



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Síntesis y caracterización de precursores de nuevos compuestos de organoestaño
(IV) tri- y tetranucleares y análisis de su potencial aplicación

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Lic. Rodolfo Martínez Romero

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Herbert Höpfl



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Coordinación de Programas Educativos

Posgrado en Ciencias



**DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: **Síntesis y caracterización de precursores de nuevos compuestos de organoestaño (IV) tri- y tetranucleares y análisis de su potencial aplicación**, que presenta el alumno **Rodolfo Martínez Romero (10036242)** para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Victor Barba López CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. José Raymundo Hugo Tlahuext Romero CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. David Morales Morales IQ-UNAM	APROBADO	
Dra. Marisol Güizado Rodríguez CIICAp-UAEM	APROBADO	
Dr. Herbert Höpfl Bachner CIQ-UAEM	APROBADO	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2022-04-26 23:16:48 | Firmante

EjkDyK/ySMwL/4FDjdoREKb3jNsrQ1zRonhdNtg+1aHbfeOF3i8FQFqUNJGS4W1JJCzo1tQYblC1ABeF8XRCMBjYDaWkkjPqDXhjqt1kWkRKe5ZIZUhkjjxSz+O5Pox1DZ9avHd1Pe2IHEWt72qHhQ7CN5Rhz9VuXXgFtGH4rU0SEOEwEuw9OxGGeqy781GxdiQdFzrM7dtx0n0/2nYe5pYH+OH3VHkb8/MdHPxQdCJCHwkh+oAuTU+cm90Nqlvvy7DpBVpxfmFm5jr75TEkk0aYSNvdakXhMCsIXTYPIfMkZ96+LagFgpS351g4aUyWZb+sWQMkcWGo3Tj8Xf5A==

HERBERT HOPFL BACHNER | Fecha:2022-04-27 07:00:15 | Firmante

DT/lseJWUylEo/dHOPyAtQVeFh64xRYYISqytI+jrPoalGWBj7YRAYu7ascF107Ac40bPEU/FrCh6zkygWkGZWRWCEtMNFemmUQ2qPMaQuZn/KNQHx1kDOONGkLmBfOfOa kt9/NORywoF14XUgLRBoyTRJ62ar4KrsmlLpyCgpWVt4r14fHZJj7fzgAgiuHnC+ysIDnyyKtsJvuiL2EkSu8Vnu1jJzLaz43KhBIREDRSEipcXV6zJMMdutrMgtiC0lyj4zjm8VuNR2LDJe 2nZlZq7m2aXJIMXG9haA2JaBcDiFa8F5nJjd1QqalQVjpNvUcj6nU9eaOhiJCffDQ==

MARISOL GUIZADO RODRIGUEZ | Fecha:2022-04-27 11:42:43 | Firmante

A24GQIk6eep5SROsXCDPO4Wvg7ajOjnXGLItmXMXwqX9RKOPIKIdpUlll8bvztSSaQrXw04TdQHHiCDpgdalqrW7a13BrzPlv6tbpzg7g6wRDX4Dkk1rNQ3DnHVgiGmeiz+AH7P 5suYshX3n2EXQQHTLEFRDCmuk6/rETd63NdeJh1hsGVbhQjVpFGPkVDoHXdmeex4pBY//XDVvvAiryvgXzAvpOu8xk9m3EFXqMA8mejg9LLiK//sp+0L2wqNIA8VQOEJM24BUf SBhwBNkhY/edH6kcXvQD1EB5PIYcmFnxn54g/k7a6ESPzRSx7rbo9YxHCn5yrpsKORDGHA==

DAVID MORALES MORALES | Fecha:2022-04-28 16:11:18 | Firmante

kv5XR/6EJZpkeYTMJv6HJ1Q+uY94NejsdCIK9edk0rdXzH9nKyuWcaMybHx7odwuBIVrf2WBLoUlJgzo2CCXLx4g4GWp+TJKmlovVG1Amv/g/IK35iorJtX3YxVtxwBrBDaphdOWKh PKWSE+vpUPcVva2pE+4ltn94HzzQ8aJCWR6T74C4eeluc9OC7GqrtpbU3zv5gXEYTsIOSPakrrBW3jPYBbJOrzLyq+BXTuqzvWWOXzh/sABgx/p3DFfkgEmOWet42ydtEga8I6d bEEmlufY4LLRNvCIRdZ/67y9cS4EBMr8elhLPQiFtURH0EmHcU1eXqqVxr8bw/DdBQ==

JOSE RAYMUNDO HUGO TLAHUEXT ROMERO | Fecha:2022-05-02 12:08:54 | Firmante

1A9zACOQVXcoZ0YrO8Olah8QJTgyW56EYdD9L1wOEX53Sy1nq60gY3RGf2y4rJtIER9IL7rW9xyGj2rKaTVSBPrbOPG3/nCnOHYSuDYzYe3KVbyucKJNjbe0F31Zpq7tAgnlTrW uHlx0l6No0Sxt9L/tSw8LH7sC6j6v7p54bHlwOBPgKly8PLLmvHbAyq7P4EimgxLx5Mm0Nh859pZPDhz+Sj23ou/sEkyqLuEEVutYIWOuHM/sx0LEwwM9Z2oahSeSaz32tdzGhkubO xIR9rtAGWBEehsaE8uC5+NKSol2CTk3uB1PL9dU2JN+bbiqbOCr4Z798ljz53QW5WEp5w==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



JDKy3CG0h

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/7t6WAHn6vmzZl7sEyuePT54obD2h6Y3t>



Figura 1.	Red iónica del cloruro de sodio.	3
Figura 2.	Solvatación del catión sodio resultado de la interacción ión-dipolo.	4
Figura 3.	Tert-Butilcalix [6] areno, que comprende 6 anillos fenilo puenteados con CH ₂ . La conformación, donde los sustituyentes en los anillos de fenilo se muestran en la misma dirección se llama “cono”.	11
Figura 4.	Vista ORTEP de la estructura molecular de la tetraamida orgánica que puede interactuar con a) el anión cloruro y b) con el acetonitrilo	12
Figura 5.	Representación esquemática de aductos formados en solución entre un receptor basado en un compuesto organometálico de estaño y aniones.	15
Figura 6.	Micrografía electrónica del virus del mosaico del tabaco.	17
Figura 7.	a) Bloque de construcción de Zn(II) mononuclear, b) Unión entre los bloques de construcción a lo largo del eje b, mostrando fuerte interacción π - π entre los anillos aromáticos, c) Interacciones π - π entre los bloques de construcción, d) Estructura supramolecular porosa 3D.	19
Figura 8.	a) Estructura del bloque mononuclear de Zn (II), b) Estructura cristalina tridimensional formada por enlaces de hidrógeno entre los bloques de construcción.	20
Figura 9.	Figura 9. a) Ambiente de coordinación de los iones Cu(II), b) Enlaces de hidrógeno en el ensamble supramolecular, c) Estructura supramolecular 3D.	20
Figura 10.	Figura 10. a) Bloque de construcción de Zn(II) dinuclear b) Arreglo supramolecular formado entre bloques dinucleares de zinc a través de puentes de hidrógeno, c) Estructura supramolecular 3D construida por interacciones de puente de hidrógeno adicionales.	21
Figura 11.	Figura 11. a) Vista ORTEP del bloque dinuclear de níquel (II) con elipsoides a un 30% de probabilidad, b) Representación del polímero 1D formado por los bloques dinucleares y ligantes pirazina en donde se observan enlaces de hidrógeno mostrados como líneas punteadas.	22
Figura 12.	a) Unidad asimétrica del bloque tetranuclear de Co, b) Representación gráfica del resultado del autoensamble del bloque tetranuclear actuando como los vértices de un octaedro y de 12 ligantes 1,4-benceno dicarboxilatos actuando como aristas, c) Caja de coordinación con geometría octaédrica	23
Figura 13.	Concepto de la formación de una micela polimérica.	24
Figura 14.	Estrategia de cocrystalización aplicada a moléculas semiconductoras orgánicas para lograr el apilamiento cara a cara.	27

Figura 15.	Cristales multicomponente para resolución enantioméricas. (a) Estructuras químicas gen para 3- (amonioetil) -5- metilhexanoato (estructura superior) y ácido (S) -mandélico y (b) Estructura cristalina que comprende filas alternas de 3- (amonioetil) -5-metilhexanoato y ácido (S) -mandélico.	28
Figura 16.	Una vista del polímero de coordinación 3-D formado por los átomos de cobre con puentes de carboxilato unidos a través de pirazina y 4,4-bipiridina.	29
Figura 17.	(a) Estructura química de la roseta tetramérica. (b)Cambios estructurales de cristales líquidos supramoleculares basados en derivados del ácido fólico, la presencia de un ion induce un cambio en el patrón de enlaces de hidrógeno, como resultado, la estructura de la cinta cambia a una estructura de disco.	31
Figura 18.	Estructura de rayos X de la caja que puede reconocer los aniones ClO_4^- y PF_6^- .	32
Figura 19.	Representación del ligando basado en el núcleo de DAT. (b) Vista de los poros de DAT-MOF-1 a lo largo del eje a. (c) Perfil de adsorción de benceno y ciclohexano a 298 K usando DAT-MOF-1.	34
Figura 20.	Ensamblaje de diferentes jaulas metal-orgánicas y encapsulación de huéspedes en sus cavidades $[\text{M}_2\text{L}_4]$ (M = Pd, Pt).	35
Figura 21.	Representación de redes 2D construidas por bloques constructores dinucleares de boro.	37
Figura 22.	Representación esquemática de redes poliméricas formadas entre trialcóxiaminas y trinitroxidos.	37
Figura 23.	Estructuras cristalinas que muestran un empaquetamiento por interacciones π - π e interacciones de transferencia de carga entre los grupos isoftalato electrodeficientes y los cromóforos de antraceno ricos en electrones.	38
Figura 24.	a) Estructura cristalina del aducto diborónico de 4-4'-bipiridina con pireno b) Columna de apilamiento π c) Empaquetamiento extendido	39
Figura 25.	a) Formación de una doble capsula, b) Figura de llenado del espacio de la doble capsula, c) Formación del complejo anfitrión-huésped con forma de cacahuete entre la doble capsula y el C_{60} .	40
Figura 26.	Metalocaja trigonal prismática con presencia de dos paneles cofaciales conjugados policíclicos usada para la encapsulación de coroneno.	41
Figura 27.	Metalocaja a base de paladio para la encapsulación de C_{60} y C_{70} .	42

Figura 28.	Polímero de coordinación formado entre iones Cd(II) con 2,4,6- tris(3-pyridyl)-1,3,5-triazina (3-tpt) y ácido (1,1'-bifenil)-2,2',6,6'-tetracarboxílico mostrando el almacenamiento de moléculas homólogas al benceno a través de interacciones π - π .	43
Figura 29.	Formación de una caja octaédrica empleando un ligante derivado de triazina y un compuesto de paladio (II) con las posiciones cis bloqueadas.	44
Figura 30.	Estructura molecular de una caja orgánica para el reconocimiento de harmina y berberina, vista frontal de la estructura propuesta para el complejo formado por la encapsulación del alcaloide aromático rico en electrones usando el método de cálculo PM7.	45
Figura 31.	Estructura de los ciclopentadienil organoestaños (IV) estudiados como agentes antitumorales.	52
Figura 32.	Estructuras de los complejos de trifenilestano (IV) que contienen ligantes xilitioacetato y metiltioacetato que fueron estudiados para evaluar sus propiedades anticancerígenas.	53
Figura 33.	Estructura molecular del compuesto sintetizado por Paresh, Nota: los hidrógenos de los grupos butilo se omitieron para mayor claridad.	53
Figura 34.	Estructura de los ditiocarbamatos de organoestano.	55
Figura 35.	Ejemplo de macrociclo de estano mononuclear utilizando bloque SnX_4 .	58
Figura 36.	Geometrias optimizadas de los compuestos macrocíclicos mononucleares de organoestano (IV) sintetizados por Tlahuext et al.	59
Figura 37.	Perspectiva del macrociclo de 26 miembros formado por el ditiocarbamato derivado del ácido N-bencil-5-aminopentanoico y difenil dicloruro de estano.	60
Figura 38.	Estructura macrocíclica trinuclear formada entre dibutilestano e isoftalato.	60
Figura 39.	Ruta de síntesis para un macrociclo trinuclear de organoestano.	61
Figura 40.	a) Estructura molecular del bloque trinuclear de organoestano $[\text{nBu}_2\text{Sn}(\text{L})]_3$ b) Interacciones por enlace de hidrógeno intra e intermoleculares para $[\text{nBu}_2\text{Sn}(\text{L})]_3$.	61
Figura 41.	Estructura supramolecular de la red 2D formada por interacción entre las cajas.	62
Figura 42.	Ruta sintética para la preparación de una caja tetranuclear.	63
Figura 43.	Estructura molecular de la estructura tipo caja.	63

Figura 44.	Ruta de síntesis de la estructura tipo caja.	64
Figura 45.	Estructura molecular de la caja que se muestra en la figura 44 donde los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.	64
Figura 46.	Estructura cristalina de la pseudo caja hexanuclear reportada por el grupo de Ma	65
Figura 47.	Ruta sintética para la preparación de una estructura tipo escalera.	66
Figura 48.	a)Estructura molecular tipo escalera donde los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad. b) Red supramolecular 2D construida por interacciones N–H···O.	66
Figura 49.	Estructura molecular tipo escalera formada utilizando óxido de dibutilestaño.	67
Figura 50.	Ensamble molecular en dos dimensiones formado a través de interacciones intermoleculares C–H···O.	67
Figura 51.	Estructura molecular tipo escalera (solo un átomo de carbono de los grupos bencil se muestra para mayor claridad).	68
Figura 52.	Vista frontal de la estructura (grupos butilos omitidos para mayor claridad).	69
Figura 53.	Estructura tipo cadena 1D del macrociclo (grupos butilos omitidos para mayor claridad).	69
Figura 54.	Unidad de repetición (enlaces resaltados en negro) dentro del polímero de coordinación, b)Vista en perspectiva de una capa.	71
Figura 55.	Vista a lo largo del eje cristalográfico <i>c</i> de la red 3D (grupos butilos omitidos para mayor claridad).	72
Figura 56.	a) Anillo hexagonal A, vista superior (solo un átomo de carbono de cada grupo nBu es representado), b) Vista lateral del anillo A (los grupos nBu se eliminan para mayor claridad), c) Conectividad entre los dos tipos de anillos, A y B, en la red polimérica.	73
Figura 57.	a) Unidad repetitiva de la red polimérica b) Red en dos dimensiones (los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad).	74
Figura 58.	Ruta de síntesis del polímero de coordinación.	75
Figura 59.	a) Unidad repetitiva de la red polimérica b) Vista de dos dimensiones a lo largo del eje b de la lámina.	75
Figura 60.	a) Estructura del esqueleto inorgánico del organoestanoxano reportado por el grupo de Chandrasekhar. Solo los carbonos de los grupos butilo se muestran. Los dos anillos de 6 miembros de los grupos fluorofenil se omiten	76

	para mayor claridad b) El arreglo trigonal prismático de los átomos de estaño en la estructura, grupos hidroxilo se muestran en rojo, carboxilatos en naranja y átomos de estaño en verde.	
Figura 61.	Formación de los canales a través de interacciones intermoleculares C-H... π entre los grupos fluorofenil. Se muestran moléculas huésped fenol (rosa) y cloroformo (verde).	77
Figura 62.	a) Estructura molecular del organoestanoxano con forma tambor b) Vista del núcleo Sn ₆ O ₆ c) Ambiente de coordinación del átomo de estaño.	78
Figura 63.	Estructura molecular del organoestanoxano con forma tambor.	79
Figura 64.	Vista general (SHELXTL-Plus) de estructuras derivadas de tetraorganostanoxanos	79
Figura 65.	Estructura del bloque dinuclear Ph ₃ SnCH ₂ p-C ₆ H ₄ -CH ₂ SnPh ₃ , b) Estructura del bloque dinuclear Ph ₂ ClSnCH ₂ p-C ₆ H ₄ -CH ₂ SnPh ₂ Cl (DMF) ₂ .	80
Figura 66.	a) Vista en perspectiva del bloque dinuclear de organoestaño compuesto por un grupo bifenileno y dos grupos Ph ₃ Sn, b) fragmento de la estructura cristalina del bloque dinuclear mostrando parte de las interacciones C-H... π y Cl... π .	81
Figura 67.	Preparación de un macrociclo [2+2] partiendo de un bloque dinuclear de organoestaño IV y Ag ₂ O.	82
Figura 68.	Macrociclo [1+1] formado por el bloque dinuclear y el 5,5 piridindicarboxilato.	82
Figura 69.	Ensamble molecular tipo caja formado entre un bloque trinuclear de organoestaño y el 2,6-naftalendicarboxilato.	83
Figura 70.	a) Estructura de rayos X del bloque tetranuclear de organoestaño, b) Enlace de hidrógeno que estabilizan la red cristalina.	84
Figura 71.	Estructura supramolecular 2D con macrociclos de 38 miembros.	85
Figura 72.	Presencia de contactos C-H...S que dan lugar a la formación de la red 2D.	86
Figura 73.	Espectro de RMN de ¹ H en CDCl ₃ del precursor BBT1 de los bloques tetranucleares BBTSn1a y BBTSn1b.	95
Figura 74.	Espectro de RMN de ¹³ C en CDCl ₃ del precursor BBT1 de los bloques tetranucleares BBTSn1a y BBTSn1b.	96
Figura 75.	Espectro de RMN de ²⁹ Si en (CDCl ₃) del compuesto BBT1.	97

Figura 76.	Espectro de masas (FAB ⁺) del precursor BBT1.	98
Figura 77.	Ampliación del espectro de masas (FAB ⁺) del precursor BBT1 y comparación del patron isotópico para el ión molecular con el patrón simulado.	98
Figura 78.	Espectro de RMN ¹ H (en CDCl ₃) de del precursor de bloque tetranuclear BBT2.	101
80.Figura 79.	Espectro de RMN de ¹³ C (en CDCl ₃) del precursor BBT2.	102
Figura 80.	Espectro de RMN de dos dimensiones HSQC en CDCl ₃ del precursor BBT2.	103
Figura 81.	Espectro de RMN de dos dimensiones HMBC (en CDCl ₃) del precursor BBT2.	103
Figura 82.	Espectro de RMN de ²⁹ Si (en CDCl ₃) del precursor BBT2.	104
Figura 83.	Espectro de masas (FAB ⁺) del precursor BBT2.	105
Figura 84.	Comparación de los patrones simulado y experimental del ión molecular en el espectro de masas [FAB] ⁺ del precursor BBT2.	105
Figura85.	Espectro de RMN ¹ H (CDCl ₃) del precursor BBTRA.	106
Figura 86.	Estructura molecular del bloque tetranuclear BBT1.	109
Figura 87.	Estructura molecular de bloques con centros aromáticos similares al bloque BBT1.	109
Figura 88.	Estructura cristalina del bloque tetranuclear BBT2.	113
Figura 89.	Composición de la estructura molecular y geometría optimizada (B3LYP/def2-SVP) para una caja molecular formada entre el 2,6-naftalendicarboxilato y el bloque trinuclear BBTRPSn.	116
Figura 90.	Geometría optimizada (B3LYP/def2-SVP) para una caja hexanuclear CTRPSn basada en conexiones Sn-O-Sn que fue formada entre el óxido de plata y el bloque trinuclear BBTRPSn.	116
Figura 91.	Estructura molecular para el macrociclo M1 calculada con el nivel B3LYP usando la base def2-SVP.	117
Figura 92.	Representación estructural y diferentes modelos de visualización de la geometría optimizada por cálculos DFT (B3LYP/def2-SVP) de la estructura molecular en fase gas de la caja CTSn1 que se deriva de dos	120

	equivalentes del bloque tetranuclear BBT1 (b) y contiene cuatro enlaces Sn-O-Sn entre los mismos. ¹²⁸ Nota 1: Para reducir los costes de tiempo computacional, se utilizaron grupos SiMe ₂ en los cálculos. Nota 2: Con fines de comparación se muestra la estructura molecular obtenida por DRX de monocristal del precursor BBTSn1. La numeración de átomos utilizada en el texto es idéntica para las estructuras en a y b.	
Figura 93.	Diferentes perspectivas del modelo de llenado del espacio de la caja CTSn1 mostrando las dimensiones de las aperturas en la estructura molecular que permiten conocer el tamaño de la cavidad.	121
Figura 94.	Cortes transversales del modelo de llenado del espacio de la caja CTSn1 (B3LYP/def2-svp), mostrando la cavidad interna.	122
Figura 95.	Geometría optimizada (B3LYP/def2-SVP) de la caja CTSn2 (a) que es formada entre dos unidades del bloque tetranuclear BBTSn2 (b) por unión a través de 4 unidades Sn-O-Sn.	124
Figura 96.	Representación del modelo de llenado del espacio mostrando los tamaños de las aperturas para la caja CBBT2 calculada a nivel B3LYP/def2-svp.	125
Figura 97.	Cortes transversales del modelo de llenado del espacio la caja CTSn2, mostrando la cavidad interna.	126
Figura 98.	Geometría optimizada (B3LYP/def2-SVP) de la caja CTRASn1b formada entre dos unidades del bloque trinuclear BBTRASn1b por unión a través de tres unidades Sn-O-Sn.	127
Figura 99.	a) Perspectiva de estructura molecular calculada de la caja CTRASn1b (B3LYP/def2-svp) y b) corte transversal mostrando la cavidad interna de la molécula.	128
Figura 100.	Perspectivas de vista del complejo calculado entre la caja CTRASn1b con la molécula de coroneno como huésped (B3LYP/def2-svp).	130
Figura 101.	Perspectiva de la estructura calculada del complejo de inclusión CTRASn1b-coroneno(B3LYP/def2-svp)	130

Esquema 1.	Representación esquemática de las características de un enlace de hidrógeno.	5
Esquema 2.	Geometrías de enlaces de hidrógeno: a) puente lineal, b) puente angular, c) puente con donador bifurcado, d) puente con aceptor bifurcado, e) puente con aceptor trifurcado, f) puente con doble centro bifurcado.	5
Esquema 3.	Geometrías de las interacciones π - π . a) cara-cara eclipsada, b) cara-cara desplazada, y c) forma T.	7
Esquema 4.	Geometría de la interacción catión- π .	8
Esquema 5.	Geometría de la interacción anión- π .	8
Esquema 6.	Estructuras de DRXM para distintos sistemas de inclusión con moléculas aromáticas reportados por el grupo de Stoddart	9
Esquema 7.	Ejemplos de distintas geometrías de los aniones.	14
Esquema 8.	La serie Hofmeister que clasifica a los aniones en hidrofílicos e hidrofóbicos.	14
Esquema 9.	Rutas de síntesis para producir compuestos de organoestaño.	47
Esquema 10.	Rutas de síntesis para compuestos de organoestaño incluyendo las reacciones de Grignard y de Wurtz	48
Esquema 11.	Ambientes de coordinación mas comunes para compuestos de coordinación de estaño: a) monoorganoestaño, b) diorganoestaño, c) derivados de triorganoestaño. R = grupo orgánico, X = ligantes con grupos funcionales que contienen C,N,O,S, etc.	50
Esquema 12.	Reacción general de transesterificación de triglicérido con metanol.	56
Esquema 13.	Secuencia de reacción para la preparación de complejos macrocíclicos de diorganoestaño(IV) utilizando ligantes heteroditópicos con grupos carboxilato y ditiocarbamato.	59
Esquema 14.	Ruta de síntesis de los bloques BBT1 y BBT2.	90
Esquema 15.	Ruta de síntesis del bloque trinuclear BBTRA.	91
Esquema 16.	Ruta de síntesis propuesta para los bloques tetranucleares de organoestaño BBTSn1a, BBTSn1b, BBTSn2a y BBTSn2b.	92
Esquema 17.	Ruta de síntesis propuesta para los bloques trinucleares de organoestaño con un conector deficiente en electrones BBTRASna y BBTRASnb.	93

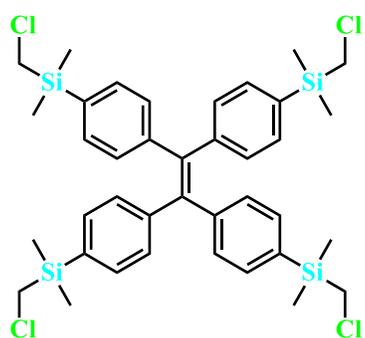
Esquema 18.	Estructuras propuestas para la síntesis de cajas tetranucleares de organoestaño con mayor volumen de las cavidades.	134
--------------------	---	-----

Tabla 1.	Fuerza de las interacciones no covalentes.	3
Tabla 2.	Radio iónico efectivo de cationes y aniones isoelectrónicos.	13
Tabla 3.	Comparación de los desplazamientos químicos en RMN ^1H , ^{13}C , y ^{29}Si entre el bloque tetranuclear BBT1 y un bloque dinuclear reportado previamente.	99
Tabla 4.	Resumen de datos cristalográficos para el precursor BBT1.	108
Tabla 5.	Distancias de enlace y ángulos de enlace para bloque tetranuclear BBT1.	110
Tabla 6.	Ángulos de torsión que reflejan la torsión de los grupos fenileno en compuestos derivados del tetrafeniletano.	110
Tabla 7.	Resumen de datos cristalográficos para el precursor BBT2.	112
Tabla 8.	Distancias de enlace y ángulos de enlace para el bloque tetranuclear BBT2.	114
Tabla 9.	Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace [$^\circ$] seleccionados para las estructuras calculadas de las cajas CTSn1, CTSn2, CTRPSn y CTRASn1b.	123

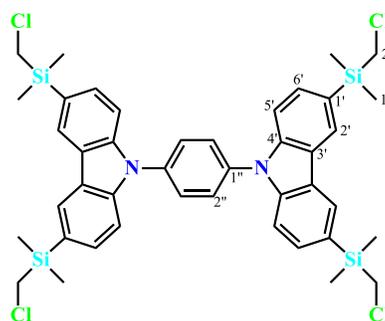
LISTA DE ABREVIATURAS

ADN	Ácido Desoxirribonucleico
API	Active Pharmaceutical Ingredient
ARN	Ácido Ribonucleico
ASS	Atomic Absorption Spectrophotometry
ATP	Adenosin Trifosfato
B3LYP	Becke-3-Parameter- Lee-Yang-Parr
CDCl ₃	Cloroformo Deuterado
CP	Polímero de Coordinación
COF	Covalent Organic Framework
def2-svp	Split Valence Polarization
DFT	Density Functional Theory
DMF	Dimetilformamida
DRXM	Difracción de Rayos X de Monocristal
F-AAS	Flame Atomic Absorption Spectrophotometry
FAB+	Fast Atom Bombardment
HAP'S	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
ICP	Inductive Couple Plasma
IR	Infrarrojo
kJ/mol	Kilojoules por mol
L-CVD	Laser Chemical Vapor Deposition
MOF	Metal Organic Framework
OMS	Organización Mundial de la Salud
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program
ppm	Partes por millón
PVC	Policloruro de vinilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta Visible

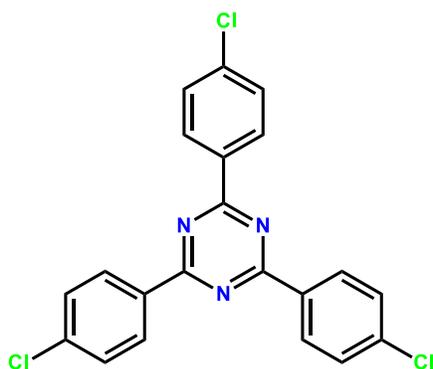
LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



BBT1

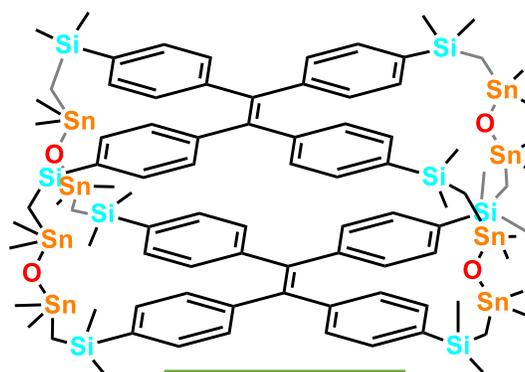


BBT2

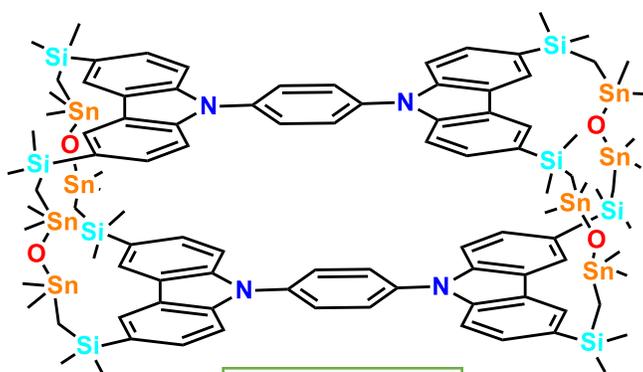


BBPTRA

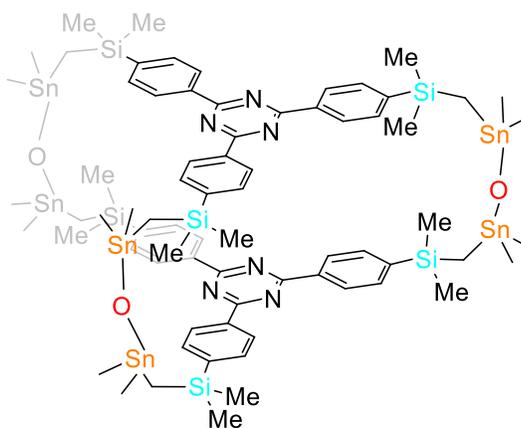
LISTA DE COMPUESTOS ANALIZADOS EN ESTA TESIS



CTSn1



CTSn2



CTRASn1b

RESUMEN

El estudio de la química supramolecular tiene relevancia directa para entender una amplia gama de fenómenos de interés químico y biológico, en donde las interacciones intermoleculares desempeñan un papel determinante. Los alcances de la química supramolecular en años recientes han sido tan importantes que dentro de esta disciplina fueron galardonados con el Premio Nobel en 2016 los investigadores Jean-Pierre Sauvage, Sir James Fraser Stoddart y Bernard Lucas Feringa “por el diseño y la síntesis de las máquinas moleculares”.

Como resultado de la variedad de geometrías de coordinación de metales de transición, los compuestos que incluyen en su estructura centros metálicos proveen una gama de diferentes subunidades aceptoras, las cuales se pueden unir entre ellas a través de bloques de construcción con átomos donadores para formar diversos ensamblajes. El autoensamble de estas estructuras no está solamente determinada por la geometría de coordinación de los metales, también se ve afectada por la orientación de los sitios de interacción en un determinado ligante. Dentro de este campo de investigación los compuestos de organoestaño di-, tri- y tetranucleares con conectores orgánicos entre los átomos metálicos son de gran interés debido a su potencial de actuar como bloques de construcción para formar con una gran gama de diferentes sistemas tipo macrociclo y caja. Con base en lo reportado son características idóneas para estos bloques que posean rigidez, grupos que permitan aumentar y variar la solubilidad en diferentes solventes, tengan cristalinidad por parte del ensamblaje final y sean de fácil manejo en el laboratorio (no sean aceitosos). Al aumentar el número de nodos en ensamblajes de este tipo, es de esperarse que derivados tri- y tetrametálicos tengan una cavidad más definida y de mayor tamaño, volviendo las estructuras resultantes útiles para su posterior aplicación en el reconocimiento, almacenamiento o transporte de moléculas.

En esta tesis se realizó una revisión bibliográfica sobre los sistemas supramoleculares que parten de bloques oligonucleares de organoestaño y de las aplicaciones que se visualizan con estos sistemas. De igual forma se desarrolló la síntesis de nuevos compuestos que, a diferencia de trabajos previos en el grupo de investigación, se enfocaron en la construcción de precursores de bloques de construcción de estaño tetranucleares basados en el conector 1,1',2,2'-tetrafeniletieno y 1,4-di(9H-carbazol-9-il)benceno, esto con el razonamiento que a

una mayor distancia entre los nodos metálicos se espera dar a la formación de estructuras por autoensamble que tuvieran una cavidad adecuada para el reconocimiento de moléculas aromáticas. Al mismo tiempo se diseñó un sistema de bloques trinucleares con un conector deficiente en electrones, un grupo triazina, con el fin de dotar la molécula con más afinidad hacia potenciales huéspedes aromáticos ricos en electrones π .

Los resultados del proyecto indican que es posible la formación de los precursores tetranucleares de organoestaño propuestos, como es evidenciado por los datos espectroscópicos; por ejemplo; en los espectros de RMN ^{29}Si de los precursores que contienen unidos grupos $\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ en el esqueleto orgánico se observa una sola señal simple en un desplazamiento químico de -4.6 y -2.8 ppm para los dos precursores tetranucleares, respectivamente; estos desplazamientos se encuentran en el intervalo esperado para átomos de silicio con este tipo de entornos químicos. En los espectros de masas se detectaron picos en 758 m/z y 834 m/z que comprueban la formación de ambas estructuras, al comparar los patrones isotópicos experimentales con los calculados, dando la misma distribución isotópica.

