron, Figura 116. Previamente a este experimento se intentó la difusión de vapores del disolvente utilizando un sistema cerrado con flujo de nitrógeno; sin embargo, no fueron sensibles a la detección de los vapores en esas condiciones experimentales.



**Figura 116.** Difusión directa de disolventes próticos y apróticos en cristales del sistema  $[[n\text{Bu}_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n$  y el colorante rojo de nilo.

## Conclusiones

En la actualidad, una de las metodologías más utilizadas para el diseño racional de estructuras supramoleculares es el autoensamble metal-dirigido. Uno de los mayores desafíos consiste en preparar arquitecturas metal-orgánicas en pocos pasos de reacción partiendo de reactivos comercialmente disponibles. En este proyecto de investigación se prepararon 10 nuevos compuestos a partir del autoensamble del ligante 2,5-pdcH<sub>2</sub> y compuestos de diorganoestaño (IV) (Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> y *n*Bu<sub>2</sub>O): [(Me)<sub>2</sub>Sn(25pdc)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>3</sub>·3.04C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·1.86H<sub>2</sub>O (1), [(*n*Bu)<sub>2</sub>Sn(25pdc)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>3</sub>· (2), {[Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)][Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]}<sub>n</sub>·2nC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O (3), {[*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)]<sub>4</sub>}<sub>n</sub>·4nC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (4), [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)]<sub>n</sub> (5) y {[*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)]<sub>3</sub>}<sub>n</sub>·nCHCl<sub>3</sub> (6), {[(*n*Bu)<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>·5.25H<sub>2</sub>O} (7), {[(*n*Bu)<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O·3(CH<sub>4</sub>O)·CHCl<sub>3</sub>} (8), {[(*n*Bu)<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>·1.5(O)·1.5(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)·CHCl<sub>3</sub>} (9) y {[(*n*Bu)<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>·n(H<sub>2</sub>O)·n(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)·nCHCl<sub>3</sub>} (10).

Para la preparación de los compuestos se varió el disolvente de reacción. Se usaron Coordinativos (piridina), aromáticos polares (nitrobenzono y bencilalcohol), alcoholes y dioles. Los compuestos se caracterizaron en disolución y estado sólido.

El análisis por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **1**, **3**, **4**, **5** y **6** muestra la formación de polímeros de coordinación 1D, 2D y 3D con macrociclos trinucleares y tetranucleares de composición [(R)<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>3</sub> y [(R)<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>4</sub>. El compuesto **1** es un macrociclo trinuclear [Me<sub>2</sub>Sn(2,5-pdc)]<sub>3</sub> de 18 miembros con la coordinación de la piridina al centro metálico, el compuesto **3** es un polímero 1D que contiene macrociclos trinucleares de 21 miembros, el compuesto **4** muestra la formación de un polímero de coordinación 1D con macrociclos tetranucleares, el compuesto **5** es una cadena helicoidal 1D con la coordinación bidentada del etilenglicol al centro metálico y el compuesto **6** es un polímero de coordinación que contiene tres tipos de macrociclos trinucleares en la red cristalina que difieren del modo de coordinación del ligante 2,5-pdc. En algunos casos se incluyeron solvatos en la red cristalina, como nitrobenzono, bencilalcohol, piridina y cloroformo. Estas estructuras macrocíclicas trinucleares y tetranucleares pueden existir en equilibrio en disolución. El estudio del compuesto **4** en presencia de un disolvente coordinativo como metanol o etanol puede favorecer la formación del macrociclo trinuclear

de composición  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{Ácido de Lewis})_3]$  y a mayores concentraciones agregados más grandes.

El autoensamble del compuesto  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})]_n$  con alcoholes y dioles favorece la formación de estructuras metal-orgánicas 3D ensambladas por enlaces de hidrógeno **7**, **8**, **9** y **10** que no son estables en disolución a temperatura ambiente. Los compuestos **9** y **10** mostraron mayor estabilidad que los compuestos **8** y  $[[[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ROH}]_n]$ , R = Et, Pr, de acuerdo a los análisis de difracción de rayos X de polvos, TGA, SEM y RMN-CPMAS  $^{13}\text{C}$ . El análisis estructural por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **8** y **9** muestra la presencia de espacios hidrofóbicos en el interior de los macrociclos trinucleares que son ocupadas por moléculas de cloroformo.

Se efectuó un experimento de cocrystalización del compuesto  $[[[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}]_n]$  y el colorante rojo de nilo. El nuevo material presentó propiedades de fotoluminiscencia en estado sólido, indicando la presencia de disolvente en el sólido, ya que el rojo de nilo por sí solo no fluoresce.

Las estructuras metal-orgánicas de estaño (IV) sintetizadas en este proyecto muestran la versatilidad que posee el ligante 2,5-pdc, con diferentes modos de coordinación al centro metálico, induciendo así la formación de diferentes estructuras supramoleculares, en donde la variable es el disolvente de cristalización.

### **Perspectivas**

- Caracterizar por RMN DOSY a baja temperatura los compuestos metal-orgánicos de estaño **8**, **9**, **10** y  $[[{(nBu)_2Sn(2,5-pdc)(H_2O)}]_3 \cdot 1,5H_2O \cdot 3ROH]_n$ , R = Et, Pr; para conocer si existen en disolución.
- Efectuar experimentos de inclusión de huéspedes orgánicos en los ensambles **9** y **10** por ser sólidos más estables.
- Estudiar, analizar, diseñar y efectuar sistemas de catálisis supramolecular en estado sólido utilizando los ensambles esféricos **9** o **10** para reacciones químicas.

## Bibliografía

1. Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J., Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles. *Chemical Reviews* **2011**, *111* (11), 6810-6918.
2. Kishi, N.; Akita, M.; Yoshizawa, M., Selective Host–Guest Interactions of a Transformable Coordination Capsule/Tube with Fullerenes. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (14), 3604-3607.
3. Cram, D. J., The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27* (8), 1009-1020.
4. Lehn, J.-M., Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27* (1), 89-112.
5. Breslow, R.; Dong, S. D., Biomimetic Reactions Catalyzed by Cyclodextrins and Their Derivatives. *Chemical Reviews* **1998**, *98* (5), 1997-2012.
6. Coolen, H. K. A. C.; Meeuwis, J. A. M.; van Leeuwen, P. W. M. N.; Nolte, R. J. M., Substrate Selective Catalysis by Rhodium Metallohosts. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (48), 11906-11913.
7. Marty, M.; Clyde-Watson, Z.; J. Twyman, L.; Nakash, M.; K. M. Sanders, J., Acceleration of a hetero-Diels–Alder reaction by cyclic metalloporphyrin trimers. *Chemical Communications* **1998**, (20), 2265-2266.
8. R. M. Yeh, A. V. D., K. N. Raymond, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*. J. A. McCleverty and T. J. Meyer ed.; 2004; Vol. 7, p 327-355.
9. Hof, F.; Craig, S. L.; Nuckolls, C.; Rebek, J. J., Molecular Encapsulation. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (9), 1488-1508.
10. Fiedler, D.; van Halbeek, H.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N., Supramolecular Catalysis of Unimolecular Rearrangements: Substrate Scope and Mechanistic Insights. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (31), 10240-10252.
11. Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J., New Self-Assembled Structural Motifs in Coordination Chemistry. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (9), 3483-3538.



12. Janiak, C., Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions* **2003**, (14), 2781-2804.
13. Wurthner, F.; You, C.-C.; Saha-Moller, C. R., Metallosupramolecular squares: from structure to function. *Chemical Society Reviews* **2004**, 33 (3), 133-146.
14. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44 (30), 4670-4679.
15. Dydio, P.; Detz, R. J.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H., Beyond Classical Reactivity Patterns: Hydroformylation of Vinyl and Allyl Arenes to Valuable  $\beta$ - and  $\gamma$ -Aldehyde Intermediates Using Supramolecular Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (23), 8418-8429.
16. Kim, D. S.; Sessler, J. L., Calix[4]pyrroles: versatile molecular containers with ion transport, recognition, and molecular switching functions. *Chemical Society Reviews* **2015**, 44 (2), 532-546.
17. Lipke, M. C.; Cheng, T.; Wu, Y.; Arslan, H.; Xiao, H.; Wasielewski, M. R.; Goddard, W. A.; Stoddart, J. F., Size-Matched Radical Multivalency. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139 (11), 3986-3998.
18. Percástegui, E. G.; Mosquera, J.; Nitschke, J. R., Anion Exchange Renders Hydrophobic Capsules and Cargoes Water-Soluble. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56 (31), 9136-9140.
19. Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J., Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals. *Chemical Reviews* **2000**, 100 (3), 853-908.
20. Steed, J. W.; Atwood, J. L., The Supramolecular Chemistry of Life. In *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: 2009; pp 49-104.
21. Williams, J. H.; Cockcroft, J. K.; Fitch, A. N., Structure of the Lowest Temperature Phase of the Solid Benzene–Hexafluorobenzene Adduct. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, 31 (12), 1655-1657.
22. Olenyuk, B.; Fechtenkotter, A.; J. Stang, P., Molecular architecture of cyclic nanostructures: use of co-ordination chemistry in the building of supermolecules with predefined geometric shapes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, (11), 1707-1728.

23. Seidel, S. R.; Stang, P. J., High-Symmetry Coordination Cages via Self-Assembly. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (11), 972-983.
24. Davies, A. G. G., M.; Pannell, K. H.; Tiekink, E. R. T., *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*.
25. Li, C.-P.; Du, M., Role of solvents in coordination supramolecular systems. *Chemical Communications* **2011**, *47* (21), 5958-5972.
26. Tzeng, B.-C.; Yeh, H.-T.; Chang, T.-Y.; Lee, G.-H., Novel Coordinated-Solvent Induced Assembly of Cd(II) Coordination Polymers Containing 4,4'-Dipyridylsulfide. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9* (6), 2552-2555.
27. Li, C.-P.; Tian, Y.-L.; Guo, Y.-M., Solvent-regulated assembly of 1-D and 2-D ZnII coordination polymers with tetrabromoterephthalate. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11* (11), 1405-1408.
28. O'Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M., The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41* (12), 1782-1789.
29. Senkovska, I.; Kaskel, S., Solvent-Induced Pore-Size Adjustment in the Metal-Organic Framework [Mg<sub>3</sub>(ndc)<sub>3</sub>(dmf)<sub>4</sub>] (ndc = naphthalenedicarboxylate). *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006* (22), 4564-4569.
30. Williams, C. A.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Hubberstey, P.; Schröder, M., Novel Metal-Organic Frameworks Derived from Group II Metal Cations and Aryldicarboxylate Anionic Ligands. *Crystal Growth & Design* **2008**, *8* (3), 911-922.
31. Baum, G.; C. Constable, E.; Fenske, D.; E. Housecroft, C.; Kulke, T., Solvent control in the formation of mononuclear and dinuclear double-helical silver(I)-2,2':6',2''-terpyridine complexes. *Chemical Communications* **1998**, (23), 2659-2660.
32. Noro, S.-i.; Horike, S.; Tanaka, D.; Kitagawa, S.; Akutagawa, T.; Nakamura, T., Flexible and Shape-Selective Guest Binding at CuII Axial Sites in 1-Dimensional CuII-1,2-Bis(4-pyridyl)ethane Coordination Polymers. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45* (23), 9290-9300.
33. Wang, F.-K.; Yang, S.-Y.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Batten, S. R., Control of the topologies and packing modes of three 2D coordination polymers through variation of the solvent ratio of a binary solvent mixture. *CrystEngComm* **2008**, *10* (9), 1211-1215.

34. Zhao, B.; Cheng, P.; Chen, X.; Cheng, C.; Shi, W.; Liao, D.; Yan, S.; Jiang, Z., Design and Synthesis of 3d–4f Metal-Based Zeolite-type Materials with a 3D Nanotubular Structure Encapsulated “Water” Pipe. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (10), 3012-3013.
35. Tynan, E.; Jensen, P.; Kruger, P. E.; Lees, A. C., Solvent templated synthesis of metal-organic frameworks: structural characterisation and properties of the 3D network isomers  $\{[\text{Mn}(\text{dcbp})] \cdot 1/2\text{DMF}\}_n$  and  $\{[\text{Mn}(\text{dcbp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ . *Chemical Communications* **2004**, (7), 776-777.
36. Peng, R.; Deng, S.-R.; Li, M.; Li, D.; Li, Z.-Y., Solvent-dependent copper(i) conformational supramolecular pseudo-polymorphs based on a flexible thioether ligand. *CrystEngComm* **2008**, *10* (5), 590-597.
37. Ma, L.; Lin, W., Chirality-Controlled and Solvent-Templated Catenation Isomerism in Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (42), 13834-13835.
38. Prananto, Y. P.; Turner, D. R.; Lu, J.; Batten, S. R., Solvent-Induced Structural Changes in Complexes of 1,2-Bis(3-(3-pyridyl)pyrazolyl)ethane. *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62* (2), 108-114.
39. Lin, J.-B.; Zhang, J.-P.; Zhang, W.-X.; Xue, W.; Xue, D.-X.; Chen, X.-M., Porous Manganese(II) 3-(2-Pyridyl)-5-(4-Pyridyl)-1,2,4-Triazolate Frameworks: Rational Self-Assembly, Supramolecular Isomerism, Solid-State Transformation, and Sorption Properties. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48* (14), 6652-6660.
40. Du, M.; Wang, X.-G.; Zhang, Z.-H.; Tang, L.-F.; Zhao, X.-J., Solvent-directed layered Co(ii) coordination polymers with unusual solid-state properties: from a nanoporous framework to the dense polythreading 3-D aggregation. *CrystEngComm* **2006**, *8* (11), 788-793.
41. Burrows, A. D.; Cassar, K.; Friend, R. M. W.; Mahon, M. F.; Rigby, S. P.; Warren, J. E., Solvent hydrolysis and templating effects in the synthesis of metal-organic frameworks. *CrystEngComm* **2005**, *7* (89), 548-550.
42. Wang, X.-Y.; Wang, L.; Wang, Z.-M.; Gao, S., Solvent-Tuned Azido-Bridged Co<sup>2+</sup> Layers: Square, Honeycomb, and Kagomé. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (3), 674-675.

43. Zhu, X.; Liu, X.-G.; Li, B.-L.; Zhang, Y., Solvent-controlled assembly of supramolecular isomers: 2D (4,4) network, 1D ribbons of ring, and both 2D (4,4) networks and 1D ribbons of rings polycatenated in a 3D array. *CrystEngComm* **2009**, *11* (6), 997-1000.
44. Kasai, K.; Fujita, M., Guest-Dependent Flexible Coordination Networks with Fluorinated Ligands. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (11), 3089-3105.
45. Yang, Y.-Y.; Guo, W.; Du, M., Solvent-controlled assemblies, structures, and properties of two Hg(II) coordination polymers with a multidentate N-donor tecton 3,4-bis(2-pyridyl)-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole. *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, *13* (10), 1195-1198.
46. Chen, S.-C.; Zhang, Z.-H.; Huang, K.-L.; Chen, Q.; He, M.-Y.; Cui, A.-J.; Li, C.; Liu, Q.; Du, M., Solvent-Controlled Assembly of Manganese(II) Tetrachloroterephthalates with 1D Chain, 2D Layer, and 3D Coordination Architectures. *Crystal Growth & Design* **2008**, *8* (9), 3437-3445.
47. He, M.-Y.; Chen, S.-C.; Zhang, Z.-H.; Huang, K.-L.; Yin, F.-H.; Chen, Q., Four copper(II) coordination polymers with a tetrachlorinated benzenedicarboxylate ligand: Solvent effect on diversiform supramolecular arrays. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362* (8), 2569-2576.
48. Bernstein, J., *Polymorphism in molecular crystals*, Oxford University Press, New York 2002.
49. Desiraju, G. R., Cryptic crystallography. *Nat Mater* **2002**, *1* (2), 77-79.
50. Gale, P. A.; Light, M. E.; Quesada, R., Solvent-induced supramolecular isomerism in  $[\text{Pt}(\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2)_4]^{2+}$  croconate salts. *Chemical Communications* **2005**, (47), 5864-5866.
51. Zhang, J.-P.; Lin, Y.-Y.; Huang, X.-C.; Chen, X.-M., Molecular chairs, zippers, zigzag and helical chains: chemical enumeration of supramolecular isomerism based on a pre-designed metal-organic building-block. *Chemical Communications* **2005**, (10), 1258-1260.
52. Zhang, J.-P.; Zheng, S.-L.; Huang, X.-C.; Chen, X.-M., Two Unprecedented 3-Connected Three-Dimensional Networks of Copper(I) Triazolates: In Situ Formation

- of Ligands by Cycloaddition of Nitriles and Ammonia. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (2), 206-209.
53. Chen, X.-D.; Du, M.; Mak, T. C. W., Controlled generation of heterochiral or homochiral coordination polymer: helical conformational polymorphs and argentophilicity-induced spontaneous resolution. *Chemical Communications* **2005**, (35), 4417-4419.
  54. Huang, X.-C.; Zhang, J.-P.; Lin, Y.-Y.; Chen, X.-M., Triple-stranded helices and zigzag chains of copper(i) 2-ethylimidazolate: solvent polarity-induced supramolecular isomerism. *Chemical Communications* **2005**, (17), 2232-2234.
  55. Braga, D.; Maini, L.; Mazzeo, P. P.; Ventura, B., Reversible Interconversion between Luminescent Isomeric Metal–Organic Frameworks of [Cu<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(DABCO)<sub>2</sub>] (DABCO=1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane). *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (5), 1553-1559.
  56. Fromm, K. M.; Doimeadios, J. L. S.; Robin, A. Y., Concomitant crystallization of two polymorphs-a ring and a helix: concentration effect on supramolecular isomerism. *Chemical Communications* **2005**, (36), 4548-4550.
  57. Fujita, M.; Oguro, D.; Miyazawa, M.; Oka, H.; Yamaguchi, K.; Ogura, K., Self-assembly of ten molecules into nanometre-sized organic host frameworks. *Nature* **1995**, *378*, 469.
  58. Caulder, D. L.; Powers, R. E.; Parac, T. N.; Raymond, K. N., The Self-Assembly of a Predesigned Tetrahedral M<sub>4</sub>L<sub>6</sub> Supramolecular Cluster. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (13-14), 1840-1843.
  59. Ward, M. D., Polynuclear coordination cages. *Chemical Communications* **2009**, (30), 4487-4499.
  60. Granzhan, A.; Schouwey, C.; Riis-Johannessen, T.; Scopelliti, R.; Severin, K., Connection of Metallamacrocycles via Dynamic Covalent Chemistry: A Versatile Method for the Synthesis of Molecular Cages. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (18), 7106-7115.
  61. Smulders, M. M. J.; Riddell, I. A.; Browne, C.; Nitschke, J. R., Building on architectural principles for three-dimensional metallosupramolecular construction. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (4), 1728-1754.

62. Mugridge, J. S.; Zahl, A.; van Eldik, R.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N., Solvent and Pressure Effects on the Motions of Encapsulated Guests: Tuning the Flexibility of a Supramolecular Host. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (11), 4299-4306.
63. Brown, C. J.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N., Enantioselective Catalysis of the Aza-Cope Rearrangement by a Chiral Supramolecular Assembly. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (48), 17530-17531.
64. Hiraoka, S.; Harano, K.; Shiro, M.; Shionoya, M., Quantitative Dynamic Interconversion between AgI-Mediated Capsule and Cage Complexes Accompanying Guest Encapsulation/Release. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (18), 2727-2731.
65. Bilbeisi, R. A.; Clegg, J. K.; Elgrishi, N.; Hatten, X. d.; Devillard, M.; Breiner, B.; Mal, P.; Nitschke, J. R., Subcomponent Self-Assembly and Guest-Binding Properties of Face-Capped Fe<sub>4</sub>L<sub>4</sub><sup>8+</sup> Capsules. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (11), 5110-5119.
66. Kikuchi, T.; Sato, S.; Fujita, M., Well-Defined DNA Nanoparticles Templated by Self-Assembled M<sub>12</sub>L<sub>24</sub> Molecular Spheres and Binding of Complementary Oligonucleotides. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (45), 15930-15932.
67. Bailar, J. C. J., *Preparative Inorganic Reactions*. 1964; Vol. 1.
68. Moulton, B.; Zaworotko, M. J., From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (6), 1629-1658.
69. Chen, C.-T.; Suslick, K. S., One-dimensional coordination polymers: Applications to material science. *Coordination Chemistry Reviews* **1993**, *128* (1), 293-322.
70. Zaworotko, M. J., Superstructural diversity in two dimensions: crystal engineering of laminated solids. *Chemical Communications* **2001**, (1), 1-9.
71. Zhang, X.; Wang, W.; Hu, Z.; Wang, G.; Uvdal, K., Coordination polymers for energy transfer: Preparations, properties, sensing applications, and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *284*, 206-235.

72. Pettinari, C.; Tăbăcaru, A.; Galli, S., Coordination polymers and metal–organic frameworks based on poly(pyrazole)-containing ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *307*, 1-31.
73. Kajiwara, T.; Higashimura, H.; Higuchi, M.; Kitagawa, S., Design and Synthesis of Porous Coordination Polymers with Expanded One-Dimensional Channels and Strongly Lewis-Acidic Sites. *ChemNanoMat* **2018**, *4* (1), 103-111.
74. Ball, P., Scandal of crystal design. *Nature* **1996**, *381*, 648.
75. Ernst, S., Selective Catalytic Reactions at the External Surface of Zeolite Crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35* (1), 63-64.
76. Thomas, J. M.; Raja, R., Review: The Materials Chemistry of Inorganic Catalysts. *Australian Journal of Chemistry* **2002**, *54* (10), 551-560.
77. Zhang, J.; Chen, S.; Bu, X., Nucleotide-catalyzed conversion of racemic zeolite-type zincophosphate into enantioenriched crystals. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2009**, *48* (33), 6049-51.
78. Gong, W.-J.; Yao, R.; Li, H.-X.; Ren, Z.-G.; Zhang, J.-G.; Lang, J.-P., Luminescent cadmium(ii) coordination polymers of 1,2,4,5-tetrakis(4-pyridylvinyl)benzene used as efficient multi-responsive sensors for toxic metal ions in water. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (48), 16861-16871.
79. González-Rodríguez, D.; Schenning, A. P. H. J., Hydrogen-bonded Supramolecular  $\pi$ -Functional Materials. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (3), 310-325.
80. J. Kepert, C.; J. Rosseinsky, M., Zeolite-like crystal structure of an empty microporous molecular framework. *Chemical Communications* **1999**, (4), 375-376.
81. Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148-1150.
82. Batten, S. R.; Robson, R., Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (11), 1460-1494.
83. Hardie, M. J.; Raston, C. L., Supramolecular Chemistry of Anionic Cobalt(III) Bis(dicarbollide) and Cyclotrimeratrylene in the Solid State and the Gas Phase. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (21), 3835-3839.

84. Samsonenko, D. G.; Gerasko, O. A.; Lipkowski, J.; Virovets, A. V.; Fedin, V. P., Synthesis and crystal structure of the nanosized supramolecular SmIII complex with macrocyclic cavitand cucurbituril  $\{[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_3\}\text{Br}_6 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ . *Russian Chemical Bulletin* **2002**, *51* (10), 1915-1918.
85. Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D., Molecular Tectonics. Three-Dimensional Organic Networks with Zeolitic Properties. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (26), 12119-12120.
86. Desiraju, G. R., A Bond by Any Other Name. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (1), 52-59.
87. R., D. G., A Bond by Any Other Name. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (1), 52-59.
88. Wang, H.; Bao, Z.; Wu, H.; Lin, R.-B.; Zhou, W.; Hu, T.-L.; Li, B.; Zhao, J. C.-G.; Chen, B., Two solvent-induced porous hydrogen-bonded organic frameworks: solvent effects on structures and functionalities. *Chemical Communications* **2017**, *53* (81), 11150-11153.
89. Yan, W.; Yu, X.; Yan, T.; Wu, D.; Ning, E.; Qi, Y.; Han, Y.-F.; Li, Q., A triptycene-based porous hydrogen-bonded organic framework for guest incorporation with tailored fitting. *Chemical Communications* **2017**, *53* (26), 3677-3680.
90. Lin, Y.; Jiang, X.; Kim, S. T.; Alahakoon, S. B.; Hou, X.; Zhang, Z.; Thompson, C. M.; Smaldone, R. A.; Ke, C., An Elastic Hydrogen-Bonded Cross-Linked Organic Framework for Effective Iodine Capture in Water. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (21), 7172-7175.
91. Wang, H.; Li, B.; Wu, H.; Hu, T.-L.; Yao, Z.; Zhou, W.; Xiang, S.; Chen, B., A Flexible Microporous Hydrogen-Bonded Organic Framework for Gas Sorption and Separation. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (31), 9963-9970.
92. Zhou, D.-D.; Xu, Y.-T.; Lin, R.-B.; Mo, Z.-W.; Zhang, W.-X.; Zhang, J.-P., High-symmetry hydrogen-bonded organic frameworks: air separation and crystal-to-crystal structural transformation. *Chemical Communications* **2016**, *52* (28), 4991-4994.
93. Dalapati, S.; Saha, R.; Jana, S.; Patra, A. K.; Bhaumik, A.; Kumar, S.; Guchhait, N., A Multifunctional Porous Organic Schottky Barrier Diode. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (50), 12534-12537.



94. Yang, W.; Yang, F.; Hu, T.-L.; King, S. C.; Wang, H.; Wu, H.; Zhou, W.; Li, J.-R.; Arman, H. D.; Chen, B., Microporous Diaminotriazine-Decorated Porphyrin-Based Hydrogen-Bonded Organic Framework: Permanent Porosity and Proton Conduction. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16* (10), 5831-5835.
95. Illa, G. T.; Hazra, S.; Satha, P.; Purohit, C. S., Hydrogen-bonded molecular capsules: probing the role of water molecules in capsule formation in modified cyclotricatechylene. *CrystEngComm* **2017**, *19* (32), 4759-4765.
96. Zhang, K.-D.; Ajami, D.; Rebek, J., Hydrogen-Bonded Capsules in Water. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (48), 18064-18066.
97. Markiewicz, G.; Jenczak, A.; Kołodziejcki, M.; Holstein, J. J.; Sanders, J. K. M.; Stefankiewicz, A. R., Selective C70 encapsulation by a robust octameric nanospheroid held together by 48 cooperative hydrogen bonds. **2017**, *8*, 15109.
98. Biro, S. M.; Rebek, J. J., Structure and binding properties of water-soluble cavitands and capsules. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36* (1), 93-104.
99. Liu, Y.; Hu, C.; Comotti, A.; Ward, M. D., Supramolecular Archimedean cages assembled with 72 hydrogen bonds. *Science* **2011**, *333* (6041), 436-40.
100. Beaudoin, D.; Rominger, F.; Mastalerz, M., Chirality-Assisted Synthesis of a Very Large Octameric Hydrogen-Bonded Capsule. *Angewandte Chemie* **2016**, *128* (50), 15828-15832.
101. García-Zarracino, R.; Höpfl, H., A 3D Hybrid Network Containing Large Spherical Cavities Formed through a Combination of Metal Coordination and Hydrogen Bonding. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (12), 1507-1511.
102. Zhang, C.; Patil, R. S.; Li, T.; Barnes, C. L.; Atwood, J. L., Self-assembly of magnesium-seamed hexameric pyrogallol[4]arene nanocapsules. *Chemical Communications* **2017**, *53* (31), 4312-4314.
103. Zhang, C.; Sikligar, K.; Patil, R. S.; Barnes, C. L.; Teat, S. J.; Atwood, J. L., Self-assembly of M<sub>7</sub>L<sub>2</sub> metal-organic nanocapsules using mixed macrocycles. *Chemical Communications* **2017**, *53* (69), 9613-9615.
104. Yang, W.; Wang, J.; Wang, H.; Bao, Z.; Zhao, J. C.-G.; Chen, B., Highly Interpenetrated Robust Microporous Hydrogen-Bonded Organic Framework for Gas Separation. *Crystal Growth & Design* **2017**.

105. Wu, N.-W.; Rebek, J., Cavitands as Chaperones for Monofunctional and Ring-Forming Reactions in Water. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (24), 7512-7515.
106. Zhang, K.-D.; Ajami, D.; Gavette, J. V.; Rebek, J., Alkyl Groups Fold to Fit within a Water-Soluble Cavitand. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (14), 5264-5266.
107. MacGillivray, L. R.; Atwood, J. L., A chiral spherical molecular assembly held together by 60 hydrogen bonds. *Nature* **1997**, *389*, 469.
108. Schnatwinkel, B.; Stoll, I.; Mix, A.; Rekharsky, M. V.; Borovkov, V. V.; Inoue, Y.; Mattay, J., Monomeric, dimeric and hexameric resorcin[4]arene assemblies with alcohols in apolar solvents. *Chemical Communications* **2008**, (33), 3873-3875.
109. Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Jerga, A., Organization of the interior of molecular capsules by hydrogen bonding. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99* (8), 4837-4841.
110. Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Jerga, A., Hydrogen-bonded molecular capsules are stable in polar media. *Chemical Communications* **2001**, (22), 2376-2377.
111. A. Gale, P.; L. Sessler, J.; Král, V., Calixpyrroles. *Chemical Communications* **1998**, (1), 1-8.
112. Bonomo, L.; Solari, E.; Toraman, G.; Scopelliti, R.; Floriani, C.; Latronico, M., A cylindrical cavity with two different hydrogen-binding boundaries: the calix[4]arene skeleton screwed onto the *meso*-positions of the calix[4]pyrrole. *Chemical Communications* **1999**, (23), 2413-2414.
113. Anzenbacher, P.; Jursíková, K.; Lynch, V. M.; Gale, P. A.; Sessler, J. L., Calix[4]pyrroles Containing Deep Cavities and Fixed Walls. Synthesis, Structural Studies, and Anion Binding Properties of the Isomeric Products Derived from the Condensation of *p*-Hydroxyacetophenone and Pyrrole. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (47), 11020-11021.
114. Gil-Ramírez, G.; Benet-Buchholz, J.; Escudero-Adán, E. C.; Ballester, P., Solid-State Self-Assembly of a Calix[4]pyrrole–Resorcinarene Hybrid into a Hexameric Cage. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (13), 3820-3821.

115. Vasquez-Ríos, M. G.; Reyes-Márquez, V.; Höpfl, H.; Torres-Huerta, A.; Guerrero-Álvarez, J.; Sánchez, M.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Ochoa-Lara, K.; Jiménez-Sánchez, A.; Santillán, R., 23- and 27-Membered Macrocyclic Diorganotin(IV) Bis-dithiocarbamates: Synthesis, Spectroscopic Characterization, DFT Calculations, and Physicochemical Analysis as Anion Receptors. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, 2016 (21), 3429-3440.
116. García-Zarracino, R.; Ramos-Quiñones, J.; Höpfl, H., Self-Assembly of Dialkyltin(IV) Moieties and Aromatic Dicarboxylates to Complexes with a Polymeric or a Discrete Trinuclear Macrocyclic Structure in the Solid State and a Mixture of Fast Interchanging Cyclooligomeric Structures in Solution. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42 (12), 3835-3845.
117. García-Zarracino, R.; Höpfl, H., Self-Assembly of Diorganotin(IV) Oxides (R = Me, nBu, Ph) and 2,5-Pyridinedicarboxylic Acid to Polymeric and Trinuclear Macrocyclic Hybrids with Porous Solid-State Structures: Influence of Substituents and Solvent on the Supramolecular Structure. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (9), 3120-3130.
118. Torres-Huerta, A.; Rodríguez-Molina, B.; Höpfl, H.; Garcia-Garibay, M. A., Synthesis and Solid-State Characterization of Self-Assembled Macrocyclic Molecular Rotors of Bis(dithiocarbamate) Ligands with Diorganotin(IV). *Organometallics* **2014**, 33 (1), 354-362.
119. Hernández-Ahuactzi, I. F.; Cruz-Huerta, J.; Tlahuext, H.; Barba, V.; Guerrero-Alvarez, J.; Höpfl, H., Tuning the Supramolecular Structure through Variation of the Ligand Geometry and Metal Substituents—Diorganotin Macrocycles and Coordination Polymers Derived from cis- and trans-1,2-, 1,3-, and 1,4-Cyclohexanedicarboxylic and cis,cis-1,3,5-Cyclohexanetricarboxylic Acid. *Crystal Growth & Design* **2015**, 15 (2), 829-847.
120. Celis, N. A.; Villamil-Ramos, R.; Höpfl, H.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Sánchez, M.; Zamudio-Rivera, L. S.; Barba, V., Dinuclear Monomeric and Macrocyclic Organotin Dithiocarbamates Derived from 1,10-Diaza-18-crown-6 and 4,4'-Trimethylenedipiperidine. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2013 (16), 2912-2922.

121. Reyes-Martinez, R.; Garcia, P. G.; Lopez-Cardoso, M.; Hopfl, H.; Tlahuext, H., Self-assembly of diphenyltin(IV) and tris-dithiocarbamate ligands to racemic trinuclear cavitands and capsules. *Dalton Trans* **2008**, (46), 6624-7.
122. Holmes, R. R., Organotin cluster chemistry. *Accounts of Chemical Research* **1989**, 22 (5), 190-197.
123. Torres-Huerta, A.; Cruz-Huerta, J.; Höpfl, H.; Hernández-Vázquez, L. G.; Escalante-García, J.; Jiménez-Sánchez, A.; Santillan, R.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Sánchez, M., Variation of the Molecular Conformation, Shape, and Cavity Size in Dinuclear Metalla-Macrocycles Containing Hetero-Ditopic Dithiocarbamate–Carboxylate Ligands from a Homologous Series of N-Substituted Amino Acids. *Inorganic Chemistry* **2016**, 55 (23), 12451-12469.
124. Chandrasekhar, V.; Nagendran, S.; Baskar, V., Organotin assemblies containing Sn-O bonds. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 235 (1), 1-52.
125. Prabusankar, G.; Murugavel, R., Hexameric Organotin carboxylates with Cyclic and Drum Structures. *Organometallics* **2004**, 23 (23), 5644-5647.
126. Chandrasekhar, V.; Nagendran, S.; Bansal, S.; Kozee, M. A.; Powell, D. R., An Iron Wheel on a Tin Drum: A Novel Assembly of a Hexaferrocene Unit on a Tin–Oxygen Cluster. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39 (10), 1833-1835.
127. C. Kumara Swamy, K.; A. Said, M.; Nagabrahmanandachari, S.; M. Poojary, D.; Clearfield, A., Synthesis and structures of new mono- and multi-nuclear benzyltin carboxylates and phosphinates: a novel dibenzyltin phosphinate stabilized by intramolecular hydrogen bonding. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, (10), 1645-1652.
128. Ma, C.; Sun, J., A novel self-assembling synthesis and crystal structure of 40-membered macrocyclic complex containing eight-tin. *Dalton Transactions* **2004**, (12), 1785-1786.
129. Ma, C.; Han, Y.; Zhang, R.; Wang, D., Self-assembly of diorganotin(IV) moieties and 2-pyrazinecarboxylic acid: syntheses, characterizations and crystal structures of monomeric, polymeric or trinuclear macrocyclic compounds. *Dalton Transactions* **2004**, (12), 1832-1840.

130. Chandrasekhar, V.; Mohapatra, C.; Butcher, R. J., Synthesis of One- and Two-Dimensional Coordination Polymers Containing Organotin Macrocycles. Reactions of (n-Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O with Pyridine Dicarboxylic Acids. Structure-Directing Role of the Ancillary 4,4'-Bipyridine Ligand. *Crystal Growth & Design* **2012**, *12* (6), 3285-3295.
131. Chandrasekhar, V.; Gopal, K.; Thilagar, P., Nanodimensional Organostannoxane Molecular Assemblies. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40* (6), 420-434.
132. Xiao, X.; Yan, L.; Mei, Z.; Zhu, D.; Xu, L., Two novel macrocyclic organotin(IV) carboxylates based on amide carboxylic acids. *RSC Advances* **2014**, *4* (6), 3096-3101.
133. Shahzadi, S.; Ali, S.; Bhatti, M. H.; Fettouhi, M.; Athar, M., Chloro-diorganotin(IV) complexes of 4-methyl-1-piperidine carbodithioic acid: Synthesis, X-ray crystal structures, spectral properties and antimicrobial studies. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691* (8), 1797-1802.
134. Basu Baul, T. S., Antimicrobial activity of organotin(IV) compounds: a review. *Applied Organometallic Chemistry* **2008**, *22* (4), 195-204.
135. Girasolo, M. A.; Schillaci, D.; Di Salvo, C.; Barone, G.; Silvestri, A.; Ruisi, G., Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antimicrobial activity of diorganotin(IV) dichloride adducts with [1,2,4]triazolo-[1,5-a]pyrimidine and 5,7-dimethyl-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pyrimidine. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691* (4), 693-701.
136. Menezes, D. C.; Vieira, F. T.; de Lima, G. M.; Wardell, J. L.; Cortés, M. E.; Ferreira, M. P.; Soares, M. A.; Vilas Boas, A., The in vitro antifungal activity of some dithiocarbamate organotin(IV) compounds on *Candida albicans*— a model for biological interaction of organotin complexes. *Applied Organometallic Chemistry* **2008**, *22* (4), 221-226.
137. Hadjikakou, S. K.; Ozturk, I. I.; Xanthopoulou, M. N.; Zachariadis, P. C.; Zartilas, S.; Karkabounas, S.; Hadjiliadis, N., Synthesis, structural characterization and biological study of new organotin(IV), silver(I) and antimony(III) complexes with thioamides. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, *102* (5), 1007-1015.
138. Nath, M.; Jairath, R.; Eng, G.; Song, X.; Kumar, A., Interaction of triorganotin(IV) cations with pyrimidine bases/nucleoside: synthesis, spectral characterization and

- biological studies of a novel triphenyltin(IV) derivative of thymidine. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, 7 (10), 1161-1163.
139. Roy, M.; Roy, S.; Singh, K. S.; Kalita, J.; Singh, S. S., Synthesis, characterization and anti-diabetic assay of diorganotin(IV) azo-carboxylates: crystal structure and topological studies of azo-dicarboxylic acid ligand and its cyclic tetranuclear dimethyltin(IV) complex. *New Journal of Chemistry* **2016**, 40 (2), 1471-1484.
140. Ingo, P.; Uwe, R.,  $\text{Co}(\text{C}_2(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Co}(\text{C}_2(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ : zwei Koordinationspolymere mit dem Acetylendicarboxylat-Dianion. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, 628 (7), 1697-1702.
141. Shao, M.; Li, M.-X.; Dai, H.; Lu, W.-C.; An, B.-L., Polynuclear complexes incorporating Cu(II) and Mn(II) centers bridged by acetylenedicarboxylate: Structure, thermal stability and magnetism. *Journal of Molecular Structure* **2007**, 829 (1), 155-160.
142. Chen, Y.; Gao, Q.; Chen, W.; Gao, D.; Li, Y.; Liu, W.; Li, W., Heterometallic SrII-MII (M=Co, Ni, Zn and Cu) Coordination Polymers: Synthesis, Temperature-Dependent Structural Transformation, and Luminescent and Magnetic Properties. *Chemistry. Asian. J.* **2015**, 10 (2), 411-421.
143. Song, Y.; Wang, X.; Zhang, S.; Wang, J.; Gao, S.; Chen, S., Lanthanide-Coordination Polymers with Pyridinedicarboxylic Acids: Syntheses, Structures, and Luminescent Properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2016**, 642 (11-12), 681-691.
144. Nandi, G.; Thakuria, R.; Titi, H. M.; Patra, R.; Goldberg, I., Synthesis, structure, topology and magnetic properties of new coordination polymers based on 5(-Br/-COOH)-substituted nicotinic acid. *CrystEngComm* **2014**, 16 (24), 5244-5256.
145. Nakamoto, K., *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. 2nd Edition ed.; Vol. 1970.
146. Sadiq ur, R.; Shahid, K.; Ali, S.; Bhatti, M. H.; Parvez, M., Organotin esterification of (E)-3-(3-fluoro-phenyl)-2-(4-chlorophenyl)-2-propenoic acid: synthesis, spectroscopic characterization and in vitro biological activities. Crystal structure of  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{4-ClC}_6\text{H}_4)=\text{CH}(\text{3-FC}_6\text{H}_4))]$ . *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 690 (5), 1396-1408.

147. Aziz-ur-Rehman; Helliwell, M.; Ali, S.; Shahzadi, S., (4-Chloro-3,5-dinitrobenzoato)triphenyltin(IV). *Acta Crystallographica Section E* **2006**, 62 (7), m1656-m1657.
148. Sadiq-ur-Rehman; Leung, B. O.-O.; Ali, S.; Badshah, A.; Parvez, M., Bis[2,3-bis(4-chlorophenyl)propenoato-[kappa]2O,O']dimethyltin(IV). *Acta Crystallographica Section E* **2004**, 60 (7), m984-m986.
149. Rochow, E. G.; Seyferth, D.; Smith, A. C., Compounds of the Dimethyltin Cation and their Similarity to Compounds of Divalent Tin and Lead. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75 (13), 3099-3101.
150. Andrews, T. M.; Bower, F. A.; LaLiberte, B. R.; Montermoso, J. C., Dibutyltin Dicarboxylic Acid Esters. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80 (15), 4102-4104.
151. Mitsuaki, O. h.; Rokuro, O.; Yoshiaki, N., The Reaction of Dimethyltin Dichloride with Carboxylic Acids and Phenols in an Aqueous Solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1965**, 38 (8), 1379-1380.
152. Wengrovius, J. H.; Garbaskas, M. F., Solution and solid-state structures of several dialkyltin dicarboxylate complexes, [R<sub>2</sub>Sn(O<sub>2</sub>CR'CO<sub>2</sub>)]<sub>x</sub>: polymorphic organotin polymers. *Organometallics* **1992**, 11 (3), 1334-1342.
153. Mufti, A. S.; Poller, R. C., Organotin derivatives of maleic acid. *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1967**, (0), 1362-1364.
154. Debye, N. W. G.; Fenton, D. E., <sup>119m</sup>Sn Mo¨ssbauer and i.r. study of esters of tin and lead. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1972**, 34 (1), 352-357.
155. Davies, A. G.; Smith, P. J., 11 - Tin A2 - Wilkinson, Geoffrey. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Stone, F. G. A.; Abel, E. W., Eds. Pergamon: Oxford, 1982; pp 519-627.
156. Gross, D. C., Asymmetric distannoxane dimers. *Inorganic Chemistry* **1989**, 28 (12), 2355-2359.
157. Ali, S.; Shahzadi, S.; Imtiaz-ud-Din, Anticarcinogenicity and Toxicity of Organotin(IV) Complexes: A Review. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science* **2018**, 42 (2), 505-524.

158. Ma, C.; Li, J.; Zhang, R.; Wang, D., Syntheses and characterization of triorganotin complexes: X-ray crystallographic study of triorganotin pyridinedicarboxylates with trinuclear, 1D polymeric chain and 2D network structures. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691* (8), 1713-1721.
159. García-Zarracino, R.; Höpfl, H., Structural characterization of dimethyl- and di-n-butyltin(IV) 2,3-pyridinedicarboxylate in solution and in the solid state. *Applied Organometallic Chemistry* **2005**, *19* (4), 451-457.
160. CrysAlisPro 1.171.37.35; 2014.
161. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42* (2), 339-341.
162. Sheldrick, G. M., Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst. C* **2015**, *71* (1), 3-8.
163. Diamond 3.1c; 1997.
164. Lockhart, T. P.; Manders, W. F., Structure determination by NMR spectroscopy. Dependence of  $|2J(119\text{Sn},1\text{H})|$  on the Me-Sn-Me angle in methyltin(IV) compounds. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25* (7), 892-895.
165. Du, D.; Jiang, Z.; Liu, C.; Sakho, A. M.; Zhu, D.; Xu, L., Macrocyclic organotin(IV) carboxylates based on benzenedicarboxylic acid derivatives: Syntheses, crystal structures and antitumor activities. *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696* (13), 2549-2558.
166. Dokorou, V.; Ciunik, Z.; Russo, U.; Kovala-Demertzi, D., Synthesis, crystal structures and spectroscopic studies of diorganotin derivatives with mefenamic acid. Crystal and molecular structures of 1,2:3,4-di- $\mu_2$ -2-[(2,3-dimethylphenyl)amino]-benzoato-O,O-1,3-bis-2-[-[(2,3-dimethylphenyl)amino]benzoato-O-1,2,4:2,3,4-di- $\mu_3$ -oxo-tetrakis[di-methyltin(IV)] and 1,2:3,4-di- $\mu_2$ -2-[-[-[(2,3-dimethylphenyl)amino]-benzoato-O,O-1,3-bis-2-[-[-[(2,3-dimethylphenyl)amino]benzoato-O-1,2,4:2,3,4-di- $\mu_3$ -oxo-tetrakis[di-n-butyltin(IV)]. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *630* (2), 205-214.
167. Tiekink, E. R. T., Structural chemistry of organotin carboxylates: a review of the crystallographic literature. *Applied Organometallic Chemistry* **1991**, *5* (1), 1-23.