La caracterización de los bloques por la técnica de difracción de rayos X confirmó una vez más la obtención de los precursores previamente evidenciados con datos de RMN y espectrometría de masas. Mientras que para el caso del precursor tetranuclear derivado de 1,1',2,2'-tetrafeniletieno la estructura molecular no posee simetría cristalográfica, observándose que los anillos aromáticos unidos al grupo etileno no son coplanares lo que es provocado por la repulsión entre átomos de hidrógeno. Para el segundo precursor el anillo conector de fenileno tampoco se encuentra en el mismo plano que los anillos de las unidades de carbazol que es provocado por una repulsión de similar naturaleza que para el primer precursor. En ambos precursores el átomo de silicio se encuentra en ambientes tetraédricos con distancias de enlace Si-C en un intervalo de 1.862(14)-1.942(17) Å para el primer compuesto y de 1.849(5)-1.885(5) Å para el segundo.

En la tercera parte de la tesis se realizaron estudios computacionales sobre potenciales ensamblajes tipo caja que resultarán cuando los bloques tetranucleares de organoestaño se conectarán a través de enlaces Sn-O-Sn. Para el análisis computacional se usó el método DFT empleando el nivel B3LYP/def2-SVP, obteniéndose como resultado modelos estructurales

cuyas distancias de enlace Si-C, Sn-C y Sn-O, así como ángulos de enlace alrededor de silicio y estaño son cercanos a los datos experimentales de sus precursores, así como a estructuras relacionadas reportadas previamente.

Como sección final del trabajo de tesis se hace la propuesta de explorar también grupos como carbonato o fosfato para actuar como conectores entre los bloques de organoestaño, debido a que, como mostraron los cálculos computacionales, las estructuras tipo caja poseen una cavidad que podría ser accesible a huéspedes aromáticos pequeños y al variar el conector inorgánico entre los átomos de estaño (de O al carbonato o fosfato) se logra aumentar la distancia Sn...Sn que impactara en el tamaño de dicha cavidad sería mayor.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos bajo la dirección del Dr. Herbert Höpfl Bachner con el apoyo de una beca de maestría (No. CVU 862240) otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Agradezco la asistencia técnica en la realización de esta tesis por parte de la Dra. María Guadalupe Vázquez Ríos y el Dr. Iran Rojas León y sus aportaciones de conocimientos teóricos y prácticos.

Agradezco el apoyo brindado por el Dr. Irán Fernando Hernández Ahuactzi de la Universidad de Guadalajara para la realización de los cálculos teóricos.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1 RECONOCIMIENTO MOLECULAR	2
2.2 INTERACCIONES NO COVALENTES	2
2.2.1 Interacción Ión-Ión	3
2.2.2 Interacción Ión-Dipolo	3
2.2.3 Interacción por enlace de Hidrógeno	4
2.2.4 Interacción tipo enlace de Halógeno	5
2.2.5 Interacciones π	6
2.2.6 Interacción Cation- π	7
2.2.7 Interacción Anión- π	8
2.2.8 Aplicaciones de Interacción π - π en sistemas supramoleculares	8
2.3 RECONOCIMIENTO MOLECULAR E IÓNICO	9
2.3.1 Reconocimiento de cationes	10
2.3.2 Reconocimiento de aniones	12
2.4 AUTOENSAMBLE	15
2.4.1 Sistemas de autoensamble en la naturaleza	16
2.4.2 Requerimientos para un autoensamble eficiente	17
2.4.3 Sistemas de ensamble formados a partir de bloques de construcción con metales Mono-,Di- y Oligonucleares	18
2.5 APLICACIONES DE SISTEMAS DE AUTOENSAMBLE	23
2.6 INGENIERIA DE CRISTALES	24
2.7 APLICACIONES DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES	29

2.8 SISTEMAS AROMÁTICOS COMO CENTROS Y ESPACIADORES EN BLOQUES CONSTRUCTORES PARA AUTOENSAMBLE	36
2.8.1 Espaciadores aromáticos basados en carbono	36
2.8.2 Espaciadores (hetero)aromáticos	38
2.8.3 Importancia del reconocimiento de moléculas aromáticas	44
2.9 COMPUESTOS DE ORGANOESTAÑO (IV)	45
2.9.1 Métodos de preparación de compuestos de organoestaño (IV)	45
2.9.2 Geometrías de coordinación de compuestos con Sn	49
2.9.3 Aplicaciones de compuestos de organoestaño	50
2.9.3.1 Actividad anticancerígena de compuestos de organoestaño	51
2.9.3.2 Actividad antidiabética de los compuestos de organoestaño	53
2.9.3.3 Actividad antimicrobiana de los compuestos de organoestaño	54
2.9.3.4 Actividad catalítica de los compuestos de organoestaño	55
2.9.3.5 Películas delgadas depositadas a partir de compuestos de organoestaño por CVD	57
2.9.4 Limitaciones de los compuestos de organoestaño para su uso en aplicaciones	57
2.10 USO DE COMPUESTOS ORGANOESTAÑO COMO BLOQUES CONSTRUCTORES EN PROCESOS DE AUTOENSAMBLE	58
2.10.11 Sistemas de autoensamble basados en bloques mononucleares	58

	2.11 SISTEMAS DE AUTOENSAMBLE BASADOS EN BLOQUES DINUCLEARES	80
	2.11.1 Bloques dinucleares con espaciadores aromáticos	80
	2.12 SISTEMAS DE AUTOENSAMBLE BASADOS EN BLOQUES OLIGONUCLEARES	82
	2.13 SISTEMAS SUPRAMOLECULARES OBTENIDOS A TRAVÉS DE INTERACCIONES POR ENLACE DE HIDRÓGENO ENTRE BLOQUES DE ORGANOESTAÑO(IV)	85
3. OBJETIVO GENERAL		87
	3.1 OBJETIVOS PARTICULARES	87
4. HIPÓTESIS		87
5. METODOLOGÍA		88
	5.1 SÍNTESIS DE LAS MATERIAS PRIMAS 1,1,2,2-TETRAKIS(4-BROMOFENIL)ETENO Y 1,4-BIS(3,6-DIBROMO-9H-CARBAZOL-9-IL)BENCENO	88
	5.1.1 Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)eteno	88
	5.1.2 Síntesis de 1,4-bis(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-il)benceno	88
	5.2 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES BBT1, BBT2 Y BBTRA	89
	5.3 CÁLCULOS TEÓRICOS	91
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		92
	6.1 FORMACIÓN DE COMPUESTOS TETRANUCLEARES	92
	6.1.1 Propuesta de síntesis de bloques tetranucleares de organoestaño	92
	6.1.2 Propuesta de síntesis de bloques trinucleares de organoestaño	93

6.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE BBT1, BBT2, BBPTRA	94
6.2.1 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA PRECURSOR BBT1	94
6.2.2 SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL PRECURSOR BBT2	100
6.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA PRECURSOR BBPTRA	106
6.4 CARACTERIZACIÓN DE BBT1 Y BBT2 POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL (DRXM)	107
6.5 CARACTERIZACIÓN DE BBT2 POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL (DRXM)	111
6.6 CÁLCULOS TEÓRICOS DE ESTRUCTURAS ORGANOESTAÑO TIPO CAJA BASADAS EN ENLACES Sn-O-Sn.	115
7. CONCLUSIONES	131
8. PERSPECTIVAS	133
9. PARTE EXPERIMENTAL	136
10. BIBLIOGRAFÍA	137

1. INTRODUCCIÓN

La química supramolecular es el área dedicada al estudio de las interacciones intermoleculares en ensamblajes supramoleculares, está inspirada en la biología y sustentada en los mecanismos de química orgánica e inorgánica. Se da descrito como la química más allá de la molécula y a menudo también como la química lego, donde cada lego representa un bloque de construcción molecular y estos bloques se unen por interacciones intermoleculares.¹

Un ejemplo del crecimiento que ha tenido la química supramolecular es la aparición de la subdisciplina ingeniería de cristales, cuya idea principal es el diseño de estructuras periódicas con una organización deseada que hace posible lograr o modificar una propiedad deseada en el material creado. Este diseño está basado en la posibilidad de predecir características estructurales y algunas otras cualidades del material resultante a partir del conocimiento sobre la naturaleza y estructura de los bloques de construcción que forman la fase cristalina: moléculas, iones, centros de coordinación, y ligantes. Este concepto fue reforzado por G. M. J. Schmidt quien demostró que la disposición de las moléculas en una fase condensada puede ser un factor decisivo que define la reactividad de las moléculas y la estereoquímica de los productos. El problema fundamental de la ingeniería de cristales consiste en la elección del bloque de construcción para generar un cristal que muestre la estructura y propiedades deseadas.²

Una de las formas de obtener arquitecturas supramoleculares funcionales es a través de bloques de construcción, los cuales han sido ampliamente explorados para la preparación de macrociclos, cajas o estructuras de una, dos ó tres dimensiones. Esto se logra mediante el autoensamble que en un sentido general puede describirse como la asociación espontanea de dos ó más moléculas o iones para crear especies agregadas de mayor dimensión a través de la formación de interacciones reversibles (interacciones no covalentes).³ Las moléculas o iones metálicos en estos sistemas pueden ser considerados como nodos y los ligantes como conectores, este concepto extensamente aceptado es una buena herramienta para el diseño de estructuras de una (1D), dos (2D) y tres dimensiones (3D).²

2. ANTECEDENTES

2.1 RECONOCIMIENTO MOLECULAR

El reconocimiento molecular puede definirse como el proceso por el cual dos o más moléculas se unen una a otra en una geometría específica. Cualquier proceso de unión requiere que las moléculas que forman la interacción prefieran interactuar una con otra que con otras alternativas como el solvente en el cual se encuentran. Las fuerzas que conducen a la interacción de las moléculas son bien conocidas en un sentido cuantitativo, sin embargo la precisión en la predicción de las energías libres de unión o las estructuras obtenidas siguen siendo problemas sin resolver.⁴ El reconocimiento molecular es de las características más importantes de los sistemas químicos y biológicos los cuales ofrecen estructuras y funciones de diversas moléculas, ensambles y materiales. Desde el descubrimiento de los éteres corona y los criptandos, una variedad de receptores sintéticos, incluyendo esferandos y pinzas, se han desarrollado.⁵

2.2 INTERACCIONES NO COVALENTES

De forma general la química supramolecular involucra interacciones no covalentes, el termino no covalente comprende un amplio rango de efectos atractivos y repulsivos.⁶ Las interacciones no covalentes son considerablemente más débiles en comparación con las interacciones covalentes con una fuerza que oscila entre los 150 a 450 kJ/mol para un enlace covalente sencillo y de 2 a 300 kJ/mol para interacciones intermoleculares. La fuerza de la interacción es dependiente de los átomos involucrados y determina si el estado de la materia de una sustancia es sólido, líquido o gaseoso, así mismo tiene injerencia en algunas de sus propiedades químicas como son el punto de fusión y el punto de ebullición. En la tabla 1 se muestran las interacciones intermoleculares más relevantes y la fuerza de enlace correspondiente a cada una.¹

Tabla 1.- Fuerza de las interacciones no covalentes.¹

Interacción	Fuerza (kJ mol ⁻¹)	Ejemplo
Ión-Ión	200-300	Cloruro de tetrabutilamonio
Ión-Dipolo	50-200	[15]-corona-5 con Na ⁺
Dipolo-Dipolo	5-50	Acetona
Enlace de hidrógeno	4-120	Agua
π - π	0-50	Grafito
Catión- π	5-80	K ⁺ con benceno
Halógeno-Halógeno	5-180	I ₂ ···Br ⁻

2.2.1 Interacción Ión-Ión

La interacción ión-ión es comparable en fuerza a un enlace covalente. Un ejemplo típico es el cloruro de sodio, el cual tiene en estado sólido una red cubica en la cual cada catión de Na⁺ esta rodeado de seis aniones Cl⁻ como lo muestra la Figura 1. Este tipo de estructuras se rompen en solución por los efectos de solvatación para dar especies como el [Na(H₂O)₆]⁺.

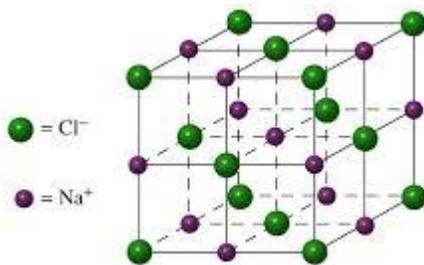


Figura 1. Red iónica del cloruro de sodio.

2.2.2 Interacción Ión-Dipolo

La interacción de un ión como el Na^+ con una molécula polar como el agua es un ejemplo de una interacción ión-dipolo en la cual la fuerza de la interacción va de 50 a 200 kJ/mol. Un análogo supramolecular son las estructuras de los complejos de cationes de metales alcalinos con éteres macrocíclicos llamados éteres corona en las cuales el átomo de oxígeno juega el rol de la molécula polar. La densidad de carga en los cationes de manera general es mayor que en los aniones, al ser estos más pequeños. Como consecuencia, con una carga de igual magnitud, un catión experimenta una interacción mayor con un dipolo que un anión. La hidratación que sufren los iones en disolución es un ejemplo de interacción ión-dipolo como lo muestra la Figura 2. El calor de hidratación es el resultado de la interacción favorable entre los cationes y aniones de un compuesto iónico con el agua, que tiene un gran momento dipolar.

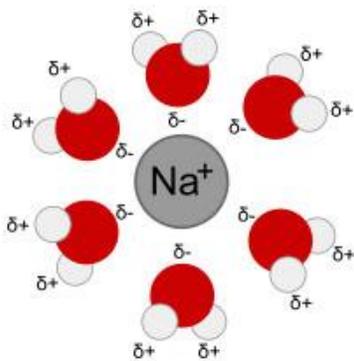
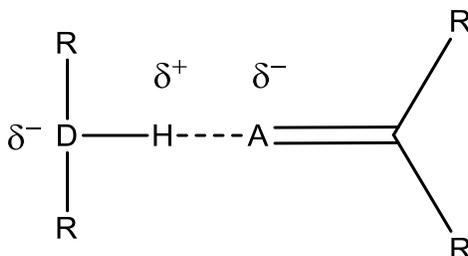


Figura 2. Solvatación del catión sodio resultado de la interacción ión-dipolo.

2.2.3 Interacción por enlace de Hidrógeno

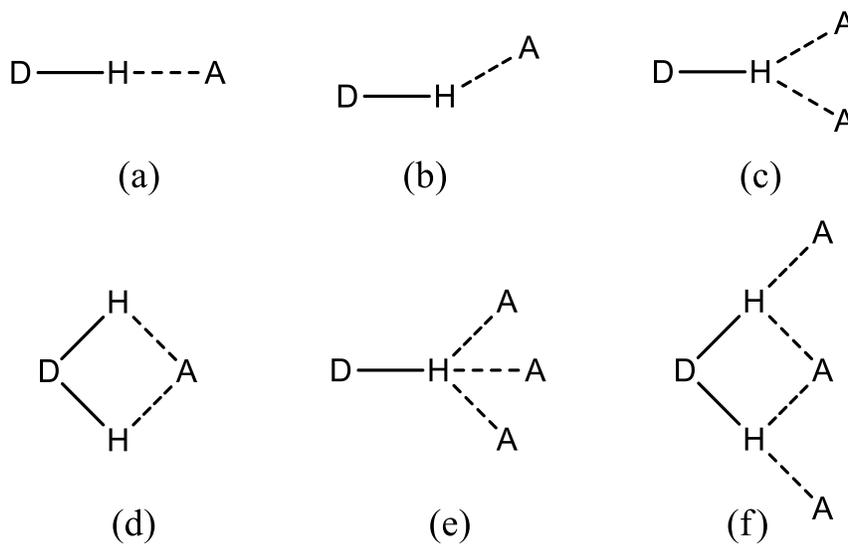
El enlace de hidrógeno constituye una de las interacciones no covalentes más importantes para el diseño de estructuras supramoleculares ya que son de las más fuertes y que poseen un alto grado de direccionalidad. Un enlace de hidrógeno ocurre entre un hidrógeno unido covalentemente a un átomo electronegativo (usualmente N, F u O), lo que produce un dipolo en donde el átomo de hidrógeno tiene una carga parcial positiva, y un átomo electronegativo con un par de electrones libres (Esquema 1). Las distancias entre el

donador del enlace de hidrogeno (D) y el aceptor (A) son típicamente de 2.5-3.2 Å y los ángulos D-H...A entre 130° y 180° son los más comunes.⁷



Esquema 1. Representación esquemática de las características de un enlace de hidrógeno.⁷

El enlace de hidrógeno tiene efectos grandes en las propiedades moleculares, la energía de los enlaces de hidrógeno se encuentra en el intervalo de 4-120 kJmol⁻¹, aunque de forma típica está por debajo de los 60 kJmol⁻¹. La fuerza de la interacción está determinada por el átomo electronegativo al que se encuentra unido el átomo de hidrógeno, la naturaleza del átomo aceptor y la geometría adquirida por el enlace en la estructura. Diferentes geometrías que se pueden encontrar para enlaces de hidrógeno se muestran en el esquema 2.²



Esquema 2. Geometrías de enlaces de hidrógeno: a) puente lineal, b) puente angular, c) puente con donador bifurcado, d) puente con aceptor bifurcado, e) puente con aceptor trifurcado, f) puente con doble centro bifurcado.¹

2.2.4 Interacción tipo Enlace de Halógeno

Un enlace de halógeno ocurre cuando hay una interacción atractiva entre una región electrofílica asociada con una entidad molecular halogenada y una región nucleofílica de otra o la misma entidad molecular. Esta interacción se produce por la presencia del denominado agujero σ ; una región positiva originada por la anisotropía en la distribución de la densidad electrónica en los halógenos.

En muchos casos la densidad en el agujero σ está lo suficientemente disminuida como para presentar una región de potencial electrostático positivo. El agujero σ será mayor y más positivo a medida que la electronegatividad del grupo unido al halógeno (-R) se incremente y que la electronegatividad y la polarizabilidad del halógeno disminuya ($I > F$).⁸

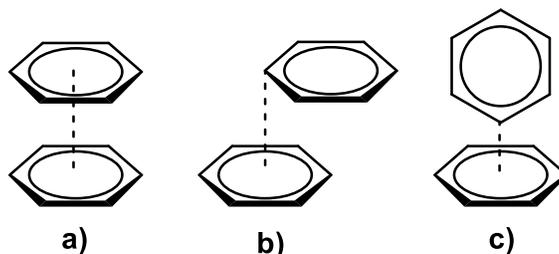
2.2.5 Interacciones π

Las interacciones π son consideradas como una interacción intermolecular única para moléculas aromáticas, que es distinta a las interacciones no-covalentes utilizadas para describir los complejos intermoleculares típicamente formados entre moléculas no-aromáticas. La interacción π - π tiene un papel importante en los procesos biológicos y químicos. Estas interacciones contribuyen significativamente al apilamiento de las bases nucleicas en el ADN y el ARN, el plegamiento de las proteínas y el reconocimiento molecular.⁹

De forma general, las interacciones π comprenden las interacciones π - π y las interacciones C-H $\cdots\pi$. El modelo más conocido en la literatura explica que la interacción π - π se origina por la atracción entre la carga negativa de la nube electrónica del sistema conjugado del anillo aromático y la carga positiva de los enlaces σ de una molécula cercana; esta

interacción generalmente es débil, de tal forma que la unión entre dos moléculas de benceno tiene una fuerza de 2.2 kJ/mol.¹⁰ El apilamiento entre anillos aromáticos con diferente polarización es conocido como una interacción donador-aceptor. Diversos grupos han desarrollado sistemas que utilizan interacciones π polares para lograr el autoensamble molecular de estructuras.¹¹

Las interacciones π - π se clasifican en tres tipos generales. El primero es repulsivo y consiste en una interacción cara-cara con orientación paralela y eclipsada de los anillos aromáticos. La segunda forma es la interacción cara-cara desplazada, en la cual dos anillos aromáticos se encuentran desplazados paralelamente entre sí con una distancia de separación de aproximadamente 3.5 Å. El desfase de uno del otro permite que se lleve a cabo una interacción atractiva entre la densidad electrónica π de un anillo y la del enlace σ del otro. La tercera forma de interacción se da cuando la cara de un anillo interactúa con el borde de una molécula vecina, con orientación perpendicular de las dos caras, Esquema 3.²

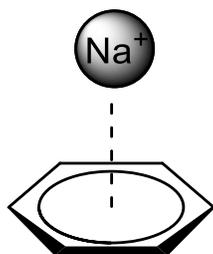


Esquema 3. Geometrías de las interacciones π - π . a) cara-cara eclipsada, b) cara-cara desplazada, y c) forma T.²

2.2.6 Interacción Cation- π

La interacción cation- π es una interacción que ocurre entre un catión y el cuadrupolo permanente de un anillo aromático. La energía de esta interacción depende de la naturaleza del sistema π y del catión. La mayoría de la información reportada para este tipo de

interacciones deriva de investigaciones en fase gas y se ha visto que la interacción catión- π típica es aquella, en la cual el catión se aproxima al centro del anillo aromático en un modo de coordinación η^6 con los átomos de carbono. En algunas estructuras cristalinas interacciones catión- π se han establecido entre el benceno y algunos iones metálicos alcalinos, Esquema 4.¹²

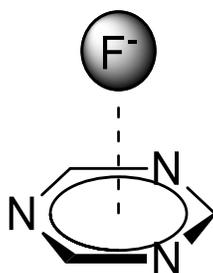


Esquema 4. Geometría de la interacción catión- π .¹²

2.2.7 Interacción Anión- π

La interacción anión- π se puede definir como una interacción atractiva entre una especie cargada negativamente y un anillo aromático con deficiencia de electrones.¹³ En la interacción anión- π típica, la especie aniónica apunta hacia el centro del anillo aromático, Esquema 5.¹⁴

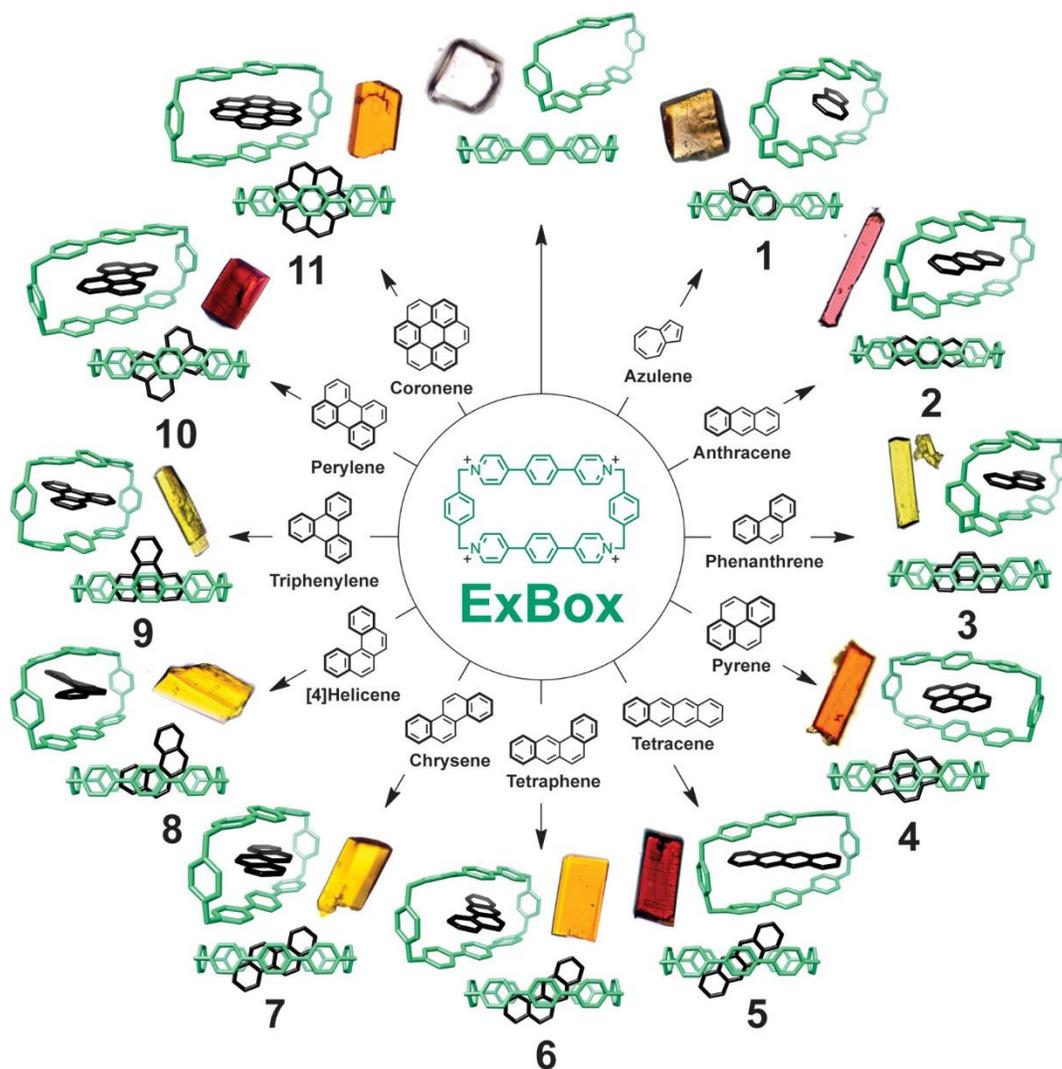
La mayoría de los estudios que involucran estas interacciones están basados en modelos de reconocimiento molecular que combinan las interacciones anión- π con otras interacciones no-covalentes, como enlaces de hidrógeno y halógeno.¹⁵



Esquema 5. Geometría de la interacción anión- π .¹⁵

2.2.8 Aplicaciones de Interacción π - π en sistemas supramoleculares

Se ha reportado una gran gama de aplicaciones de interacciones π - π en sistemas supramoleculares y se mostrara a continuación un ejemplo representativo. El grupo de Stoddart ha sintetizado una serie de complejos de inclusión con base en un ciclofano catiónico, el cual tiene afinidad por diferentes moléculas aromáticas.¹⁶ La absorción óptica altamente característica ("huella dactilar") y el comportamiento de las emisiones de los HAP's permite identificar inequívocamente la inclusión de las respectiva molécula aromática en el ExBox porque tanto la óptica como las propiedades químicas de los HAP's dependen en gran medida de su tamaño y geometría.



Esquema 6. Estructuras de DRXM para distintos sistemas de inclusión con moléculas aromáticas reportados por el grupo de Stoddart.¹⁶

2.3 RECONOCIMIENTO MOLECULAR E IÓNICO

El término de reconocimiento molecular se refiere a la interacción no covalente específica inter/intramolecular que involucra enlaces de hidrógeno, fuerzas hidrofóbicas, fuerzas de Van der Waals, interacciones aromáticas y electrostáticas. El reconocimiento molecular puede ser dividido en reconocimiento molecular estático y reconocimiento molecular dinámico, el primero está ligado a la interacción tipo llave cerradura, una reacción entre una molécula anfitrión y una molécula huésped, formando un complejo anfitrión-huésped y siendo necesario el reconocimiento de sitios específicos para las moléculas huéspedes. Para el caso del reconocimiento molecular dinámico la interacción del primer huésped con el primer sitio de unión del anfitrión afecta la constante de asociación de un segundo huésped en un segundo sitio de unión. La naturaleza dinámica de este tipo de reconocimiento es de particular importancia ya que provee un mecanismo para regular la unión en sistemas biológicos.

Las interacciones entre sistemas aromáticos son una de las principales fuerzas no covalentes que gobiernan los procesos de reconocimiento, estas interacciones aromáticas están presentes en diversas áreas de la ciencia e ingeniería molecular,¹⁷ son interacciones importantes que influyen en la estructura terciaria de las proteínas, el apilamiento vertical de las bases en el ADN y la intercalación de diferentes fármacos en el ADN,¹⁸ así mismo las interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ también tienen un rol importante en la estabilización de complejos anfitrión-huésped.¹⁹

2.3.1 Reconocimiento de cationes

El reconocimiento de cationes ha sido de gran interés para los científicos incluyendo químicos, biólogos y ambientalistas. Los metales están involucrados en muchos mecanismos de acción biológicos vitales, como transmisión, contracción muscular,

actividad celular, etc. Los metales juegan un papel crucial en las funciones celulares. Están involucrados en procesos de transferencia de electrones en la síntesis de ADN y ARN.

Se han desarrollado varios métodos de análisis como F-AAS, AAS, espectrometría de emisión ICP, espectrofotometría, voltamperometría y electroquímica para detectar iones metálicos. Estos procesos convencionales tienen buena precisión, pero son necesarios instrumentos costosos por lo que actualmente los científicos y químicos están tratando de desarrollar un sensor de cationes que se pueda utilizar para el análisis de muestras ambientales y muestras industriales.²⁰

Entre este tipo de moléculas se encuentran compuestos macrocíclicos como los éteres corona y los criptandos los cuales son bien conocidos por su relación entre estructura molecular y selectividad en la complejación de iones. Cuando las subunidades aromáticas están unidas por espaciadores y forman un anillo, estos macrociclos se denominan ciclofanos. Unidades fenólicas puenteadas por espaciadores metileno en posición meta se denominan calixarenos (Figura 3), aunque en los últimos años macrociclos con subunidades relacionadas como el resorcinol o el pirrol y otros espaciadores como el azufre también se consideran pertenecientes a la misma clase.²¹

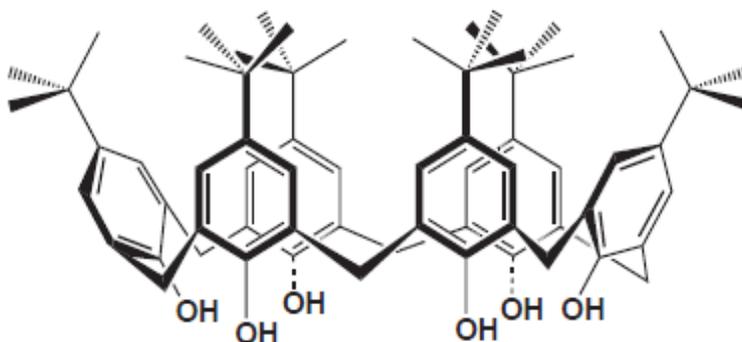


Figura 3. tert-Butilcalix-[6]-areno, que comprende 6 anillos fenilo puenteados con grupos CH₂. La conformación, donde los sustituyentes en los anillos de fenilo se muestran en la misma dirección, se llama "cono".²¹

2.3.2 Reconocimiento de aniones

El estudio de la complejación de aniones, ha pasado de ser un área únicamente de interés académico a ser un pilar fundamental de la química supramolecular con aplicaciones en muchas áreas. Recientemente se ha visto el desarrollo de una gran variedad de sensores aniónicos, materiales sensibles a los aniones, procesos organocatalíticos que implican la complejación de aniones, así como métodos para extraer selectivamente aniones de mezclas y compuestos diseñados para intervenir en el transporte de aniones a través membranas celulares.²²

Un ejemplo de una molécula diseñada para el reconocimiento de un anión fue sintetizada por el grupo de investigación de Chmielewski quienes utilizaron una tetra amida macrocíclica para el reconocimiento del anión cloruro y de acetonitrilo, como muestra la figura 4.²³

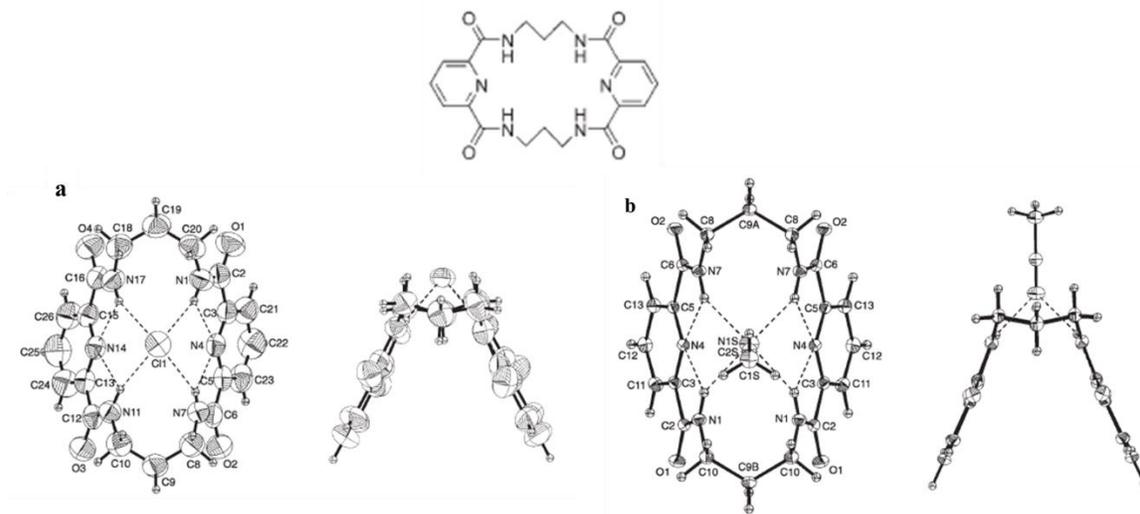


Figura 4. Vista ORTEP de la estructura molecular de una tetraamida orgánica que puede interactuar con a) el anión cloruro y b) con el acetonitrilo.²³

Los aniones generalmente se caracterizan por un gran tamaño y una carga difusa causada por la repulsión y deslocalización de la carga, por ejemplo, el anión Cl^- (1.81 Å) es significativamente más grande que el catión isoelectrónico K^+ (1.33 Å). Los aniones presentan una gran variedad de geometrías moleculares donde en la mayoría de los casos la carga negativa es distribuida sobre distintos átomos. Estos factores resultan en interacciones electrostáticas relativamente débiles, las interacciones de los aniones con macromoléculas orgánicas en soluciones acuosas están gobernadas por la densidad de carga del anión y la entalpía de hidratación.²⁴

Los aniones se encuentran presentes en la biosfera y son esenciales en muchos procesos biológicos y químicos. El rol de los aniones en la fisiología es fundamental: las instrucciones genéticas usadas en el crecimiento, desarrollo, funcionamiento y reproducción de todos los organismos vivos son llevados a cabo por el DNA y RNA, los cuales contienen un éster fosfato, de hecho, el fosfato es de los aniones intracelulares más abundantes. Por otro lado, el cloruro es el anión extracelular más abundante. Los nitratos y fosfatos son los aniones más abundantes en los fertilizantes usados en la agricultura, siendo los nitratos y también los nitritos en el agua potable un problema de salud pública.²⁵

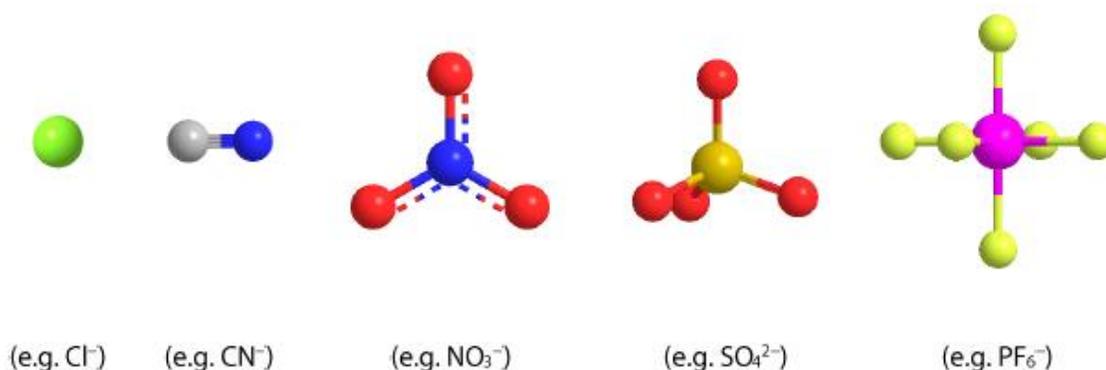
El reconocimiento de aniones está muy poco desarrollado cuando se compara con los receptores catiónicos lo que se atribuye en parte a las propiedades intrínsecas de las especies aniónicas que representan un reto en el diseño de sistemas.