168. Dakternieks, D.; Duthie, A.; Smyth, D. R.; Stapleton, C. P. D.; Tiekink, E. R. T., Crystallographic report: Dicyclopentyltin(IV) bis(2-quinaldinate) methanol solvate. *Applied Organometallic Chemistry* **2003**, *17* (12), 960-960.
169. Dakternieks, D.; Duthie, A.; Smyth, D. R.; Stapleton, C. P. D.; Tiekink, E. R. T., Crystallographic report: Aquadicyclohexyltin(IV) bis(2-picolinate) ethanol solvate. *Applied Organometallic Chemistry* **2004**, *18* (1), 53-54.
170. Avram, L.; Cohen, Y., Diffusion NMR of molecular cages and capsules. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (2), 586-602.
171. Evans, R.; Deng, Z.; Rogerson, A. K.; McLachlan, A. S.; Richards, J. J.; Nilsson, M.; Morris, G. A., Quantitative Interpretation of Diffusion-Ordered NMR Spectra: Can We Rationalize Small Molecule Diffusion Coefficients? *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (11), 3199-3202.
172. Gan, H.; Gibb, B. C., Guest-mediated switching of the assembly state of a water-soluble deep-cavity cavitand. *Chemical Communications* **2013**, *49* (14), 1395-1397.
173. Lyerla, J. R.; Yannoni, C. S.; Fyfe, C. A., Chemical applications of variable-temperature CP/MAS NMR spectroscopy in solids. *Accounts of Chemical Research* **1982**, *15* (7), 208-216.
174. Halder, A.; Saha, B.; Maity, P.; Kumar, G. S.; Sinha, D. K.; Karmakar, S., Lipid chain saturation and the cholesterol in the phospholipid membrane affect the spectroscopic properties of lipophilic dye Nile red. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2018**, *191* (Supplement C), 104-110.
175. Rostron, K. A.; Lawrence, C. L., Nile Red Staining of Neutral Lipids in Yeast. In *Histochemistry of Single Molecules: Methods and Protocols*, Pellicciari, C.; Biggiogera, M., Eds. Springer New York: New York, NY, 2017; pp 219-229.
176. Jia, Y.; Xu, Y.; Nie, R.; Chen, F.; Zhu, Z.; Wang, J.; Jing, H., Artificial photosynthesis of methanol from carbon dioxide and water via a Nile red-embedded TiO<sub>2</sub> photocathode. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (11), 5495-5501.
177. Corrias, F.; Schlich, M.; Sinico, C.; Pireddu, R.; Valenti, D.; Fadda, A. M.; Marceddu, S.; Lai, F., Nile red nanosuspensions as investigative model to study the follicular targeting of drug nanocrystals. *International Journal of Pharmaceutics* **2017**, *524* (1), 1-8.

178. Erni-Cassola, G.; Gibson, M. I.; Thompson, R. C.; Christie-Oleza, J. A., Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20  $\mu\text{m}$ ) in Environmental Samples. *Environmental Science & Technology* **2017**.

# Pyridinedicarboxylic Acids as Versatile Building Blocks for Coordination-Driven Self-Assembly: Solvent-Induced Macrocyclic and Coordination Polymer Formation upon Combination of 2,5-Pyridinedicarboxylate with Diorganotin Moieties

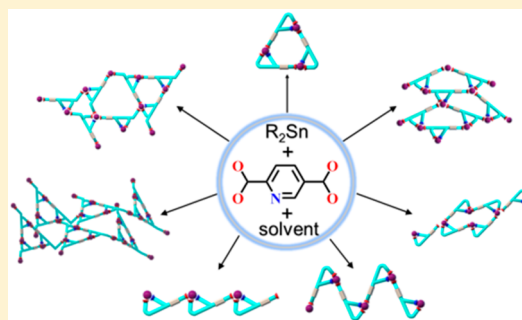
María Guadalupe Vasquez-Ríos,<sup>†</sup> Irán Rojas-León,<sup>†</sup> Pedro Montes-Tolentino,<sup>†</sup> Irán Fernando Hernández-Ahuactzi,<sup>‡</sup> and Herbert Höpfl<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Chamilpa, Cuernavaca, C.P. 62209, Morelos, México

<sup>‡</sup>Centro Universitario de Tonalá, Universidad de Guadalajara, Av. Nuevo Periférico 555, Ejido San José Tatepozco, Tonalá, C.P. 45425, Jalisco, México

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Ligands derived from 2,*x*- and 3,*y*-pyridinedicarboxylic acid (*x* = 3–6; *y* = 4–5) are widely used building blocks for the formation of metal-coordination polymers (MCPs), as they show a large variety of bridging modes and angles. Metal complexation occurs either only with the carboxylate groups or through N,O-chelate ring formation. In this contribution, the supramolecular chemistry and solvatomorphism of diorganotin complexes with 2,5-pyridinedicarboxylate (25pdc) formed in the presence of a series of coordinating and noncoordinating solvents were explored in detail. Five novel diorganotin 25pdc's of composition [Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(py)]<sub>3</sub>·3.04C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·1.86H<sub>2</sub>O (1), {[Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)]·[Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>·2n C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O (2), {[nBu<sub>2</sub>Sn(25pdc)]<sub>4</sub>}]<sub>n</sub>·4n C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (3), [nBu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(gly)]<sub>n</sub> (4), and {[nBu<sub>2</sub>Sn(25pdc)]<sub>3</sub>}]<sub>n</sub>·nCHCl<sub>3</sub> (5) were achieved and analyzed in the context of previously reported tri- and diorganotin complexes with the same ligand. The comparative study revealed that upon coordination to diorganotin species the ligand exhibits N,O-chelate ring formation with the carboxylate group in the 2-position and bridging to other tin atoms primarily by the 5-carboxylate group, giving macrocyclic, one-, two-, or three-dimensional MCPs. On the contrary, triorganotin moieties are mostly bound only by the ligand carboxylate groups without N→Sn binding. The assemblies of diorganotin 25pdc's mostly contain trinuclear or tetranuclear macrocycles with a large predominance of the generally uncommon [3 + 3] metal–organic aggregates. For the trinuclear macrocycles, different configurations having 12-, 18-, 21-, or 27-membered rings were encountered. The metal atoms in diorganotin 25pdc's prefer pentagonal-bipyramidal environments, which are achieved through coordination by solvent molecules (H<sub>2</sub>O, DMSO, py) or intermolecular O→Sn bond formation. In solution, di-*n*-butyltin 25pdc exhibits supramolecular isomerism, giving a tetrameric aggregate in the noncoordinating solvent chloroform and a trimeric species in the presence of coordinating solvents, such as DMSO, pyridine, or methanol, due to solvent→Sn bond formation.



## 1. INTRODUCTION

Pyridinedicarboxylic acids, viz., 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, and 3,5-pyridinedicarboxylic acid, are excellent ligands for the coordination with main group elements,<sup>1,2</sup> transition metals,<sup>3–5</sup> lanthanides,<sup>6–8</sup> and actinides.<sup>9,10</sup> The deprotonated version of 2,6-pyridinedicarboxylic acid provides generally mononuclear complexes;<sup>10–13</sup> meanwhile, the remaining members of the series frequently give rise to one-dimensional (1D),<sup>5–9</sup> two-dimensional (2D),<sup>3–5,7–9</sup> and three-dimensional (3D)<sup>1,5,7–9</sup> metal coordination polymers (MCPs), making them interesting candidates for applications in coordination-driven self-assembly.

Self-assembly is a tool for the generation of complex systems starting from a reduced number of simple components. The

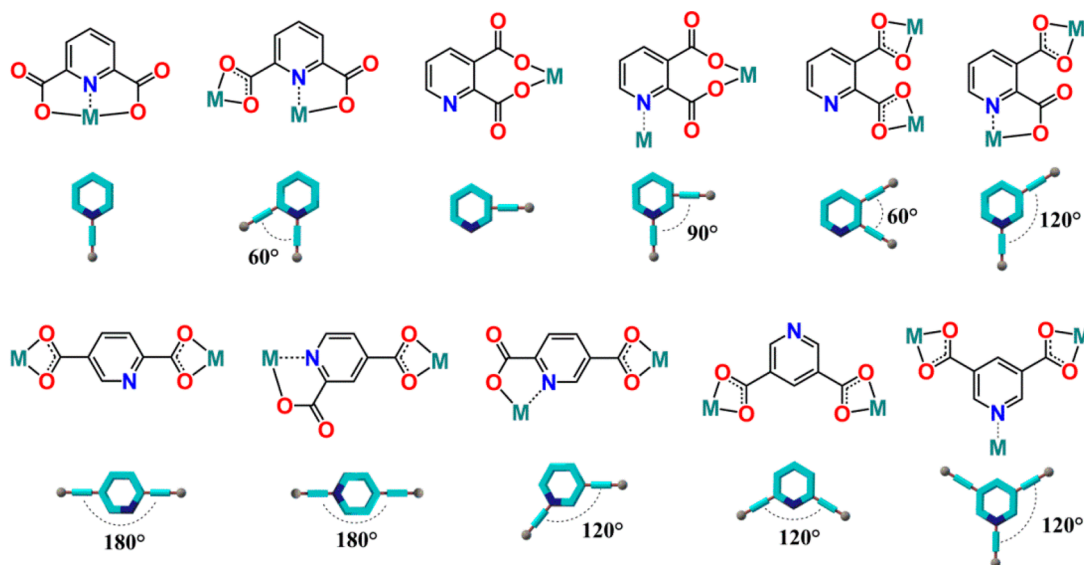
presence of relatively weak and reversible interactions between the components enable self-correction mechanisms during the formation of the aggregate, inducing the generation of the energetically most favorable product in a few reaction steps.<sup>14,15</sup> The understanding and development of self-assembly in nature have led to the synthesis of increasingly complex and sophisticated structures such as macrocycles,<sup>16,17</sup> cages and capsules,<sup>18–22</sup> nanotubes,<sup>22</sup> gels,<sup>23</sup> and coordination polymers.<sup>24</sup> According to the concepts developed by Wuest,<sup>25</sup> Hosseini,<sup>26</sup> Stang,<sup>27</sup> and Fujita,<sup>28</sup> the geometric features of the

**Received:** August 28, 2018

**Revised:** September 26, 2018

**Published:** October 9, 2018

Scheme 1. Possible Coordination and Bridging ( $\mu_2$  and  $\mu_3$ ) Modes of 2, $x$ - and 3, $y$ -Pyridinedicarboxylates ( $x = 3-6$ ,  $y = 4-5$ ) to Metal Ions, Showing Their Potential for Application as Building Blocks (Tectons) in Coordination-Driven Self-Assembly<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Note: The angles in the graphic representations of the tecton geometries refer to complexes with iso-bidentate binding of the carboxylate groups.

building blocks (tectons) involved in the self-assembly process are relevant for the supramolecular organization of the resulting aggregate. As outlined in Scheme 1 for selected options, the presence of three metal-coordinating functions in 2-fold deprotonated pyridinedicarboxylate ligands can enable a large number of different scenarios for the coordination to metal ions, which are still increased by the variety in the coordination modes of carboxylate groups. The carboxylate function can be bound either to a single metal center in a monodentate, iso-bidentate, or anisobidentate mode or to two or multiple metal ions through diverse bridging modes.<sup>5,7,8,29,30</sup> The coordination mode of the carboxylate group is an important feature, since it influences the angle comprising the coordinating functions in the ligand.

The geometric features given for the di- and trinuclear fragments in Scheme 1 illustrate that 2, $x$ - and 3, $y$ -pyridinedicarboxylate ligands ( $x = 3-6$ ,  $y = 4$  and  $5$ ) are interesting tectons for the generation of a large variety of zero-dimensional (0D), 1D, 2D, or 3D coordination assemblies. The angles indicated in the graphic representations of the tecton geometries in Scheme 1 correspond to complexes with iso-bidentate coordination modes of the carboxylate groups to metal ions and vary accordingly, if the coordination mode is changed.

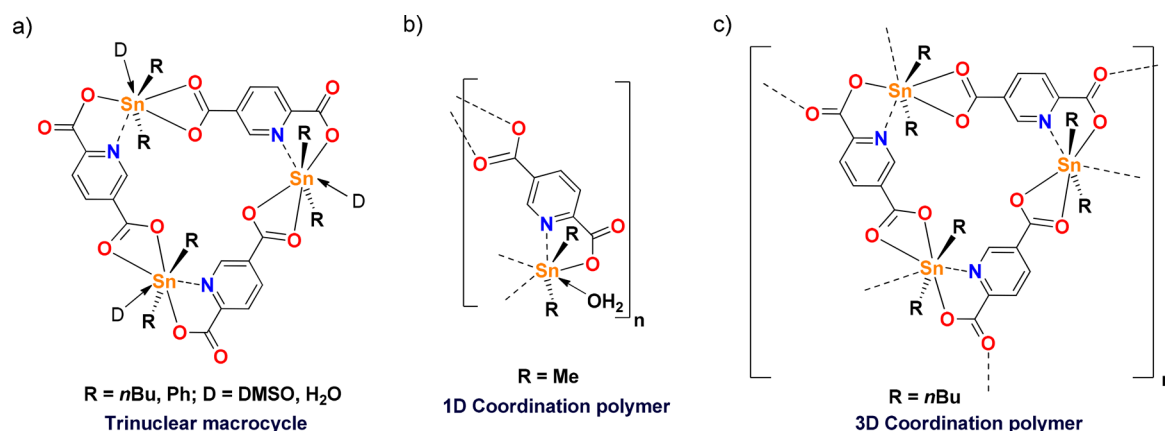
During self-assembly processes, a number of physical and chemical factors can influence the composition and structure of the resulting aggregate such as the temperature, the concentration, the solvent, the counterion, the presence of potential templating agents, the pH value, among others<sup>31-33</sup> and must be also taken into account. Particularly, the role of the solvent is a prominent issue in coordination chemistry, which can influence in different ways, e.g., by means of its coordination as an additional ligand,<sup>34</sup> its inclusion in the crystal lattice as a guest molecule,<sup>35,36</sup> a combination of both,<sup>37,38</sup> or simply by inducing a structural change.<sup>39</sup> The existence of aggregates having essentially the same composition, but different structural arrangements, is known as supramolecular isomerism.<sup>40,41</sup>

In recent years, supramolecular organotin(IV) assemblies based on di- and oligofunctional carboxylate and dithiocarbamate ligands have received attention, originating macrocyclic, cage-type, and polymeric (1D, 2D, and 3D) structures.<sup>30,42-49</sup>

Organotin complexes are also of importance due to antimicrobial,<sup>50,51</sup> antifungal,<sup>52</sup> cytotoxic,<sup>53</sup> antiinflammatory,<sup>54</sup> and antidiabetic activity.<sup>55</sup> Concerning organotin complexes derived from pyridinedicarboxylic acids, there are several reports on di- and triorganotin derivatives with 2,6-pyridinedicarboxylate (26pdc), which generally exhibit bis-chelate ring formation via N→Sn coordination and binding to one oxygen atom of each carboxylate group (Scheme 1).<sup>48,56,57</sup> Concerning larger aggregates, the reaction of Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (IV) with 26pdc under solvothermal conditions in methanol leads to the formation of trinuclear cyclo-oligomeric [Me<sub>2</sub>Sn(26pdc)]<sub>3</sub>, while at room temperature the formation of a ladder complex, [Me<sub>2</sub>Sn(26pdc)]<sub>2</sub>·2MeOH, is favored.<sup>56</sup> From diphenyltin oxide and 25pdcH<sub>2</sub>, the 1D coordination polymer [Ph<sub>2</sub>Sn(26pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> was formed.<sup>57</sup> A mixed di-/triorganotin 1D coordination polymer of composition [(*n*Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(*n*Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>2</sub>(26pdc)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> was isolated upon combination of (*n*Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O with 25pdcH<sub>2</sub> under reflux.<sup>48</sup>

With the remaining members of the pyridinedicarboxylic acid family the coordination chemistry of organotin compounds is still little explored. Kuang and co-workers reported two monomeric complexes with 25pdc of compositions {[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnO(H)Me]<sub>2</sub>(25pdc)} and {[(PhMe<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(25pdc)}·C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, and a 1D coordination polymer, which was obtained by combination of 35pdc with tricyclohexyltin moieties through N→Sn bond formation, [(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>Sn(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>SnO(H)Me](35pdc)]<sub>n</sub>·*n*MeOH.<sup>58,59</sup> Ma and co-workers examined an additional series of triorganotin (IV) compounds with 25pdc and 35pdc, for which the organic group attached to the metallic center was varied (methyl, phenyl, and benzyl), obtaining two crystalline samples with 1D and 2D polymeric structures, [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(35pdc)]<sub>n</sub> and [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(25pdc)]<sub>n</sub>.<sup>60</sup> Reaction of (*n*Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O with 25- and 35pdcH<sub>2</sub> under reflux resulted in the formation of 2D MCPs containing 18-, 20-, 24-,

Scheme 2. (a–c) Supramolecular Diorganotin(IV) Assemblies Previously Obtained in Our Research Group upon Combination with 2,5-Pyridinedicarboxylate (25pdc)



28-, and 34-membered macrocyclic rings, i.e.,  $[(n\text{Bu}_3\text{Sn})_2(25\text{pdc})]_n$  (in the form of two polymorphs) and  $[(n\text{Bu}_3\text{Sn})_4(35\text{pdc})_2]_n$ .<sup>48,57</sup> However, in the presence of 4,4'-bipyridine only a 1D MCP was formed,  $[(n\text{Bu}_3\text{Sn})_2(25\text{pdc})(\text{bpy})]_n$ .<sup>48</sup> Using a building block formed from Cu(II) and 25pdc in a 1:2 stoichiometric ratio, Chandrasekhar's group generated an interesting heterobimetallic 2D MCP in combination with trimethyltin fragments.<sup>61</sup> Our own research group reported the formation of supramolecular diorganotin assemblies based on 23pdc and 25pdc, giving (i) trinuclear macrocyclic ring structures of composition  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{DMSO})]_3 \cdot 3\text{DMSO}$ ,<sup>45</sup>  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{DMSO})]_3 \cdot 5\text{DMSO}$ ,<sup>45</sup> and  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ROH}$  with  $R = \text{Et}$  and  $\text{Pr}$ ,<sup>42,45</sup> and (ii) 1D and 3D coordination polymers of composition  $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{EtOH}$ ,<sup>45</sup>  $[\text{Me}_2\text{Sn}(23\text{pdc})(\text{DMSO})]_n \cdot n\text{DMSO}$ ,<sup>62</sup>  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(23\text{pdc})(\text{solv})]_n$  with  $\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MeOH}$ ,<sup>62</sup> and  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3\}_n \cdot 3n\text{MeOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .<sup>45</sup> Somewhat related MCPs were synthesized by Loye's group upon reaction of Sn(II) ions with 25pdc.<sup>63</sup> With 2-hydroxy- and 2-mercaptopyridine, which are structurally related to 25pdc, the formation of tetranuclear 16-membered and octanuclear 32-membered diorganotin macrocycles was achieved.<sup>64,65</sup> Further related reactions of triorganotin fragments with 2-hydroxyisonicotinic, 5-hydroxy-isonicotinic, and 6-hydroxy-isonicotinic acid in the presence of base resulted mostly in 1D MCPs, but also a hexanuclear 42-membered macrocycle.<sup>66</sup>

The above-mentioned studies evidenced that the organic substituents attached to the tin metal center and the solvent have a significant influence on the structure resulting from the self-assembly process. For the reactions of diorganotin compounds with 25pdc, strongly coordinating solvents such as DMSO and water induce the formation of trinuclear macrocyclic or polymeric structures (Scheme 2a,b); meanwhile, weakly coordinating solvents give 3D MCPs (Scheme 2c).<sup>45</sup> Moreover, strong hydrogen bonding interactions can give rise to 3D hydrogen-bonded frameworks based on spherical assemblies formed from eight trinuclear macrocyclic ring structures.<sup>42</sup>

In continuation of our ongoing research on this topic, we report now on assemblies resulting from the combination of dimethyl- and di-*n*-butyltin(IV) with 25pdc in the presence of some aromatic solvents and aliphatic diols. The structural analysis revealed novel facets of the coordination chemistry of this interesting potentially trifunctional ligand.