Tamaño: Los aniones son más grandes que sus cationes isoelectrónicos tener menor carga nuclear efectiva, esto resulta en una menor carga en relación del radio iónico y la interacción electrostática con el receptor es menos efectiva (Tabla 2).

Tabla 2.- Radio iónico efectivo de cationes y aniones isoelectrónicos.²⁵

Catión	Radio ionico (Å)	Anión	Radio ionico (Å)
Na^+	1.16	F^-	1.19
K^+	1.52	Cl^-	1.67
Rb^+	1.66	Br^-	1.82
Cs^+	1.81	I^-	2.06

Geometría: Aniones exhiben un amplio rango de geometrías incluyendo esférica (haluros), lineal (cianuro, azida), trigonal plana (acetato, nitrato), tetraédrica (sulfato, fosfato), octaédrica (hexafluorofosfato) y estructuras más complejas (ATP, ADN, etc.), las cuales ofrecen ventajas potenciales en selectividad pero que en consecuencia requiere un alto grado en el diseño del receptor para asegurar complementariedad entre el anfitrión y el huésped.

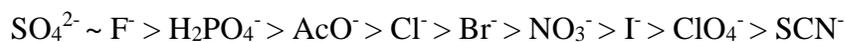


Esquema 7. Ejemplos de distintas geometrías de los aniones.

Solvatación: La fuerza de interacción y selectividad de los aniones se ve afectada considerablemente por los efectos del solvente. Comparado con sus cationes isoeléctricos, los aniones generalmente exhiben un alto grado de solvatación, ambos con la capacidad de formar enlaces de hidrógeno. Los solventes polares con altas constantes dieléctricas son buenos para interactuar efectivamente con especies cargadas, aniones de gran tamaño como el yoduro tienden a ser más hidrofóbicos y menos solvatados, mientras que aniones pequeños como fluoruro son más hidrofílicos y solvatados.²⁵

Hidrofílicos

Hidrofóbicos



Esquema 8. La serie Hofmeister, que clasifica a los aniones en hidrofílicos e hidrofóbicos.²⁵

El campo del reconocimiento de aniones se ha convertido en un área de enorme importancia en las últimas décadas debido al papel de los aniones en los sistemas biológicos y ambientales; contribuyendo significativamente al dominio más general de química supramolecular. Se han diseñado y sintetizado muchos receptores para el reconocimiento de aniones, la mayoría con donantes de enlaces de hidrógeno (urea, amida, pirrol, imidazolio e grupos hidroxilo), anillos arilo π -ácidos, metales ácidos de Lewis (boro, estaño, aluminio, mercurio y uranio) y moléculas de poliamonio cargadas positivamente. Con átomos metálicos se han sintetizado estructuras las cuales contienen el átomo de estaño como ácido de Lewis. Estas moléculas son capaces de reconocer aniones como el cloruro y fluoruro.²⁶

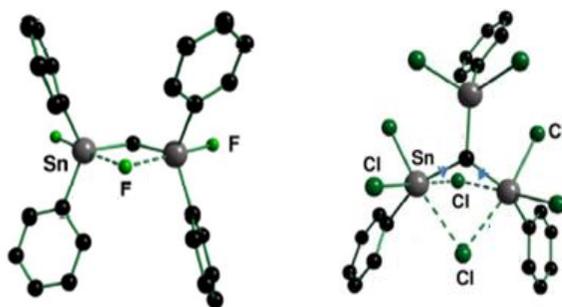


Figura 5. Representación esquemática de aductos formados en solución entre un receptor basado en un compuesto organometálico de estaño y aniones.²⁶

2.4 AUTOENSAMBLE

El autoensamble puede definirse como el proceso por el que una especie supramolecular se forma espontáneamente a partir de sus componentes. Particularmente, el autoensamblaje entre iones metálicos y ligandos orgánicos es uno de los procedimientos más eficaces y actualmente más utilizados en la construcción de arquitecturas moleculares, en especial aquellas basadas en polímeros de coordinación que poseen propiedades físicas interesantes, debido a su potencial como materiales sólidos funcionales. Como resultado de varias geometrías de coordinación de metales de transición, los complejos metálicos proveen una gama de diferentes subunidades aceptoras, las cuales se pueden unir entre ellas a través de bloques de construcción con átomos donadores para formar estructuras rígidas. La forma del autoensamble no está solamente determinada por la geometría de coordinación de los metales, también se ve afectada por la orientación de los sitios de interacción en un

determinado ligante.²⁷ La diversidad de los ensamblajes que se pueden crear en términos de tamaño y forma ha aumentado gracias al control del autoensamble.

El autoensamble metal-dirigido ofrece las siguientes ventajas: a) alta direccionalidad de los enlaces coordinativos metal-ligante, b) gran versatilidad debido a los diversos metales de transición y a una amplia disponibilidad de ligantes monodentados, c) control cinético y termodinámico sobre la formación de los complejos para diferentes condiciones de autoensamble, y d) control sobre la polaridad y la carga de los sistemas resultantes a través de la formación de complejos cargados o neutros.²⁸

Los iones metálicos son ideales para el autoensamble de estructuras 3D, porque ofrecen la formación de estructuras complejas de tres dimensiones como resultado de la funcionalización con ligantes di- o oligodentados. El tipo, el número y la orientación relativa de los grupos funcionales en los ligantes permiten diseñar la estructura final a ensamblar. También el grado de rigidez de los ligantes multidentados puede modificarse.

2.4.1 Sistemas de autoensamble en la naturaleza

Existen diversos ejemplos del autoensamble en la naturaleza siendo el más común la estructura del ADN, pero también se puede encontrar en otros ejemplos como el virus del mosaico del tabaco (TMV) que es una partícula de virus helicoidal de 300 nm de longitud y 18 nm de diámetro, cuya autoensamble sirve para ilustrar muchas de las características presentes en el autoensamble de sistemas biológicos. La partícula viral está compuesta de 2130 subunidades idénticas, cada una de las cuales comprende 158 aminoácidos, que forman una vaina helicoidal alrededor de una sola hebra de ARN.²⁹

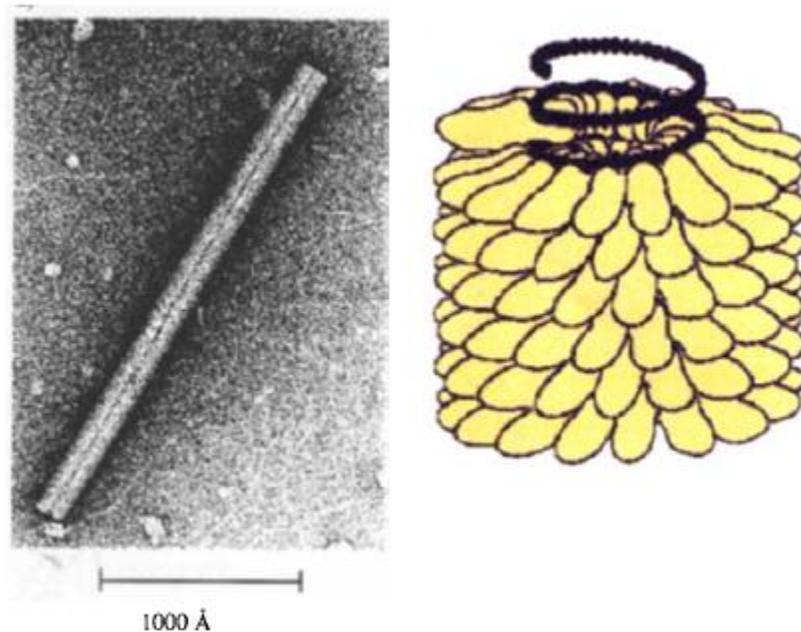


Figura 6. Micrografía electrónica del virus del mosaico del tabaco. ²⁹

Los tipos de interacción no covalente más importantes son el enlace de hidrógeno, el enlace de halógeno, apilamiento π π , e interacciones C-H $\cdots\pi$, catión $\cdots\pi$, anión $\cdots\pi$ e interacciones de dispersión. Estas interacciones no se encuentran solo en ácidos nucleicos y proteínas, pero también en complejos de ácidos nucleicos o proteínas con ligandos. En este contexto, un ligando podría ser una hormona, enzima sustrato o un compuesto farmacéutico (por ejemplo, un carcinógeno industrial).³⁰

2.4.2 Requerimientos para un autoensamble eficiente

Al diseñar un sistema de autoensamblaje, debe tenerse en cuenta que la diferencia de las energías entre el compuesto objetivo y otras estructuras en competencia deben maximizarse. Esto puede lograrse aumentando la energía libre Gibbs de las estructuras en competencia o disminuyendo la energía libre de la estructura objetivo. Estas estrategias termodinámicas también se pueden combinar con cinéticas. Al diseñar el ensamblaje, encontrar los medios para acelerar estos pasos en comparación con otras vías es uno de los elementos cruciales para el éxito.³¹

2.4.3 Sistemas de ensamble formados a partir de bloques de construcción con metales mono-,di- y oligonucleares

Los sistemas supramoleculares más estudiados solían ser complejos anfitrión-huésped (reconocimiento iónico y molecular), pero hoy en día es un área de la ciencia mucho más amplia cuya finalidad es el estudio de las características químicas, fisicoquímicas y biológicas de las especies que se mantienen unidas mediante interacciones no covalentes, de tal forma que disciplinas como la química orgánica, fisicoquímica y química inorgánica contribuyen de manera significativa en los estudios relacionados con la química supramolecular.²

Una de las formas de obtener arquitecturas supramoleculares funcionales es a través de bloques de construcción, los cuales han sido ampliamente explorados para la preparación de macrociclos, cajas o estructuras de una, dos ó tres dimensiones. Esto se logra mediante el autoensamble que en un sentido general puede describirse como la asociación espontánea de dos ó más moléculas o iones para crear especies agregadas de mayor dimensión a través de la formación de interacciones reversibles (interacciones no covalentes). Las moléculas o iones metálicos en estos sistemas pueden ser considerados como nodos y las interacciones intermoleculares como conectores, este concepto extensamente aceptado facilita la comprensión para el diseño de estructuras de una (1D), dos (2D) y tres dimensiones (3D).²

La gama de bloques de construcción a disposición de los científicos que estudian estos fenómenos son muy variadas; existen reportes en la literatura de sistemas supramoleculares finitos e infinitos sintetizados a partir de interacciones tipo puente de hidrógeno, enlace de halógeno, electroestáticas, apilamientos π - π y enlaces de coordinación, lo cual se debe a la estabilidad termodinámica y la direccionalidad de estos tipos de enlace no covalente, permitiendo tener control sobre el diseño del sistema supramolecular.³²

Estos bloques pueden estar constituidos por un átomo metálico, es decir un bloque mononuclear como el sintetizado por el grupo de Ji-Hua Deng, quien utilizando un bloque mononuclear con Zn(II) obtuvo una estructura supramolecular en 3D basada en interacciones π - π (Figura 7).³³

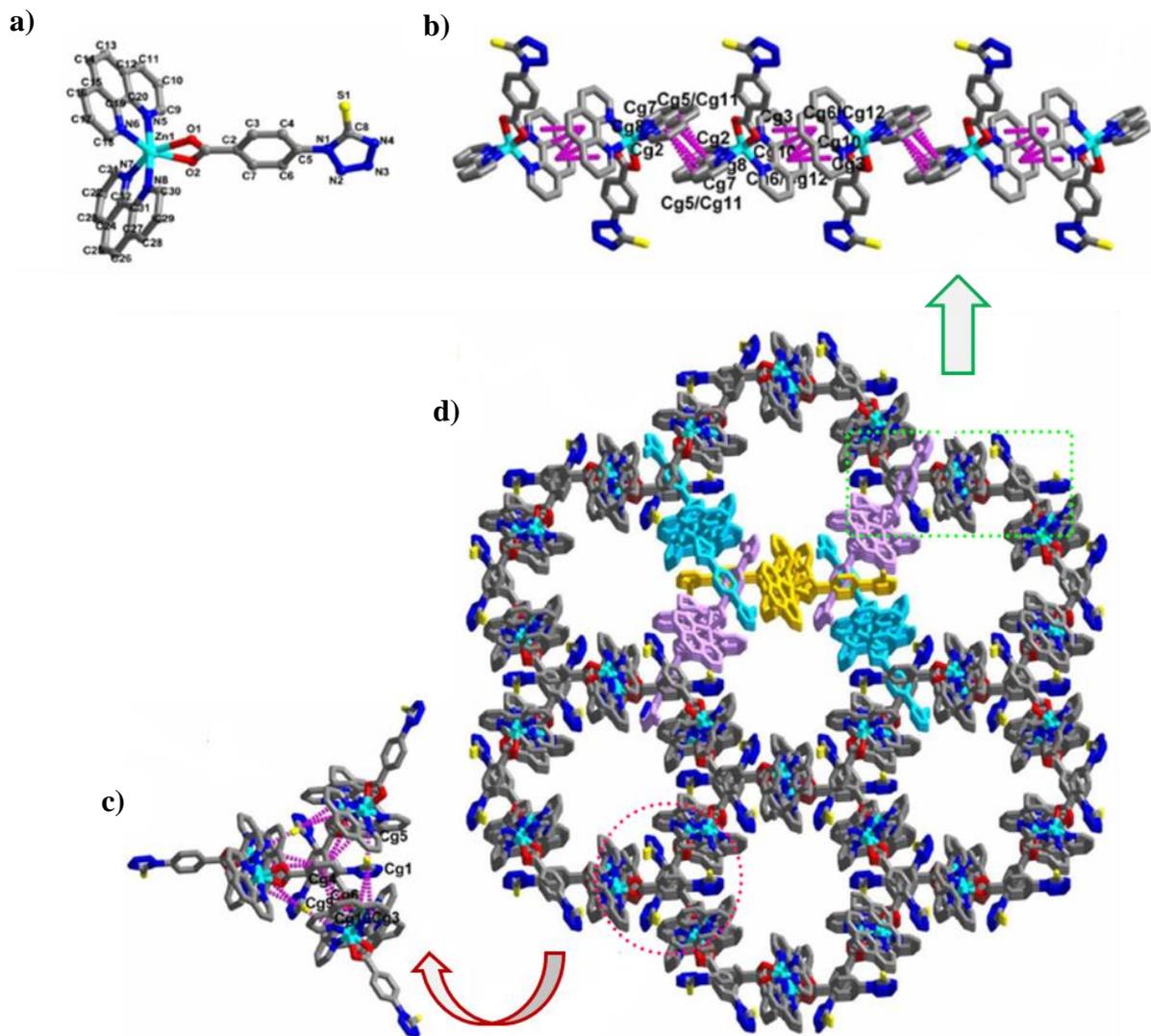


Figura 7. a) Bloque de construcción de Zn(II) mononuclear, b) Unión entre los bloques de construcción a lo largo del eje b, mostrando fuerte interacción π - π entre los anillos aromáticos, c) Interacciones π - π entre los bloques de construcción, d) Estructura supramolecular porosa 3D.³³

Bloques mononucleares de Zn(II) también tienden a formar redes tridimensionales, las cuales se unen a través de puentes de hidrógeno (Figura 8).³⁴

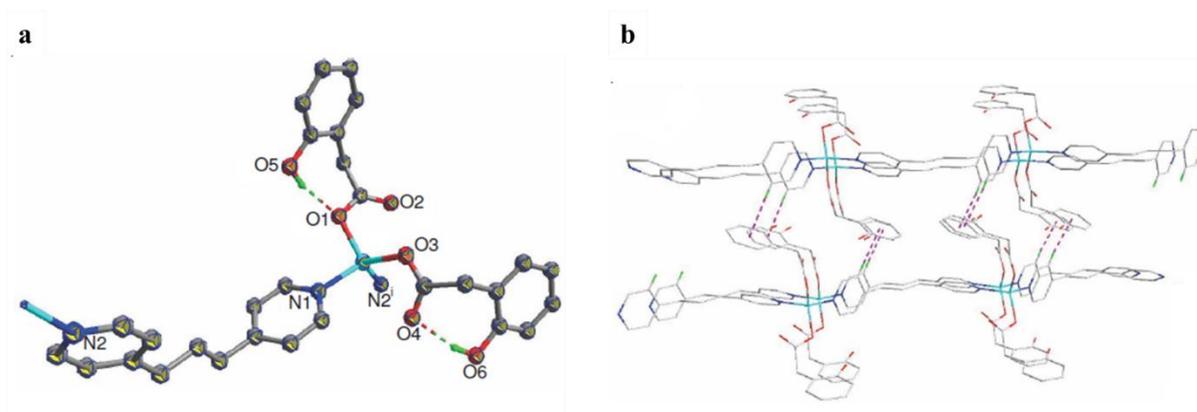


Figura 8. a) Estructura del bloque mononuclear de Zn(II), b) Estructura cristalina tridimensional formada por enlaces de hidrógeno entre los bloques de construcción.³⁴

De igual forma el grupo de Wu obtuvo un agregado supramolecular formado por puentes de hidrógeno entre bloques de construcción mononucleares con átomos de cobre como centros metálicos (Figura 9).³⁵

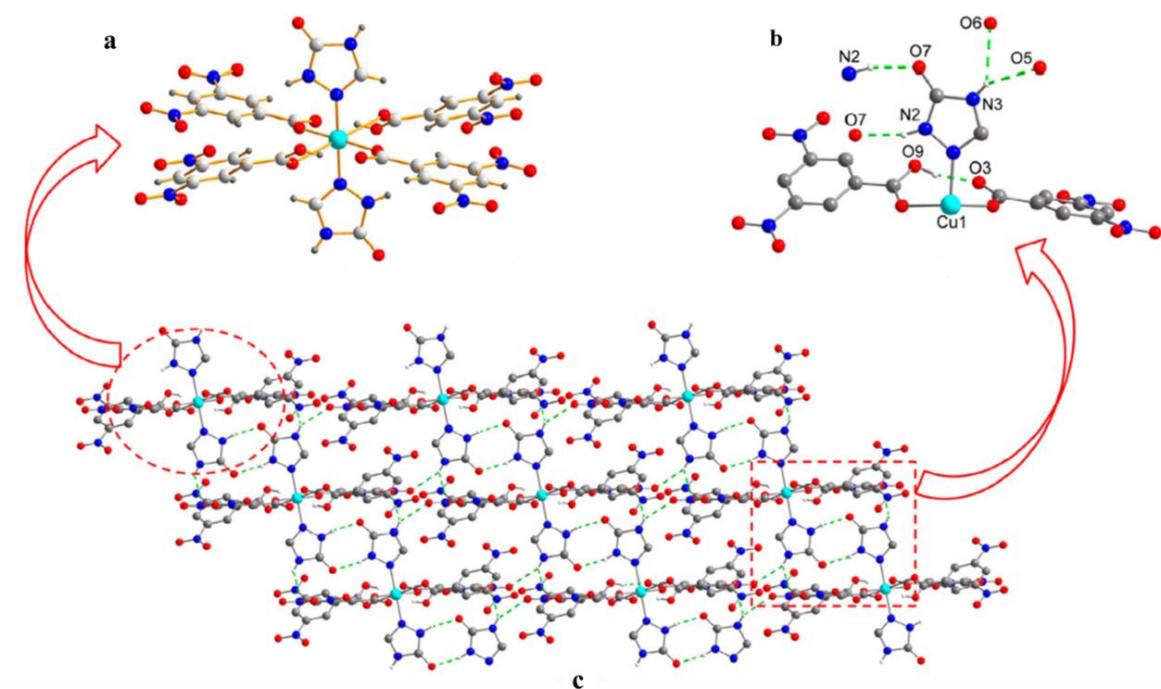


Figura 9. a) Ambiente de coordinación de los iones Cu(II), b) Enlaces de hidrógeno en el ensamble supramolecular, c) Estructura supramolecular 3D.³⁵

El grupo de Mohapatra obtuvo una estructura tridimensional, pero utilizando un bloque bimetalico que incorpora en su estructura dos átomos de Zn(II), como lo muestra la Figura 10, en la cual se observa que el bloque dinuclear al incorporar en su estructura grupos carboxilato favorece la estabilización de la red cristalina a través de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua coordinadas al ión metálico.³⁶

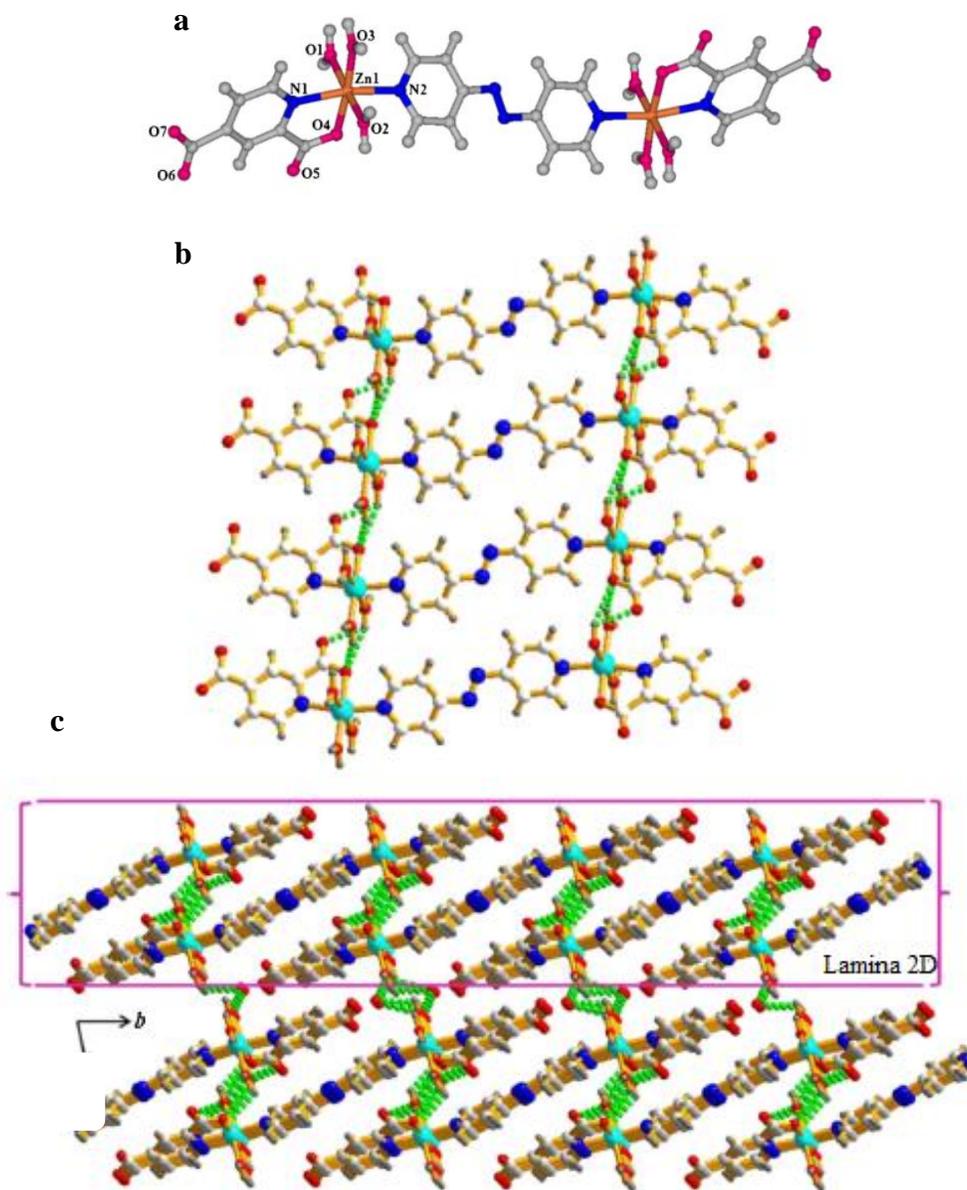


Figura 10. a) Bloque de construcción de Zn(II) dinuclear b) Arreglo supramolecular formado entre bloques dinucleares de zinc a través de puentes de hidrógeno, c) Estructura supramolecular 3D construida por interacciones de puente de hidrógeno adicionales.³⁶

Otro ejemplo de un ensamble formado por bloques dinucleares se obtuvo sintetizando un compuesto dinuclear donde grupos di- μ 1,1-azido puentean a dos iones de níquel (II). El análisis por difracción de rayos X muestra que la estructura es una cadena 1D en la cual unidades dimericas de $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{N}_3)_2]$ están conectadas unas con otras a través del ligante pirazina (Figura 11).³⁷

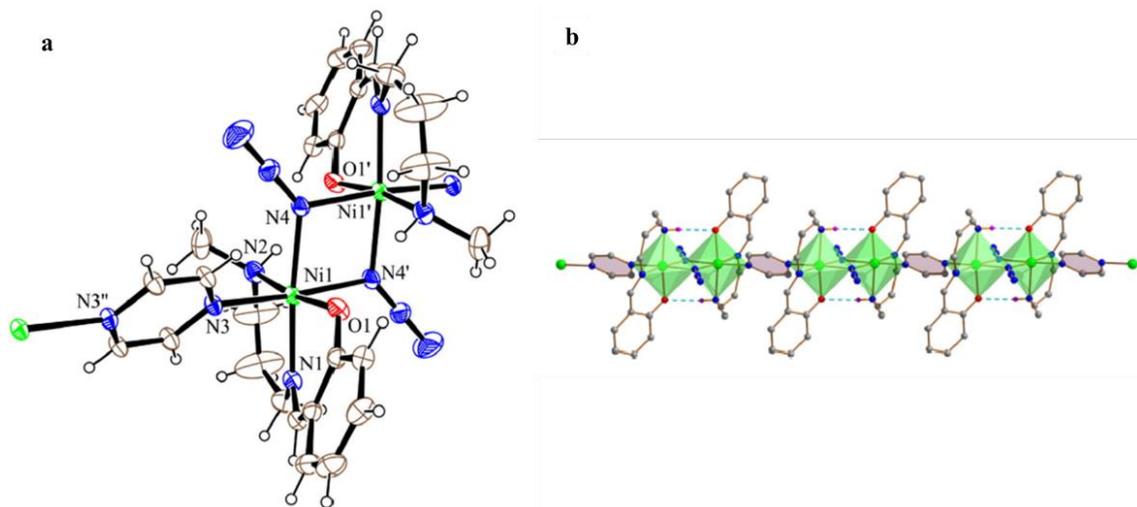


Figura 11. a) Vista ORTEP del bloque dinuclear de níquel (II) con elipsoides a un 30% de probabilidad, b) Representación del polímero 1D formado por los bloques dinucleares y ligantes pirazina en donde se observan enlaces de hidrógeno mostrados como líneas punteadas.³⁷

También se han sintetizado bloques tetranucleares los cuales son capaces de formar estructuras de mayor tamaño como la obtenida por Xiong quien obtuvo una caja incorporando seis bloques constructores tetranucleares de Co que se unieron por 12 ligantes 1,4-bencen dicarboxilato (Figura 12).³⁸

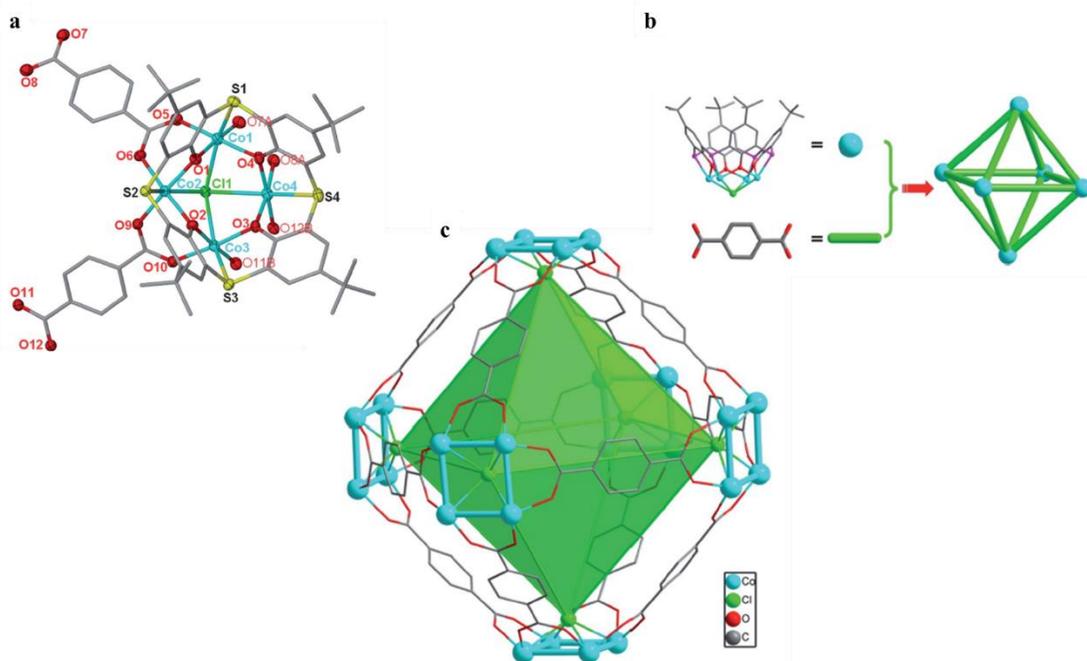


Figura 12. a) Unidad asimétrica del bloque tetranuclear de Co, b) Representación gráfica del resultado del autoensamble del bloque tetranuclear actuando como los vértices de un octaedro y de 12 ligantes 1,4-benceno dicarboxilatos actuando como aristas, c) Caja de coordinación con geometría octaédrica.³⁸

2.5 APLICACIONES DE SISTEMAS DE AUTOENSAMBLE

Se han encontrado diversas aplicaciones para sistemas supramoleculares por ejemplo, el almacenamiento de moléculas³⁹, el uso como quimiosensores⁴⁰, en catálisis⁴¹, ópticas⁴², la extracción de metales⁴³ y el transporte de fármacos⁴⁴, por mencionar algunas.