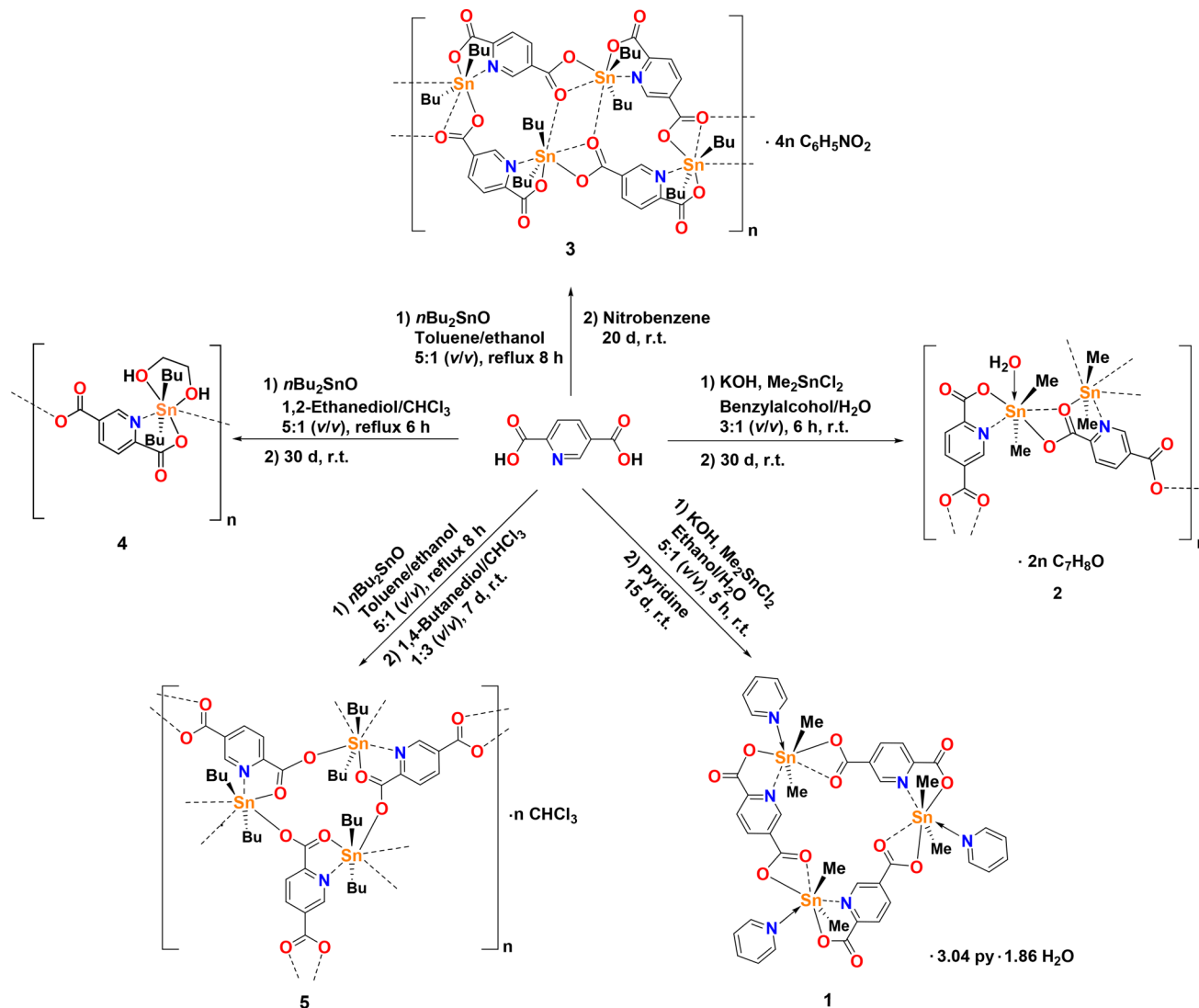
## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**[Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(py)]<sub>3</sub>·3.04C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·1.86H<sub>2</sub>O (1).** A solution of 25pdcH<sub>2</sub> (0.059 g, 0.35 mmol), potassium hydroxide (0.040 g, 0.71 mmol), and dimethyltin dichloride (0.078 g, 0.35 mmol) in a solvent mixture of ethanol and water (5:1, v/v) was stirred for 5 h at room temperature. The resulting light yellow solid was washed with hot ethanol and dried under a vacuum. The product was dissolved in pyridine, giving after slow solvent evaporation at room temperature needle-shaped crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction analysis. Mp 309–311 °C (dec.). Yield 0.093 g (55%). FT-IR:  $\tilde{\nu}$ : 3080 (w), 3004 (w), 2917 (w), 1671 (m), 1612 (s), 1589 [s,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1558 (w), 1485 (m), 1408 (s), 1332 [s,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1281 (m), 1227 (m), 1174 (w), 1072 (w), 1036 (s), 1005 (w), 965 (w), 885 (w), 842 (m), 799 (m), 761 (s), 699 (m), 654 (m), 582 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>, 20 °C):  $\delta = 1.2$  (s, <sup>3</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 108 Hz, 18H, Sn-Me), 8.81 (d, 3H, H3), 9.01 (dd, 3H, H4), 10.65 (s, 3H, H6) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>, 20 °C):  $\delta = 13.2$  (Sn-Me), 124.5 (C3), 131.3 (C5), 141.6 (C4), 146.8 (C6), 150.0 (C2), 164.1 (C7), 171.4 (C8) ppm. <sup>119</sup>Sn NMR (149.1 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>, 20 °C):  $\delta = -408$  ppm. Elemental analysis (%) for C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Sn<sub>3</sub> (1178.95): Calcd.: C, 42.79; H, 3.59; N, 7.13. Found C, 42.44; H, 3.84; N 7.24.

**{[Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)]/[Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>·2nC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O (2).** A solution of 25pdcH<sub>2</sub> (0.100 g, 0.60 mmol) and potassium hydroxide (0.067 g, 1.20 mmol) in a solvent mixture of benzyl alcohol and water (3:1, v/v) was stirred for 2 h at room temperature. After addition of dimethyltin(IV) dichloride (0.131 g, 0.60 mmol), the solution was stirred for an additional 4 h to give a transparent solution. Within a month in a capped vial, colorless crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction analysis had formed. Mp 336–338 °C. Yield 0.21 g (80%). FT-IR:  $\tilde{\nu}$ : 3340 (br), 3117 (w), 3061 (w), 3018 (w), 2926 (w), 2858 (w), 1674 (m), 1638 (s), 1590 [s,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1485 (m), 1430 (m), 1338 [s,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1287 (m), 1181 (w), 1127 (w), 1038 (m), 896 (w), 850 (m), 797 (m), 728 (m), 690 (m), 665 (w), 576 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Elemental analysis (%) for C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub>Sn<sub>2</sub> (862.06): Calcd.: C, 44.58; H, 4.21; N 3.25. Found: C, 43.96; H 4.02; N, 3.37.

**{[nBu<sub>2</sub>Sn(25pdc)]<sub>4</sub>·4nC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (3).** A solution of 25pdcH<sub>2</sub> (0.250 g, 1.50 mmol) and di-*n*-butyltin oxide (0.372 g, 1.50 mmol) in a solvent mixture of toluene and ethanol (5:1, v/v) was refluxed for 8 h using a Dean–Stark trap. After being cooled to room temperature, the solvent mixture was removed under a vacuum, giving a colorless solid, which was washed with hot ethanol. This powder was dissolved in 10 mL of hot nitrobenzene, filtered, and left at room temperature in a capped vial, giving within 20 days yellow, needle-shaped crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction analysis. Mp 306–308 °C. Yield 0.52 g (87%). FT-IR:  $\tilde{\nu}$ : 3075 (w), 2961 (w), 2858 (w), 1670 (w), 1608 (w), 1520 [s,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1478 (w), 1344 [s,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1315 (m), 1106 (w), 1070 (w), 1021 (m), 935 (w), 849 (m), 793 (m), 702 (s), 679 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Elemental analysis (%) for

Scheme 3. Reaction Sequences for the Preparation of Compounds 1–5



C<sub>60</sub>H<sub>84</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>Sn<sub>4</sub> (1592.17): Calcd.: C, 45.26; H, 5.32; N, 3.52. Found: C, 45.70; H, 4.94; N 3.92.

**[*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(gly)]<sub>n</sub> (4).** A solution of 25pdcH<sub>2</sub> (0.200 g, 1.19 mmol) and di-*n*-butyltin oxide (0.298 g, 1.19 mmol) in a solvent mixture of 1,2-ethanediol and CHCl<sub>3</sub> (5:1, v/v) was refluxed for 6 h using a Dean–Stark trap. After filtration, the solution was left at room temperature, giving within a month after slow solvent evaporation needle-shaped crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction analysis. Mp 311–314 °C. Yield 0.49 g (90%). FT-IR:  $\tilde{\nu}$ : 3342 (br), 3119 (w), 3022 (w), 2923 (w), 2861 (w), 1675 (m), 1637 (m), 1586 [s,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1553 (w), 1487 (m), 1429 (m), 1337 [s,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1283 (m), 1194 (w), 1141 (w), 1110 (w), 1039 (m), 891 (w), 856 (m), 795 (m), 734 (m), 688 (m), 647 (w), 578 (m) cm<sup>-1</sup>. Elemental analysis (%) for C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>6</sub>Sn (460.11): Calcd.: C, 44.38; H, 5.91; N, 3.04. Found: C, 44.39; H, 5.94; N, 2.96.

**{[*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)]<sub>3</sub>·*n*CHCl<sub>3</sub>} (5).** A solution of 25pdcH<sub>2</sub> (0.100 g, 0.60 mmol) and di-*n*-butyltin oxide (0.149 g, 0.60 mmol) in a solvent mixture of toluene and ethanol (5:1, v/v) was refluxed for 8 h using a Dean–Stark trap. The solvent was removed in vacuo, giving a colorless powder, which was washed with hot ethanol. The product was dissolved in 1,4-butanediol/CHCl<sub>3</sub> (1:3, v/v) and left at room temperature in a capped vial, whereupon within a week colorless, needle-shaped crystals had formed. Mp 325–327 °C (dec.). Yield 0.20 g (84%). FT-IR:  $\tilde{\nu}$ : 3347 (br), 2952 (w), 2922 (w), 2866 (w), 1637 (m), 1599 [s,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ], 1584 (s), 1484 (m), 1401 [s,

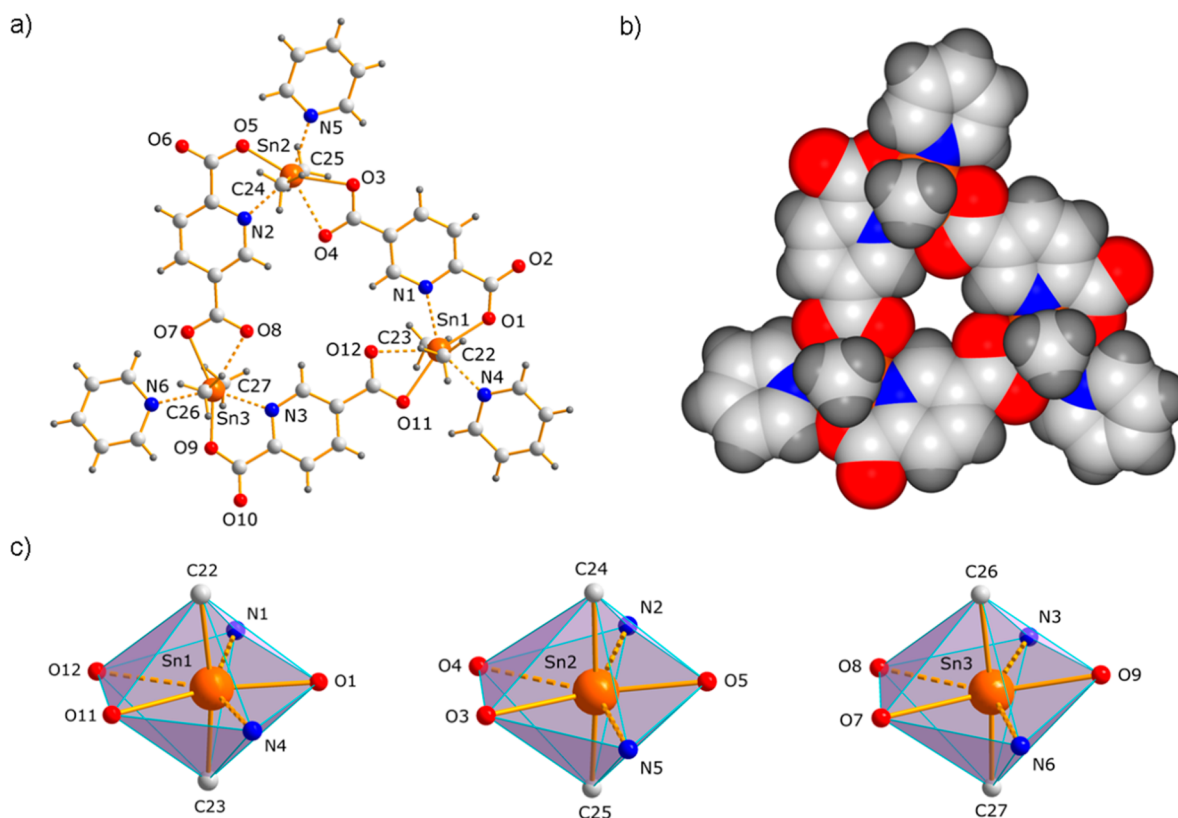
$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1363 [s,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ], 1283 (m), 1162 (w), 1032 (m), 964 (w), 875 (w), 837 (s), 766 (s), 689 (m), 654 (m), 568 (m) cm<sup>-1</sup>. Elemental analysis (%) for C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>Sn (398.04): Calcd.: C, 45.26; H, 5.32; N, 3.52. Found: C, 45.22; H, 5.99; N 2.82.

### 3. RESULTS

**Preparation of Compounds 1–5.** Contrary to many other organometallic compounds derived from main group metals, Sn–C bonds are kinetically quite stable. Because of this, organotin(IV) compounds in C<sub>4-x</sub>SnO<sub>x</sub> environments can be handled generally in the ambient state under normal air–water conditions. Moreover, dimethyl- and di-*n*-butyltin dichloride can be reacted with carboxylate salts frequently already at room temperature, giving the desired product within a few minutes. This applies also for the reaction of R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (R = Me, *n*Bu) with the potassium salt of 2,5-pyridinedicarboxylic acid (25pdcH<sub>2</sub>). Alternatively, 25pdcH<sub>2</sub> can be combined directly with R<sub>2</sub>SnO (without base).<sup>30,44,45,48</sup> Nevertheless, as stated briefly in the introduction, the structural characteristics of the 25pdc ligand give rise to different assemblies, depending on the solvent used during the reaction. To explore the susceptibility of the self-assembly process between diorganotin(IV) moieties and 25pdc in the presence of common

Table 1. Selected Crystallographic Data for Compounds 1–5

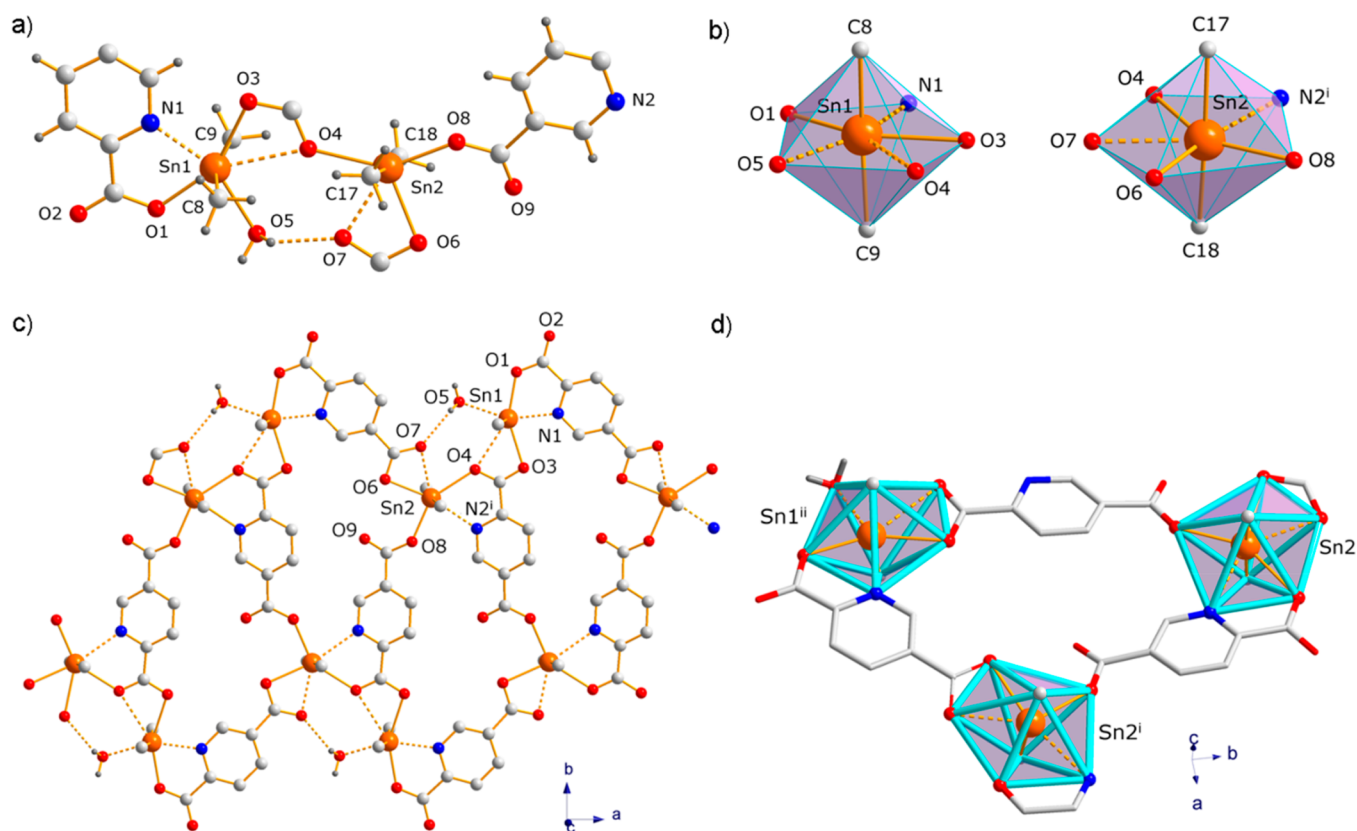
	1	2	3	4	5
formula	$C_{42}H_{42}N_6O_{12}Sn_3 \cdot 3.04(C_6H_5N) \cdot 1.86(O)$	$C_{18}H_{20}N_2O_9Sn_2 \cdot 2(C_7H_8O)$	$C_{60}H_{84}N_4O_{16}Sn_4 \cdot 4(C_6H_5NO_2)$	$C_{17}H_{27}NO_6Sn$	$C_{45}H_{63}N_3O_{12}Sn_3 \cdot CHCl_3$
MW (g mol <sup>-1</sup> )	1448.96	862.01	2084.51	460.08	1313.42
T (K)	100	100	100	200	100
space group	$P\bar{1}$	$Pna2_1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
radiation	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Cu K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
a (Å)	7.64695(18)	10.7212(13)	17.9418(2)	9.2055(3)	14.0476(6)
b (Å)	19.7579(9)	21.455(3)	19.1916(3)	16.0036(6)	15.4325(8)
c (Å)	22.0539(8)	14.6173(18)	26.3970(3)	13.8062(5)	24.4521(8)
$\alpha$ (deg)	65.168(4)	90	90	90	90
$\beta$ (deg)	80.484(3)	90	96.7674(11)	106.498(4)	90.467(4)
$\gamma$ (deg)	85.932(3)	90	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2982.4(2)	3362.4(7)	9026.01(19)	1950.20(12)	5300.8(4)
Z	2	4	4	4	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.318	1.547	9.337	1.341	1.613
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.614	1.703	1.534	1.567	1.646
R <sub>1</sub> ( $F_0 > 4\sigma F_0$ )	0.0557	0.0508	0.0603	0.0457	0.0711
wR <sub>2</sub> (all data)	0.1240	0.1070	0.1467	0.0949	0.1834
GOF	1.110	1.005	1.179	1.094	1.114
CCDC	1864404	1864402	1864405	1864401	1864403



**Figure 1.** Perspective view of the molecular structure of compound 1 (a, b) determined by SCXRD analysis and coordination polyhedra of the tin atoms (c). Note: For clarity, disorder is not shown.

coordinating and noncoordinating aromatic solvents, two general procedures were employed that were carried out under ambient conditions. In method A, either  $Me_2SnCl_2$  and  $2SpdcK_2$  or  $nBu_2SnO$  and  $2SpdcH_2$  were combined using the aromatics as solvent or in a solvent combination with a polar solvent (water or ethanol). In method B, previously prepared dimethyltin or di-*n*-butyltin  $2Spdc$  was recrystallized from the corresponding solvent or solvent mixture. These experiments

yielded crystalline substances suitable for single-crystal X-ray diffraction analysis (SCXRD) with pyridine, benzyl alcohol, and nitrobenzene, viz.,  $[Me_2Sn(2Spdc)(py)]_3 \cdot 3.04C_6H_5N \cdot 1.86H_2O$  (1),  $\{[Me_2Sn(2Spdc)][Me_2Sn(2Spdc)(H_2O)]\}_n \cdot 2nC_7H_8O$  (2), and  $\{[nBu_2Sn(2Spdc)]_4\}_n \cdot 4nC_6H_5NO_2$  (3). Since the molecular and supramolecular structures of diorganotin pyridinedicarboxylates are influenced by the presence of alcohols,<sup>45,58,62</sup>  $nBu_2SnO$  was combined with



**Figure 2.** Perspective views of the crystal structure of compound **2**. (a, b) Asymmetric unit and coordination polyhedra of the tin atoms (benzyl alcohol solvate molecules are not shown). (c) Fragment of the 1D tapes in the MCP. (d) 21-membered macrocyclic ring in the 1D MCP. Symmetry operators: (i)  $0.5 + x, 0.5 - y, z$ ; (ii)  $-0.5 + x, 0.5 - y, z$ . Note: For clarity, part of the hydrogen atoms were omitted in panels b–d.