En la sección anterior se ha descrito la importancia de varios conceptos utilizados en el diseño supramolecular, que incluyen: autoensamble, reconocimiento molecular, sistemas anfitrión-huésped y maquinas moleculares. Las interacciones no covalentes juegan un papel crucial en muchos procesos biológicos, que son los mejores modelos para el diseño de materiales funcionales. Basado en la inspiración de los sistemas biológicos, muchos químicos han intentado construir estructuras grandes utilizando química supramolecular. Debido a los esfuerzos de muchos químicos, así como los avances en nanotecnología, recientemente se han logrado grandes avances. Los avances recientes en la química supramolecular están contribuyendo significativamente a las aplicaciones biomédicas. La química supramolecular

es muy importante para comprender las interacciones entre fármacos y sitios de unión en sistemas biológicos. Los sistemas supramoleculares pueden proporcionar vehículos para encapsulación y suministro dirigido de agentes terapéuticos o materiales bioactivos. Un ejemplo de esto son las micelas las cuales se pueden formar a partir de moléculas tensoactivas pequeñas y simples que se agregan espontáneamente en forma esférica en fase acuosa. El interior de las micelas es hidrofóbico y, por tanto, el propósito inicial de las formulaciones micelares es la solubilización de fármacos hidrofóbicos. Entre los diversos vehículos de administración de fármacos para la liberación sostenida y controlada del fármaco, ha habido mucho interés en las micelas de copolímero como efectivos portadores de suministro de fármacos. Aunque el tensoactivo molecular puede solubilizar con éxito fármacos hidrofóbicos, la aplicación de una micela tensoactiva de bajo peso molecular para sistemas de transporte de fármacos es muy limitado, porque las micelas son difíciles de modificar (Figura 13).⁴⁵

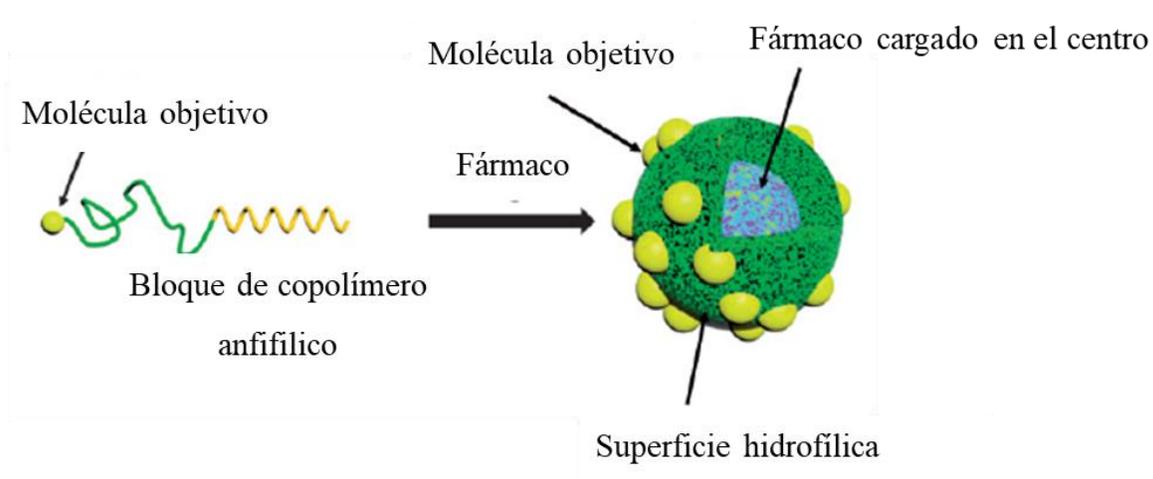


Figura 13. Concepto de la formación de una micela polimérica.⁴⁵

2.6 INGENIERIA DE CRISTALES

La idea principal de la ingeniería de cristales es el diseño de estructuras periódicas con la organización deseada que hace posible lograr o modificar una propiedad deseada en el material creado. Este diseño está basado en la posibilidad de predecir características estructurales y algunas otras cualidades del material resultantes a partir del conocimiento

sobre la naturaleza y estructura de los bloques de construcción que forman la fase cristalina: moléculas, iones, centros de coordinación, y ligantes. Este concepto fue validado por G. M. J. Schmidt quien demostró que la disposición de las moléculas en una fase condensada puede ser un factor decisivo que define la reactividad de las moléculas y la estereoquímica de los productos. El problema fundamental de la ingeniería de cristales es en la elección del bloque de construcción para general un cristal que muestre la estructura y propiedades deseadas.²

Un cristal molecular consta de moléculas contenidas juntas por interacciones intermoleculares. Un cristal también puede considerarse una red, en la que las moléculas son los nodos y las interacciones intermoleculares son las conexiones entre los nodos.

Gran parte del trabajo inicial sobre sistemas principalmente orgánicos se centró en el uso de enlaces de hidrógeno, aunque con la reciente extensión a los sistemas inorgánicos, el enlace de coordinación también ha surgido como una herramienta poderosa para la ingeniería de cristales. Además de esto, especialmente a través de estudios durante la última década, el uso de enlaces halógenos ha demostrado ser beneficioso para proporcionar un control adicional en el diseño de cristales. Otras fuerzas intermoleculares tales como las interacciones π - π han sido explotados en los estudios de ingeniería de cristales. Sin embargo, las dos estrategias más comunes en la ingeniería de cristales todavía emplean solo enlaces de hidrógeno y enlaces de coordinación.⁴⁶

Un avance importante en el campo de la ingeniería de cristales en la última década está relacionado con el desarrollo de estrategias de diseño para cristales bicomponentes y multicomponentes los cuales también son conocidos como cocristales. El diseño de cocristales es una tarea difícil, ya que implica el reconocimiento entre diferentes moléculas que pueden ser completamente diferentes en forma y tamaño. Por lo tanto, cuanto mayor sea el número de componentes de un cristal, más difícil será sintetizarlo. Esto se logra con mayor frecuencia con fuertes interacciones intermoleculares.

La principal relevancia de los cristales multicomponente, además del desafío sintético, surge de la ventaja de ajustar una propiedad particular cambiando los componentes. El principal desarrollo en esta área se centra en el diseño de cocristales farmacéuticos. Los cocristales farmacéuticos generalmente se componen de un API (ingrediente farmacéutico activo) con otras sustancias moleculares que se consideran seguras de acuerdo con las pautas

proporcionadas por la OMS (Organización Mundial de la Salud). Se ha demostrado que varias propiedades (como solubilidad, biodisponibilidad, permeabilidad) de un API pueden modularse mediante la formación de cocristales farmacéuticos.⁴⁷

El polimorfismo es el fenómeno en el que el mismo compuesto químico existe en diferentes formas cristalinas. A los inicios del desarrollo de la ingeniería de cristales, el polimorfismo no se comprendía adecuadamente y no se estudiaba por completo. Sin embargo, hoy en día es una de las ramas más interesantes de la ingeniería de cristales , en parte porque las formas polimórficas de fármacos pueden tener derecho a una protección de patente independiente si muestran propiedades nuevas y mejoradas sobre las formas cristalinas conocidas. Con la creciente importancia de los medicamentos genéricos, se espera que la importancia de la ingeniería de cristales para la industria farmacéutica crezca exponencialmente.⁴⁸

El diseño de un material cristalino con propiedades específicas requiere una comprensión de las características moleculares y cristalinas del material en relación con sus propiedades mecánicas .Una propiedad mecánica es la respuesta de un material a una tensión o carga aplicada. Hay cuatro propiedades mecánicas de considerable interés para los materiales cristalinos (plasticidad , elasticidad , fragilidad y resistencia al cizallamiento), pero los cristales orgánicos pueden demostrar una variedad de tales propiedades. Las propiedades mecánicas pueden definirse por sus características macroscópicas y microscópicas.⁴⁹

Las estrategias de ingeniería de cristales también se han aplicado al campo de semiconductores. El campo de los semiconductores orgánicos es un área de investigación reciente con esfuerzos para diseñar materiales con altas conductividades como reemplazo de los conductores basados en metales. Los materiales orgánicos son de interés por su bajo costo, flexibilidad y bajo temperaturas bajas de procesamiento, sin embargo, las propiedades de transporte de carga aún no son adecuadas para comercialización.

Específicamente, los materiales π -conjugados han recibido la mayor atención debido al número de anillos aromáticos y potencial para lograr apilamiento π . En este contexto, se han realizado investigaciones aplicando estrategias de cocrystalización para lograr apilamiento cara a cara π - π en moléculas basadas en semiconductores orgánicos (por ejemplo, tiofeno, antraceno). El empaque cristalino de los componentes individuales está dominado por el apilamiento borde a la cara

Sin embargo, cuando el derivado de semiconductor orgánico se cocrystaliza con derivados de resorcinol a través de enlaces de hidrógeno O-H•••N, se logra una geometría de apilamiento cara a cara, donde los conjuntos se apilan uno encima del otro, produciendo una estructura π extendida.⁵⁰

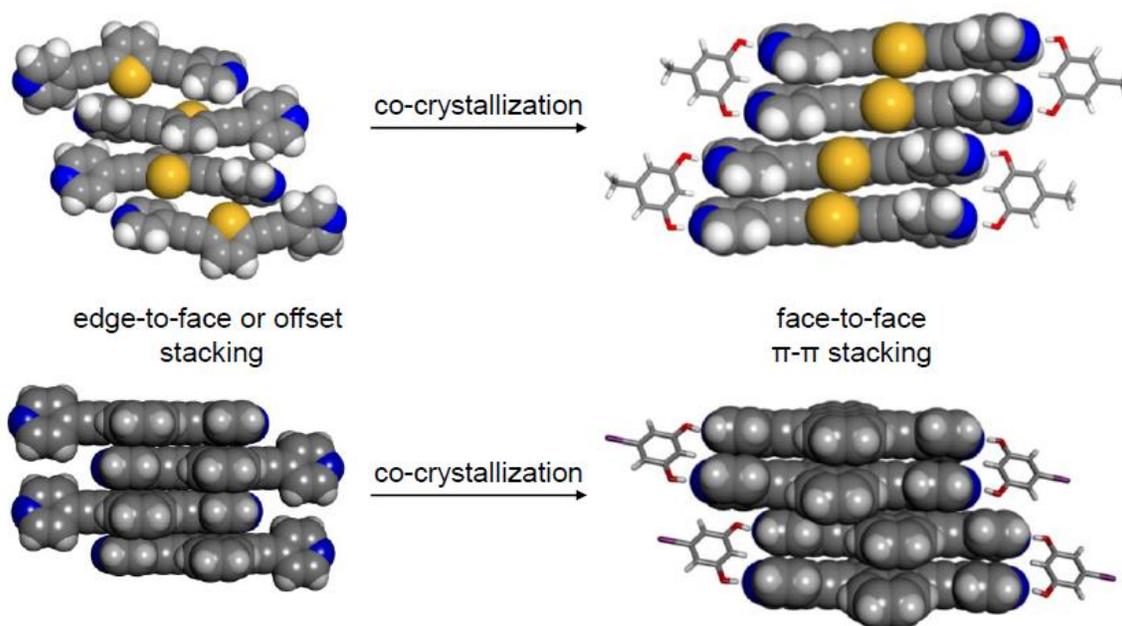


Figura 14. Estrategia de cocrystalización aplicada a moléculas semiconductoras orgánicas para lograr el apilamiento cara a cara.⁵⁰

La separación de enantiómeros a menudo puede ser un desafío, especialmente cuando fallan los métodos cromatográficos. La cocrystalización se puede usar para lograr una resolución quiral. El ejemplo clásico de la utilidad de los cocrystalos en este aspecto es la separación enantiomérica a escala industrial de 3-(amoniometil)-5 metilhexanoato. La forma S es un intermediario clave en la síntesis del fármaco anticonvulsivo Lyrica (pregabalina). El agente resolutivo de elección es el (S)- (+)- ácido mandélico por lo que el resultado de una cocrystalización conduce al aislamiento de cristales multicomponente 1:1 formados entre la forma S de 3-(amoniometil)-5-metilhexanoato. La estructura está sostenida por un patrón complejo de enlaces de hidrógeno.⁵¹

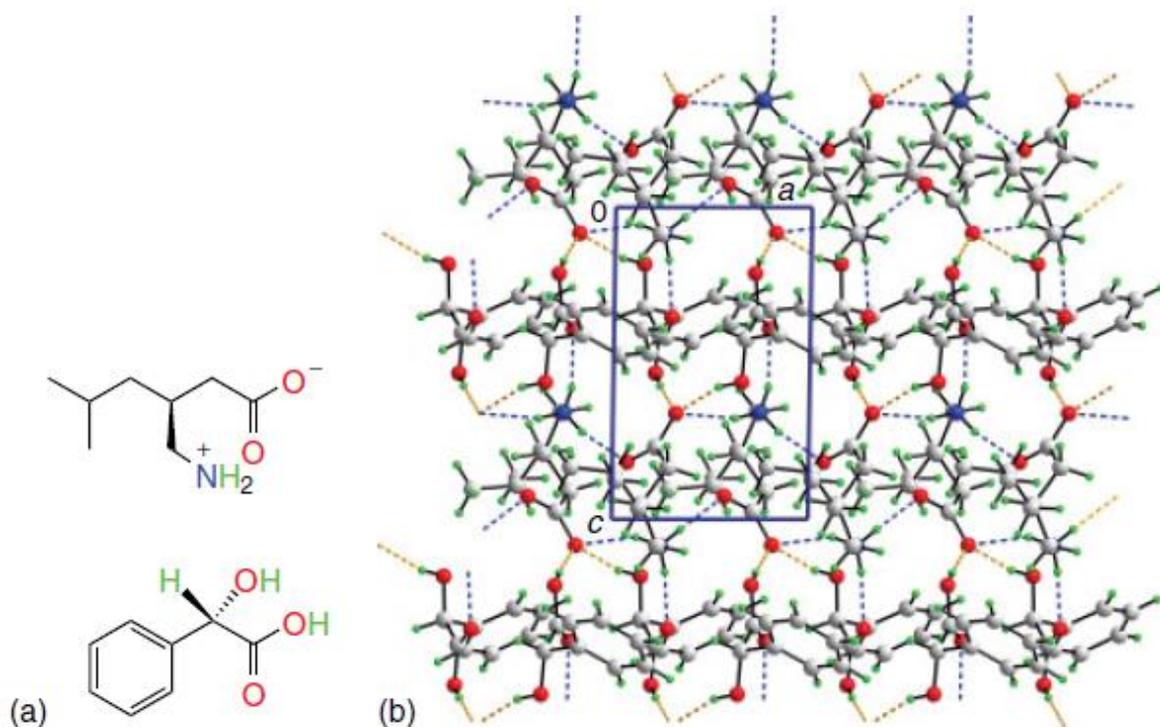


Figura 15. Cristales multicomponente para resolución enantioméricas. (a) Estructuras químicas gen para 3- (amoniometil) -5- metilhexanoato (estructura superior) y ácido (S) -mandélico y (b) Estructura cristalina que comprende filas alternas de 3- (amoniometil) -5-metilhexanoato y ácido (S) -mandélico.⁵¹

Los polímeros de coordinación (CP) están compuestos de iones metálicos y ligandos orgánicos como constituyentes primarios unidos a través de enlaces covalentes y otros enlaces químicos débiles para generar redes de tipo ensamblaje infinito. En el caso de estructuras ordenadas, pueden denominarse redes de coordinación o redes metal orgánicas (MOF). El diseño y síntesis de tales redes cristalinas con estructuras y propiedades deseadas iónicas o de los bloques de construcción moleculares y los análisis de sus geometrías se hace a través de la ingeniería de cristales.

La ingeniería de cristal de los CP ha atraído una gran atención no solo debido a sus potenciales propiedades como nuevos materiales similares a la zeolita para separación, almacenamiento y catálisis, sino también por sus intrigantes topologías estructurales. La gama y variedad de estructuras inorgánicas autoensambladas que puede construirse depende

de la presencia de interacciones metal-ligando adecuadas y supramoleculares, es decir, enlaces de hidrógeno y otras interacciones débiles.⁵²

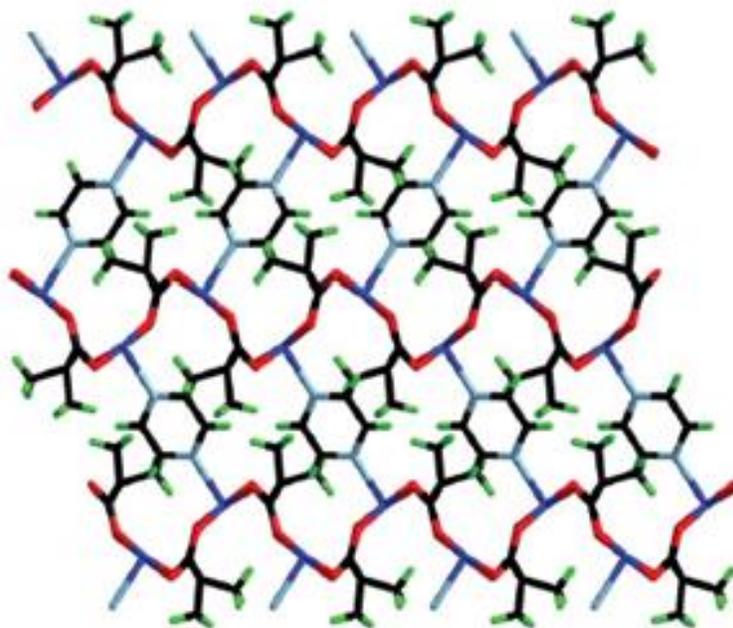


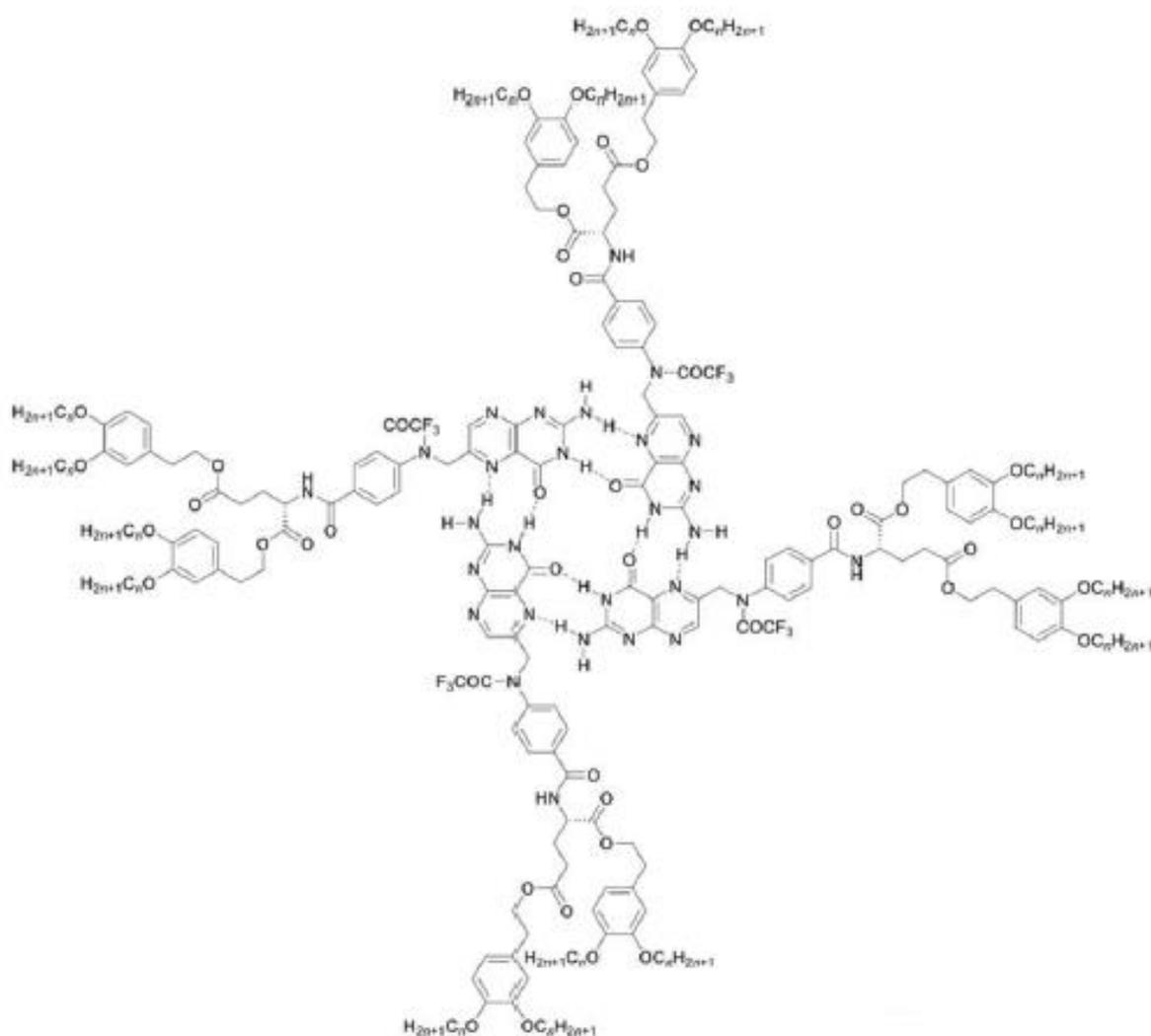
Figura 16. Vista del polímero de coordinación 3-D formado por los átomos de cobre con puentes de carboxilato unidos a través de pirazina y 4,4-bipiridina.⁵³

2.7 APLICACIONES DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES

Sistemas químicos como proteínas, ADN, lípidos y organismos complejos que forman parte de la vida comprenden en su mayoría miles de moléculas simples unidas a través de interacciones intermoleculares no covalentes. Para entender y simular los sistemas naturales, la química supramolecular ha emergido como un campo de investigación en este tópico al organizar bloques de construcción molecular pequeños hacia formas bien definidas y arquitecturas altamente ordenadas a diferentes escalas.

En química supramolecular, se pueden construir bloques de construcción supramoleculares semejantes a los que se encuentran en sistemas biológicos mediante el uso de enlaces de

hidrógeno direccionales. La construcción de ensamblajes de columnas 1D basados en macrociclos no covalentes formados a través de enlaces de hidrógeno es una estrategia prometedora para ensamblar y amplificar las propiedades ópticas y electrónicas intrínsecas de pequeños bloques de construcción funcionales. De esta manera, utilizando enlaces de hidrógeno, se han construido estructuras tipo roseta. Las rosetas supramoleculares se basan principalmente en pares de enlaces de hidrógeno complementarios de dos heterociclos o de un solo heterociclo (Figura 17).⁵⁴



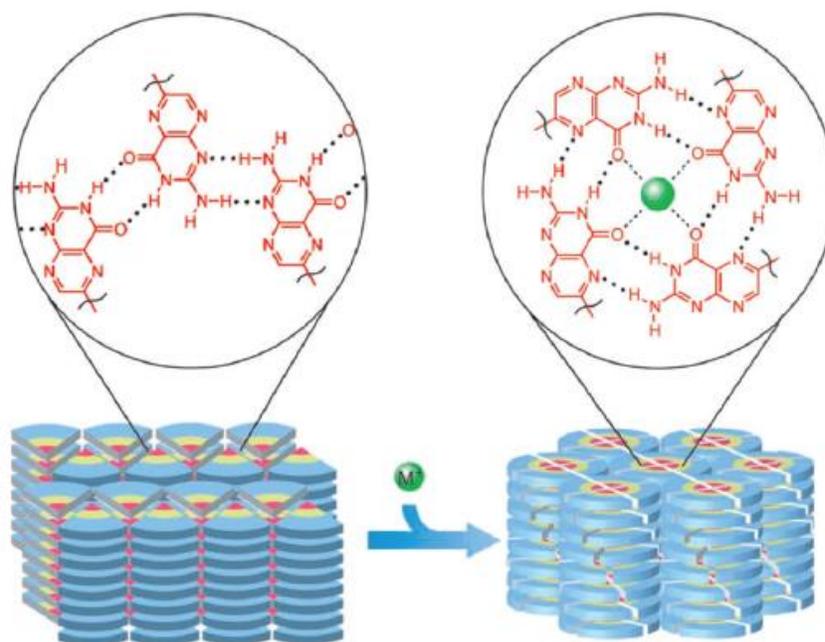


Figura 17. (a) Estructura química de la roseta tetramérica. (b) Cambios estructurales de cristales líquidos supramoleculares basados en derivados del ácido fólico, la presencia de un ion induce un cambio en el patrón de enlaces de hidrógeno, como resultado, la estructura de la cinta cambia a una estructura de disco.⁵⁴

Entre los sistemas con diversos tipos de interacciones no covalentes, las arquitecturas supramoleculares construidas con base en interacciones π - π muestran propiedades distintivas al introducir moléculas conjugadas luminiscentes en los sistemas supramoleculares.⁵⁵

El reconocimiento de aniones es uno de los tópicos más interesantes en química supramolecular debido a su relevancia para la biología y los sistemas ambientales. Debido a los tipos limitados de interacciones no covalentes de unión a aniones y también debido a las diferentes estructuras y propiedades de aniones cuando se comparan con iones metálicos, el reconocimiento de aniones eficiente y selectivo sigue siendo un gran desafío. El descubrimiento de nuevas interacciones de enlaces no covalentes hacia el reconocimiento de aniones incrementa significativamente el rápido desarrollo del campo. Se han diseñado y sintetizado novedosos macrociclos y cajas con el ensamble de anillos aromáticos electro deficientes alineados asegurando de esta manera la máxima cantidad de interacciones anión- π .⁵⁶

Como un ejemplo de esto, tetraoxacalix-[2]-areno [2] triazina 3 es un compuesto perfecto para unir muchos aniones mediante interacciones anión- π . Su afinidad hacia los aniones, sin embargo, varía drásticamente dependiendo de la estructura de aniones. Por ejemplo, en contraste con una gran constante de unión para la complejación de nitratos, la selectividad para BF_4^- y PF_6^- es muy bajo. Para obtener selectividad de unión para aniones tetraédricos y octaédricos, la jaula 8 contiene cuatro los anillos de triazina dispuestos tetraédricamente (Figura 18).

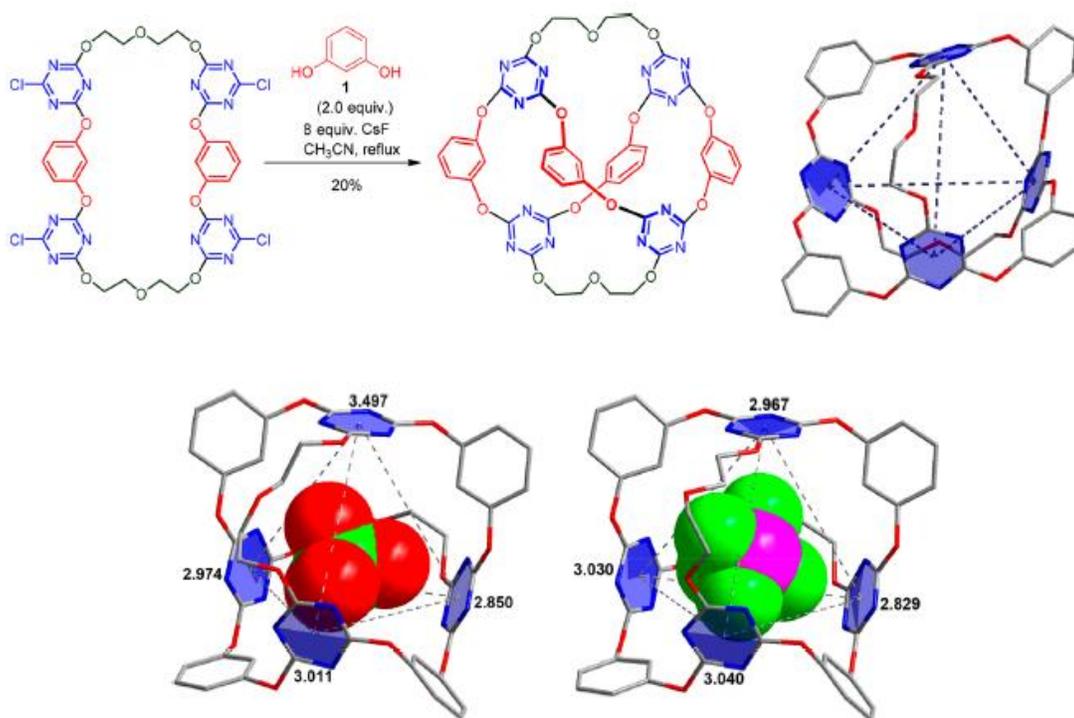


Figura 18. Estructura de rayos X de la caja que puede reconocer los aniones ClO_4^- y PF_6^- .⁵⁶

En este sentido también se han utilizado sistemas basados en redes metal-orgánicas para diversas aplicaciones, la investigación de estas redes (MOF) en el campo de los materiales porosos cristalinos dado lugar a diversas aplicaciones. Las ventajas que tienen los MOF sobre otros materiales son síntesis ajustables, arquitecturas prediseñadas, e interacciones anfitrión-

huésped adecuadas. De esta manera se han desarrollado sistemas los cuales son capaces de absorber moléculas y de forma selectiva con potencial aplicación en la industria petroquímica como por ejemplo utilizando la diaminotriazina como núcleo deficiente en electrones (DAT) adjunto a un bloque de ácido monocarboxílico se obtuvo una estructura supramolecular DAT-MOF-1. El análisis estructural reveló un armazón tridimensional (3D) con tamaño de poros de $6.71 \text{ \AA} \times 7.08 \text{ \AA}$ a lo largo del eje cristalográfico a . Dado que las paredes de los poros contenían anillos de triazina deficientes en electrones, DAT-MOF-1 mostró excelentes propiedades de separación de benceno/ciclohexano (Figura 19).⁵⁷

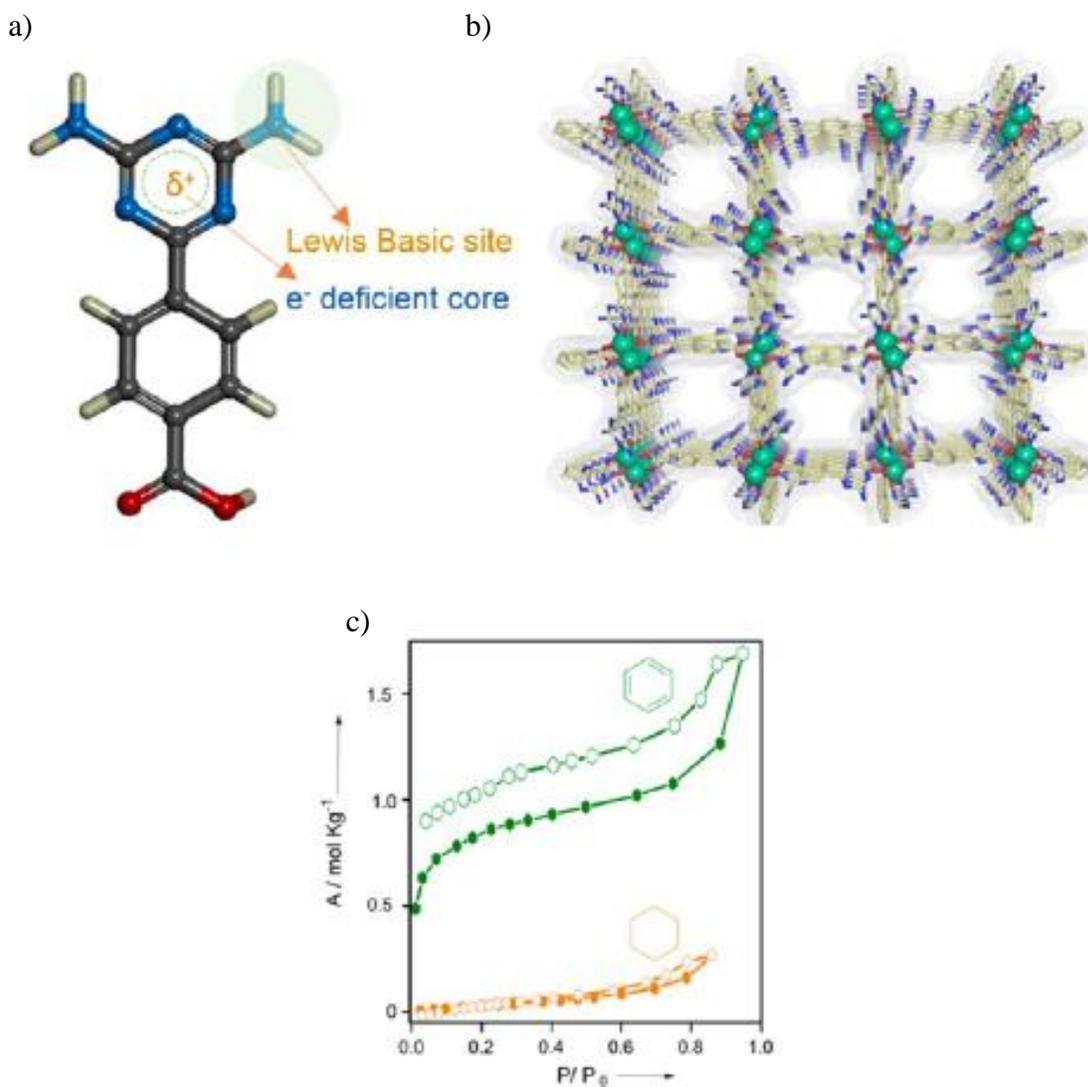


Figura 19. Representación del ligando basado en el núcleo de DAT. (b) Vista de los poros de DAT-MOF-1 a lo largo del eje *a*. (c) Perfil de adsorción de benceno y ciclohexano a 298 K usando DAT-MOF-1.⁵⁷

Disposiciones columnares de complejos metálicos y apilamientos alternados de cationes-aniones se encuentran entre los arreglos más interesantes de estructuras en estado sólido, ya que interacciones metal-metal o entre los centros metálicos y los aniones a menudo conducen a propiedades valiosas del material. Además se conocen compuestos de coordinación metal-orgánicos que fueron ensamblados en cajas moleculares que permiten la captación de moléculas huésped en sus cavidades, Figura 20.⁵⁸

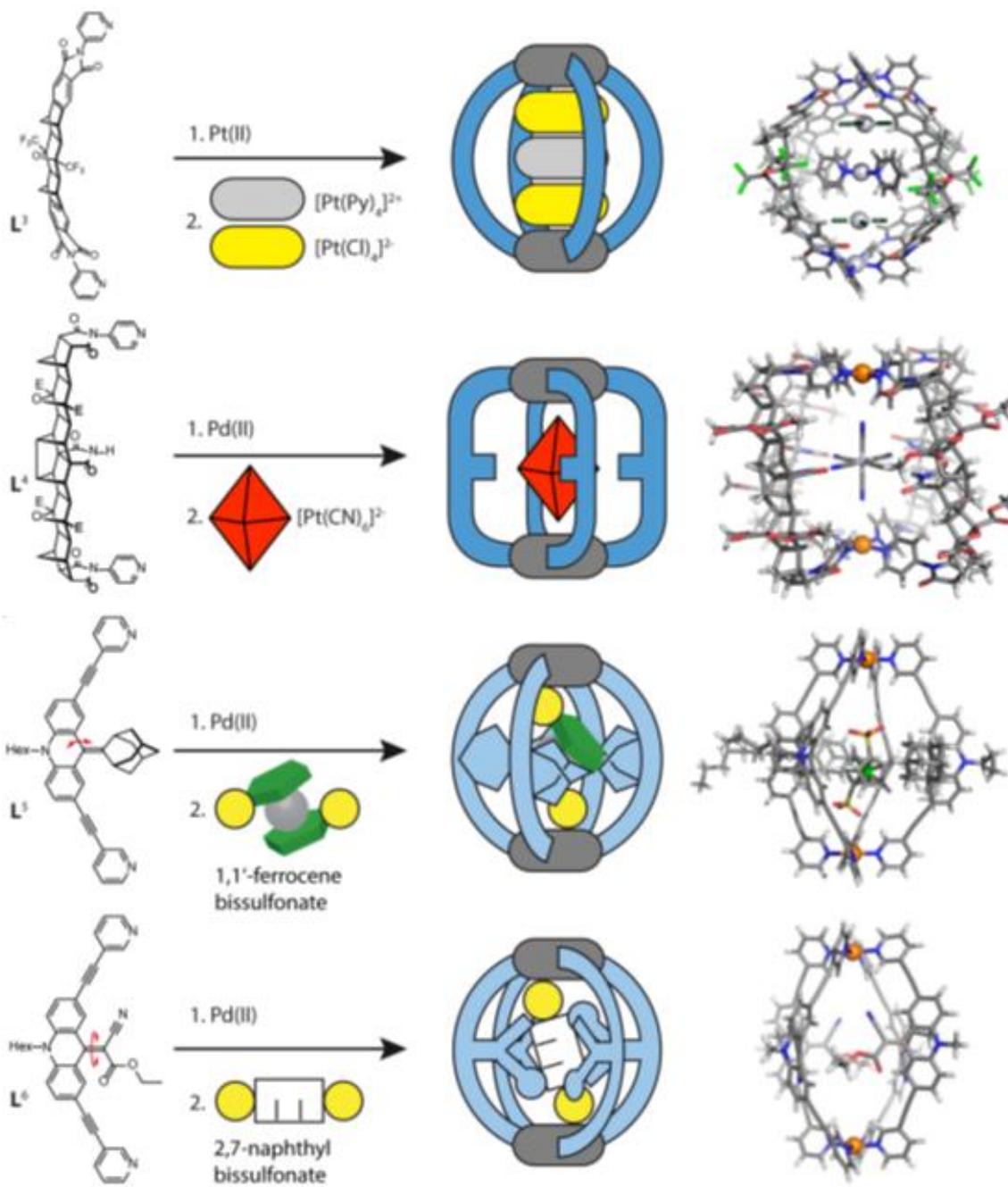
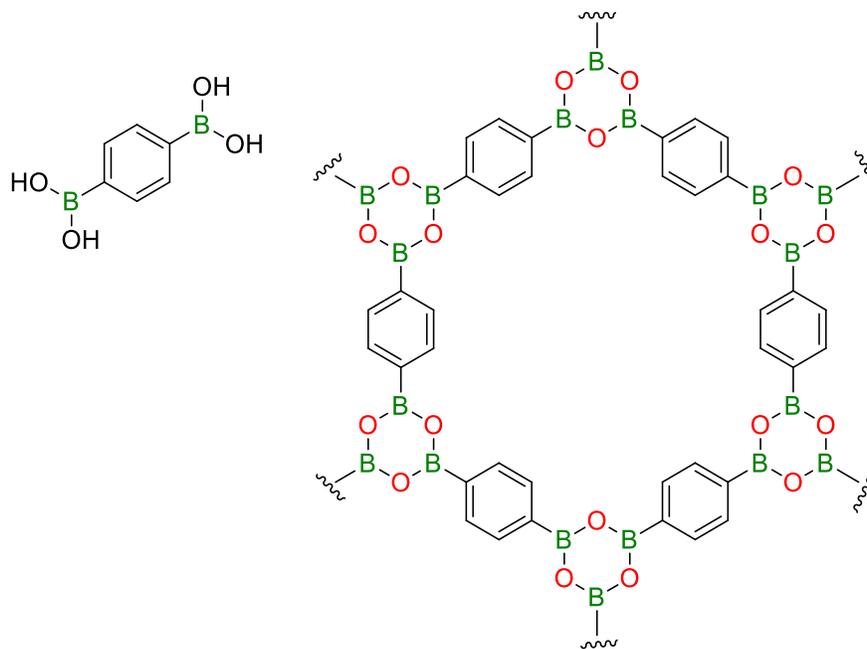


Figura 20. Ensamblaje de diferentes jaulas metal-orgánicas y encapsulación de huéspedes en sus cavidades $[M_2L_4]$ ($M = Pd, Pt$).⁵⁸

2.8 SISTEMAS AROMÁTICOS COMO CENTROS Y ESPACIADORES EN BLOQUES CONSTRUCTORES PARA AUTOENSAMBLE

2.8.1 Espaciadores aromáticos basados en carbono

Como se ha visto hasta el momento, se ha realizado principalmente la síntesis de bloques de construcción para ensamblajes supramoleculares, cuya base estructural está constituida por anillos aromáticos, lo que ofrece una ventaja para la cristalización de estas moléculas al favorecer interacciones π - π . Los bloques de construcción planos que tienen grupos funcionales que se pueden polimerizar dan como resultado la formación de conjuntos covalentes poliméricos extendidos 2D. Por ejemplo, empleando a partir de ácidos arildiborónicos y aprovechando las ventajas de deshidratación térmica se pueden preparar sistemas COF (Figura 21). Para el caso de estos constructores es posible variar la longitud del conector (espaciador) aromático lo que permite la obtención de ensamblajes 2D con un tamaño de poro variado.⁵⁹



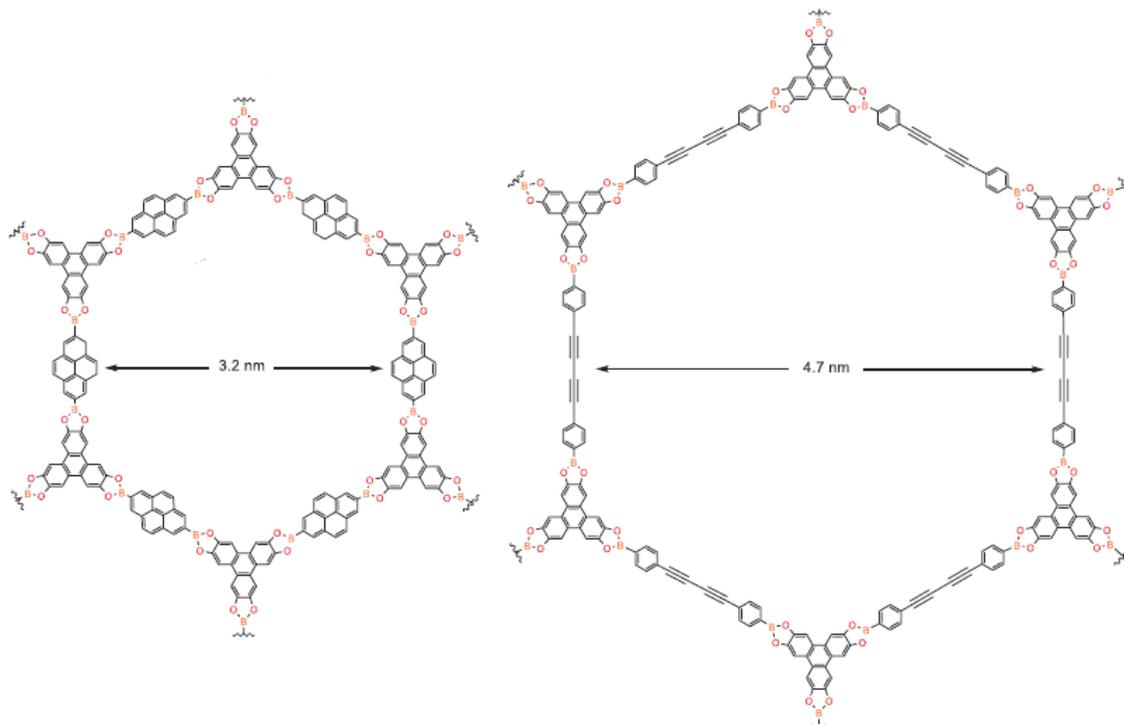


Figura 21. Representación de redes 2D construidas por bloques constructores dinucleares de boro.⁵⁹ De igual forma empleando como componentes trinitroxidos y trialcoxiaminas es posible la formación de otras redes poliméricas (Figura 22).⁵⁹

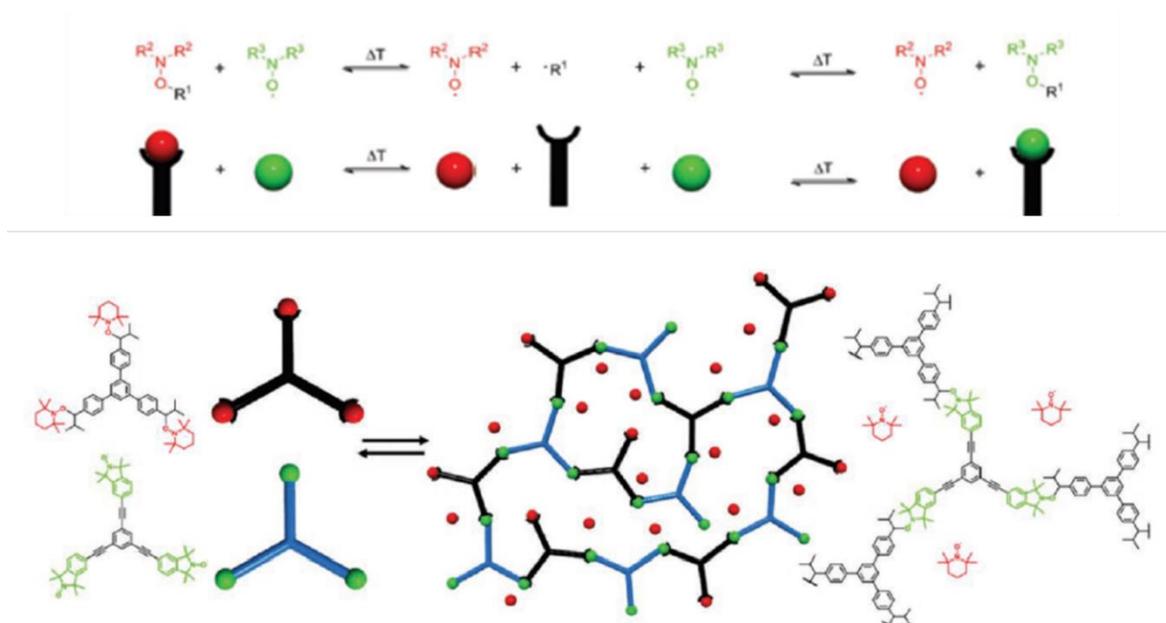


Figura 22. Representación esquemática de redes poliméricas formadas entre trialcoxiaminas y trinitroxidos.⁵⁹

También utilizando moléculas con grupos aromáticos como espaciadores se han obtenido diversas redes metal orgánicas las cuales son esenciales para el desarrollo de materiales optoelectrónicos que dependen de una eficiente transferencia de carga, Liuvob y colaboradores utilizaron un bloque de construcción supramolecular donde la funcionalización con isoftalato permitió un empaquetamiento dirigido hacia la interacción de cromóforos aromáticos como los anillos de antraceno.⁶⁰

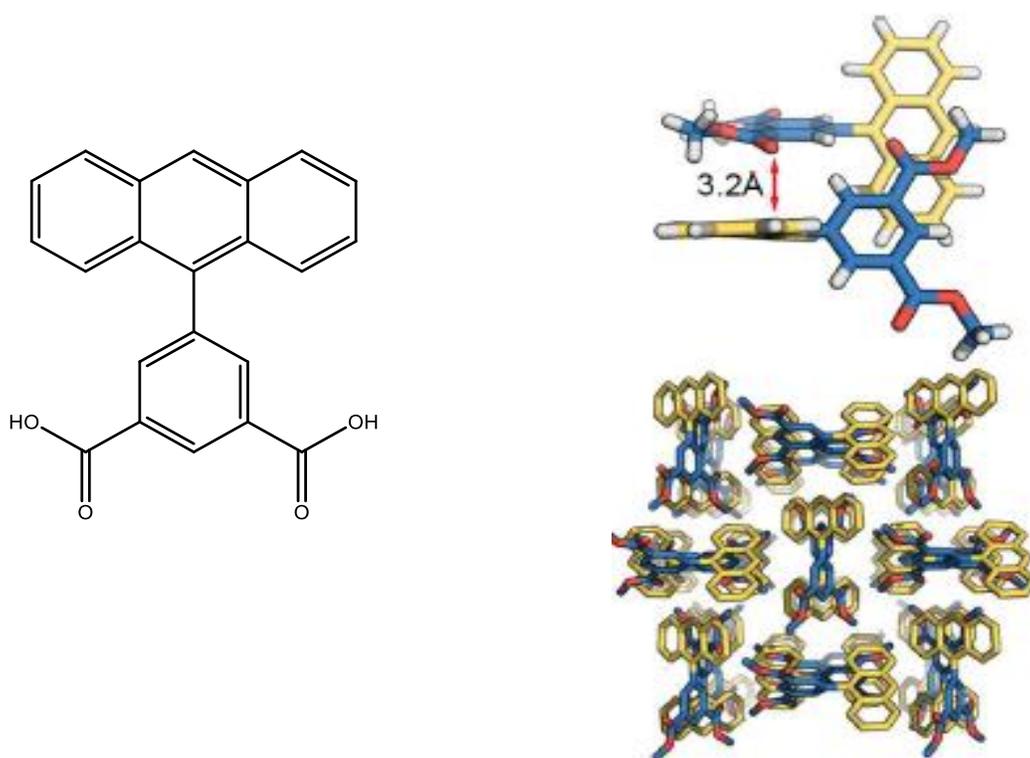


Figura 23. Estructuras cristalinas que muestran un empaquetamiento por interacciones π - π e interacciones de transferencia de carga entre los grupos isoftalato electrodeficientes y los cromóforos de antraceno ricos en electrones.⁶⁰

2.8.2 Espaciadores (hetero)aromáticos

Existen diversos reportes de sistemas que incluyen en su estructura anillos aromáticos deficientes en electrones, los cuales son capaces de lograr el reconocimiento de moléculas aromáticas con alta densidad electrónica. Un ejemplo constituye el trabajo de tesis de

Doctorado del Dr. Gonzalo Campillo, el cual utilizando una estructura tipo pinza formada por un aducto diborónico de 4-4'-bipiridina que actúa como anfitrión es capaz de formar cocrystalales con pireno. El aducto y el pireno forman un complejo sándwich (B←N enlace = 1,654 (3) Å, THC = 80%), en el cual dos moléculas de pireno participan en fuerzas $\pi\cdots\pi$ cara a cara (Figura 24a). La separación de los anillos aromáticos es de 4.02 Å, lo que produce un apilamiento π cara a cara eficiente a lo largo del eje *b* (Figura 14b).⁶¹

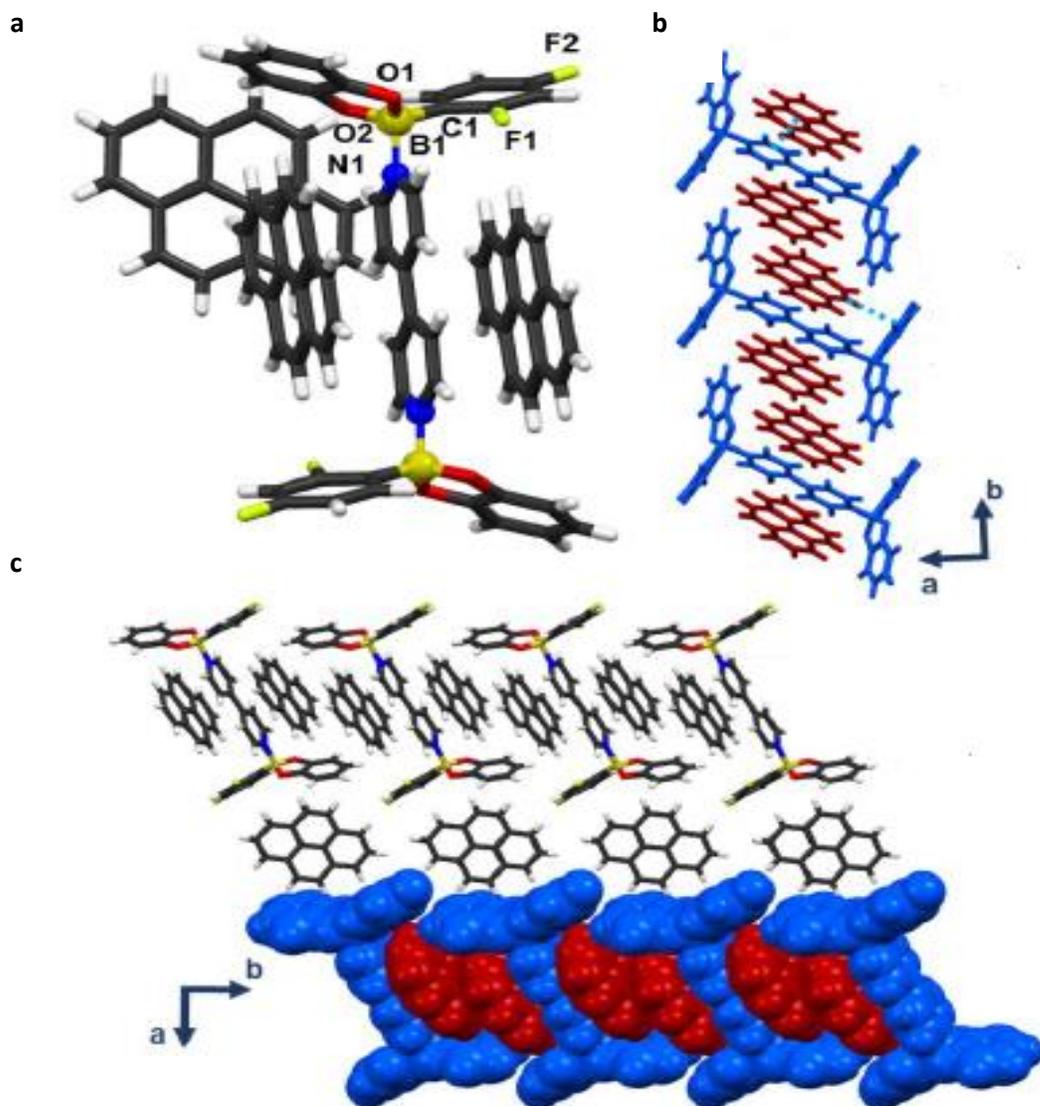


Figura 24. a) Estructura cristalina del aducto diborónico de 4-4'-bipiridina con pireno b) Columna de apilamiento π c) Empaquetamiento extendido.⁶¹

Utilizando ligantes heteroaromáticos se han obtenido también estructuras tipo doble capsula junto con iones metálicos de paladio como nodos. Estas capsulas tienen el volumen adecuado para formar complejos anfitrión-huésped con moléculas de C₆₀.⁶²

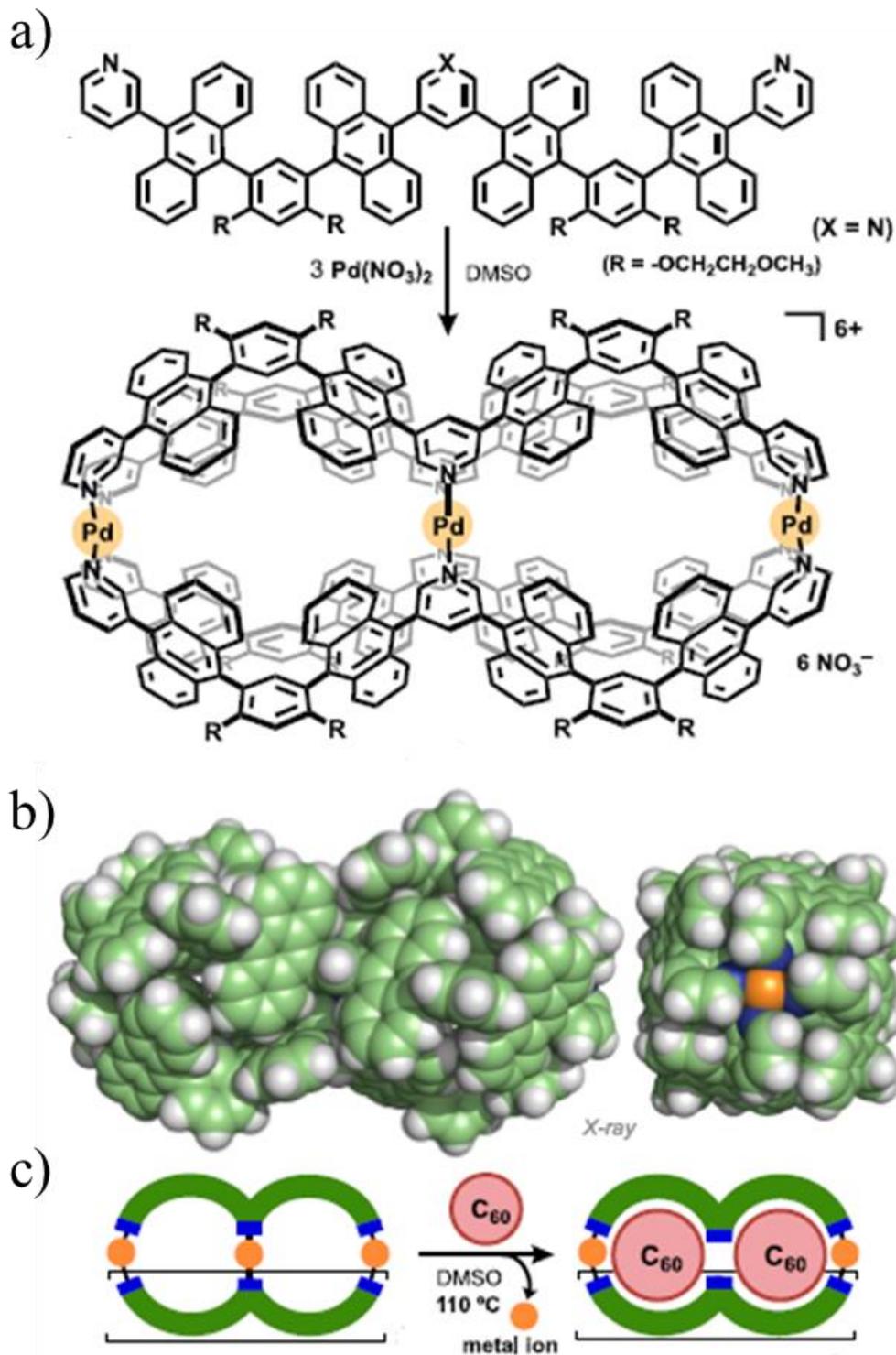


Figura 25. a) Formación de una doble capsula, b) Figura de llenado del espacio de la doble capsula, c) Formación del complejo anfitrión-huésped con forma de cacahuete entre la doble capsula y el C₆₀.⁶²

También se han obtenido metalocajas con estructura trigonal-prismática utilizando unidades trifeníleno con grupos heteroaromáticos en los extremos como bloques constructores e iones metálicos como nodos que puede encapsular coroneno, Figura 26.⁶³

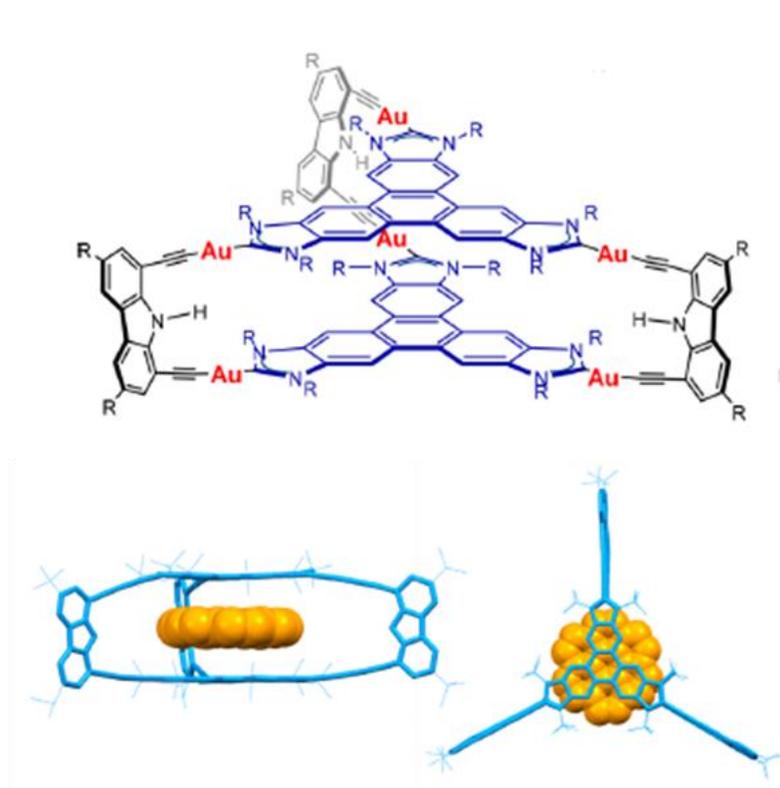


Figura 26. Metalocaja trigonal-prismática con presencia de dos paneles cofaciales conjugados policíclicos usada para la encapsulación de coroneno.⁶³

Otro ejemplo relacionado es una caja formado entre un pireno tipo tris-imidazolio e iones Pd(II) que puede reconocer C60 y C70 Figura 27.⁶³

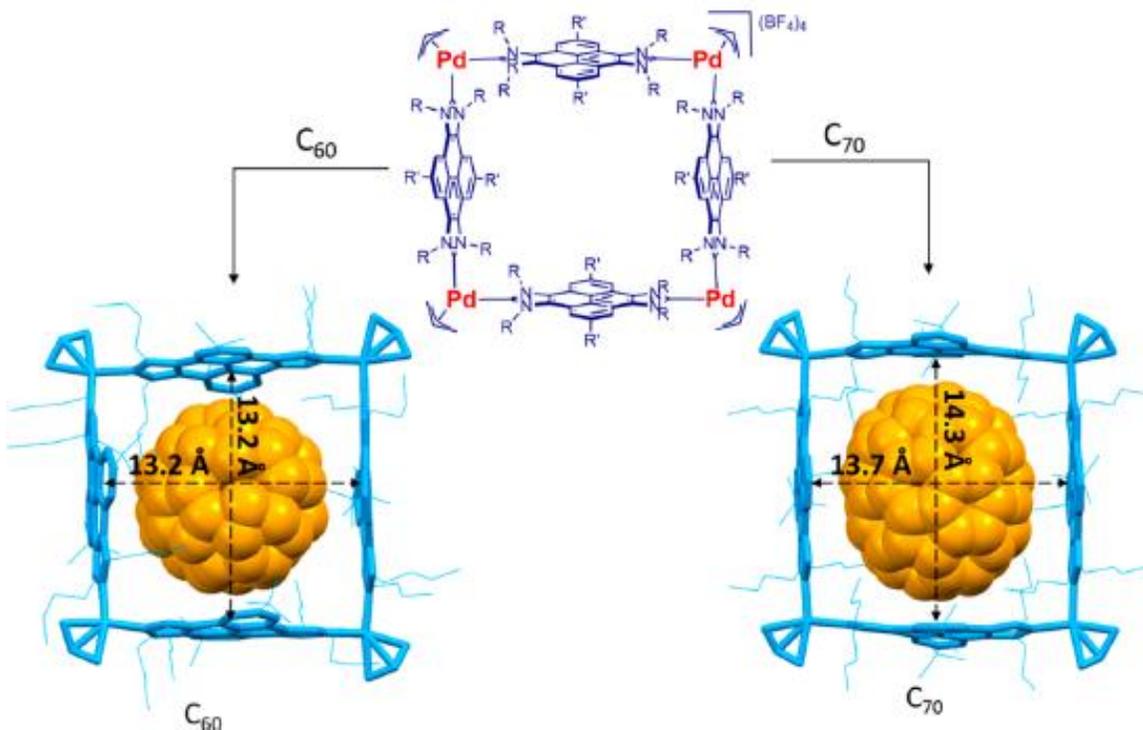


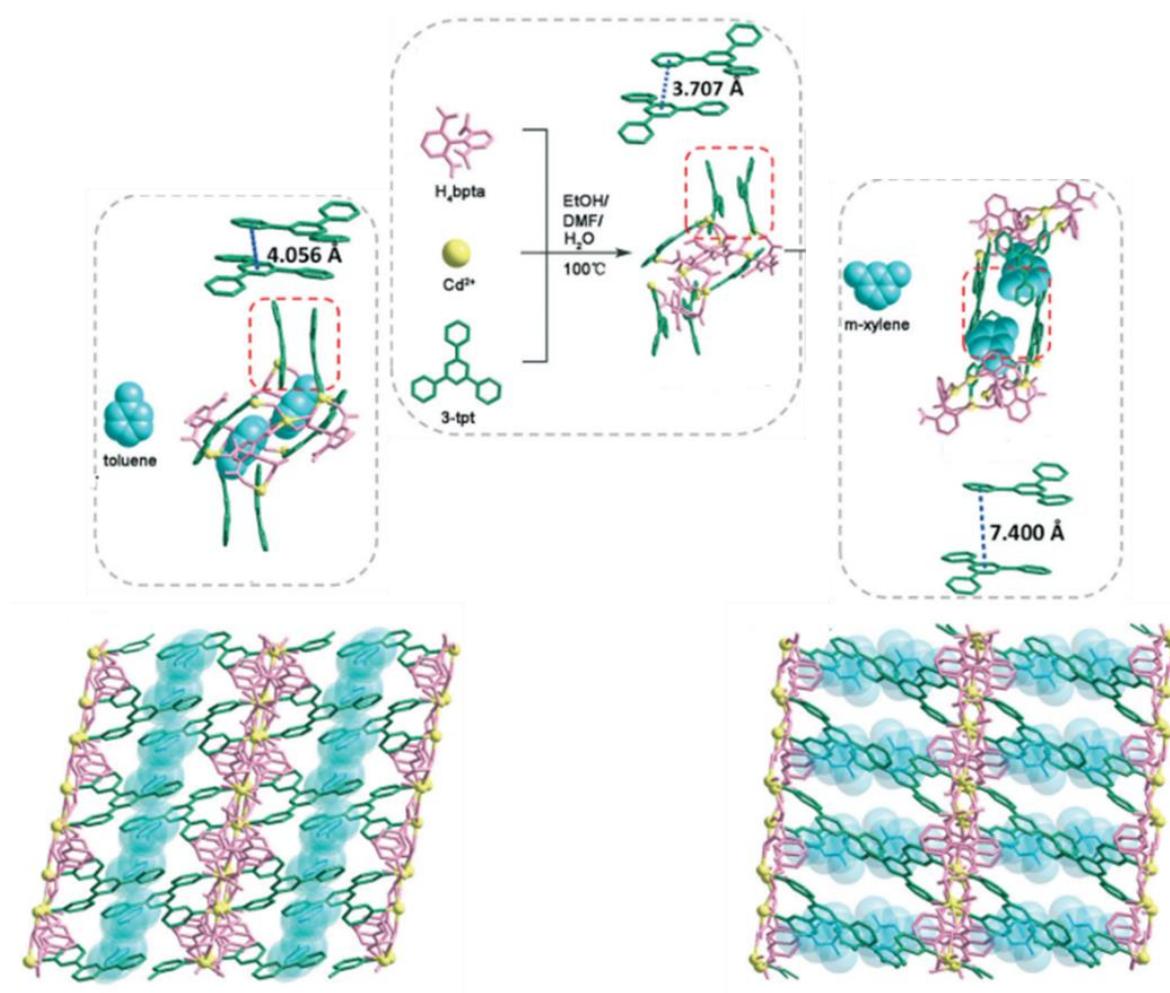
Figura 27. Metalocaja a base de paladio para la encapsulación de C_{60} y C_{70} .⁶³

1,3,5-Triaril-s-triazinas halo-sustituidas son buenos candidatos para la síntesis de bloques constructores con simetría C_3 , visto por el lado sintético al tener un control sobre los sustituyentes sobre los grupos fenilo y también visto por el aspecto supramolecular al poder generar interacciones π del tipo donador-aceptor.⁶⁴ Anteriormente, derivados de triaril-s-triazina han probado tener un gran potencial en el área de materiales por su capacidad para formar interacciones π , como se presenta a continuación.