25pdcH<sub>2</sub> also in the presence of 1,2-ethanediol (glycol) giving crystals of composition  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{gly})]_n$  (**4**). Upon replacement of 1,2-ethanediol with 1,3-propane- and 1,4-butanediol, only the latter reaction gave, in a solvent mixture with chloroform, single crystals of composition  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3\}_n \cdot n\text{CHCl}_3$  (**5**). The reaction sequences for the preparation of compounds **1–5** and connectivity drawings are outlined in Scheme 3. The products were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, as well as SCXRD analysis. The formation of the carboxylate complexes **1–5** was initially demonstrated by infrared spectroscopy, which evidenced coordination of the 25pdc ligands to the tin atoms. The IR spectra of **1–5** show strong absorptions at  $\tilde{\nu} = 1589$  and  $1332$   $\text{cm}^{-1}$  for **1**;  $1590$  and  $1338$   $\text{cm}^{-1}$  for **2**;  $1520$  and  $1344$   $\text{cm}^{-1}$  for **3**;  $1599$  and  $1363$   $\text{cm}^{-1}$  for **4**; and  $1599$ ,  $1401$ , and  $1363$   $\text{cm}^{-1}$  for **5** (Figures S1–S5, Supporting Information), which are typical for the symmetric and antisymmetric carboxylate stretches of carboxylate groups attached to diorganotin(IV) fragments.<sup>67,44</sup>

**Structural Characterization of 1–5.** The most relevant crystallographic data for **1–5** are summarized in Table 1. Selected bond distances and bond angles are given in Tables S1–S3. Perspective views of the asymmetric units with thermal ellipsoids and atom labeling are shown in Figures S6–S10 (Supporting Information).

$[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{py})]_3 \cdot 3.04\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 1.86\text{H}_2\text{O}$  (**1**). The solid-state structure of  $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{py})]_3 \cdot 3.04\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 1.86\text{H}_2\text{O}$  (**1**) comprises discrete trinuclear 18-membered macrocyclic complexes, in which a pyridine solvent molecule is coordinated to each tin atom. The molecular structure resembles the

assemblies in  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{DMSO})]_3 \cdot 3\text{DMSO}$ ,  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{DMSO})]_3 \cdot 5\text{DMSO}$ , and  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}$ ,<sup>42,45</sup> which were generated in the presence of DMSO and EtOH/H<sub>2</sub>O, respectively, and deviates slightly from planarity. A significantly stronger distortion of the macrocyclic ring structure from planarity was detected previously in the 3D MCP  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3\}_n \cdot 3n\text{MeOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , in which the solvent  $\rightarrow$ Sn coordination is replaced by intermolecular  $\text{C}=\text{O} \rightarrow$ Sn bonds formed between neighboring macrocycles.<sup>45</sup> Despite the asymmetry of the molecular structure in the solid state, in solution compound **1** gives only a single set of <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>119</sup>Sn NMR signals (Figures S11–S13, Supporting Information), indicating transformation to a planar structure or a dynamic equilibrium fast on the NMR time scale between different conformers. The three seven-coordinate tin atoms in **1** have similar distorted pentagonal-bipyramidal geometries (Table S2). The equatorial positions of the coordination polyhedron are occupied by three oxygen atoms and two nitrogen atoms from two 25pdc ligands and the pyridine (py) base; meanwhile, the Sn-methyl substituents constitute the axial sites. Distortion from the ideal pentagonal bipyramid is attributed to the formation of a five-membered chelate ring of composition C<sub>2</sub>NOSn typical for diorganotin(IV) complexes prepared from 2-pyridinecarboxylate derivatives<sup>68–70</sup> and the anisobidenate coordination mode of the carboxylate group in 5-position (Figure 1). The bond angles between neighboring atoms in the equatorial plane of **1** range from  $53.78(12)$  to  $80.1(2)^\circ$ , the smallest corresponding to the four-membered CO<sub>2</sub>Sn chelate and the largest to O<sub>5</sub>OCO–Sn–N<sub>py</sub>. The N–Sn–O bond angles in the



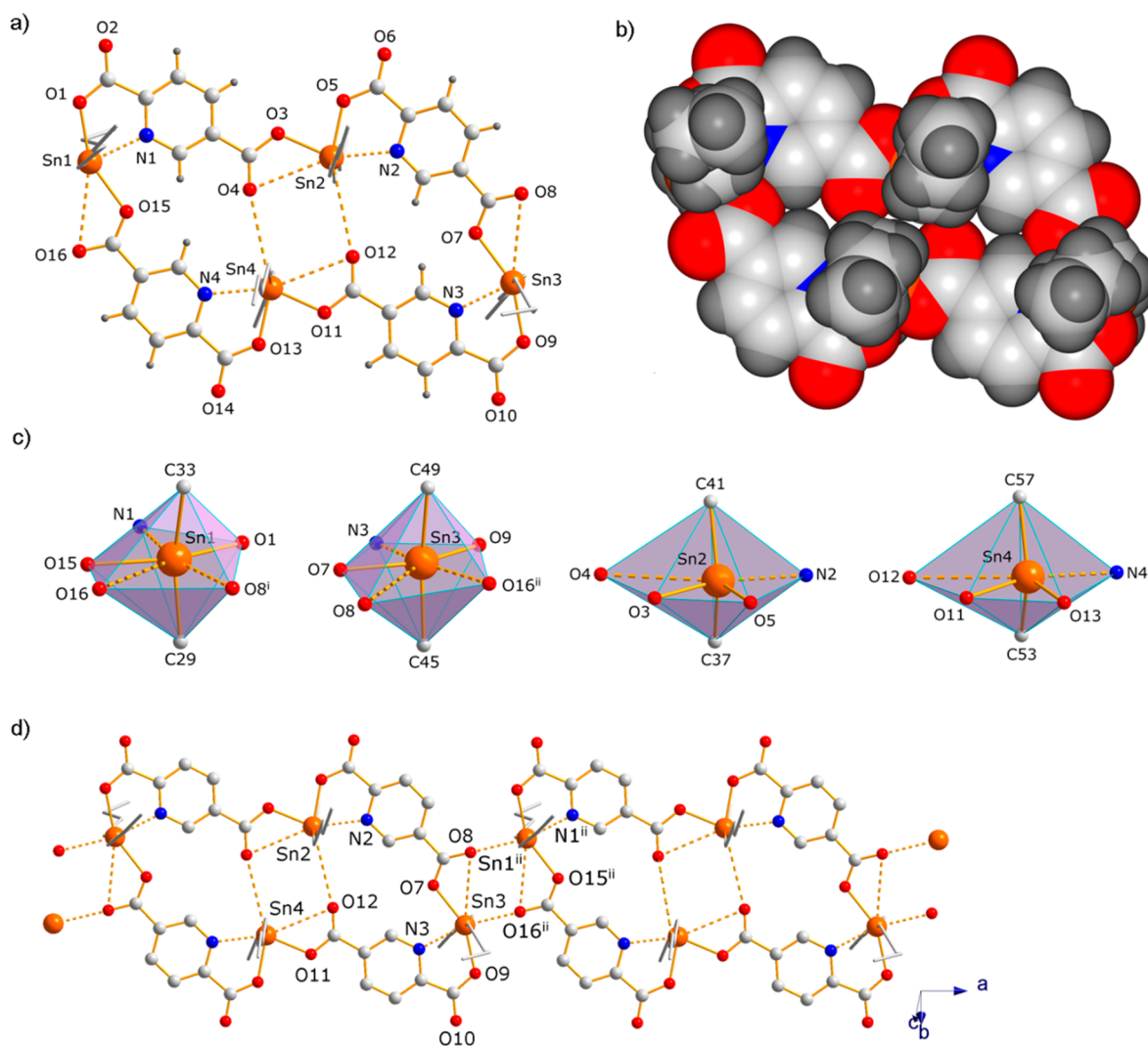
five-membered chelate rings range from 71.45(13) to 73.2(3)°. The C–Sn–O and C–Sn–N bond angles are close to perpendicular [84.4(5)–100.2(4)°], and the C–Sn–C bond angles approach 180° [171.5(2)–175.6(2)°]. In solution, the C–Sn–C bond angle of dimethyltin dicarboxylates can be estimated by analysis of the  $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$  coupling constant.<sup>71</sup> For **1** dissolved in pyridine-*d*<sub>5</sub> a value of 108 Hz was measured, giving a calculated C–Sn–C bond angle of 178.6° in good agreement with the solid-state structure. The seven-coordinate geometry of the tin atoms of **1** in solution is further established by the <sup>119</sup>Sn NMR spectrum with a signal at  $\delta = -408$  ppm (Figure S13), a value within the range typically observed for dimethyltin dicarboxylates having pentagonal-bipyramidal coordination geometry.<sup>45</sup>

In the crystal structure of **1**, the Sn–O and Sn–N bond lengths vary significantly among each other, in accordance with the variation of the bonding type with the tin atoms. Of the Sn–O bonds, the Sn–O<sub>2OCO</sub> distances of the N,O-chelate rings [2.120(9)–2.175(4) Å] are shorter than the Sn–O<sub>5OCO</sub> analogues [2.314(3)–2.337(4) Å for Sn–O<sub>cov</sub> and 2.516(3)–2.538(3) Å for Sn···O<sub>coord</sub>]. Interestingly, the bond lengths of the covalent Sn–O<sub>5OCO</sub> bonds are significantly larger than the values in the range of 2.093(2)–2.143(3) Å observed for [R<sub>2</sub>Sn(pht)]<sub>n</sub> (with R = Me, *n*Bu; pht = phthalate) and [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(ipht)]<sub>3</sub> (ipht = isophthalate),<sup>44</sup> indicating the presence of steric hindrance due to the 7-fold coordination environment of the tin atoms. The N→Sn bonds with the N<sub>chelate</sub> and N<sub>pyridine</sub> nitrogen atoms in **1** are similar and range from 2.319(16) to 2.398(4) Å. The Sn···Sn [8.47–8.51 Å] and transannular O···O [4.62–4.65 Å] distances in the macrocyclic ring structure are practically identical to the data measured for [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(DMSO)]<sub>3</sub>·3DMSO, [Ph<sub>2</sub>Sn(25pdc)(DMSO)]<sub>3</sub>·5DMSO, and [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>·3EtOH·1.5H<sub>2</sub>O.<sup>42,45</sup> The crystal structure of **1** is stabilized by the presence of additional noncoordinating pyridine and water molecules, which fill the voids between neighboring macrocycles.

$\{[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})][\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 2n\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  (**2**). Although benzyl alcohol is, like pyridine, a coordinating aromatic solvent, coordination to the tin atoms did not occur in  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})][\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 2n\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  (**2**), which is attributed to the reduced basicity because of the steric and electron-withdrawing effect of the phenyl substituent. Aside from two benzyl alcohol solvate molecules, the asymmetric unit of **2** comprises two crystallographically independent tin complex units with distorted pentagonal-bipyramidal geometries, but distinct coordination environments (Figure 2a–c). Atom Sn1 is bound to two 25pdc ligand molecules and a water molecule, which was added to the reaction mixture given the low solubility of the starting materials in benzyl alcohol. Atom Sn2 is bound to the coordinating functions of three 25pdc ligands. The connectivity between atoms Sn1 and Sn2 is accomplished by an intramolecular O<sub>w</sub>–H···O hydrogen bond [O–H, 0.84 Å; H···O, 2.13 Å; O···O, 2.75 Å; ∠O–H···O, 130°] between the water molecules coordinated to Sn1 and the 5-carboxylate group from the ligand bound to Sn2 (Figure 2a), giving in such a way a water-expanded Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ring. Similar to **1**, the two crystallographically independent 25pdc ligands behave in the first instance as ditopic chelating ligands giving five-membered rings with the tin atoms [Sn1–O1, 2.145(6) Å; Sn2–O4, 2.362(5) Å; Sn1–N1, 2.277(8) Å; Sn2–N2, 2.538(8) Å]. Interestingly, the Sn–O and Sn–N bond distances in the

chelate ring of tin atom Sn1 are significantly shorter than for Sn2, which can be attributed to the  $\mu_3$ -bridging mode of the second 25pdc ligand (Figure 2c). The combination of four- and five-membered chelate binding at atoms Sn1 and Sn2 explains the distortion from ideal pentagonal bipyramids. The O–Sn–O and O–Sn–N bond angles between neighboring atoms range from 50.4(2) to 89.3(2) and 66.8(2) to 79.1(2)° (Table S2). The C–Sn–C bond angles for atoms Sn1 and Sn2 approach 180°, but are significantly different from each other [Sn1, 164.4(5)°; Sn2, 174.5(4)°]. The metal–ligand connectivity in the crystal structure of **2** generates trinuclear 21-membered macrocycles of composition [Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)]<sub>3</sub>, which are organized in form of a 1D MCP consisting of tapes having glide plane symmetry (aLb) (Figure 2c). The main structural difference with the trinuclear 18-membered macrocycles found in [Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(py)]<sub>3</sub>·3.04C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·1.86H<sub>2</sub>O (**1**), [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(DMSO)]<sub>3</sub>·3DMSO, [Ph<sub>2</sub>Sn(25pdc)(DMSO)]<sub>3</sub>·5DMSO, and [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O·3EtOH,<sup>42,45</sup> arises from changes in the metal–ligand coordination patterns within the macrocyclic ring comprising one Sn1 and two Sn2 tin centers (vide infra). Although Sn2 and Sn2' exhibit identical coordination environments, these are mutually upside down oriented, giving a completely asymmetric arrangement (Figure 2d). Because of this, the Sn···Sn distances of 8.08, 9.20, and 11.23 Å in the macrocycles of **2** are significantly different from each other and on average [9.50 Å] slightly larger than the Sn···Sn distances in **1** [Sn···Sn, 8.47–8.51 Å]. Nevertheless, guest inclusion is not observed, but each macrocycle is surrounded by pairs of O–H···O hydrogen-bonded benzyl alcohol molecules that are located above and below the macrocyclic rings. The tapes of the 1D MCP in **2** are connected between each other by O–H···O hydrogen bonding interactions [O–H, 0.84 Å; H···O, 1.93 Å; O···O, 2.73 Å; ∠O–H···O, 158°] to give 2D hydrogen bonded layers (Figure S14).

The structural comparison with previously reported related compounds shows that the solvent exercises an important role. Using an ethanol/water solvent mixture instead of benzyl alcohol/water, reaction of Me<sub>2</sub>Sn and 25pdc had provided an MCP of composition [Me<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>·*n*EtOH, consisting of helical 1D chains having 2<sub>1</sub> symmetry.<sup>45</sup> However, when *n*Bu<sub>2</sub>Sn was used instead of Me<sub>2</sub>Sn (in an ethanol/water mixture), macrocyclic trinuclear rings of composition [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(25pdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub> were generated, which by means of intermolecular hydrogen bonding interactions were further assembled into a 3D hydrogen bonded network.<sup>42</sup> In the 1D tapes in the crystal structure of **2**, both 25pdc ligands are bridging, but exhibit significantly different bridging modes. The ligand attached by five-membered chelate ring formation to Sn1 (Figure 2c) behaves as in **1**, forming a  $\mu_2$ -bridge through the carboxylate group in the 5-position to a neighboring Sn2 atom with coordination in the anisobidentate mode [Sn2–O6, 2.310(7) Å; Sn2–O7, 2.427(6) Å]. On the contrary, the second ligand involves both carboxylate groups in bridging to two additional tin atoms (overall  $\mu_3$ -bridging). Aside from its participation in the N,O-chelate ring with Sn2, the 2-carboxylate group in this ligand is linked to tin atom Sn1 in the anisobidentate mode [Sn1–O3, 2.332(6) Å; Sn1–O4, 2.762(6) Å]. In contrast to **1** and related trinuclear macrocycles, in **2** the 5-carboxylate group of the  $\mu_3$ -bridging ligand is bound only in monodentate fashion, as indicated by the large difference of the Sn–O and Sn···O distances [Sn2–O8, 2.165(6) Å; Sn2–O9, 3.625(5) Å]. However, the

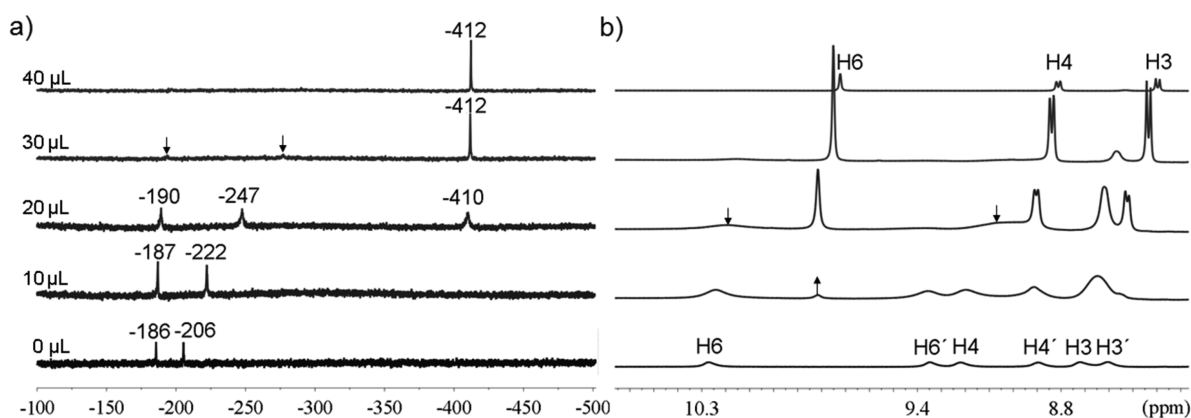


**Figure 3.** Perspective views of the crystal structure of compound **3**. (a–c) Asymmetric unit and coordination polyhedra of the tin atoms (nitrobenzene solvate molecules are not shown). (d) Fragment of the 1D tapes in the MCP. Symmetry operator: (i)  $-1 + x, y, z$ ; (ii)  $1 + x, y, z$ . Note: For clarity, disorder is not shown and part of the hydrogen atoms were omitted.

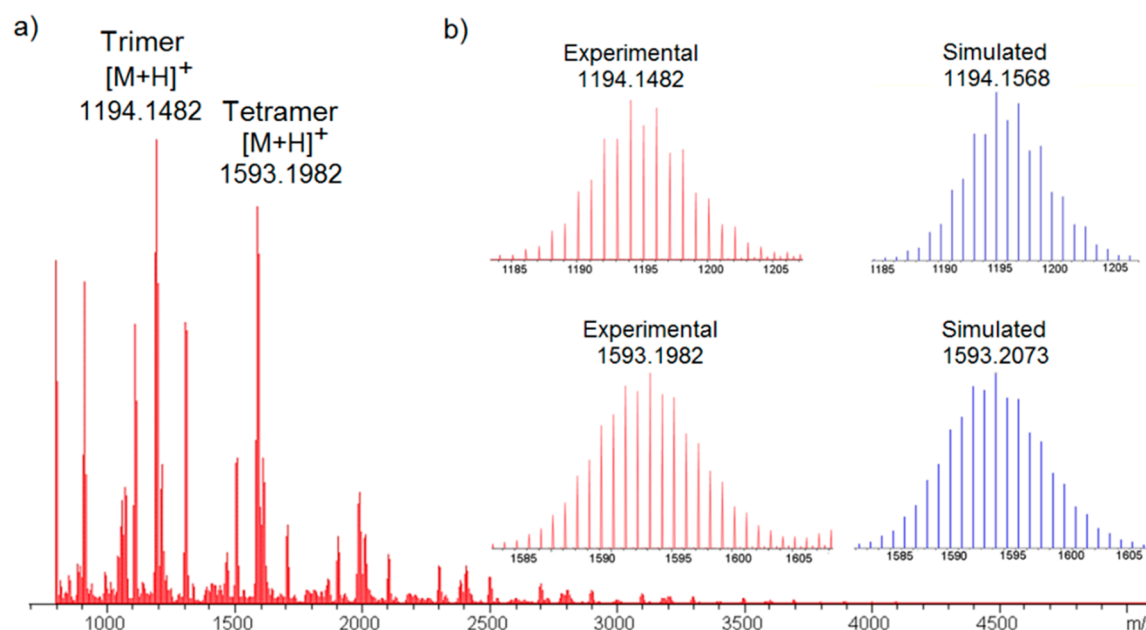
uncoordinated C=O group is involved in O–H...O hydrogen bonding interactions with one of the two crystallographically independent benzyl alcohol solvates.

$\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4\}_n \cdot 4n\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (**3**). Crystallization of the reaction product from  $n\text{Bu}_2\text{Sn}$  and 25pdc in nitrobenzene provided a solvate of composition  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4\}_n \cdot 4n\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (**3**), without coordination of nitrobenzene to the metal center. Aside from four nitrobenzene solvate molecules, the asymmetric unit comprises four crystallographically independent  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]$  complex units with coordination geometries approaching pentagonal-bipyramidal (Sn1 and Sn3) and skew-trapezoidal bipyramidal polyhedra (Sn2 and Sn4) (Figure 3a–c). The tin atoms in the pentagonal-bipyramidal environments (Sn1 and Sn3) are coordinated to three 25pdc ligand molecules by means of a five-membered N,O-chelate ring formation to one of the ligands, anisobidentate Sn–O<sub>SOCO</sub> binding with a second ligand [Sn1–O15, 2.220(4), Sn1...O16, 3.237(5) Å; Sn3...O7, 2.225(4), Sn3...O8, 3.236(5) Å] and monodentate C=O→Sn binding [Sn1–O8, 2.521(5); Sn2–O16, 2.468(5) Å] with a third ligand. On the contrary, the tin atoms embedded in skew-trapezoidal bipyramidal geometries (Sn2 and Sn4) are

coordinated to two 25pdc units by means of a five-membered N,O-chelate ring formation and anisobidentate Sn–O<sub>SOCO</sub> binding [Sn2–O3, 2.109(4), Sn2...O4, 3.153(4) Å; Sn4...O11, 2.119(4), Sn4...O12, 3.144(4) Å]. There are weak transannular C=O→Sn contacts for tin atoms Sn2 and Sn4 to a third 25pdc ligand molecule, but the O...Sn distances of 3.648(4) and 3.611(4) Å indicate that they are close to the sum of the van der Waals radii. Thus, two of the four crystallographically independent 25pdc ligands bridge essentially two metal centers with a weak interaction to a third metal atom, while the remaining strongly bridge three metal atoms (Figure 3d) similar to one of the two crystallographically independent ligand molecules in compound **2**. Nevertheless, in **3** the  $\mu_3$ -bridging to the second and third metal center is occasioned only by the 5-carboxylate group and does not involve the 2-carboxylate group (vide infra). In **3**, the Sn–N<sub>chelate</sub>, Sn–O<sub>chelate</sub> and covalent Sn–O<sub>SOCO</sub> distances range from 2.242(5) to 2.372(5) Å, 2.072(4) to 2.169(5) Å and 2.109(4) to 2.225(4) Å, respectively. The O–Sn–O and O–Sn–N bond angles between neighboring atoms are in the range of 43.0(2)–92.59(17)° for Sn1/Sn3 and 45.4(2)–83.4(2)° for Sn2/Sn4, respectively (Table S3). The C–Sn–C



**Figure 4.** Changes in the  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (a) and  $^1\text{H}$  NMR (b) spectra during a titration experiment, in which to a solution of previously dried **3** in 500  $\mu\text{L}$  of anhydrous  $\text{CDCl}_3$  (7 mg,  $8.79 \times 10^{-3}$  M) aliquots of 10, 20, 30, and 40  $\mu\text{L}$  of anhydrous methanol were added (96, 192, 288, and 384 equiv).