El grupo de Yun-Feng ha trabajado en la síntesis y caracterización de un polímero de coordinación 2D formado entre iones Cd(II), 2,4,6-tris(3-piridil)-1,3,5-triazina y el ácido (1,1'-bifenil)-2,2',6,6'-tetracarboxílico. Con este polímero posteriormente se estudió el reconocimiento de homólogos del benceno a través de interacciones π - π . Como se muestra en la Figura 28, con este sistema es posible el reconocimiento de moléculas como el tolueno y el *m*-xileno.⁶⁵

El grupo de investigación de Dipak realizó la síntesis de una estructura supramolecular tipo caja haciendo reaccionar un compuesto de Pd con las posiciones cis en la esfera de

coordinación bloqueadas Pd(tmeda)(NO₃)₂ donde tmeda= tetrametiletilendiamina, con un ligante con centro de anillo de triazina, dando como resultado la molécula mostrada en la Figura 29. Se observa que los ligantes y bloques constructores de Pd ocupan las caras y



vértices de un octaedro.⁶⁶

Figura 28. Polímero de coordinación formado entre iones Cd(II) con 2,4,6-tris(3-pyridyl)-1,3,5-triazina (3-tpt) y ácido (1,1'-bifenil)-2,2',6,6'-tetracarboxílico mostrando el almacenamiento de moléculas homólogas al benceno a través de interacciones π - π .⁶⁵

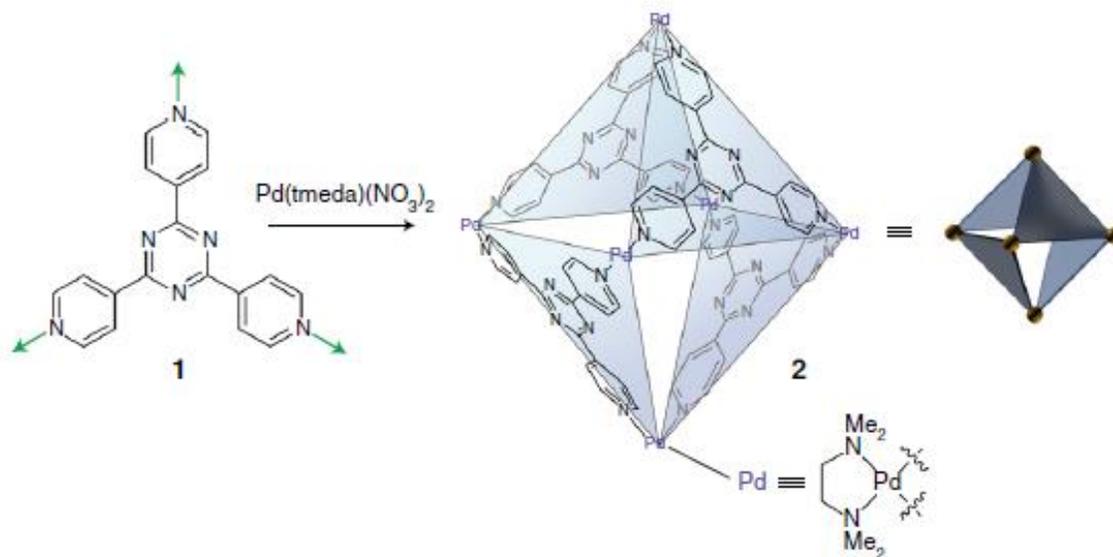


Figura 29. Formación de una caja octaédrica empleando un ligante derivado de triazina y un compuesto de paladio (II) con las posiciones cis bloqueadas.⁶⁶

2.8.3 Importancia del reconocimiento de moléculas aromáticas

Las interacciones intermoleculares que involucran anillos aromáticos son clave tanto en procesos de reconocimiento químico como biológico. Su comprensión es esencial para el diseño racional de medicamentos. Diferentes aproximaciones- estudios biológicos, estudios de reconocimiento molecular con receptores artificiales, bases de datos cristalográficas, estudios en fase gas, y cálculos teóricos, se complementan para generar una profunda comprensión de los parámetros estructurales y energéticos de modos de reconocimiento individual que involucran anillos aromáticos.⁹

Las estructuras y energías de estabilización de los sistemas aromáticos están determinadas principalmente por la dispersión y, en menor medida por las energías electrostáticas. En consecuencia, el apilamiento de los sistemas aromáticos juega un papel importante en muchos aspectos de biología. Específicamente, el apilamiento (y la dispersión) es responsable para la estructura de doble hélice del ADN, para la estructura de centros hidrofóbicos de proteínas, y también para la estructura de complejos de proteínas de ADN.

Estos hallazgos tienen fundamentales consecuencias, ya que la estructura de las biomacromoléculas es responsable de su función, por ejemplo, la estructura de doble hélice de ADN es esencial para el almacenamiento y transferencia de información genética.⁶⁷

Como las interacciones aromáticas son responsables de tantos fenómenos, el estudio de tales interacciones se vuelve de interés. En química medicinal una mejor comprensión de las interacciones aromáticas π - π puede potenciar el descubrimiento de nuevos compuestos biológicamente activos. La utilidad de las interacciones no covalentes también parece estar involucrada en la estabilización de proteínas y la formación de receptores sintéticos.⁶⁸

Como ejemplo de un receptor sintético se muestra en la Figura 30 la estructura de una caja orgánica la cual mostró una exitosa aplicación como receptor para moléculas de harmina y berberina.⁶⁹

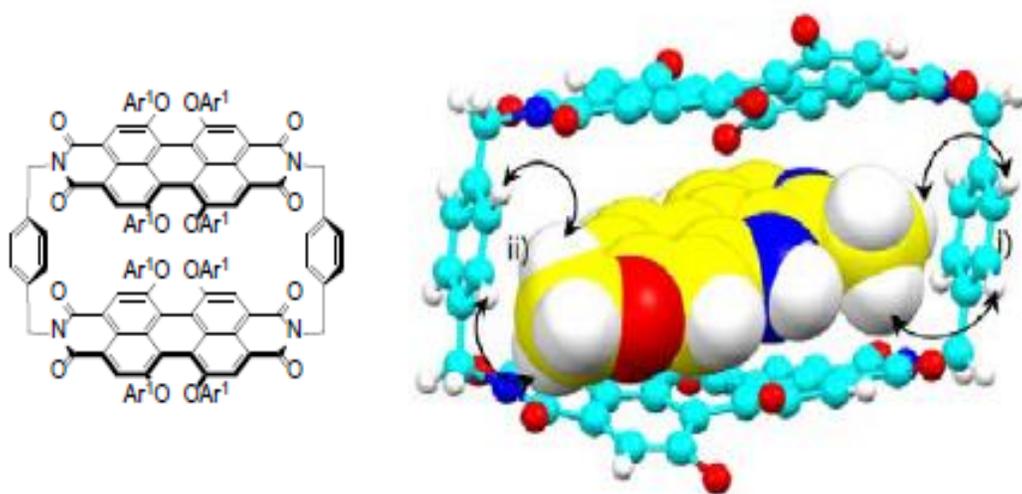


Figura 30. Estructura molecular de una caja orgánica para el reconocimiento de harmina y berberina, vista frontal de la estructura propuesta para el complejo formado por la encapsulación del alcaloide aromático rico en electrones usando el método de cálculo PM7.⁶⁹

2.9 COMPUESTOS DE ORGANOESTAÑO (IV)

2.9.1 Métodos de preparación de compuestos de organoestaño (IV)

Durante muchos años, los metales de transición, específicamente el estaño y sus aleaciones, han jugado un papel importante en el desarrollo de la humanidad. Entre estos

han destacado los compuestos de organoestaño (IV) dadas las extensas aplicaciones definidas para ellos, y estas aplicaciones han dado lugar a un aumento drástico de compuestos de organoestaño (IV) en el mercado. La mayoría de las investigaciones de los compuestos de organoestaño (IV) son debido a la alta capacidad de coordinación del estaño y, por supuesto, su capacidad de estar involucrado en enlaces de coordinación intramolecular e intermolecular debido a la disponibilidad de orbitales 5d del estaño, que conducen a la transferencia de electrones y la formación de enlaces químicos.

Los compuestos de organoestaño (IV) se conocen desde hace 170 años aproximadamente. En sus inicios compuestos de organoestaño (IV) se sintetizaron sistemáticamente primero por Sir Edward Frankland, quien preparó diyoduro de dietilestaño (1853) y tetraetilestaño (1859). La química estructural de los compuestos de organoestaño es de gran importancia debido a su asombrosa diversidad estructural, incluidos varios números de coordinación, lo que conlleva a geometrías moleculares específicas que pueden proporcionar diversas propiedades. Las propiedades de los compuestos de organoestaño y las diferencias en sus estructuras están directamente relacionados con la naturaleza de los ligandos que se unen al estaño.⁷⁰

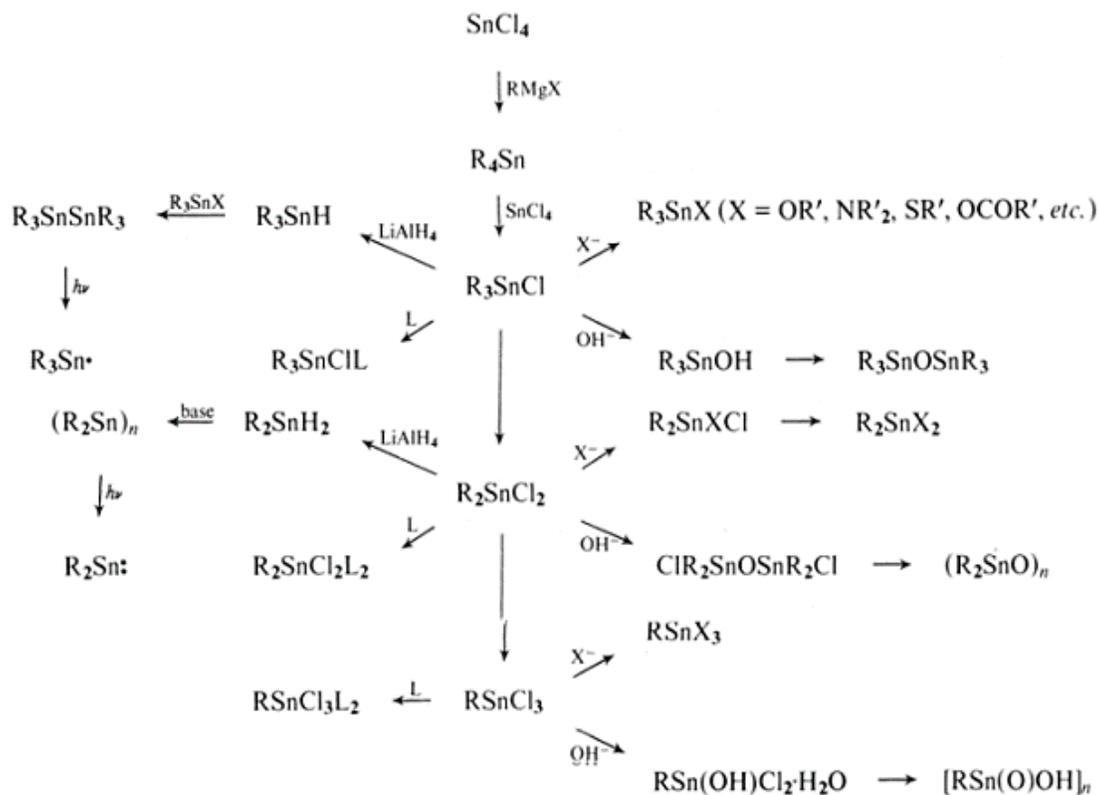
El uso de reactivos de Grignard para construir enlaces carbono-estaño sigue siendo una de las reacciones claves en la síntesis química de los compuestos de organoestaño. Desde los primeros informes sobre la síntesis de sustancias organometálicas basadas en estaño, pasaron aproximadamente 100 años antes de que los compuestos de organoestaño atrajeran más interés debido a posibles aplicaciones prácticas descubiertas.⁷¹

El método más utilizado para la preparación de compuestos organometálicos de estaño es la reacción de un agente de Grignard con cloruro de estaño (II); etil éter, éter-benceno y THF se han empleado como disolventes.⁷²



Es difícil detener la reacción con SnCl_4 en una alquilación parcial a menos que R sea muy voluminoso y la reacción generalmente se completa para dar el producto R_4Sn . El tetraalquil

estaño es entonces calentado con una cantidad apropiada de SnCl₄ dando lugar a la redistribución de los grupos R y Cl para dar los cloruros de alquilestaño, Esquema 9.⁷³

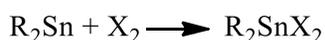


Esquema 9. Rutas de síntesis para producir compuestos de organoestaño.⁷³

También agentes de organolitio se pueden usar para preparar compuestos R₂Sn, pero un exceso del agente de organolitio transforma el compuesto R₂Sn a R₃SnLi.⁷⁴

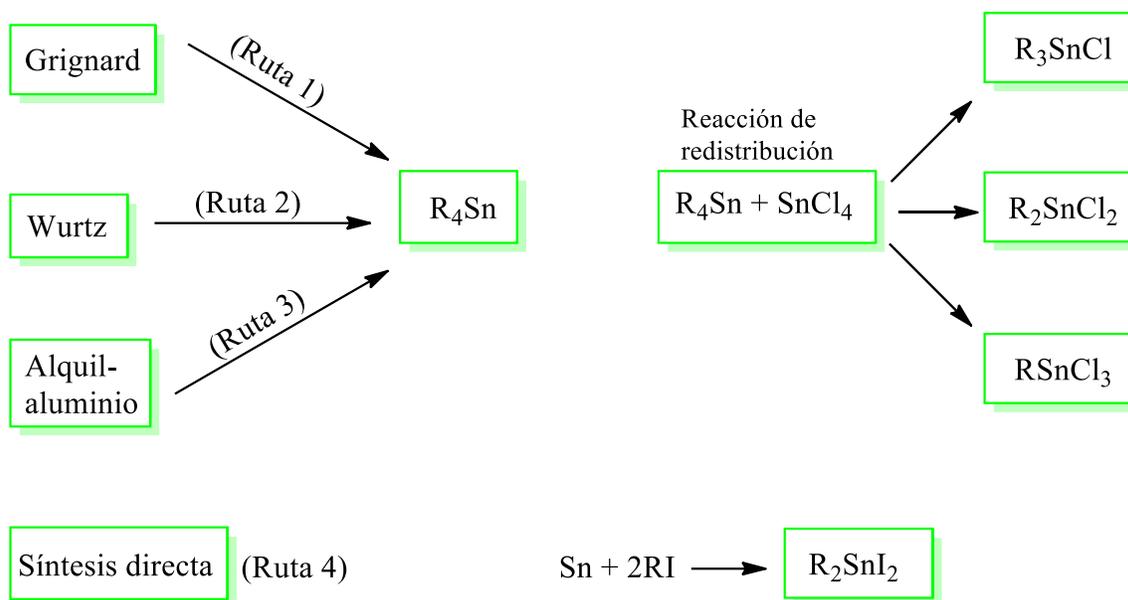


Los compuestos R₂Sn reaccionan en una reacción oxidativa con halógenos para formar los correspondientes compuestos halogenados de estaño (IV), R₂SnX₂.⁷⁵



El número de enlaces carbono-estaño a lo largo de la cadena alquílica tiene un gran efecto en las propiedades físicas y químicas de los organoestaños.⁷⁶

Los compuestos de organoestaño pueden ser también sintetizados por reacciones de Wurtz, utilizando alquil-aluminio o la síntesis directa, como se muestra en el esquema 10.⁷⁷



Esquema 10. Rutas de síntesis para compuestos de organoestaño incluyendo las reacciones de Grignard y de Wurtz.⁷⁷

Haluros de organoestaño con fórmula R_2SnX_2 y R_3SnX (con $R = C_2H_5$ o CH_3 y $X = I, Br$ o Cl) se han preparado por una gran variedad de rutas sintéticas, estas incluyen la reacción directa de iodoalcanos con estaño, conversión de oligo(dialquilestaños) y poli(dialquilestaños) con cloruro, bromuro o yoduro en una reacción de oxidación, la reacción de óxidos de dialquilestaño con ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, de hidróxidos de trialquilestaño con ácido clorhídrico o de ácido bromhídrico y tetraalquilestaño con yoduro o tetracloruro de estaño.⁷⁸

2.9.2 Geometrías de coordinación de compuestos con Sn

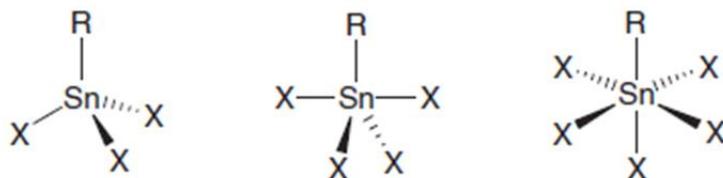
En la tabla periódica de los elementos, el estaño se encuentra en el grupo 14, junto con los elementos carbono, silicio, germanio y plomo.

El estaño tiene dos estados de oxidación estables, el Sn (+2) y el Sn (+4). Para sus enlaces el Sn (II) utiliza los orbitales 5p principalmente, sin embargo, los compuestos de organoestaño (II) no son muy estables, debido a su tendencia a polimerizar rápidamente y también se pueden oxidar fácilmente a un compuesto organoestaño (IV) que es más estable. Los cuatro electrones en la capa de valencia del átomo de estaño tienen la configuración electrónica $5s^25p^2$ que puede sufrir hibridación sp^3 , y por lo tanto los átomos de estaño tetravalentes son tetraédricos.⁷³

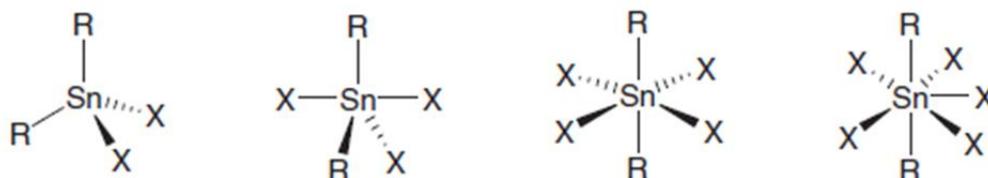
Las geometrías de coordinación más comunes para compuestos de estaño (IV) son tetraédricas, bipirámide trigonal, octaédrica y bipirámide pentagonal. En complejos organometálicos de estaño hay una tendencia a aumentar el número de coordinación del metal ya sea a través de coordinación intramolecular o por asociación intermolecular. El número de coordinación final depende en gran medida del número de sustituyentes orgánicos unidos al átomo de estaño y la naturaleza de los átomos donadores de los ligantes.

En el esquema 11 se muestran los ambientes de coordinación más comunes para distintas estructuras de compuestos de estaño.⁷⁹

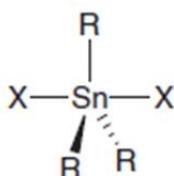
a)



b)



c)



Esquema 11. Ambientes de coordinación mas comunes para compuestos de estaño: a) monoorganostaño, b) diorganostaño, c) derivados de triorganostaño. R = grupo orgánico, X = ligantes con grupos funcionales que contienen C,N,O,S, etc.⁷⁹

2.9.3 Aplicaciones de compuestos de organoestaño

El descubrimiento de las aplicaciones industriales de los compuestos de organoestaño como estabilizadores del polivinil cloruro (PVC), agroquímicos, bioinsecticidas, y conservador de madera provocó que la química del organoestaño volviera a nacer. Hacia finales de las década de los 60 se encontró que el átomo de estaño era capaz de extender su número de coordinación y el aducto de piridin-clorurotrimetilestaño fue el primer reporte de un haluro de triorganostaño pentacoordinado. Los compuestos de organoestaño han sido usados como estabilizadores de polímeros para prevenir la degradación desde 1940. Los primeros estabilizadores comerciales exitosos fueron el dilaurato y maleato de dibutilestaño y el maleato de metildibutilestaño. Se han utilizado pinturas antiincrustantes para prevenir el crecimiento de organismos que “ensucian”, como algas y percebes, los cuales producen

resistencia y reducen drásticamente la propulsión de las embarcaciones marinas. En la década de 1960, los compuestos de tributilestaño y trifenilestaño reemplazaron al óxido de cobre que era lo que se utilizaba anteriormente para reducir el crecimiento de microorganismos, el compuesto de organoestaño se incorporó a la pintura del casco del barco y esta difunde lentamente proporcionando protección durante 18-24 meses.

Los complejos de tributilestaño (IV) muestran una eficaz actividad biológica contra microorganismos y por lo tanto es útil para la conservación de madera. Una propiedad importante de los compuestos de organoestaño es que no confieren color ni olor a la madera tratada. El tratamiento de la madera con los compuestos de organoestaño (IV) se produce en un vacío, y se libera un flujo de organoestaño (IV) el cual es atacado por los grupos OH terminales de la celulosa para prevenir el daño por microorganismos.

Los compuestos de organoestaño son de interés ya que se encuentran una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas e industriales al igual que los compuestos orgánicos de otros metales.⁷³

Entre otras aplicaciones se encuentran la producción de poliuretano, vulcanización de polímeros de silicona, métodos por deposición química de vapor, en el pasado fueron considerados estratégicos los compuestos de organoestaño y actualmente siguen jugando un papel importante en el desarrollo de productos.⁸⁰

2.9.3.1 Actividad anticancerígena de compuestos de organoestaño

Quimioterapias contra el cáncer basadas en fármacos metal-terapéuticos han sido de interés después del descubrimiento accidental del fármaco cis-platino en 1969 el cual es usado contra un amplio espectro de tumores como pulmón , ovario, linfoma etc. Así mismo, el descubrimiento de cisplatino estimuló la búsqueda de otros fármacos quimioterapéuticos con metales distintos al platino con potencial actividad antitumoral que tengan menos efectos secundarios con mejor eficiencia y novedosos mecanismo de acción.⁸¹

Gómez Ruiz y colaboradores estudiaron el efecto de grupos ciclopentadienilo sustituidos unidos a grupos trifenilestaño en células cancerígenas a través de la síntesis de complejos de

organoestaño y evaluados en las líneas celulares tumorales 8505C (tiroides) A253 (cabeza y cuello) A549(pulmón) y DLD-1 (colón) presentando gran actividad comparada con el cisplatino en todas las líneas celulares estudiadas, el compuesto 1c exhibe valores IC_{50} de 0.037 a 0.085 μM y el compuesto 1d exhibe los valores más bajos de citotoxicidad, los compuestos que contienen anillos ciclopentadienilos monosustituídos tienen una actividad diferente a los que tienen anillos tetrasustituídos evidenciando que los sustituyentes influyen directamente en la actividad del compuesto.⁸²

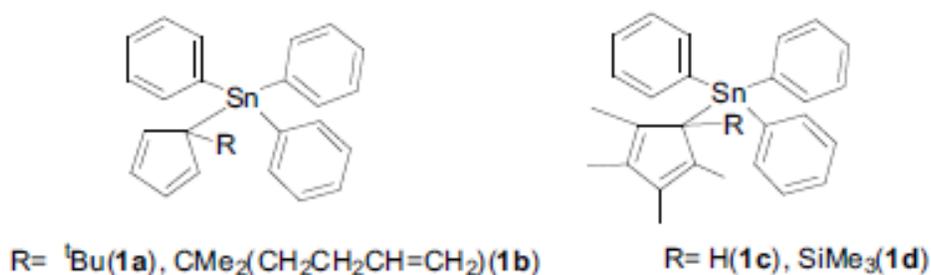


Figura 31. Estructura de los ciclopentadienil organoestaños (IV) estudiados como agentes antitumorales.⁸²

En este sentido, para evaluar el efecto de los sustituyentes el grupo de investigación de Amir y colaboradores sintetizó complejos de trifenilestaño con ligantes xilitioacetato y metiltioacetato y se evaluaron en un estudio *in vitro* en exactamente las mismas líneas celulares. Los valores IC_{50} mostraron que los compuestos estudiados fueron más activos que el cisplatino frente a todas las líneas celulares examinadas. Los valores IC_{50} fueron de 0.060 μM para el compuesto a y de 0.178 μM para el compuesto b. Estos compuestos presentan actividades de entre 285 y 2520 veces mayor que sus análogos de galio (IV) y titanio (IV). La actividad citotóxica de estos compuestos fue entre 8 y 85 veces más grande que la del cisplatino lo que sugiere una tolerancia alta de los sistemas biológicos a altas concentraciones.⁸³

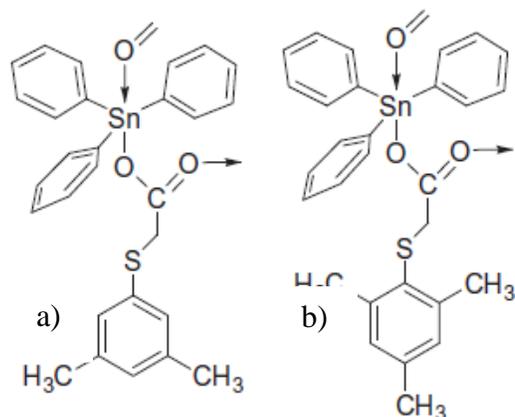


Figura 32. Estructuras de los complejos de trifenilestaño (IV) que contienen ligantes xilitioacetato y metiltioacetato que fueron estudiados para evaluar sus propiedades anticancerígenas.⁸³

2.9.3.2 Actividad antidiabética de los compuestos de organoestaño

Algunos compuestos de organoestaño también han presentado actividad frente a la diabetes como el que sintetizaron y evaluaron Pares y colaboradores (Figura 33).

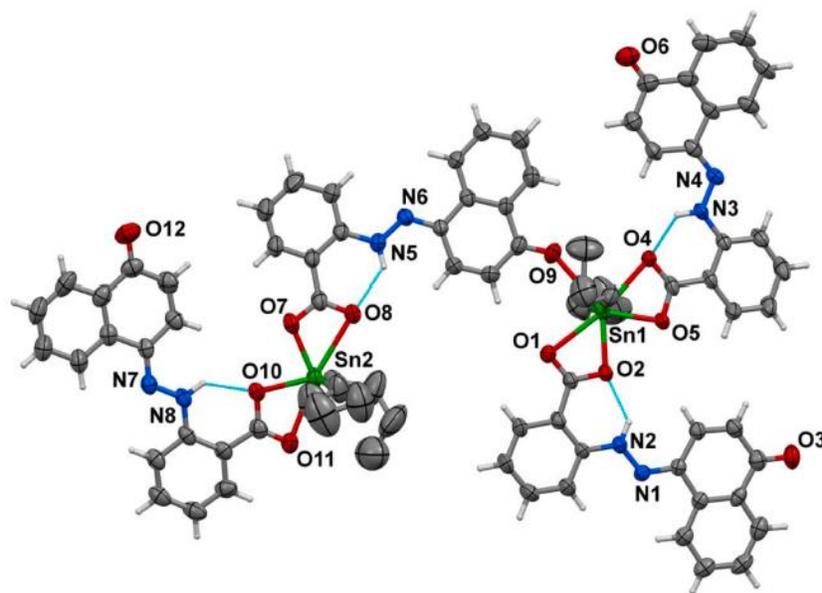


Figura 33. Estructura molecular del compuesto sintetizado por Pares, Nota: los hidrógenos de los grupos butilo se omitieron para mayor claridad.⁸⁴

La actividad antidiabética del compuesto fue evaluada contra la enzima glucosidasa y su actividad se comparó contra el compuesto estándar acarbosa. Los resultados revelaron una actividad significativa para el compuesto, teniendo un valor de IC₅₀ de 45.24 μM, sin embargo la actividad de inhibición fue menor que la del compuesto estándar (13 μM) pero demuestra que este compuesto presenta una unión cooperativa con los sitios de unión de la enzima lo que conlleva a la actividad de inhibición enzimática.⁸⁴

2.9.3.3 Actividad antimicrobiana de los compuestos de organoestaño

Las actividades antifúngicas, antibacteriales y antitumorales de los carboxilatos de organoestaño están esencialmente relacionadas con el número y la naturaleza de los grupos orgánicos unidos al átomo central de estaño. En general los compuestos triorganoestaño despliegan mejor actividad biológica que sus análogos di- y monoorganoestaño. Esto se atribuye en gran manera a su habilidad para unirse a las proteínas, sin embargo, el rol del ligante en la transportación del organoestaño (IV) hacia el área de efecto donde el compuesto desarrolla su actividad biológica no se puede dejar atrás.⁸⁵

Como un ejemplo de este tipo de compuestos el grupo de Shabbir sintetizó una serie de compuestos organoestaño partiendo del ácido 4-piperidincarboxílico. La actividad antimicrobiana de los compuestos fue probada contra bacterias de *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* y *Pasteurella multocida*. Los datos obtenidos muestran que los compuestos poseen una significativa actividad frente a los organismos probados. La coordinación del ligante con clorodi- o triorganoestaño ha mejorado las actividades biológicas de los complejos, una relación cercana se observa entre la estructura y la actividad que éstos poseen. La acción inhibitoria frente a las bacterias de los compuestos de organoestaño (IV) se debe principalmente a su capacidad de interactuar con el ADN y las proteínas.⁸⁶

Además, la atención también se ha dirigido a compuestos de importancia quimioterapéutica con ligantes como aminoácidos, bases de Schiff, péptidos, carbohidratos y ditiocarbamatos. Los ligantes ditiocarbamato son importantes en la química de coordinación y del estado sólido por su habilidad de estabilizar iones metálicos de diferentes estados de oxidación. Esta

propiedad se atribuye a las diferentes formas de resonancia y la deslocalización del par libre hacia el átomo de azufre. En este sentido Jerry y colaboradores realizaron la síntesis y evaluación biológica de una serie de ditiocarbamatos. Las bacterias frente a las que se probaron los compuestos fueron los organismos *gram-* negativos *Escherichia coli*, *Klebsiella Pneumonia* y *Pseudomonas Aeruginosa* y los organismos *gram-*positivos *Bacillus cereus* y *Staphylococcus aureus*. Las cepas microbianas se seleccionaron en base a su relevancia clínica y farmacológica. Los estudios se realizaron utilizando el método de difusión de disco en agar.⁸⁷

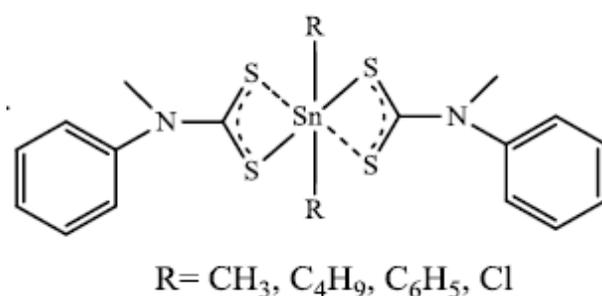


Figura 34. Estructura de los ditiocarbamatos de organoestaño.⁸⁷

Significante actividad antimicrobiana (zona inhibitoria > 6 mm) se observó a 50 µg/mL y los resultados obtenidos fueron tomados como referencia de los potenciales antimicrobianos y la concentración mínima inhibitoria de los compuestos. El patrón de los resultados antibacterianos obtenidos para los complejos sugiere que los organismos bacterianos Gram negativos fueron más susceptibles a los complejos de estaño en comparación con los organismos Gram positivos. Esto podría atribuirse a la diferencia estructural entre los dos organismos bacterianos. Las bacterias Gram positivas poseen pared celular. La complejidad de la pared celular se debe a una membrana lipídica externa formada a partir de lipopolisacárido que contribuye a la especificidad antigénica que no permite una fácil penetración de los complejos en las bacterias.⁸⁷

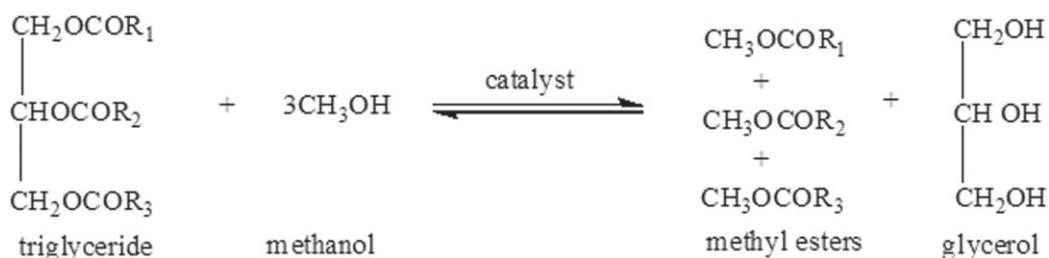
2.9.3.4 Actividad catalítica de los compuestos de organoestaño

Estudios recientes revelaron que complejos de organoestaño (IV) pueden mostrar también una tasa de conversión favorable de biodiésel mediante transesterificación. Los complejos

de organoestaño (IV) también son de interés para muchas otras reacciones catalíticas homogéneas o heterogéneas con el objetivo de producir numerosos polímeros e intermediarios. En vista de lo mencionado anteriormente el grupo de investigación de Zubair realizó la síntesis, caracterización y simulación computacional de carboxilatos de organoestaño. También realizaron la metanólisis de aceite de maíz en presencia de los complejos sintetizados como catalizadores homogéneos en diferentes condiciones de reacción como relación aceite-metanol, concentración de catalizador, tiempo y temperatura.

La reacción de la transesterificación en presencia de un catalizador se presenta en el esquema 1. Los complejos de organoestaño (IV) han sido utilizados frecuentemente como catalizadores en diversas reacciones catalíticas debido al carácter ácido de Lewis y la capacidad del centro de estaño (IV) para ampliar su número de coordinación, por lo tanto, proporcionando un espacio para la actividad catalítica. En reacciones de transesterificación de aceites para producir biodiésel, los complejos de organoestaño (IV) tienen el potencial de activar los grupos carbonilo en restos de triglicéridos que a su vez provoca la formación rápida de ésteres metílicos de ácidos grasos.