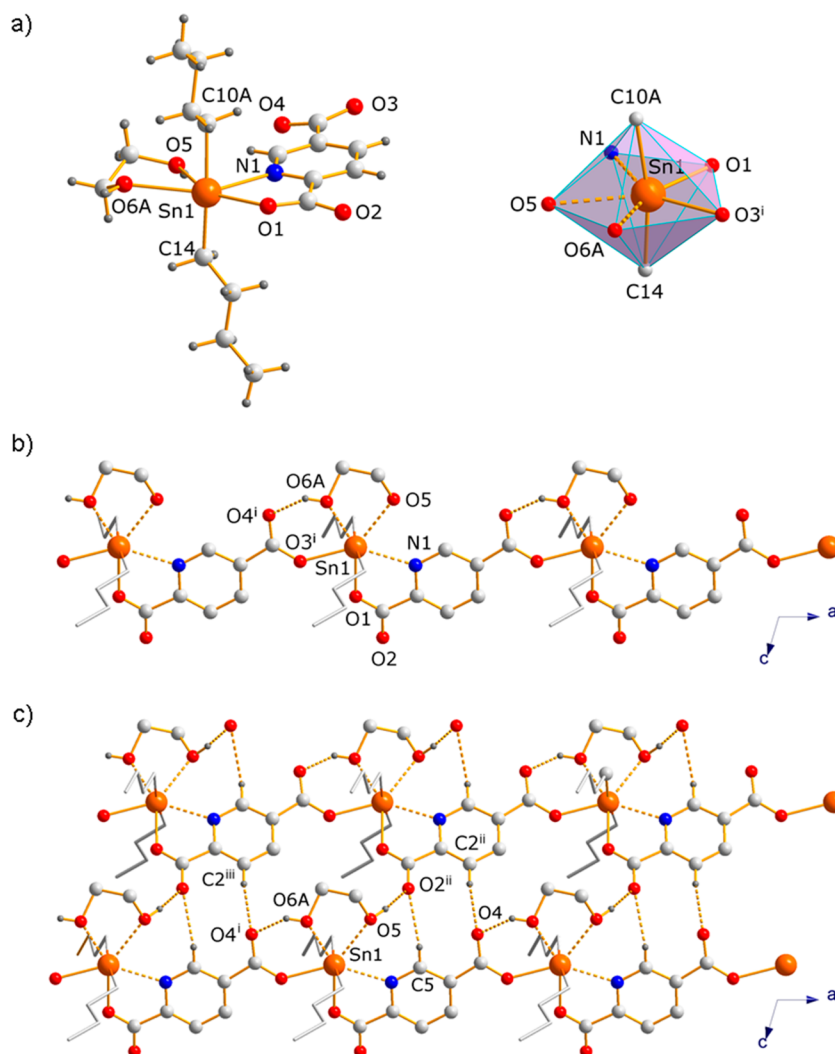


**Figure 5.** (a, b) Mass spectrum ( $\text{ESI}^+$ ) of  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3$  in a solvent mixture of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{MeOH}$  (2:1,  $v/v$ ), showing the formation of  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3$  and  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4$ . Insets show experimental and simulated isotope distribution patterns.

bond angles deviate significantly from  $180^\circ$ , giving as expected a larger deviation for the tin atoms embedded in the skew-trapezoidal polyhedra [ $\text{Sn}1$ ,  $157.1(3)$ ;  $\text{Sn}3$ ,  $162.6(3) \leftrightarrow \text{Sn}2$ ,  $137.6(3)$ ;  $\text{Sn}4$ ,  $140.9(3)^\circ$ ]. The  $\mu_3$ -ligand bridging in **3** gives rise to polymeric tapes running along  $[1\ 0\ 0]$  that are interconnected by a series of  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  contacts into undulated 2D sheets parallel to  $(0\ 0\ 1)$ . The tapes are characterized by a repeating motif consisting of parallelogram-shaped tetranuclear macrocycles with  $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$  distances of 8.66, 7.90, 8.68, and 7.91 Å (Figure 3d). Nevertheless, due to the weak transannular  $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}$  contacts mentioned above, the size of the macrocycle cavities is reduced, and guest inclusion is not observed (Figure 3b). Similar to **1** and **2**, the crystal structure is stabilized by solvate molecules, which fill the space between the loosely packed 2D layers.

In deuterated chloroform solution, a previously dried sample of **3** gave six signals in the aromatic region of the  $^1\text{H}$  NMR and two signals in the  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectrum ( $\delta = -186$  and  $-206$  ppm) that are typical for six-coordinate di-*n*-butyltin dicarboxylates.<sup>44</sup> Assuming pseudo- $\text{C}_2$ -symmetry, the macrocyclic fragment in the solid-state structure of **3** exhibits two tin

atoms and two 25pdc ligands with different chemical environments, suggesting that the tetranuclear macrocycle is stable in a noncoordinating solvent such as chloroform. The compound was also characterized in a solution of  $\text{CDCl}_3$  to which  $\text{MeOD}-d_4$  was added (40  $\mu\text{L}$ ), giving then only a single  $^{119}\text{Sn}$  NMR signal at  $\delta = -412$  ppm and three signals in the aromatic region of the  $^1\text{H}$  NMR spectrum corresponding to the hydrogen atoms of 25pdc. The chemical shifts of the  $^1\text{H}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR signals are similar to the value measured for the trinuclear pyridine adduct **1** ( $\delta = -408$  ppm), indicating the transformation of the tetrameric complex to a trimeric congener upon coordination of  $\text{MeOD}-d_4$  to the tin atoms. In order to examine if an equilibrium between  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4$  and  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{MeOD})]_3$  can occur in solution, a titration experiment was carried out. Previous reports have shown that diorganotin dicarboxylates are susceptible to fast association–dissociation equilibria between cyclo-oligomeric and linear aggregates.<sup>41,72</sup> For the titration experiment, to a solution of previously dried compound **3** in 500  $\mu\text{L}$  of anhydrous  $\text{CDCl}_3$  (7 mg,  $8.79 \times 10^{-3}$  M) aliquots of



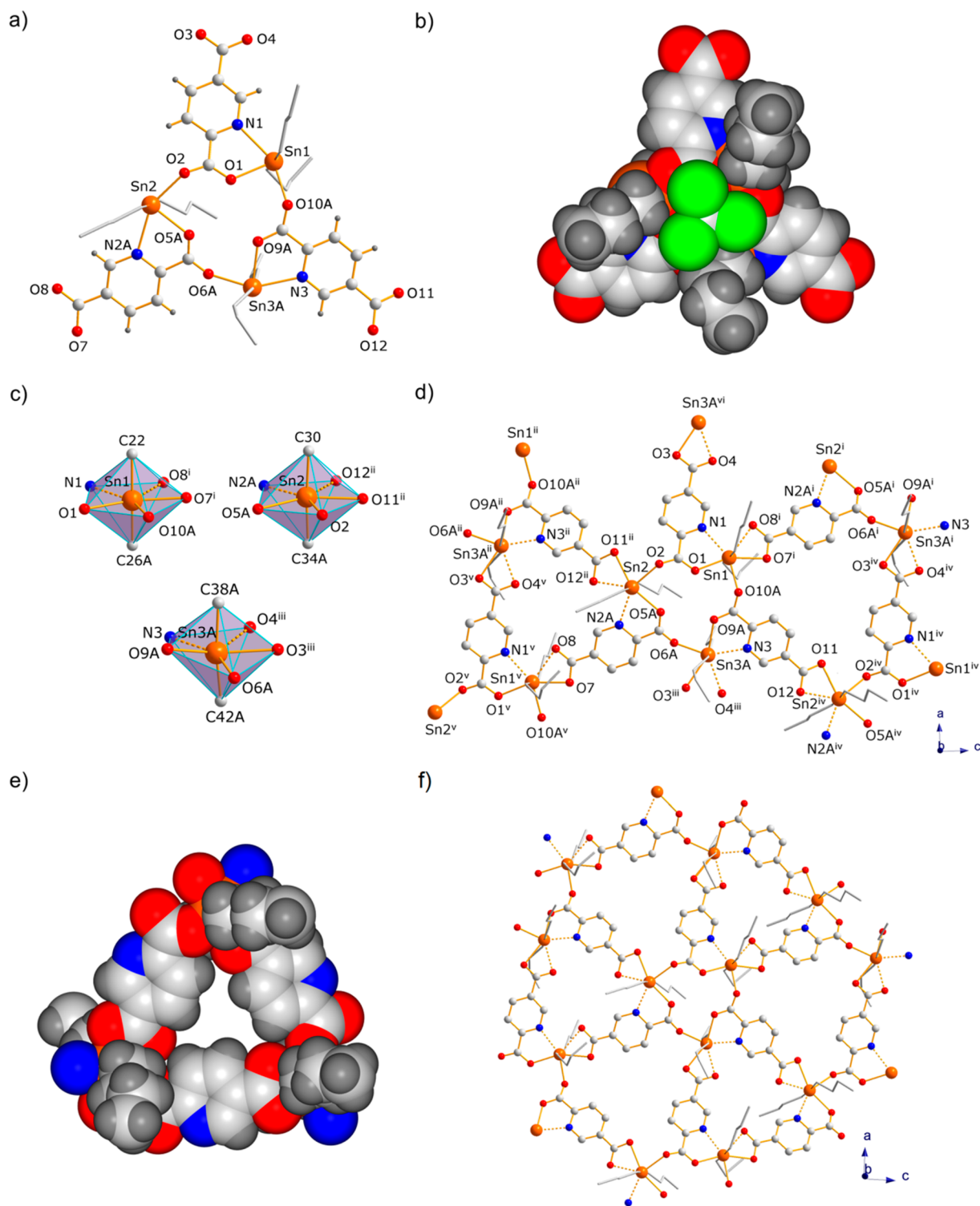
**Figure 6.** Perspective views of the crystal structure of compound 4. (a) Asymmetric unit and coordination polyhedron of the tin atom. (b) Fragment of the 1D chain of the MCP. (c) Fragment of the 2D hydrogen bonded layer resulting from intermolecular O–H...O and C–H...O contacts between neighboring 1D chains. Symmetry operators: (i)  $-1 + x, y, z$ ; (ii)  $x, 0.5 - y, -0.5 + z$ ; (iii)  $-1 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$ . Note: For clarity, disorder is not shown, and part of the hydrogen atoms were omitted in panels b and c.

anhydrous methanol were added. As seen from Figure 4, after addition of 10  $\mu\text{L}$  signals for the trimeric species started to appear in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, and one of the signals in the  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectrum is moved significantly upfield. Addition of 20  $\mu\text{L}$  of methanol generates a broad signal at  $\delta = -410$  ppm in the  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectrum, while in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum the intensity for the signals of tetrameric  $[\text{nBuSn}(25\text{pdc})]_4$  decreased. After addition of 30  $\mu\text{L}$ , seven-coordinate  $[\text{nBuSn}(25\text{pdc})(\text{MeOD})]_3$  started to be dominant, which after addition of a further 10  $\mu\text{L}$  of methanol was the only compound observed. Dynamic equilibria between tri- and tetrameric metal–organic macrocycles are phenomena of supramolecular isomerism<sup>40,41</sup> and were reported previously also by the research groups of Stang<sup>73</sup> and Würthner.<sup>74</sup>

The existence of tri- and tetranuclear complexes of composition  $[\text{nBuSn}(25\text{pdc})]_3$  and  $[\text{nBuSn}(25\text{pdc})]_4$  is also deduced from the ESI mass spectrometric analysis of  $[(\text{nBu})_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3$ , in a solvent mixture of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and MeOH (2:1,  $v/v$ ), showing peaks characteristic for each of the macrocycles (Figure 5).

$[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{gly})]_n$  (4). In the second part of this study, di-*n*-butyltin oxide and 25pdcH<sub>2</sub> were combined in the

presence of 1,2-ethane-, 1,3-propane-, and 1,4-butanediol. The principal objective was to analyze if the Sn–O<sub>5</sub>OCO bond with the carboxylate in 5-position of 25pdc, which is mainly responsible for the generation of cyclo-oligomeric or polymeric species, will persist or be replaced by Sn(diol) complexation to give a mononuclear compound. Crystals for SCXRD analysis were obtained from the experiments with 1,2-ethanediol and 1,4-butanediol. As shown by structural analysis for  $[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{gly})]_n$  (4), despite the incorporation of the bidentate ligand (gly) into the coordination sphere of the tin atom, the Sn–O<sub>5</sub>OCO interaction was conserved; however, the coordination mode is essentially monodentate, as indicated by the Sn1–O3 and Sn1–O4 distances of 2.232(3) and 3.600(3) Å. Nevertheless, the monodentate carboxylate bonding is accomplished by an intramolecular O–H...O hydrogen bond with one of the hydroxyl groups of the glycol molecule [O–H, 0.84 Å; H...O, 1.89 Å; O...O, 2.51 Å;  $\angle\text{O–H...O}$ , 130°] (Figure 6a–b). The resulting 1D MCP extending along [1 0 0] is linear and exhibits only translational symmetry with Sn...Sn distances of 9.21 Å. As a consequence of the intermolecular C=O→Sn bond formation, the coordination geometry of the tin atoms is distorted pentagonal bipyramidal. As for Sn2 in



**Figure 7.** Perspective views of the crystal structure of compound 5. (a–c) Asymmetric unit and coordination polyhedra of the tin atoms ( $\text{CHCl}_3$  solvate molecule is not shown in panel a). (d) Fragment of the 2D MCP showing the three trinuclear macrocycles. (e) Spacefilling model of the largest macrocycle. (f) Illustration of the 2D MCP showing the relationship to a trigonal network. Symmetry operators: (i)  $0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$ , (ii)  $0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$ , (iii)  $-1 + x, y, z$ , (iv)  $-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$ , (v)  $-0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$ , (vi)  $1 + x, y, z$ . Note: For clarity, disorder is not shown, and part of the hydrogen atoms were omitted in panels d and f.

compound 2, the Sn–O and Sn–N bond lengths of the five-membered  $\text{C}_2\text{NOSn}$  chelate ring are relative large [Sn–O, 2.187(3) Å; Sn–N, 2.488(3) Å] (Table S1), which in this case is attributed to the presence of the chelating glycol ligand. On the other hand, the intermolecular covalent Sn– $\text{O}_{\text{SOCO}}$  bond

[2.232(3) Å] is significantly shorter than in 1 and for Sn1 in 2 [2.314(3)–2.337(4) Å], but similar to the analogous bonds in 2 (with Sn2) and 3 [2.109(4)–2.225(4) Å], due to the monodentate bonding character. As expected, the Sn– $\text{O}_{\text{gly}}$  bonds are significantly enlarged when compared to the

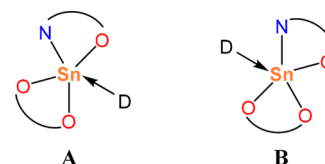
covalent Sn–O<sub>oco</sub> bonds due to their coordinative character [2.458(4) and 2.540(3) Å]. The bond angles of the pentagon spanned by the equatorial sites in **4** range from 63.69(11) to 77.06(13)°, indicating less distortion when compared to **1–3**. The difference can be explained by the presence of two five-membered chelate rings instead of one four- and one five-membered analogue in **1–3**. Interestingly, the C–Sn–C bond angle of 169.7(3)° indicates that the *n*-butyl groups are not accommodated in a linear fashion, which is attributed to packing effects in the crystal structure. Neighboring 1D polymeric chains in **4** are linked through O–H⋯O hydrogen bonds [O–H, 0.84 Å; H⋯O, 1.78 Å; O⋯O, 2.60 Å; ∠O–H⋯O, 163°] formed between the second O–H group of the glycol ligand and the C=O group of the carboxylate in 2-position of the ligand to give undulated 2D hydrogen bonded layers extending parallel to (0 1 0). The hydrogen bonding is further stabilized by an interesting double-bridged homosynthon consisting of C–H⋯O hydrogen bonds formed between the C=O bonds of the ligand carboxylate groups and part of the C–H<sub>py</sub> hydrogen atoms (Figure 6c).

$\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3\}_n \cdot n\text{CHCl}_3$  (**5**). Compound **5** was crystallized from a solvent mixture of 1,4-butanediol and chloroform (1:3, *v/v*), but contrary to compound **4** in this case chelate ring formation with the diol was not observed. The asymmetric unit of  $\{[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3\}_n \cdot n\text{CHCl}_3$  (**5**) consists of a 12-membered cyclo-trimeric assembly of composition  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3$  having approximate C<sub>3</sub>-symmetry, in which three *n*Bu<sub>2</sub>Sn moieties are linked through μ<sub>2</sub>-bridging 2-carboxylate groups from three crystallographically independent 25pdc ligand molecules (Figure 7a). The *n*-butyl substituents attached to the tin atoms generate a double-cone type molecular structure with cavities large enough for the inclusion of small guest molecules, as shown by the incorporation of the chloroform solvate molecule in the asymmetric unit (Figure 7b). Neighboring  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3$  aggregates are linked between each other by coordination through the 5-carboxylate groups of the 25pdc ligands, giving seven-coordinate tin atoms with distorted pentagonal-bipyramidal geometries (Figure 7c). The N→Sn [2.409(8)–2.470(15) Å] and Sn–O<sub>2OCO</sub> [2.252(15)–2.288(19) Å] bonds of the five-membered C<sub>2</sub>NOSn chelate rings are at the upper range of the distance spectrum observed for these bonds in **1–5** [N→Sn, 2.242(5)–2.538(8) Å; Sn–O, 2.072(4)–2.362(5) Å], which can be attributed to the almost isobidentate coordination mode of the 5-carboxylate groups [Sn1, 2.302(5) and 2.535(5) Å; Sn2, 2.378(5) and 2.415(5) Å; Sn3, 2.390(7) and 2.471(7) Å] and the relatively strong O<sub>2OCO</sub>–Sn bridging [2.179(11)–2.259(5) Å].

A closer inspection of the coordination polyhedra in **1–5** shows that the N,O-heteroatoms exhibit two types of distributions in the equatorial plane, which are distinguished by the location of the nonchelating donor ligand in relation to the N<sub>chelate</sub> atom (*trans* in mode A, *cis* in mode B, Scheme 4). In the coordination polyhedra of the tin atoms in compound **5**, the nitrogen and oxygen atoms are distributed according to type A, which is also found in **1**, **2** (Sn1), and **4**; meanwhile, in **2** (Sn2) and **3** type B is found. Because of this, in **5** the O/N–Sn–O/N bond angles are similar to those found in **1** and **2** (Sn1) (Table S2). The C–Sn–C bond angles range from 171.5(11) to 177.3(14)°.

The intermolecular connectivity in the solid-state structure of **5** generates a 2D MCP that aside from the above-mentioned 12-membered C<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Sn<sub>3</sub> rings (Figure 7a) contains two

**Scheme 4.** Types of Distribution of the N,O-Heteroatoms in the Equatorial Plane of the Distorted Pentagonal-Bipyramidal Coordination Polyhedra in **1–5**



additional trinuclear macrocyclic rings (Figure 7d). Both have the same composition,  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3$ , but due to the variation in the coordination of the 25pdc ligands (bridging with N,O-chelate ring ↔ bridging without N,O-chelate ring) one macrocycle is 18-membered, while the other is 27-membered. The 18-membered trinuclear ring with a C<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub> core is also present in compound **1** and was previously reported for  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{DMSO})]_3 \cdot 3\text{DMSO}$ ,  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{DMSO})]_3 \cdot 5\text{DMSO}$ , and  $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}$ ;<sup>42,45</sup> however, the 27-membered macrocycle with a C<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Sn<sub>3</sub> core is unique so far (Figure 7e). As seen from Figure 7f, the 2D MCP approaches an interesting trigonal 2D network, which is slightly undulated. The macrocycle cavities are occupied by chloroform molecules and the *n*-butyl groups from neighboring layers.

#### 4. DISCUSSION

**Analysis of Bridging Modes in Tri- and Diorganotin 25pdc.** Considering the crystal structures of **1–5** and the compounds already reported in the literature, tri- and diorganotin compounds derived from 25pdc can have macrocyclic or polymeric composition including 1D lineal, 1D helical, 1D tape-like, 2D layer or 3D framework-type structures. Table 2 summarizes the most relevant geometric features of coordination-driven assemblies based on 25pdc and tin, and Scheme 5 illustrates the coordination modes of the 25pdc ligands found in the tin complexes summarized in the table. The analysis of the data permits to attribute the large variety of supramolecular assemblies essentially to three factors: (i) the number of metal ions bound to each ligand, (ii) the binding modes of the metal-coordinating functions in the ligand, and (iii) the metal coordination number and geometry. For the formation of a coordination-driven assembly, each ligand must bind at least to two metal centers. Two-fold connectivity generates either macrocyclic or 1D polymeric aggregates. When bound to more than two metal ions, the connectivity in the assembly increases, giving 1D double chains or tapes and 2D or 3D MCPs.