Los resultados adquiridos son importantes para el desarrollo de sistemas catalíticos para la producción de biodiesel. El máximo rendimiento de biodiésel mediante metanólisis de aceite de maíz se logró en una relación molar 1:12 de aceite/metanol durante 21 horas de tiempo de reacción a 60 °C.⁸⁸



Esquema 12. Reacción general de la transesterificación de un triglicérido con metanol.⁸⁸

2.9.3.5 Películas delgadas depositadas a partir de compuestos de organoestaño por CVD

Durante la última década se ha prestado cada vez más atención al estudio de las propiedades físicas y químicas de las películas finas al igual que a la exploración de nuevas técnicas de deposición, con el objetivo de mejorar el rendimiento de los sensores diseñados adaptando las características microestructurales de los materiales a base de óxido de estaño.

Con respecto a los métodos de deposición más convencionales, las técnicas inducidas o asistidas por láser a menudo combinan las excelentes propiedades de las películas con las ventajas de esta técnica. Por ejemplo, el crecimiento reducido de la temperatura en los métodos de deposición mejorados con láser, que en general es favorable para limitar la difusión de impurezas y la interdifusión de capas, resulta conveniente en el caso de sustratos frágiles.

El grupo de investigación de Larciprete y colaboradores utilizaron la técnica Deposición de Vapor Química inducida por Laser (L-CVD por sus siglas en inglés) para depositar películas delgadas por disociación de tetrametilestaño con una radiación emitida por un láser a 193nm.

Ellos utilizaron una película de organoestaño oxidada como capa sensora para la revelación del gas de prueba en un sensor conductimétrico. Los rendimientos satisfactorios observados ya sea al detectar NO₂ o en el caso de gases reductores, demostró el potencial de la técnica L-CVD para la fabricación de dispositivos sensores.⁸⁹

2.9.4 Limitaciones de los compuestos de organoestaño para su uso en aplicaciones

Se han realizado varios informes sobre el uso diverso de compuestos de organoestaño (IV) como agentes biológicos donde muestran una excelente actividad. Sin embargo, la mayoría de estos compuestos no han sido aprobados para uso clínico, porque la mayoría de los derivados son muy tóxicos. A menudo dejan efectos indeseables en los sistemas nervioso, reproductivo, endocrino y otros. Algunos de los cuales incluyen afectaciones cognitivas

como el deterioro del aprendizaje y la memoria. Un factor que aumenta la toxicidad de los compuestos de organoestaño (IV) es el número de grupos alquilo presentes en la molécula. El volumen y el número de estos grupos alquilo afectan la toxicidad de la molécula que a su vez afecta su hidrofobicidad en gran medida. El trimetilestaño (IV) se ha utilizado como estabilizante en PVC, como desinfectante e insecticida, pero tiene un fuerte efecto neuroestático y se ha informado que daña la memoria espacial en ratas y ratones. Los compuestos de dibutilestaño (IV) también han mostrado un efecto neuroestático al agregarse en los cultivos celulares del cerebro.⁹⁰

2.10 USO DE COMPUESTOS ORGANOESTAÑO COMO BLOQUES CONSTRUCTORES EN PROCESOS DE AUTOENSAMBLE

2.10.1 Sistemas de autoensamble basados en bloques mononucleares

Un bloque de construcción mononuclear se refiere a un compuesto químico que incluye 1 átomo de estaño en su estructura. Estos compuestos poseen grupos funcionales reactivos y es posible controlar aspectos electrónicos y estructurales en el arreglo supramolecular a través de la manipulación del número y la geometría de coordinación, así como la acidez de Lewis del ion metálico por medio de los grupos R unidos directamente. Utilizando estaño como el ión metálico en ensamblajes macrocíclicos se han generado sistemas mononucleares como el sintetizado por el grupo de Denmark quien utilizando una bisfosforamida y tetracloruro de estaño obtuvo un macrociclo mononuclear, como se muestra en la Figura 35.⁹¹

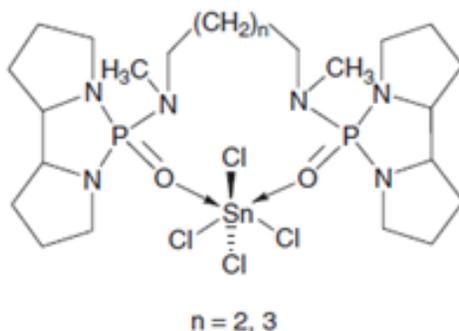


Figura 35. Ejemplo de un macrociclo de estaño mononuclear utilizando un bloque SnX_4 .⁹¹

Otra serie de macrociclos mononucleares fue obtenida por Adrián Tlahuext quien utilizando dicloruro de dimetilestaño, derivados de 1,x-bis[1-(formil)(fenoxi)metil]benceno y bencilamina obtuvo distintos ensambles de bisditiocarbamatos (Figura 36).⁹²

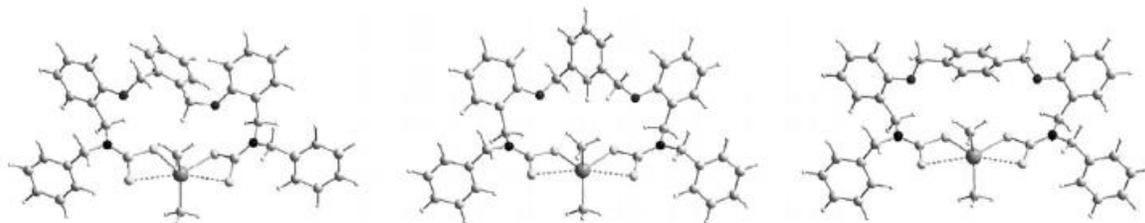
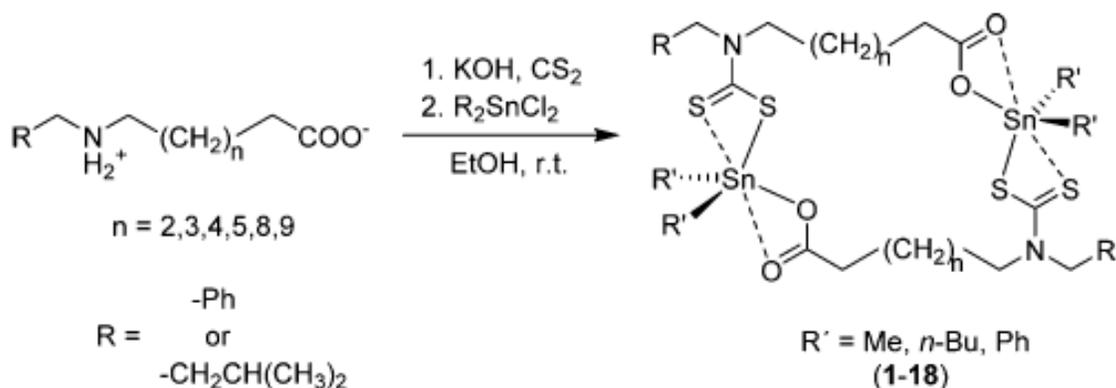


Figura 36. Geometrias optimizadas de los compuestos macrocíclicos mononucleares de organoestaño (IV) sintetizados por Tlahuext et al.⁹²

Utilizando una estrategia similar se han obtenido macrociclos dinucleares utilizando ligantes heteroditópicos con grupos carboxilato y ditiocarbamato. Un ejemplo es la serie de compuestos sintetizados por Aaron Torres-Huerta quien utilizó el ditiocarbamato del ácido N-bencil-5-aminopentanoico y otros ligantes relacionados junto con difenildicloruro de estaño para obtener una serie de macrociclos en donde se variaba el tamaño de la cadena alifática. Como ejemplo de estos compuestos en la figura 37 se muestra el macrociclo de 26 miembros en el cual el grupo espaciador tiene 7 metilenos; el estaño se encuentra hexacoordinado con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada.⁹³



Esquema 13. Secuencia de reacción para la preparación de complejos macrocíclicos de diorganoestaño(IV) utilizando ligantes heteroditópicos con grupos carboxilato y ditiocarbamato.

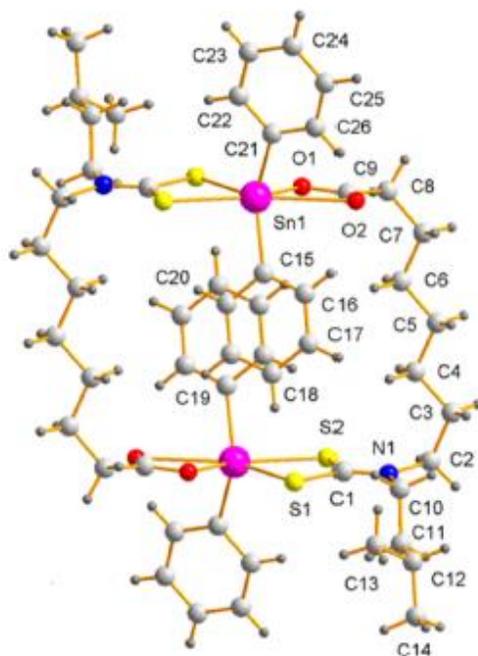


Figura 37. Perspectiva del macrociclo de 26 miembros formado por el ditiocarbamato derivado del ácido N-bencil-5-aminopentanoico y difenil dicloruro de estaño.⁹³

Esta metodología también se ha utilizado para la formación de estructuras macrocíclicas trinucleares partiendo de dialquilestano y ácidos dicarboxílicos aromáticos en el que se obtuvieron, como la obtenida por Reyes García-Zarracino quien utilizando isoftalato y dibutil estaño obtuvo una estructura supramolecular trinuclear en la cual el átomo de estaño se encuentra hexacoordinado con una geometría de bipirámide trapezoidal distorsionada, el ligante carboxilato se coordina al centro metálico de manera anisobidentada con distancias de enlace Sn-O_{cov} 2.093(3)-2.143(3) Å y Sn-O_{coo} 2.515(3)-2.617(3) Å, Figura 38.⁹⁴

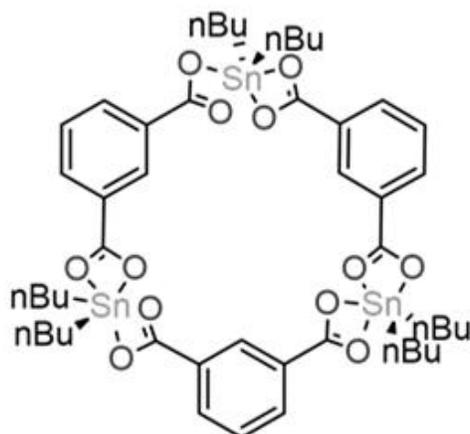


Figura 38. Estructura macrocíclica trinuclear formada entre dibutilestaño e isoftalato.

Otro ejemplo de un macrociclo trinuclear es el sintetizado por Malgorzata Gajewska utilizando óxidos de dialquil estaño y N,2-dihidroxi-5-[N-hidroxi-etanimidoil] benzamida.⁹⁵

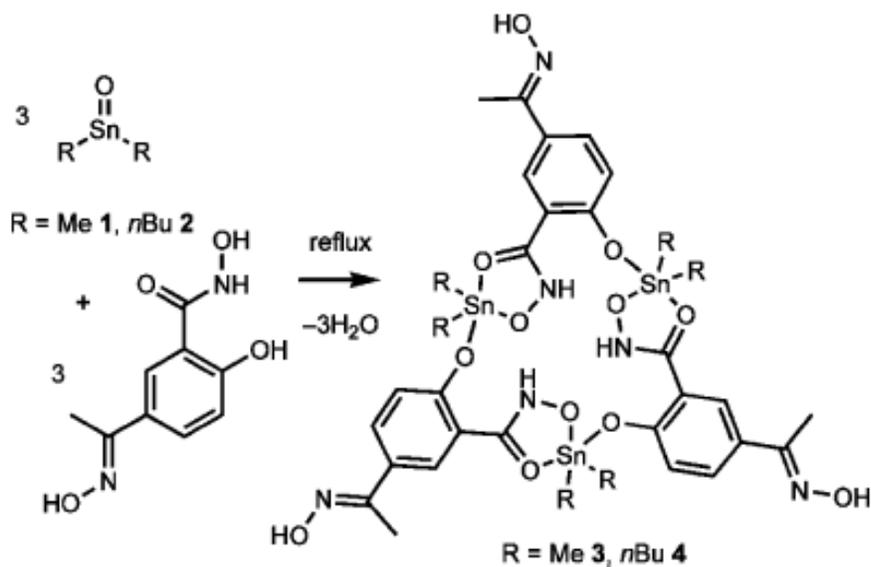


Figura 39. Ruta de síntesis para un macrociclo trinuclear de organoestaño.⁹⁵

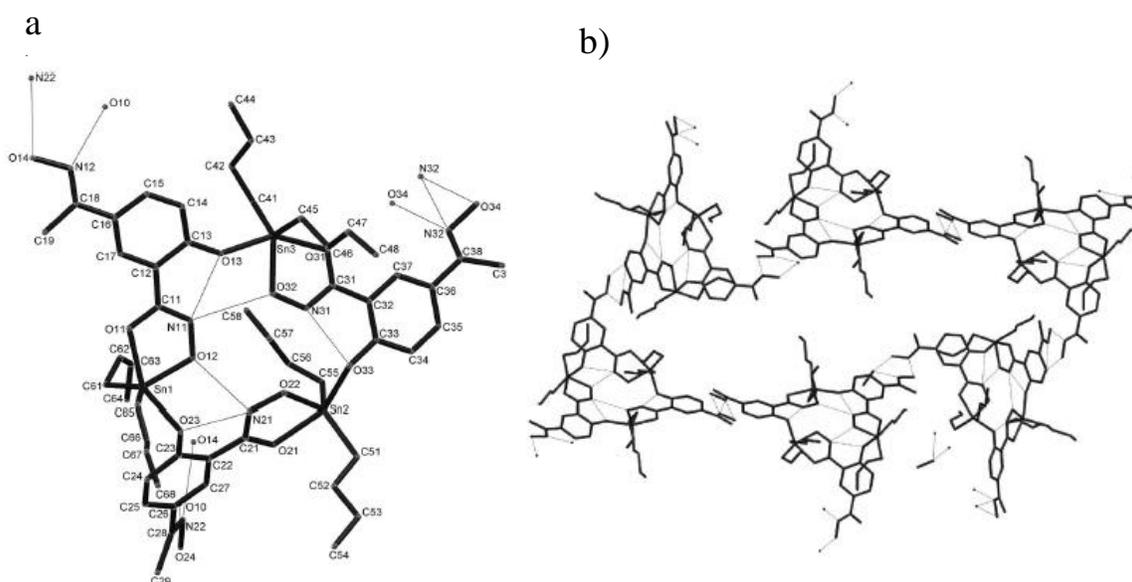


Figura 40. a) Estructura molecular del macrociclo trinuclear de organoestaño $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{L})]_3$ b) Interacciones por enlace de hidrógeno intra e intermoleculares en la red cristalina de $[n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{L})]_3$.⁹⁵

Otro tipo de estructuras que se han sintetizado en gran manera utilizando bloques de organoestaño son las cajas como la obtenida por Fei Wang sintetizada utilizando 4-fluorobencenoseleniato y alquilos de estaño. La geometría de coordinación de átomo de estaño se completa con un átomo de C del grupo fenilo, cuatro átomos de oxígeno de los cuatro ligandos orgánicos definen una distorsión octaédrica (Figura 41).⁹⁶

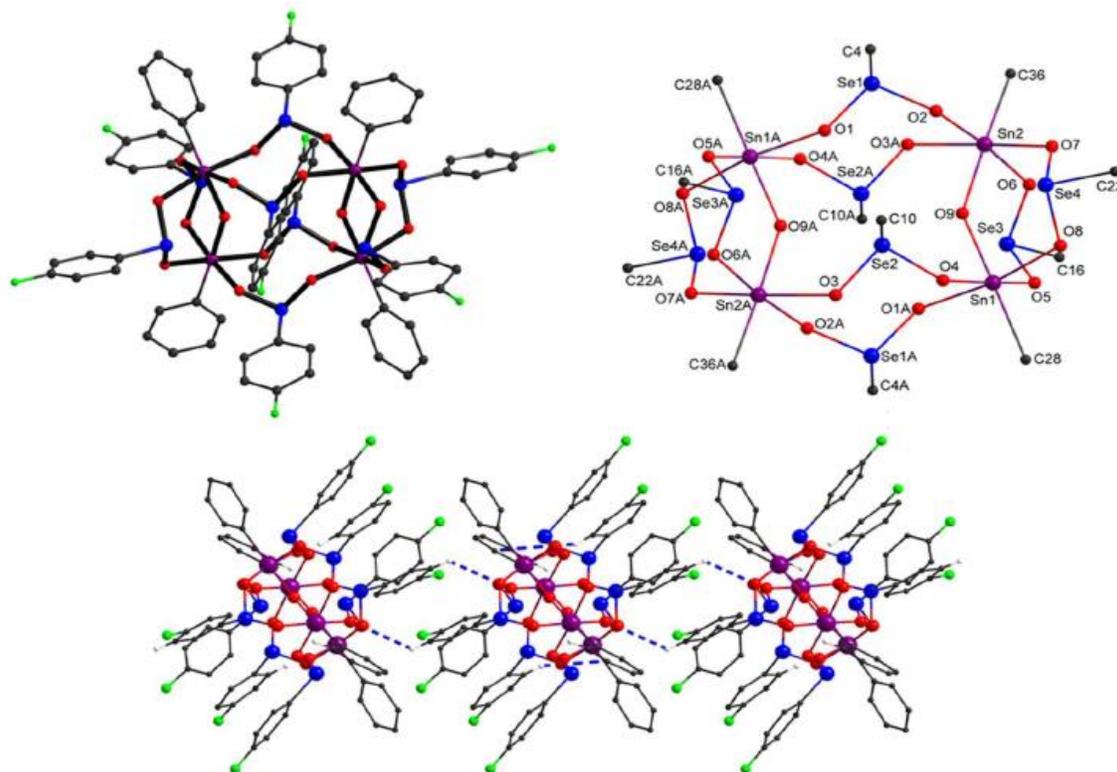


Figura 41. Estructura supramolecular de la red 2D formada por interacción entre las cajas.⁹⁶

Abhishek Mishra realizó la síntesis de una caja de organoestaño tetranuclear a través de la reacción de $R\text{SnCl}_3$ ($R=2$ -fenilazofenil) con $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La estructura molecular contiene centros de estaño pentacoordinados con una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Cada centro de estaño también se encuentra enlazado a 1 sustituyentes fenilazofenil envolviendo una interacción intramolecular $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ la cual parece tener un papel importante en la estabilización del núcleo inorgánico Sn_4S_6 (Figura 42).⁹⁷



Figura 42. Ruta sintética para la preparación de una caja tetranuclear.⁹⁷

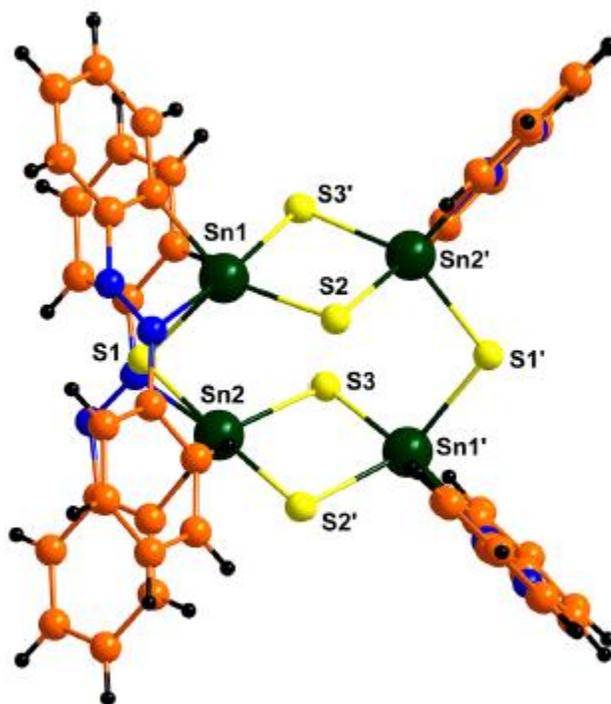


Figura 43. Estructura molecular de la estructura tipo caja.⁹⁷

Otro ejemplo de un ensamble oligonuclear es la caja obtenida por Xie utilizando n -BuSn(O)OH y PhPO_3H_2 en metanol a $140\text{ }^\circ\text{C}$. La caja contiene 2 unidades de estaño trinucleares $[(n\text{-BuSn})_3(\text{O})(\text{MeO})_3]$ donde los estaños están unidos a través de ligantes μ_3 -

oxígeno. Las dos unidades $[(n\text{-BuSn})_3(\text{O})(\text{MeO})_3]$ están conectadas a través de 4 iones PhPO_3^{2-} . Obteniéndose la caja de monoorganoestaño hexanuclear. Cada uno de los grupos fenilfosfonato muestra el modo de coordinación de puente μ_3 . Todos los átomos de estaño están hexacoordinados, se unen a un átomo de carbono y cinco átomos de oxígeno en geometrías de coordinación octaédricas (Figura 44).⁹⁸

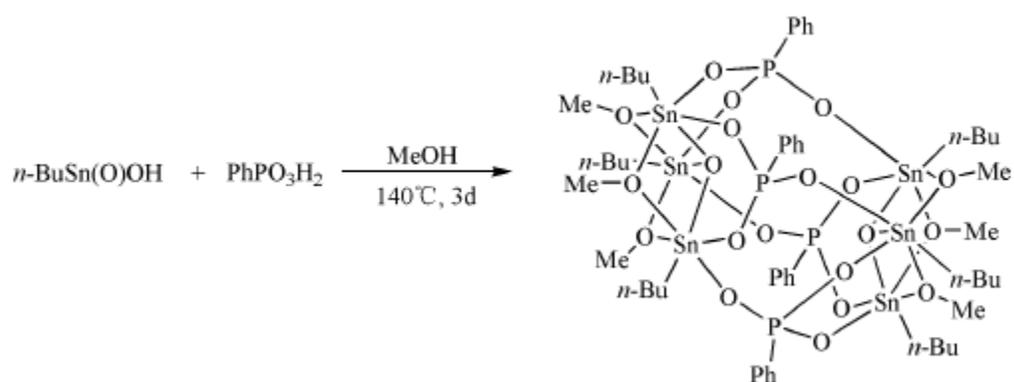


Figura 44. Ruta de síntesis de la estructura tipo caja.⁹⁸

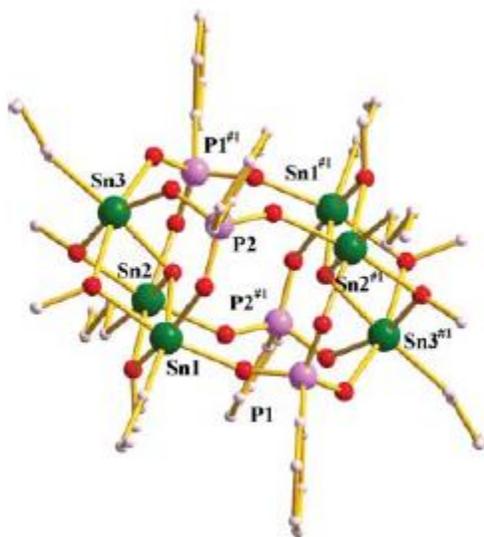


Figura 45. Estructura molecular de la caja que se muestra en la figura 44 donde los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.⁹⁸

Chunlin Ma también realizó la síntesis de una estructura tipo pseudo caja utilizando ácido *o*-mercaptobenzoico con etóxido de sodio y el correspondiente R_2SnCl_2 en etanol a 40 °C. En la estructura obtenida para cada átomo de estaño se encuentra pentacoordinado, unido a dos grupos metilos, dos átomos de oxígeno y un átomo de azufre del tiol, la geometría alrededor de cada átomo de estaño se puede describir como una bipirámide trigonal distorsionada en la cual las posiciones apicales están ocupadas por los átomos de oxígeno de los dos grupos carboxilato (Figura 46).⁹⁹

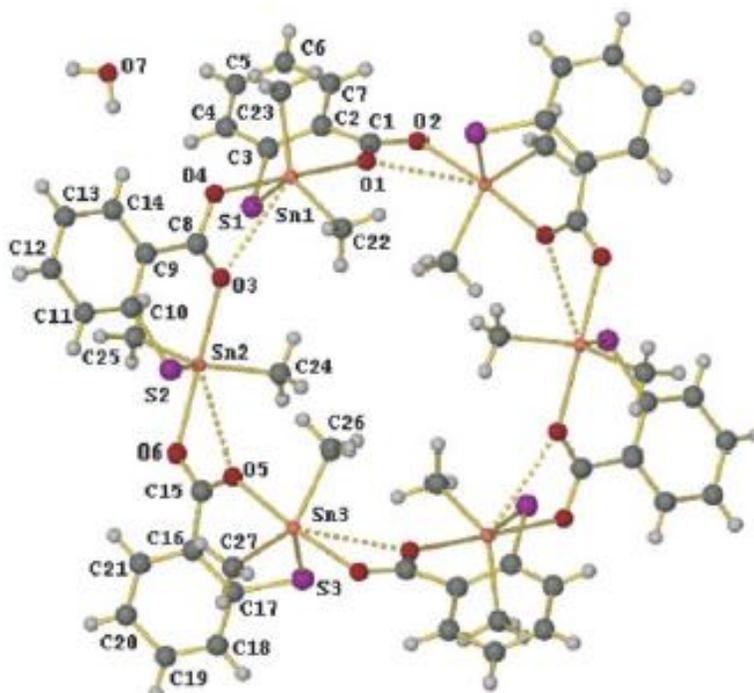


Figura 46. Estructura cristalina de la pseudo caja hexanuclear reportada por el grupo de Ma.⁹⁹

Otro tipo de estructuras que se pueden formar con bloques de organoestaño son las tipo escaleras como la sintetizada por Shuo Wang utilizando 4-carboxibencenosulfonamida, metanol y di-*n*-butilestaño. La estructura obtenida cristalizó en un sistema triclinico *P*-1, esta estructura en forma de escalera centrosimétrica consiste en un grupo $Sn_4(\mu_3-O)_2(\mu_2-OCH_3)_2$ y dos ligantes desprotonados. La red en 2D de la estructura obtenida se forma por interacciones $N-H \cdots O$ entre los grupos aminosulfonil adyacentes (Figura 47).¹⁰⁰

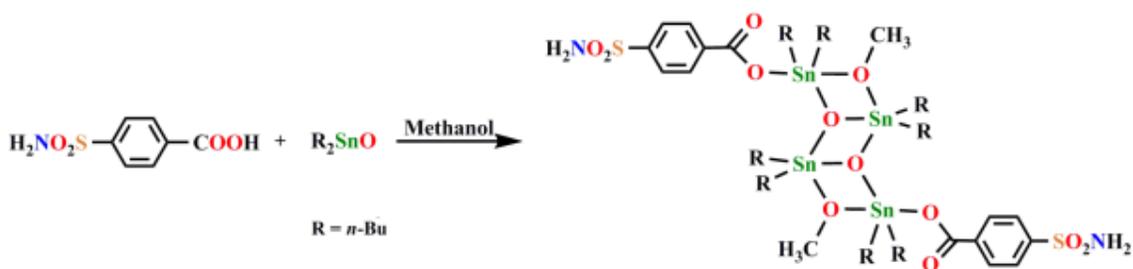


Figura 47. Ruta sintética para la preparación de una estructura tipo escalera.¹⁰⁰

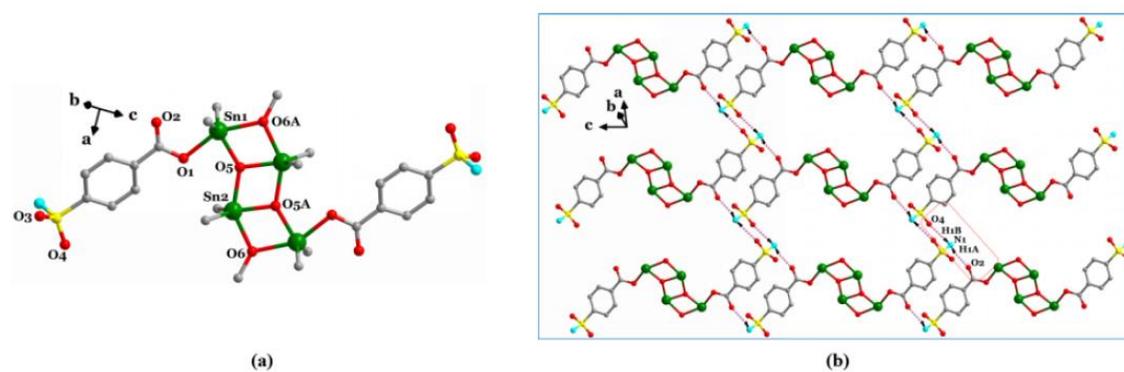


Figura 48. a) Estructura molecular tipo escalera donde los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad. b) Red supramolecular 2D construida por interacciones $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$.¹⁰⁰

Aboubacar Sidiki de igual manera sintetizó una estructura supramolecular tipo escalera utilizando ácido (3-carboximetoxi-fenoxi) acético y oxido di-*n*-butilestaño. En la estructura escalera resultante todos los átomos de estaño se encuentran penta coordinados mostrando una geometría de bipirámide trigonal.¹⁰¹

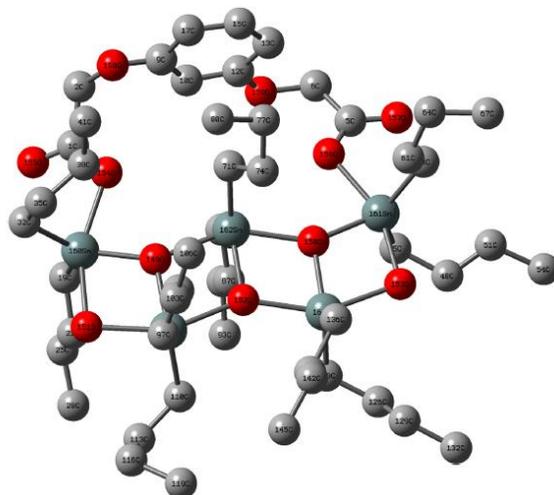


Figura 49. Estructura molecular tipo escalera formada utilizando óxido de dibutilestano.¹⁰¹

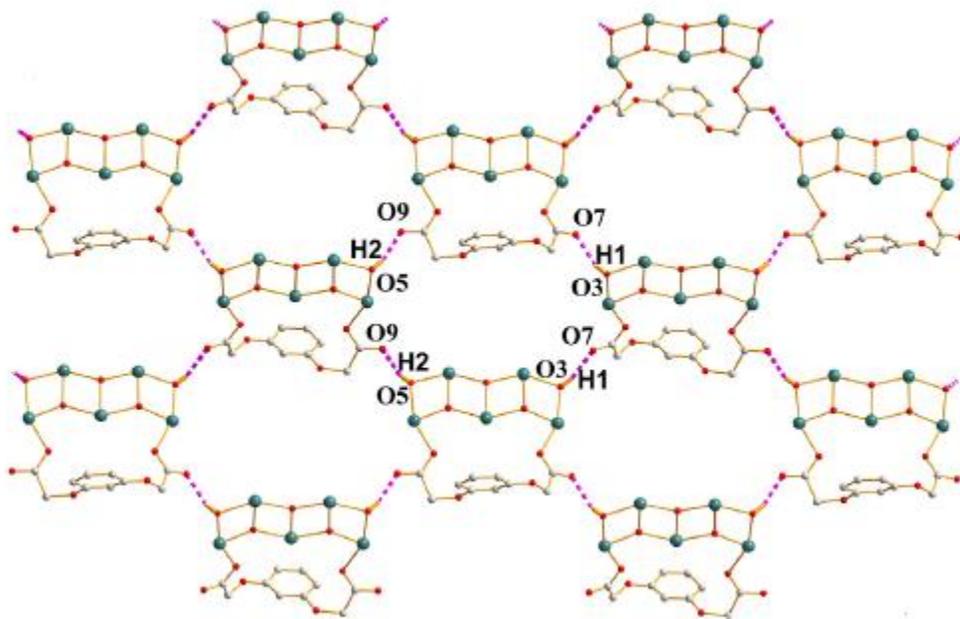


Figura 50. Ensamble molecular en dos dimensiones formado a través de interacciones intermoleculares C-H...O.¹⁰¹

Jun-Hong utilizando ácido 6-cloro-3-piridinacético, etóxido de sodio y dibencil dicloruro. En la estructura cristalina se observan dos ligandos carboxilatos coordinados a los átomos de estaño y todos los ligantes se unen de manera monodentada, además dos moléculas de metanol se coordinan a los átomos de estaño, junto con los dos enlaces de los grupos bencil

y los átomos de oxígeno todos los átomos de estaño en la estructura son penta coordinados con una geometría de bipirámide trigonal alrededor del átomo de estaño (Figura 51).¹⁰²

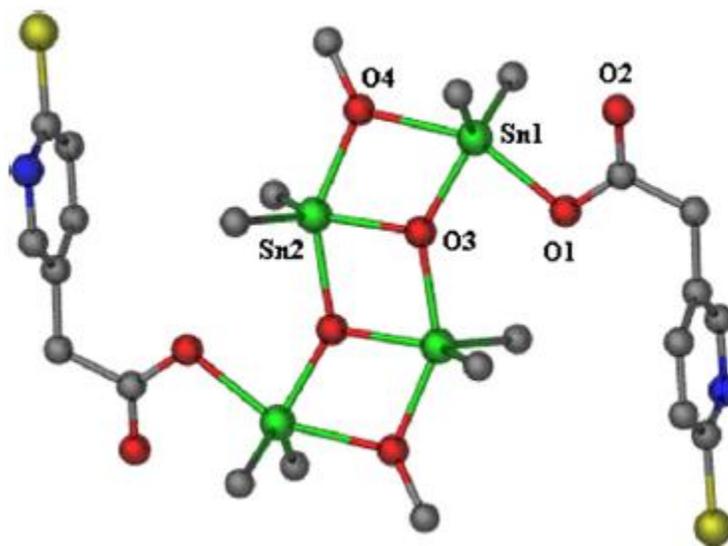


Figura 51. Estructura molecular tipo escalera (solo un átomo de carbono de los grupos bencil se muestra para mayor claridad).¹⁰²

Xiao realizó la síntesis de un macrociclo de organoestaño con carboxilatos y que contiene una escalera larga en su estructura, dicha estructura fue generada por la reacción de óxido de dibutilestaño con un derivado de ácido dicarboxílico. El macrociclo obtenido consta de 27 miembros compuesto de un esqueleto nona nuclear de organoestaño y el ligante derivado de ácido dicarboxílico, todos los átomos de estaño tienen un número de coordinación de 5 y poseen una geometría de bipirámide trigonal.