Scheme 5 shows that the ligand binding to the tin centers includes μ<sub>2</sub>-, μ<sub>3</sub>-, and μ<sub>4</sub>-bridging with a large variety of connectivity. The μ<sub>2</sub>-bridging of the 25pdc ligands in monomeric, macrocyclic, and 1D polymeric structures can be classified in a total of five coordination modes, which can be divided further into two groups, those without N<sub>25pdc</sub>→Sn binding (μ<sub>2</sub>-A and μ<sub>2</sub>-B) and those with N,O-chelate ring formation (μ<sub>2</sub>-C, μ<sub>2</sub>-D, and μ<sub>2</sub>-E). The main differences between the individual members of each group consist of the binding of the tin atoms to the carboxylate groups, which occurs in the bidentate or monodentate mode, with either *endo*- or *exo*-orientation with respect to the 25pdc nitrogen atom in the latter case. As expected, the type and topology of the assemblies with μ<sub>2</sub>-bridging ligands are significantly different for the two groups of connectivity. For μ<sub>2</sub>-A and

**Table 2.** Structural Characteristics of Compounds 1–5 in Comparison to Previously Reported Tri-/Diorganotin(IV) and Tin(II) Complexes Derived from 25pdc

composition <sup>a</sup>	structure type <sup>b</sup>	no. metal atoms/ligand <sup>c</sup>	ligand connectivity <sup>d</sup>	metal geometry <sup>e</sup>	Sn–centroid–Sn angle <sup>f</sup> [deg]	centroid–Sn–centroid angle <sup>g</sup> [deg]	ref
triorganotin 25pdc complexes							
{[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SnO(H)Me] <sub>2</sub> (25pdc)}	monomer	2	$\mu_2$ -A, $\mu_2$ -B	tbp	180		58
{[(PhMe <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub> (25pdc)}·C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	monomer	2	$\mu_2$ -A, $\mu_2$ -B	tbp	180		59
[(nBu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (25pdc)(bpy)] <sub>n</sub>	1D MCP	2	$\mu_2$ -B	tbp	180		48
[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (25pdc)] <sub>n</sub>	2D MCP	4 (4, 26)	$\mu_4$ -A, $\mu_4$ -B	tbp	58.4, 58.4, 121.6, 121.6		60
[(nBu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (25pdc)] <sub>n</sub>	2D MCP	4 (4, 26)	$\mu_4$ -A, $\mu_4$ -B	tbp	59.0, 59.0, 121.0, 121.0		48
[(nBu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (25pdc)] <sub>n</sub>	2D MCP	4 (2, 18; 4, 34)	$\mu_4$ -C	tbp	56.8, 69.2, 86.7, 147.6	93.3	57
[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Cu(25pdc) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	3D MCP	4 (4, 20; 4, 26)	$\mu_4$ -D <sup>i</sup>	tbp (Sn)	56.5, 66.8, 109.8, 127.7		61
Diorganotin 25pdc complexes							
[Me <sub>2</sub> Sn(25pdc)(py)] <sub>3</sub> ·3.04py·1.86H <sub>2</sub> O (1)	macrocycle	2 (3, 18)	$\mu_2$ -C	pbp	128.3	110.5	this work
[nBu <sub>2</sub> Sn(25pdc)(H <sub>2</sub> O)] <sub>3</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O·3EtOH	macrocycle	2 (3, 18)	$\mu_2$ -C	pbp	126.9	113.0	42
[nBu <sub>2</sub> Sn(25pdc)(DMSO)] <sub>3</sub> ·3DMSO	macrocycle	2 (3, 18)	$\mu_2$ -C	pbp	127.7	112.4	45
[Ph <sub>2</sub> Sn(25pdc)(DMSO)] <sub>3</sub> ·5DMSO	macrocycle	2 (3, 18)	$\mu_2$ -C	pbp	129.1	110.9	45
[Me <sub>2</sub> Sn(25pdc)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> ·nEtOH	1D MCP	2	$\mu_2$ -C	pbp	122.2		45
[nBu <sub>2</sub> Sn(25pdc)(gly)] <sub>n</sub> (4)	1D MCP	2	$\mu_2$ -D	pbp	141.5		this work
{[Me <sub>2</sub> Sn(25pdc)][Me <sub>2</sub> Sn(25pdc)(H <sub>2</sub> O)] <sub>3</sub> ·2nC <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O (2)}	1D MCP (tape)	2; 3 (3, 21)	$\mu_2$ -C; $\mu_3$ -A	pbp	121.2; 59.5, 143.9, 156.5	78.6, 101.3, 117.4	this work
{[nBu <sub>2</sub> Sn(25pdc)] <sub>4</sub> ·4nC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (3)}	1D MCP (tape)	2; 3 (4, 24)	$\mu_2$ -D; $\mu_3$ -D	pbp	136.6; 47.8, 110.4, 157.9	89.0, 155.7	this work
{[nBu <sub>2</sub> Sn(25pdc)] <sub>3</sub> ·nCHCl <sub>3</sub> (5)}	2D MCP	3 (3, 12; 3, 18; 3, 27)	$\mu_3$ -B	pbp	78.9, 127.8, 153.2	85.6, 110.4	this work
{[nBu <sub>2</sub> Sn(25pdc)] <sub>3</sub> ·3nMeOH·nH <sub>2</sub> O}	3D MCP	3 (3, 12; 3, 18)	$\mu_3$ -A	pbp	75.6, 126.6, 154.5	109.2	45
tin(II) 25pdc complexes							
[Sn(25pdc)(DMF)] <sub>n</sub>	1D MCP	2	$\mu_2$ -E	dt	110.1		63
[Sn <sub>2</sub> O(25pdc)] <sub>n</sub>	3D MCP	3 (4, 16)	$\mu_3$ -C	sp; tp	40.9, 133.7, 174.4		63

<sup>a</sup>Bpy = 4,4'-bipyridine. <sup>b</sup>MCP = metal coordination polymer. <sup>c</sup>In parentheses, the characteristics of macrocycles present in the MCP are indicated: number of metal atoms in macrocycle, number of macrocycle members. <sup>d</sup>See Scheme 5. <sup>e</sup>Tbp = distorted trigonal bipyramidal; pbp = distorted pentagonal bipyramidal; dt = distorted tetrahedral; sp = distorted square-pyramidal; tp = distorted trigonal pyramidal. <sup>f</sup>Values only given for Sn atoms in *cis*-disposition. <sup>g</sup>For the case that the asymmetric unit contains more than one crystallographically independent molecule fragment with similar coordination modes, average values are given. <sup>h</sup>Data only given for macrocyclic rings consisting of entire 25pdc ligands and tin atoms. <sup>i</sup>In this compound the 25pdc ligands bridge both copper and tin atoms, of which only the copper atoms are involved in N,O-chelate ring formation.

$\mu_2$ -B bridging the Sn–centroid<sub>py</sub>–Sn angles are 180°; meanwhile, for the bridges with N,O-chelate ring formation ( $\mu_2$ -C,  $\mu_2$ -D and  $\mu_2$ -E) values approaching 120° are found (110.1–141.5°).

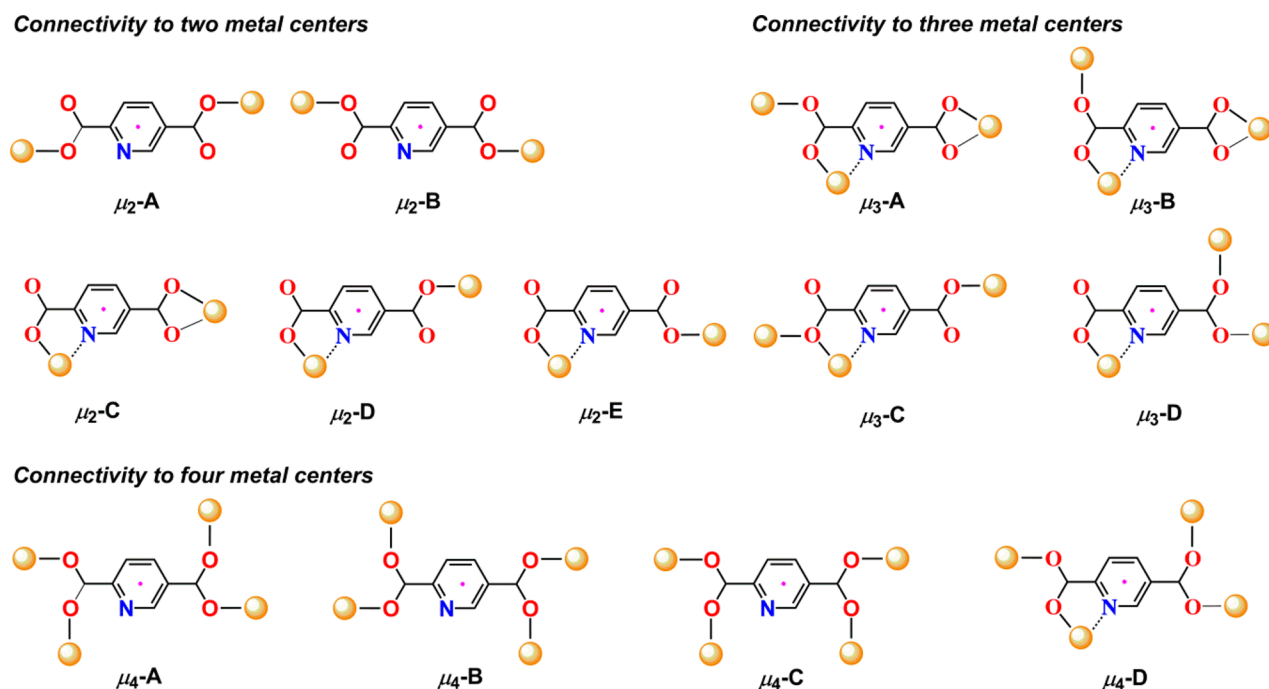
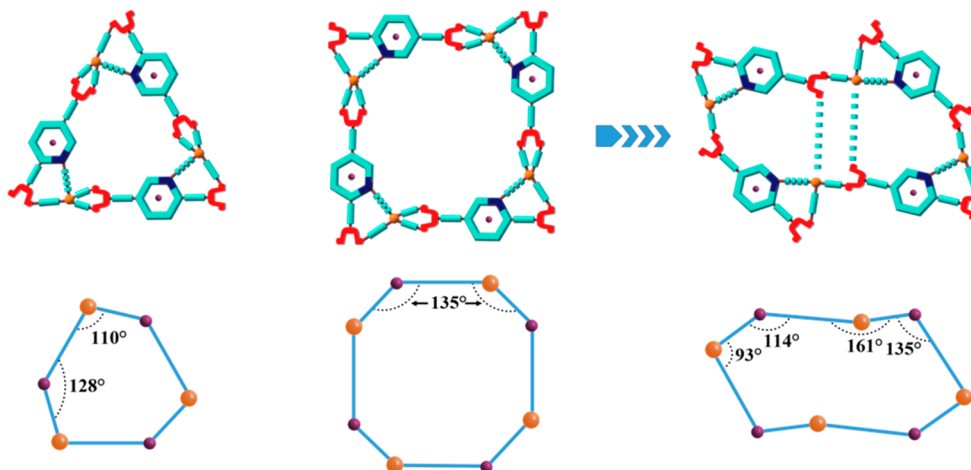
Interestingly, all  $\mu_3$ -bridged structures listed in Table 2 include N,O-chelate ring formation with the tin atom and binding to two additional metal atoms through either both carboxylate groups ( $\mu_3$ -A,  $\mu_3$ -B, and  $\mu_3$ -C) or only the 5-carboxylate function ( $\mu_3$ -D). Despite this difference, the three Sn–centroid<sub>py</sub>–Sn angles between the *cis*-oriented metal atoms are quite similar for the compounds of this connectivity (40.9–78.9°; 110.1–143.9°; 153.2–174.4°). So far, connectivity modes with  $\mu_4$ -bridged tin complexes have been only found for triorganotin complexes. In this case, four tin atoms are linked to each of the oxygen atoms of the two carboxylate groups in 25pdc without N→Sn bonding ( $\mu_4$ -A,  $\mu_4$ -B, and  $\mu_4$ -C). The only case reported in Table 2 with N,O-chelate ring generation corresponds to Chandrasekhar's heterometallic coordination polymer of composition [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Cu(25pdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, in which the Cu(II) ions form the N,O-chelate rings, while the trimethyltin fragments participate in Sn–O bonds with two of the four oxygen atoms ( $\mu_4$ -D).<sup>61</sup> With

exception of [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Cu(25pdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, all tin assemblies with  $\mu_4$ -bridging 25pdc ligands are 2D MCPs that are essentially planar with the presence of large macrocycles in the polymeric arrangement (18- to 34-membered). This can be related to the Sn–centroid<sub>py</sub>–Sn angles that in average approach 90°.

An additional interesting observation resulting from the data analysis in Table 2 is that N→Sn binding and N,O-chelate rings with tin are always observed in diorganotin and tin(II) complexes. On the contrary, the triorganotin complexes lack N→Sn bonds, indicating that the steric crowding of the organic substituents attached to the tin atoms is an important aspect for the structural characterization of metal–organic assemblies with 25pdc.

**Comparative Analysis of Macrocyclic Ring Structures in 1–3 and 5.** In the crystal structures of 1 and 4, the 25pdc ligands bridge two metal centers in the coordination modes labeled  $\mu_2$ -C and  $\mu_2$ -D (Scheme 5), generating a trinuclear macrocyclic and a 1D linear MCP, respectively. On the contrary, in compounds 2 and 3 part of the ligands have  $\mu_3$ -bridging modes of the  $\mu_3$ -A and  $\mu_3$ -D type, generating further interconnection to give 1D double chains or tapes with trinuclear (2) and tetranuclear (3) macrocycles. In the crystal

Scheme 5. Connectivity of 25pdc in the Crystal Structures of 1–5 and Previously Reported Tri-/Diorganotin(IV) and Tin(II) Compounds

Scheme 6. Graphic Representation of Tri- and Tetranuclear Arrangements of Composition  $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3$  and  $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4$  with the Corresponding Sn–centroid<sub>py</sub>–Sn and centroid<sub>py</sub>–Sn–centroid<sub>py</sub> Angles

structure of **5**, there is only  $\mu_3$ -bridging ( $\mu_3$ -B), giving a 2D network with three different types of trinuclear macrocycles (12-, 18-, and 27-membered).

In planar polygons with  $m$  vertices, the angles sum  $(m-2) \cdot 180^\circ$ , i.e.,  $180^\circ$  for a triangle,  $360^\circ$  for a rectangle or square,  $540^\circ$  for a pentagon, etc. If according to Stang and Fujita, metal atoms and ligands in a macrocycle are represented by nodes, after interconnection the molecular structure is represented in a simplified graphic representation, allowing for an analysis of the geometric features.<sup>27,28</sup> Upon representing the 25pdc ligands by nodes localized in the center of the pyridyl rings, for the macrocyclic ring in compound **1** a distorted hexagon arises, for which the mean values of the Sn–centroid<sub>py</sub>–Sn and centroid<sub>py</sub>–Sn–centroid<sub>py</sub> angles ( $128.3$  and  $110.5^\circ$ ) sum  $716.4^\circ$ , in close proximity to  $720^\circ$  for a symmetric equilateral hexagon (Scheme 6). For the

trinuclear macrocyclic analogues found in  $[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})\text{(DMSO)}]_3 \cdot 3\text{DMSO}$ ,<sup>45</sup>  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(25\text{pdc})\text{(DMSO)}]_3 \cdot 5\text{DMSO}$ ,<sup>45</sup> and  $[(\text{nBu})_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ ,<sup>42</sup> similar values are found (Table 2). The Sn–centroid<sub>py</sub>–Sn angle of  $\sim 130^\circ$  arises essentially from the spatial disposition of the metal-coordinating nitrogen and 5-carboxylate functions in the 25pdc ligand; meanwhile, the centroid<sub>py</sub>–Sn–centroid<sub>py</sub> angle of  $\sim 110^\circ$  results from the approximate pentagonal distribution of the nitrogen and oxygen donor atoms in the tin coordination sphere. The pyridine ligands in compound **1** push the N,O- and 5-carboxylate chelating functions in mutual *cis*-orientation, which together with the anisobidentate binding of the 5-carboxylate group introduces this complementary centroid<sub>py</sub>–Sn–centroid<sub>py</sub> angle required for ring closure (Scheme 6).



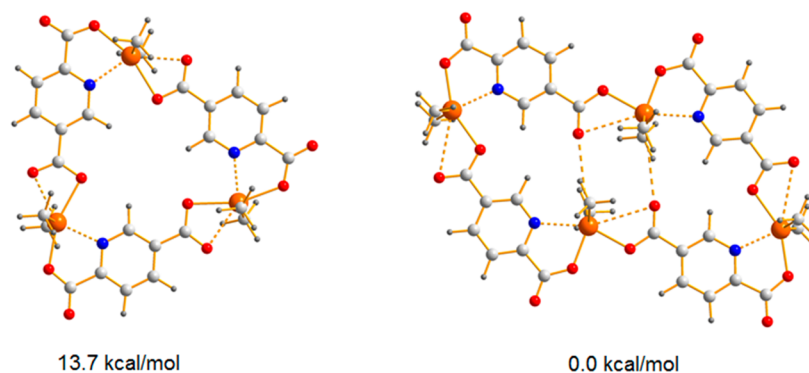
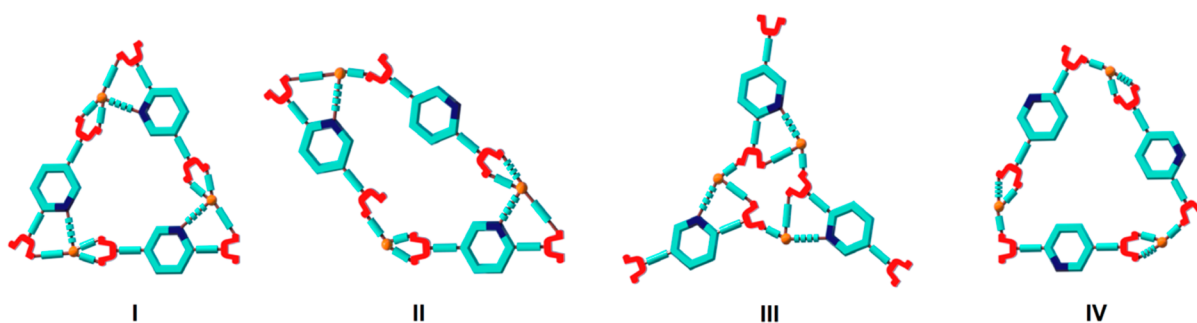


Figure 8. Geometry-optimized structures of  $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3$  and  $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4$ .

Scheme 7. Graphic Representation of the Different Configurations of the Trinuclear Aggregates Found in the Crystal Structures of Compounds 1, 2, and 5



On the other hand, assuming *trans*-orientation of the N,O- and 5-carboxylate functions and an approximate octahedral geometry at the tin atoms, a tetrameric macrocycle would become available. Using the ligand–metal node representation, the molecular structure of planar tetrameric  $[\text{R}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4$  ( $C_4$ -symmetry) would approach an octagon with Sn–centroid<sub>py</sub>–Sn and centroid<sub>py</sub>–Sn–centroid<sub>py</sub> angles of  $\sim 135^\circ$  that sum  $1080^\circ$ , in agreement with the value of an ideal octagon ( $1080^\circ$ ). Since  $C_4$ -symmetric  $[\text{R}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4$  complexes have experimentally not been observed so far, the molecular structures of  $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3$  and  $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4$  were geometry-optimized by quantum-mechanical DFT calculations at the def2-TZVP level of theory, which has been employed previously also for other organotin complexes.<sup>43,47</sup> The resulting molecular structures are shown in Figure 8. The relative energies indicate that in the absence of additional Lewis base donor ligands at the tin atoms, the tetramer is thermodynamically more stable ( $\Delta E = 13.7$  kcal/mol). However, instead of the  $C_4$ -symmetric assembly, the geometry-optimized structure adopts a parallelogram-type structure with  $C_2$ -symmetry. The Sn–centroid<sub>py</sub>–Sn ( $113.9$  and  $134.6^\circ$ ) and centroid<sub>py</sub>–Sn–centroid<sub>py</sub> ( $92.9$  and  $161.4^\circ$ ) angles sum  $1005.6^\circ$  (Scheme 6). As a difference to the  $C_4$ -symmetric aggregate, in the  $C_2$ -symmetric assembly two of the  $\text{Me}_2\text{Sn}$  groups are oriented toward the macrocycle cavity. This reorientation enables two intramolecular  $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}$  interactions that provide additional stabilization to the structure, which should be the main reason for the preferred formation. Interestingly, a structurally very related tetrameric organization was found in the crystal structure of  $\{[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4\}_n \cdot 4\text{nC}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (3). As in the geometry-optimized structure of  $[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_4$ , the macrocyclic arrangement is stabilized by two intramolecular  $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}$  contacts (Figure 3a).

The macrocyclic entities in the crystal structures of  $[\text{R}_2\text{Sn}(25\text{pdc})\text{D}]_3$  (with D = DMSO,  $\text{H}_2\text{O}$ , pyridine) are discrete and do not exhibit intermolecular  $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$  bonds; meanwhile, in  $\{[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3\}_n \cdot 3\text{nMeOH} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ,<sup>45</sup>  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})][\text{Me}_2\text{Sn}(25\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 2\text{nC}_7\text{H}_8\text{O}$  (2), and  $\{[\text{nBu}_2\text{Sn}(25\text{pdc})]_3\}_n \cdot \text{nCHCl}_3$  (5) the cyclo-trimeric assemblies are further connected through intermolecular  $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}$  interactions. In view of the different configurations and conformations of the trinuclear aggregates in these structures, there are apparently several options, in which 25pdc ligands and  $\text{R}_2\text{Sn}$  units can be arranged. The four configurations detected in the above-mentioned crystal structures are outlined in Scheme 7. Of these, three have or approach  $C_3$ -symmetry (I, III, and IV); meanwhile, the fourth (II) is asymmetric. In the more symmetric cyclotrimers, the tin atoms are bound to the 25pdc ligands via (i) N,O-chelate ring formation and complexation through the 5-carboxylate group (I), (ii) N,O-chelate ring formation and complexation through the 2-carboxylate group (III), and (iii) complexation by both the 2- and 5-carboxylate group without  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$  binding (IV). In the asymmetric version II, the connectivity within the macrocycle is mixed, two tin atoms are bound by N,O-chelate ring formation and complexation through a 2- or 5-carboxylate group, and the third is connected only to 5-carboxylate groups. This variety explains the large number of supramolecular assemblies found upon combination of 25pdc and diorganotin building blocks with the solvent exercising an important influence on the outcome of the aggregation process.

## 5. CONCLUSIONS

The structure analysis of compounds 1–5 and previously reported tri- and diorganotin dicarboxylates derived from 25pdc showed that the five donor atoms within 25pdc enable a

large variety of bridging modes involving either only the oxygen atoms or in addition N→Sn bonding, which is facilitated by N,O-chelate ring formation with the 2-carboxylate group. All triorganotin complexes with 2:1 metal-to-ligand stoichiometry reported so far with this ligand comprise only covalent Sn–O bonding, giving monomeric complexes through  $\mu_2$ -bridging with sterically demanding organic substituents attached to the tin atoms and 2D coordination polymers with relatively large tetranuclear macrocyclic rings through  $\mu_4$ -bridging for the case of tin atoms with smaller substituents. On the contrary, the 1:1 diorganotin analogues tend to form in the first instance N,O-chelate rings with bridging through the 5-carboxylate group, giving discrete trinuclear macrocyclic ring structures or MCPs with 1D helical, 1D double chain (tape), 2D layer, or 3D network topology. The more complex extended MCPs contain frequently trinuclear macrocyclic rings of diverse composition, as a result of variable  $\mu_3$ -bridging modes. Apparently, the compound formation is strongly solvent dependent (generation of solvatomorphs), but also influenced by the organic substituents attached to the tin atom. Macrocyclic ring structures are also present in solution with the ring size depending on the presence/absence of coordinating solvents. Noncoordinating solvents favor tetrameric aggregates having a  $C_2$ -symmetric distorted rectangular shape, while coordinating solvents induce the formation of trimeric assemblies having  $C_3$ -symmetry. In the presence of a mixture of coordinating and noncoordinating solvents, both species are in dynamic equilibrium between each other.

In conclusion, the versatility of the ligand binding and bridging modes in combination with a certain flexibility of the M–2Spdc–M angles makes 2Spdc an interesting ligand for the synthesis of discrete and infinite metal–organic assemblies with the opportunity to modify the dimension of the assembly, the size and shape of eventual cavities, the topology of the supramolecular arrangement, etc., via subtle changes in the reaction conditions (solvatomorphism) and the coordination geometry of the corresponding metal atom. The comprehension and influence on these aspects are important for the development of true crystal engineering and specific applications in diverse fields such as storage, transport, catalysis, etc. Similar results as for 2Spdc can be expected also for the remaining members of the 2,*x*- and 3,*y*-pdc series ( $x = 3–6$ ,  $y = 4–5$ ).

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01299.

Experimental section (reagents, instrumental, SCXRD analysis and computational details). IR spectra for compounds 1–5 (Figures S1–S5). Asymmetric units in the crystal structures of compounds 1–5 (Figures S6–S10).  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra of compound 1 (Figures S11–S13). Perspective view of the fragment of the 2D hydrogen bonded layers in the crystal structure of compound 2 (Figure S14). Tables with selected bond distances and angles for 1–5 (Tables S1–S3) (PDF)

### Accession Codes

CCDC 1864401–1864405 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained

free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), or by emailing [data\\_request@ccdc.cam.ac.uk](mailto:data_request@ccdc.cam.ac.uk), or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [hhopfl@uaem.mx](mailto:hhopfl@uaem.mx).

### ORCID

María Guadalupe Vasquez-Ríos: 0000-0003-0890-3194

Pedro Montes-Tolentino: 0000-0003-1571-6637

Herbert Höpfl: 0000-0002-4027-0131

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

This work received financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) through Project Numbers 158098, 229929, and 294810. Postgraduate and postdoctoral fellowships for M.G.V.-R., I.R.-L., and P. M.-T. from CONACyT and Secretaría de Educación Pública (SEP-PRODEP) are gratefully acknowledged. The authors acknowledge access to Laboratorio Nacional de Estructura de Macromoléculas (LANEM) and thank Bruker Daltonics for the acquisition of the mass spectrum.

## ■ REFERENCES

- (1) Wibowo, A. C.; Smith, M. D.; zur Loye, H.-C. A new Kagomé lattice coordination polymer based on bismuth and pyridine-2,5-dicarboxylate: structure and photoluminescent properties. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7371–7373.
- (2) Hamdy, L. B.; Raithby, P. R.; Thomas, L. H.; Wilson, C. C. Self-assembly synthesis of precursors to potential open framework alkali earth metal-organic complexes. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2135–2143.
- (3) Semerci, F.; Yeşilel, O. Z.; Ölmez, H.; Büyükgüngör, O. Supramolecular assemblies of copper(II)–pyridine-2,3-dicarboxylate complexes with N-donor ligands and clustered water molecules. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *409*, 407–417.
- (4) Han, Z.; Li, J.; Gao, J. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of 2D bi-layered coordination polymer. *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 1641–1647.
- (5) Chen, Y.; Gao, Q.; Chen, W.; Gao, D.; Li, Y.; Liu, W.; Li, W. Heterometallic  $\text{Sr}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{II}}$  (M = Co, Ni, Zn and Cu) coordination polymers: synthesis, temperature-dependent structural transformation, and luminescent and magnetic properties. *Chem. - Asian J.* **2015**, *10*, 411–421.
- (6) Shi, Q.; Zhang, S.; Wang, Q.; Ma, H.; Yang, G.; Sun, W.-H. Synthesis and crystal structure of metal-organic frameworks  $[\text{Ln}_2(\text{pydc-3,5})_3(\text{H}_2\text{O})_9]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Sm, Eu, Gd, Dy; pydc-3,5 = pyridine-3,5-dicarboxylate) along with the photoluminescent property of its europium one. *J. Mol. Struct.* **2007**, *837*, 185–189.
- (7) Song, Y.; Wang, X.; Zhang, S.; Wang, J.; Gao, S.; Chen, S. Lanthanide-coordination polymers with pyridinedicarboxylic acids: syntheses, structures, and luminescent properties. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 681–691.
- (8) Nandi, G.; Thakuria, R.; Titi, H. M.; Patra, R.; Goldberg, I. Synthesis, structure, topology and magnetic properties of new coordination polymers based on 5(-Br/-COOH)-substituted nicotinic acid. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 5244–5256.
- (9) Frisch, M.; Cahill, C. L. Synthesis, structure and fluorescent studies of novel uranium coordination polymers in the pyridinedicarboxylic acid system. *Dalton Trans.* **2006**, 4679–4690.
- (10) Xu, C.; Tian, G.; Teat, S. J.; Rao, L. Complexation of U(VI) with dipicolinic acid: thermodynamics and coordination modes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2750–2756.

- (11) Singh, M. P.; Baruah, J. B. Stable host–guest complexes of bis-2,6-pyridinedicarboxylate iron(III) with dihydroxybenzenes. *Polyhedron* **2017**, *138*, 103–108.
- (12) Wang, J.-X.; Wang, X.; Hou, Y.-N.; Feng, X.-D.; Sun, L.-X.; Shi, Z.; Wang, C.; Xing, Y.-H. Synthesis, structures, and catalytic studies of new copper(II) complexes with arene-linked pyrazolyl methane ligands. *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 1544–1558.
- (13) Willem, R.; Biesemans, M.; Bouâlam, M.; Delmotte, A.; El Khloufi, A.; Gielen, M. Tetraethylammonium (diorgano)halogeno-(2,6-pyridinedicarboxylato)stannates: Synthesis, characterization, and *in vitro* antitumor activity. *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 311–317.
- (14) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, United Kingdom, 2009.
- (15) Hof, F.; Craig, S. L.; Nuckolls, C.; Rebek, J., Jr. Molecular encapsulation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508.
- (16) Chavez, A. D.; Evans, A. M.; Flanders, N. C.; Bisbey, R. P.; Vitaku, E.; Chen, L. X.; Dichtel, W. R. Equilibration of imine-linked polymers to hexagonal macrocycles driven by self-assembly. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 3989–3993.
- (17) Severin, K.; Scopelliti, R.; Pappmeyer, M.; Schouwey, C. A heterometallic macrocycle as a redox-controlled molecular hinge. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2252–2258.
- (18) Custelcean, R. Anion encapsulation and dynamics in self-assembled coordination cages. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1813–1824.
- (19) Mastalerz, M. Shape-persistent organic cage compounds by dynamic covalent bond formation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053.
- (20) Percástegui, E. G.; Mosquera, J.; Nitschke, J. R. Anion exchange renders hydrophobic capsules and cargoes water-soluble. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 9136–9140.
- (21) Jędrzejewska, H.; Wierzbiński, M.; Cmoch, P.; Rissanen, K.; Szumna, A. Dynamic formation of hybrid peptidic capsules by chiral self-sorting and self-assembly. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13760–13764.
- (22) Stefankiewicz, A. R.; Tamanini, E.; Pantoş, G. D.; Sanders, J. K. M. Proton-driven switching between receptors for C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5725–5728.
- (23) Jones, C. D.; Kennedy, S. R.; Walker, M.; Yufit, D. S.; Steed, J. W. Scrolling of supramolecular lamellae in the hierarchical self-assembly of fibrous gels. *Chem.* **2017**, *3*, 603–628.
- (24) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science* **2003**, *300*, 1127–1129.
- (25) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. Molecular tectonics. Porous hydrogen-bonded networks with unprecedented structural integrity. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737–2738.
- (26) Hosseini, M. W. Molecular tectonics: From simple tectons to complex molecular networks. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313–323.
- (27) Stang, P. J. Molecular architecture: Coordination as the motif in the rational design and assembly of discrete supramolecular species, self-assembly of metallacyclic polygons and polyhedra. *Chem. - Eur. J.* **1998**, *4*, 19–27.
- (28) Fujita, D.; Ueda, Y.; Sato, S.; Mizuno, N.; Kumasaka, T.; Fujita, M. Self-assembly of tetravalent Goldberg polyhedra from 144 small components. *Nature* **2016**, *540*, 563–566.
- (29) Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1970; p 222.
- (30) Hernández-Ahuactzi, I. F.; Cruz-Huerta, J.; Tlahuext, H.; Barba, V.; Guerrero-Álvarez, J.; Höpfl, H. Tuning the supramolecular structure through variation of the ligand geometry and metal substituents—diorganotin macrocycles and coordination polymers derived from *cis*- and *trans*-1,2-, 1,3-, and 1,4-cyclohexanedicarboxylic and *cis,cis*-1,3,5-cyclohexanetricarboxylic acid. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 829–847.
- (31) Li, C.-P.; Zhao, X.-H.; Chen, X.-D.; Yu, Q.; Du, M. Metal-involved solvothermal interconversions of pyrazinyl substitutedazole derivatives: controllability and mechanism. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 5034–5042.
- (32) Yu, Q.; Zhang, X.; Bian, H.; Liang, H.; Zhao, B.; Yan, S.; Liao, D. pH-dependent Cu(II) coordination polymers with tetrazole-1-acetic acid: Synthesis, crystal structures, EPR and magnetic properties. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1140–1146.
- (33) Fujita, M.; Sasaki, O.; Mitsunashi, T.; Fujita, T.; Yazaki, J.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. On the structure of transition-metal-linked molecular squares. *Chem. Commun.* **1996**, 1535–1536.
- (34) Tzeng, B.-C.; Yeh, H.-T.; Chang, T.-Y.; Lee, G.-H. Novel coordinated-solvent induced assembly of Cd(II) coordination polymers containing 4,4'-dipyridylsulfide. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2552–2555.
- (35) Torres-Huerta, A.; Velásquez-Hernández, M. J.; Martínez-Otero, D.; Höpfl, H.; Jancik, V. Structural induction *via* solvent variation in assemblies of triphenylboroxine and piperazine, potential application as self-assembly molecular sponge. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2438–2452.
- (36) Zhu, X.; Liu, X.-G.; Li, B.-L.; Zhang, Y. Solvent-controlled assembly of supramolecular isomers: 2D (4,4) network, 1D ribbons of ring, and both 2D (4,4) networks and 1D ribbons of rings polycatenated in a 3D array. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 997–1000.
- (37) Chen, S.-C.; Zhang, Z.-H.; Huang, K.-L.; Chen, Q.; He, M.-Y.; Cui, A.-J.; Li, C.; Liu, Q.; Du, M. Solvent-controlled assembly of manganese(II) tetrachloroterephthalates with 1D chain, 2D layer, and 3D coordination architectures. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3437–3445.
- (38) He, M.-Y.; Chen, S.-C.; Zhang, Z.-H.; Huang, K.-L.; Yin, F.-H.; Chen, Q. Four copper(II) coordination polymers with a tetrachlorinated benzenedicarboxylate ligand: Solvent effect on diversiform supramolecular arrays. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2569–2576.
- (39) Braga, D.; Maini, L.; Mazzeo, P. P.; Ventura, B. Reversible interconversion between luminescent isomeric metal–organic frameworks of [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>(DABCO)<sub>2</sub>] (DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octane). *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 1553–1559.
- (40) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- (41) Hernández-Ahuactzi, I. F.; Cruz-Huerta, J.; Barba, V.; Höpfl, H.; Zamudio-Rivera, L. S.; Beltrán, H. I. Sequence of metal-organic oligomer-polymer exchange equilibria in solution: Supramolecular isomerism, self-assembly dynamics and carboxylate shift of di-*n*-butyltin *cis*-1,4-cyclohexanedicarboxylate. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1200–1204.
- (42) García-Zarracino, R.; Höpfl, H. A 3D hybrid network containing large spherical cavities formed through a combination of metal coordination and hydrogen bonding. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1507–1511.
- (43) Vasquez-Ríos, M. G.; Reyes-Márquez, V.; Höpfl, H.; Torres-Huerta, A.; Guerrero-Álvarez, J.; Sánchez, M.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Ochoa-Lara, K.; Jiménez-Sánchez, A.; Santillán, R. 23- and 27-Membered macrocyclic diorganotin(IV) bis-dithiocarbamates: Synthesis, spectroscopic characterization, DFT calculations, and physicochemical analysis as anion receptors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3429–3440.
- (44) García-Zarracino, R.; Ramos-Quiñones, J.; Höpfl, H. Self-Assembly of dialkyltin(IV) moieties and aromatic dicarboxylates to complexes with a polymeric or a discrete trinuclear macrocyclic structure in the solid state and a mixture of fast interchanging cyclooligomeric structures in solution. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3835–3845.
- (45) García-Zarracino, R.; Höpfl, H. Self-Assembly of diorganotin(IV) oxides (R = Me, *n*Bu, Ph) and 2,5-pyridinedicarboxylic acid to polymeric and trinuclear macrocyclic hybrids with porous solid-state structures: Influence of substituents and solvent on the supramolecular structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3120–3130.
- (46) Rojas-León, I.; Alnasr, H.; Jurkschat, K.; Vasquez-Ríos, M. G.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Höpfl, H. Molecular tectonics with di- and trinuclear organotin compounds. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 4547–4551.

- (47) Torres-Huerta, A.; Cruz-Huerta, J.; Höpfl, H.; Hernández-Vázquez, L. G.; Escalante-García, J.; Jiménez-Sánchez, A.; Santillan, R.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Sánchez, M. Variation of the molecular conformation, shape, and cavity size in dinuclear metalla-macrocycles containing hetero-ditopic dithiocarbamate-carboxylate ligands from a homologous series of *N*-substituted amino acids. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12451–12469.
- (48) Chandrasekhar, V.; Mohapatra, C.; Butcher, R. J. Synthesis of one- and two-dimensional coordination polymers containing organotin macrocycles. Reactions of  $(n\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  with pyridine dicarboxylic acids. Structure-directing role of the ancillary 4,4'-bipyridine ligand. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3285–3295.
- (49) Xiao, X.; Yan, L.; Mei, Z.; Zhu, D.; Xu, L. Two novel macrocyclic organotin(IV) carboxylates based on amide carboxylic acids. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 3096–3101.
- (50) Shahzadi, S.; Ali, S.; Bhatti, M. H.; Fettouhi, M.; Athar, M. Chloro-diorganotin(IV) complexes of 4-methyl-1-piperidine carbodithioic acid: Synthesis, X-ray crystal structures, spectral properties and antimicrobial studies. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1797–1802.
- (51) Basu Baul, T. S. Antimicrobial activity of organotin(IV) compounds: a review. *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 195–204.
- (52) Menezes, D. C.; Vieira, F. T.; de Lima, G. M.; Wardell, J. L.; Cortés, M. E.; Ferreira, M. P.; Soares, M. A.; Vilas Boas, A. The *in vitro* antifungal activity of some dithiocarbamate organotin(IV) compounds on *Candida albicans*—a model for biological interaction of organotin complexes. *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 221–226.
- (53) Hadjidakou, S. K.; Ozturk, I. I.; Xanthopoulou, M. N.; Zachariadis, P. C.; Zartilas, S.; Karkabounas, S.; Hadjiliadis, N. Synthesis, structural characterization and biological study of new organotin(IV), silver(I) and antimony(III) complexes with thioamides. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1007–1015.
- (54) Nath, M.; Jairath, R.; Eng, G.; Song, X.; Kumar, A. Interaction of triorganotin(IV) cations with pyrimidine bases/nucleoside: Synthesis, spectral characterization and biological studies of a novel triphenyltin(IV) derivative of thymidine. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1161–1163.
- (55) Roy, M.; Roy, S.; Singh, K. S.; Kalita, J.; Singh, S. S. Synthesis, characterization and anti-diabetic assay of diorganotin(IV) azo-carboxylates: crystal structure and topological studies of azo-dicarboxylic acid ligand and its cyclic tetranuclear dimethyltin(IV) complex. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 1471–1484.
- (56) Ma, C.; Li, J.; Zhang, R.; Wang, D. Syntheses and crystal structures of dimethyltin(IV) derivatives with 2,6-pyridinedicarboxylic acid. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4575–4580.
- (57) Yin, H. D.; Li, F. H.; Wang, C. H. Syntheses, characterization and crystal structure of diorganotin and triorganotin heterocyclic dicarboxylates with monomeric, 2D network and 3D framework structures. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2797–2808.
- (58) Kuang, D.-Z.; Yu, J.-X.; Feng, Y.-L.; Zhu, X.-M.; Jiang, W.-J.; Zhang, F.-X. Syntheses, structures and *in vitro* antitumor activity of bis(tricyclohexyltin) pyridinedicarboxylate with macrocyclic supramolecular structure. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2018**, *34*, 1035–1042.
- (59) Feng, Y.-L.; Yu, J.-X.; Zhu, X.-M.; Jiang, W.-J.; Zhang, F.-X.; Kuang, D.-Z. Synthesis, crystal structures and *in vitro* antitumor activity of three bis(organotin)pyridine-2,3(5)-dicarboxylates. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2018**, *34*, 99–104.
- (60) Ma, C.; Li, J.; Zhang, R.; Wang, D. Syntheses and characterization of triorganotin complexes: X-ray crystallographic study of triorganotin pyridinedicarboxylates with trinuclear, 1D polymeric chain and 2D network structures. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1713–1721.
- (61) Mohapatra, C.; Chandrasekhar, V. Two-dimensional homometallic- to a three dimensional heterometallic coordination polymer: A metalloligand approach. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 406–409.
- (62) García-Zarracino, R.; Höpfl, H. Structural characterization of dimethyl- and di-*n*-butyltin(IV) 2,3-pyridinedicarboxylate in solution and in the solid state. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 451–457.
- (63) Wibowo, A. C.; Smith, M. D.; zur Loye, H.-C. Novel tin supramolecular compounds and coordination polymers: Influence of aromatic dicarboxylates on the crystal structures. *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 607–615.
- (64) Ma, C.; Li, Q.; Zhang, R. A novel self-assembling of mixed tri- and dibutyltin macrocyclic complex with solvothermal synthesis method. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2937–2940.
- (65) Ma, C.; Jiang, Q.; Zhang, R. Synthesis and structure of a novel trinuclear 18-membered macrocycle of diphenyltin complexes with 2-mercaptopyridine-2-thiolic acid. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *678*, 148–155.
- (66) Ma, C.; Li, Q.; Guo, M.; Zhang, R. Self-assembly, synthesis and crystal structures of triorganotin(IV) pyridinedicarboxylate: 1D polymers and a 42-membered macrocycle. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4230–4240.
- (67) Glowacki, A.; Huber, F.; Preut, H. Preparation and structure of triorganotin, triorganolead and tetraphenylantimony derivatives of acetylenedicarboxylic acid, terephthalic acid and dithioterephthalic acid. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 278–285.
- (68) Gielen, M.; Bouâlam, M.; Tiekink, E. R. T. Structural chemistry of organotin carboxylates. XIX. Crystal structure of diphenyltin bis(picolate). *Main Group Met. Chem.* **1993**, *16*, 251–256.
- (69) Jurkschat, K.; Tiekink, E. R. T. Structural chemistry of organotin carboxylates. XXI. Crystal structure of di-*tert*-butyltin bis(picolate). *Main Group Met. Chem.* **1994**, *17*, 659–664.
- (70) Corona-Bustamante, A.; Viveros-Paredes, J. M.; Flores-Parra, A.; Peraza-Campos, A. L.; Martínez-Martínez, F. J.; Sumaya-Martínez, M. T.; Ramos-Organillo, A. Antioxidant activity of butyl and phenylstannoxanes derived from 2-, 3- and 4-pyridinedicarboxylic acids. *Molecules* **2010**, *15*, 5445–5459.
- (71) Lockhart, T. P.; Manders, W. F. Structure determination by NMR spectroscopy. Correlation of  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  and the Me-Sn-Me angle in methyltin(IV) compounds. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 892–895.
- (72) Wengrovius, J. H.; Garbaskas, M. F. Solution and solid-state structures of several dialkyltin dicarboxylate complexes,  $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR}'\text{CO}_2)]_x$ : polymorphic organotin polymers. *Organometallics* **1992**, *11*, 1334–1342.
- (73) Schweiger, M.; Seidel, S. R.; Arif, A. M.; Stang, P. J. Solution and solid state studies of a triangle-square equilibrium: Anion-induced selective crystallization in supramolecular self-assembly. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2556–2559.
- (74) Sautter, A.; Schmid, D. G.; Jung, G.; Würthner, F. A triangle-square equilibrium of metallosupramolecular assemblies based on Pd(II) and Pt(II) corners and diazadibenzoperylene bridging ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5424–5430.