Se observa en la estructura una interacción Sn (9) \cdots O (17) con una distancia Sn \cdots O 2.989 Å. El Sn (9) es el átomo terminal de la unidad de "escalera" y

O (17) es el oxígeno del carboxilato. Este tipo de interacción ayuda a la estructura para formar un anillo intermolecular irregular A. En la arquitectura espacial se observan largos sistemas de conjugación de los ligantes de dos diferentes moléculas adyacentes, observándose interacciones $\pi \cdots \pi$ con una distancia de 3.350 Å (Figura 52).¹⁰³

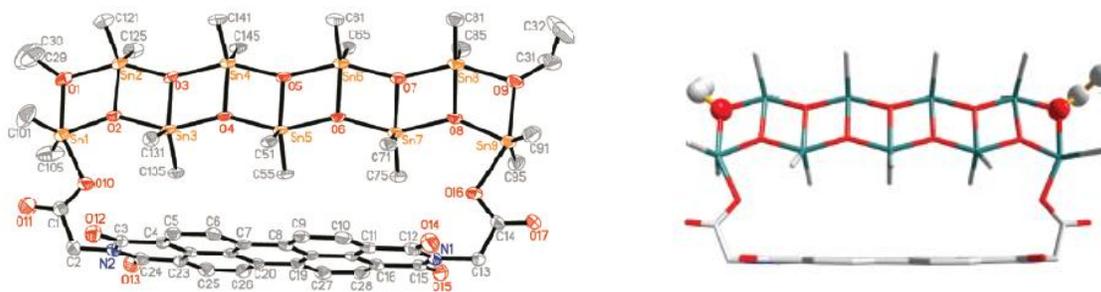


Figura 52. Vista frontal de la estructura (grupos butilos omitidos para mayor claridad).¹⁰³

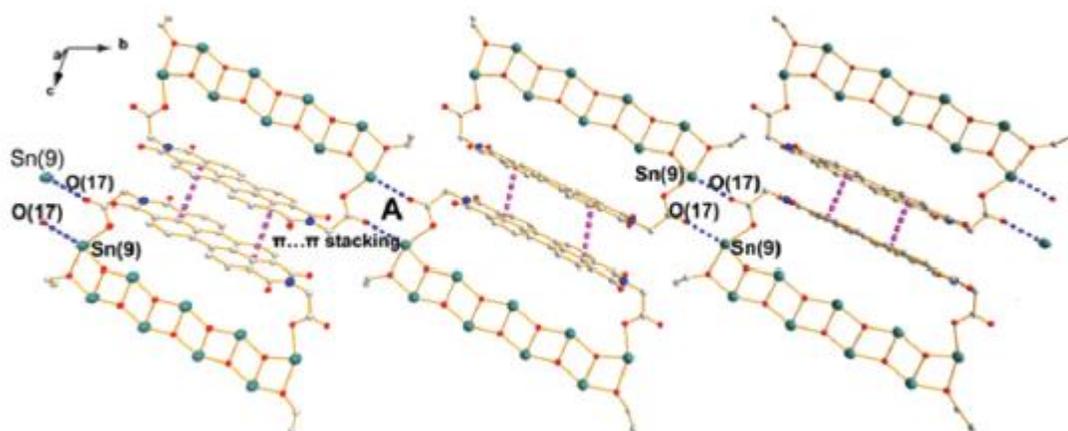
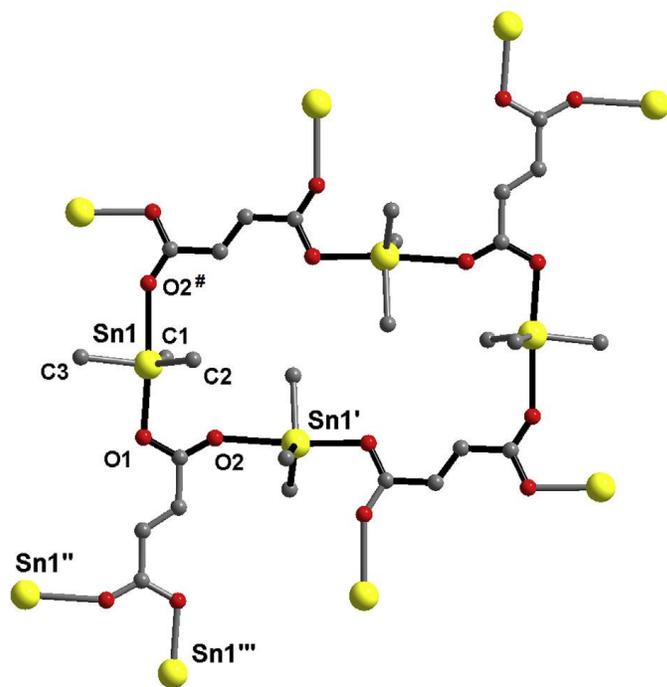


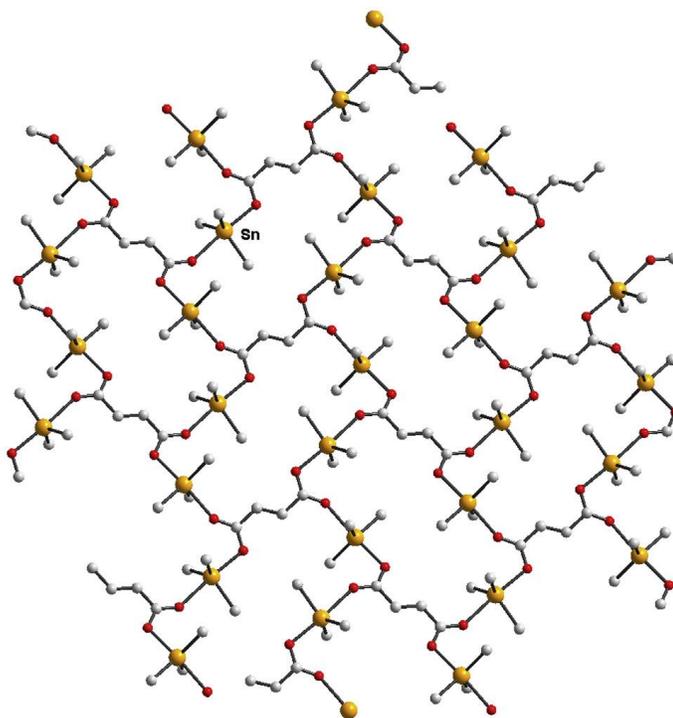
Figura 53. Estructura tipo cadena 1D del macrociclo (grupos butilos omitidos para mayor claridad).¹⁰³

Otro tipo de estructuras formadas a partir de bloques de organoestaño son las redes poliméricas como por ejemplo los haluros de organoestaño (IV), R_nSnX_{4-n} , son componentes útiles en el diseño de complejos oligonucleares de estaño (IV), así como polímeros 1-D, 2-D o 3-D formados por el autoensamble. Son ácidos de Lewis bastante buenos, el enlace estaño-carbono es bastante estable frente al aire y al agua. Además, el estaño (IV) tiene una fuerte tendencia a aumentar su número de coordinación por encima de cuatro, facilitando la formación de especies multinucleares cuando se emplean los ligandos apropiados. Los grupos de organoestaño (IV) $\{R_nSn\}$ correspondientes interactúan fácilmente con, por ejemplo, iones carboxilato¹⁰⁴ o ligandos basados en piridilo¹⁰⁵.

Un ejemplo de lo anterior se muestra a través del trabajo de Andreea Valentina quien utilizando cloruro de alquilo de estaño y ácido fumárico puestos a reacción con metanol logró la obtención de redes poliméricas, la síntesis de una estructura se llevó a cabo utilizando cloruro de trimetil estaño y ácido fumárico, consiguiendo la formación de una red que consiste en capas infinitas parecidas a un parquet (piso de madera) siendo los átomos de estaño cristalográficamente equivalentes, los iones fumarato conectan cuatro átomos de estaño, cada grupo carboxilato muestra un modo de coordinación de puente syn-anti. Cada átomo de estaño tiene un número de coordinación de cinco y una geometría de bipirámide trigonal (Figura 54).¹⁰⁶



(a)



(b)

Figura 54. Unidad de repetición (enlaces resaltados en negro) dentro del polímero de coordinación,
 b) Vista en perspectiva de una capa en la red cristalina.¹⁰⁶

Un segundo compuesto se preparó siguiendo la misma metodología, pero utilizando cloruro de tributil estaño, obteniéndose un polímero de coordinación 3-D, con una arquitectura interesante. Una vista a lo largo del eje cristalográfico *c* se muestra en la Fig. 55. Una de las primeras cosas que se pueden notar son los anillos hexagonales de 24 miembros (A), con una conformación similar a una silla, que resulta al conectar seis nodos {nBu₃Sn} con seis grupos carboxilato syn-anti (Fig. 56 a y b). El otro grupo carboxilato del ligando fumarato está involucrado en la formación de un anillo hexagonal similar. Cada anillo hexagonal se encuentra conectado a otros seis anillos similares, generando así anillos de 36 miembros (B), que también muestran una conformación de silla. Cada anillo A está rodeado por seis anillos B, mientras que un anillo B está rodeado por cuatro anillos A y cuatro anillos B (Fig. 56c).

106

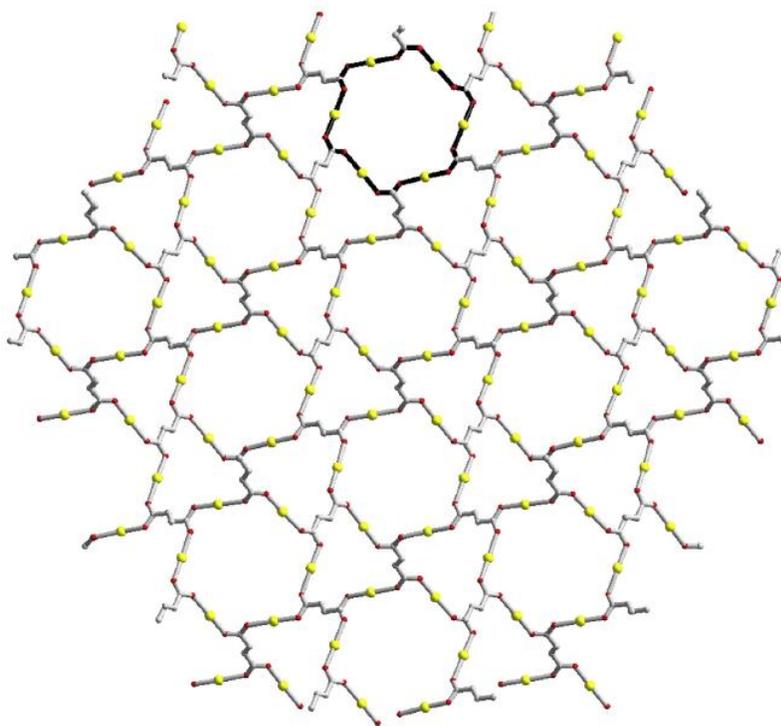


Figura 55. Vista a lo largo del eje cristalográfico *c* de la red 3D (grupos butilos omitidos para mayor claridad).¹⁰⁶

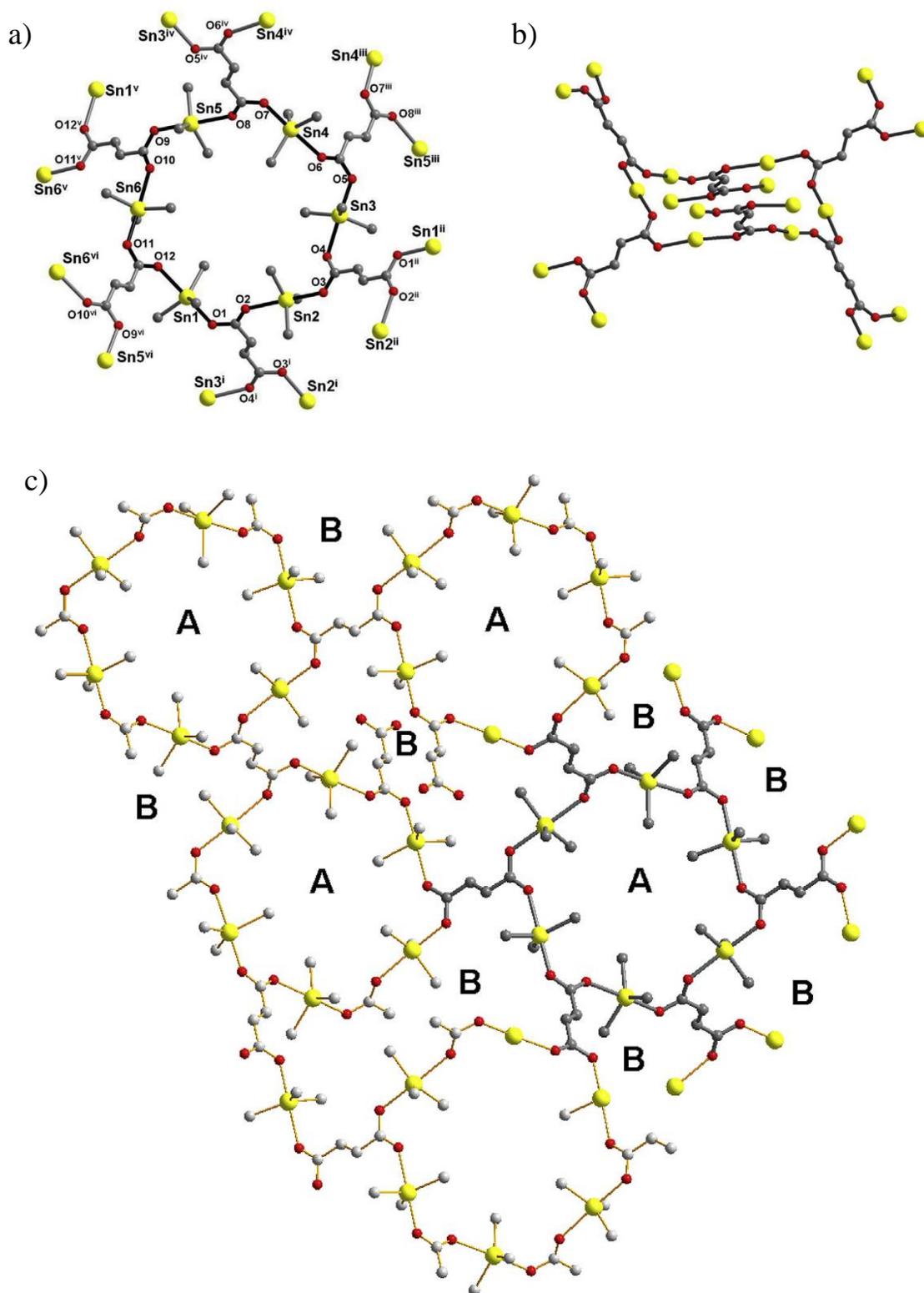


Figura 56. a) Anillo hexagonal A, vista superior (solo un átomo de carbono de cada grupo nBu es representado), b) Vista lateral del anillo A (los grupos nBu se eliminan para mayor claridad), c) Conectividad entre los dos tipos de anillos, A y B, en la red polimérica.¹⁰⁶

Rufen Zhang también sintetizó un polímero de coordinación utilizando una mezcla de ácido fenilsuccínico, etóxido de sodio y cloruro de trimetil estaño bajo condiciones hidrotermales. El análisis de rayos x de la estructura muestra que se produce la formación de un polímero de forma lámina ondulada 2D que está conectado por unidades diméricas de tetraorganodiorganostano como nodos y ácidos fenilsuccínicos como ligantes.¹⁰⁷

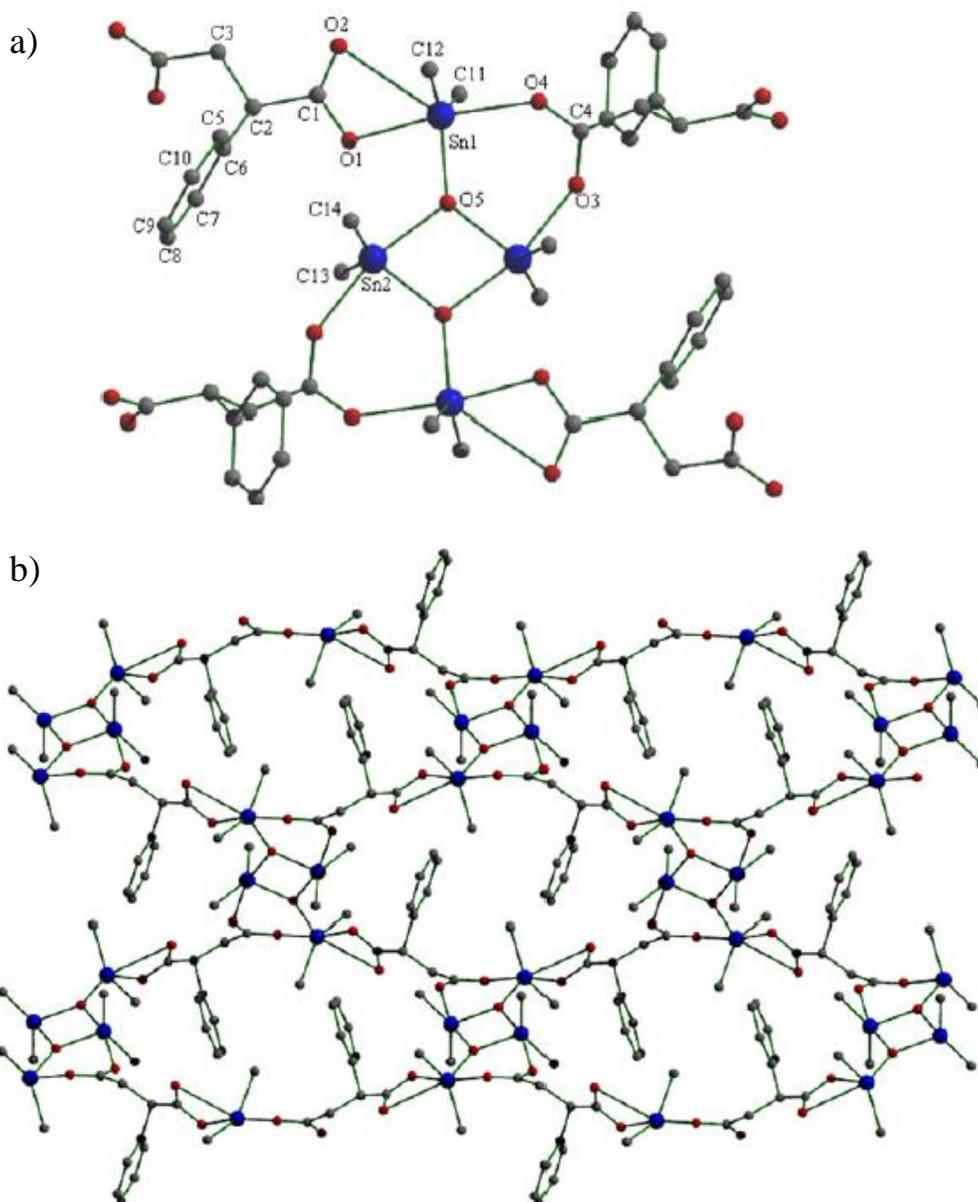


Figura 57. a) Unidad repetitiva de la red polimérica b) Red en dos dimensiones (los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad).¹⁰⁷

Rui-Hu sintetizó una red polimérica utilizando cloruro de trimetil estaño y ácido difenico como precursores, la estructura obtenida es un polímero bidimensional con forma de lámina

ondulada conformado por unidades diméricas de tetraorganodiorganostano y ligantes de ácido difenico como puentes. El anillo central de cuatro miembros $(\text{Me}_2\text{Sn})_2\text{O}_2$ está conectado a dos átomos de Sn exocíclicos de forma independiente a través de átomos de oxígeno. La distancia entre los dos átomos de Sn en el anillo de cuatro miembros es 3.325 \AA .¹⁰⁸

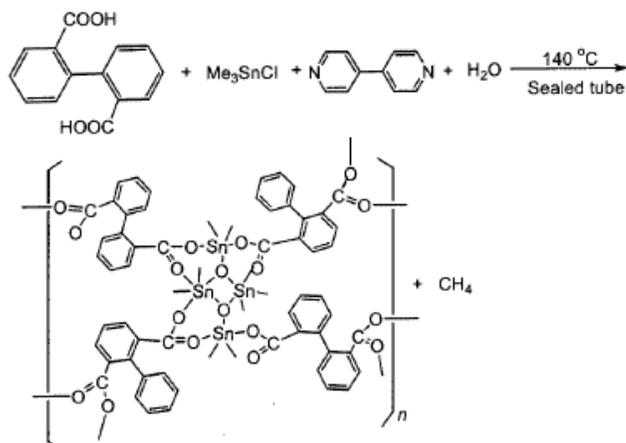


Figura 58. Ruta de síntesis del polímero de coordinación.¹⁰⁸

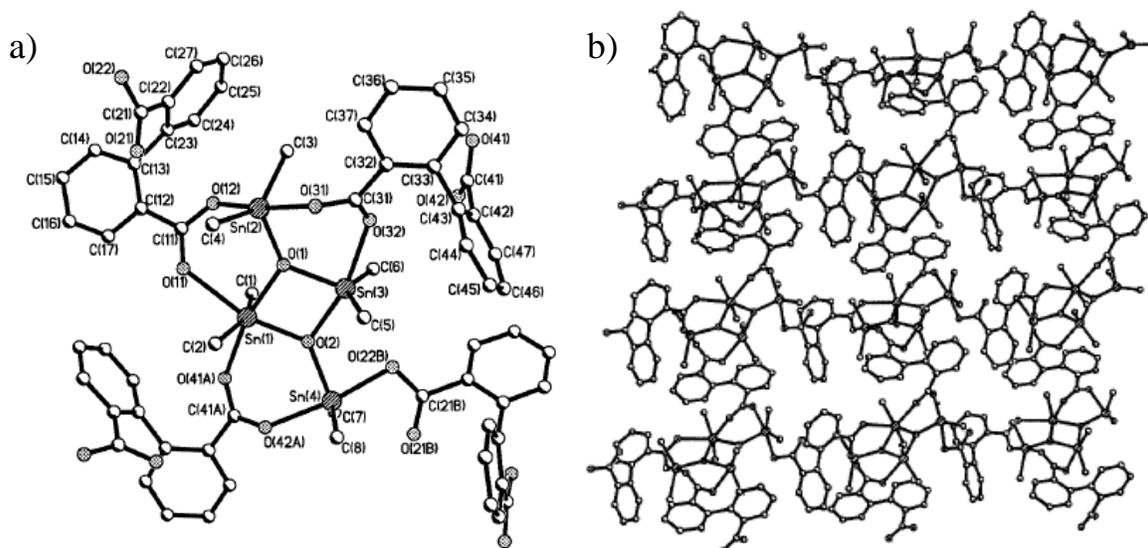


Figura 59. a) Unidad repetitiva de la red polimérica b) Vista de dos dimensiones a lo largo del eje b de la lámina.¹⁰⁸

Uno de los temas clásicos de la química de los organoestaños trata de la síntesis y aspectos estructurales de los tetra-organodiorganostanos simétrica y asimétricamente sustituidos, $[\text{R}_2(\text{X})\text{SnOSn}(\text{Y})\text{R}_2]_2$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{carboxilato}, \text{halógeno}, \text{NCS}, \text{OH}, \text{OSiMe}_3$). La mayoría de

esta familia adopta un arreglo de escalera o una escalera de caracol con un anillo central plano de Sn_2O_2 de cuatro miembros en estado sólido.

Las modulaciones estructurales se han logrado puenteando las unidades de escalera de estanoxano con un grupos espaciadores de oligometilenos.¹⁰⁹

Como un ejemplo de lo anterior Vadapalli Chandrasekhar y colaboradores realizaron la síntesis de una estructura tipo jaula de organoestanoxano hexanuclear cuya estructura supramolecular, formada por enlaces de hidrógeno débiles y fuertes la cual muestra canales regulares y contiene bolsas hidrófobas e hidrofílicas alternas. Estos canales atrapan selectivamente a diferentes tipos de moléculas huésped. La estructura obtenida cristaliza en el grupo espacial hexagonal $P6_3/m$. La unidad asimétrica contiene 1/6 de la caja de estanoxano [$n\text{-BuSn}(\text{OH})_2\text{L}$] y dos moléculas de agua.

La estructura molecular de del organoestanoxano consta de dos mitades triestaño relacionadas centrosimétricamente (Figura 60a). Los tres centros de estaño presentes en cada mitad de la estructura están ubicados en los vértices de un triángulo equilátero (Figura 60a). Las dos mitades están unidas (de modo que los dos triángulos equiláteros eclipsen perfectamente entre sí) mediante puentes de grupos hidroxilo (Figura 60b).¹¹⁰

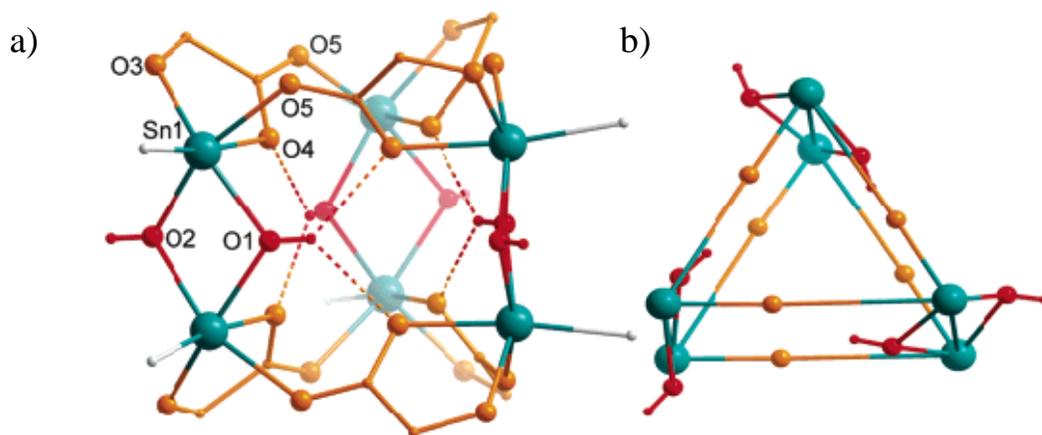


Figura 60. a) Estructura del esqueleto inorgánico del organoestanoxano reportado por el grupo de Chandrasekhar. Solo los carbonos de los grupos butilo se muestran. Los dos anillos de 6 miembros de los grupos fluorofenil se omiten para mayor claridad b) El arreglo trigonal prismático de los átomos de estaño en la estructura, grupos hidroxilo se muestran en rojo, carboxilatos en naranja y átomos de estaño en verde.¹¹⁰

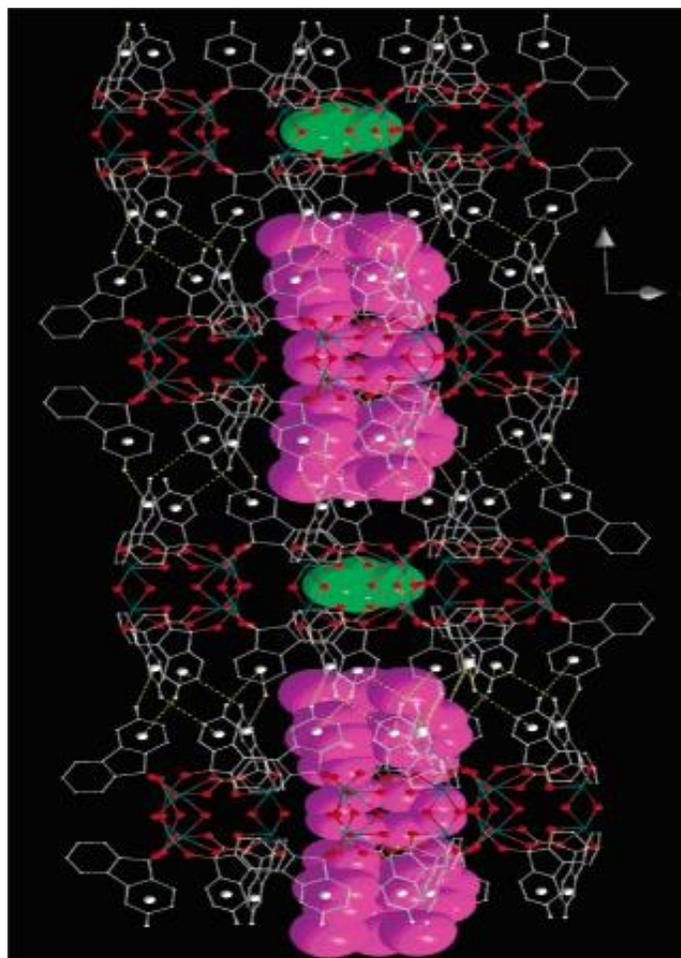


Figura 61. Formación de los canales a través de interacciones intermoleculares C-H... π entre los grupos fluorofenil. Se muestran moléculas huésped fenol (rosa) y cloroformo (verde).¹¹⁰

Suriya también realizó la síntesis de un organoestanoxano a través de la reacción de ácido *p*-difenilfosfinobenzoico con un precursor de organoestaño obteniéndose un compuesto hexamérico. La estructura molecular del compuesto obtenido se muestra en la Figura 62 (a) que revela una arquitectura de tipo dendrímero que contiene un núcleo central de estanoxano del cual emergen seis brazos radiales que contienen los grupos PPh₂. (Figura 62 (b)). El núcleo de Sn₆O₆ de la jaula de estanoxano está compuesto por dos anillos de Sn₃O₃ distorsionados que se fusionan. Esto da como resultado la formación de seis anillos de Sn₂O₂ de cuatro miembros que están presentes en el lado del núcleo de organoestanoxano (Figura 62(b)). Los ligandos carboxilato están involucrados en un modo de coordinación puente (isobidentado y anisobidentado) alternados con átomos de estaño del núcleo de estanoxano, las unidades fosfina se organizan en la periferia del núcleo de estanoxano. Cada átomo de estaño está hexacoordinado con una geometría octaédrica distorsionada.¹¹¹

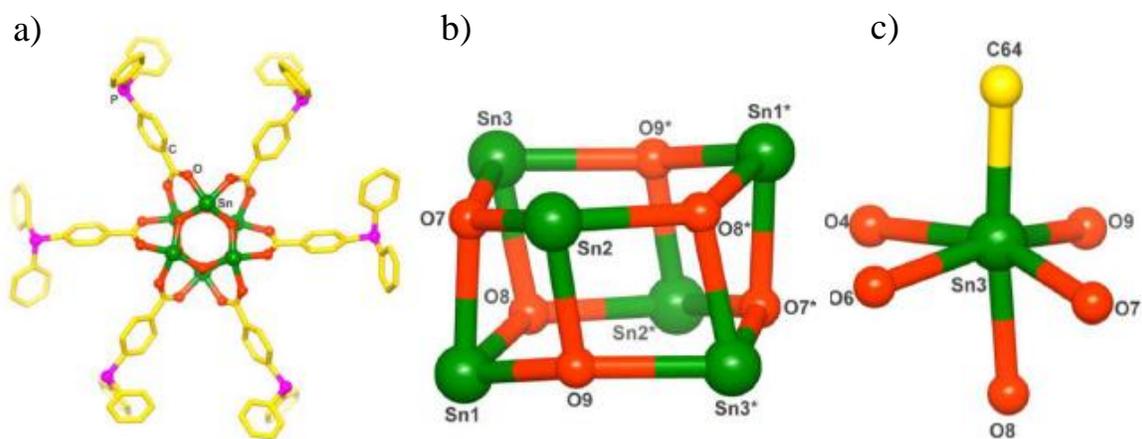


Figura 62. a) Estructura molecular del organoestanoxano con forma tambor b) Vista del núcleo Sn₆O₆ c) Ambiente de coordinación del átomo de estaño.¹¹¹

Ganesan Prabusankar de igual forma realizó la síntesis de una estructura de organoestanoxano con forma tambor usando como precursores ácido 3,5 diisopropilsalicílico y óxido de dibutil estaño. La presencia de grupos hidroxilos superficiales la presencia de grupos hidroxilo superficiales en los anillos aromáticos hacen de este compuesto un útil material de partida para la expansión del cluster mediante reacciones en la superficie a través de la explotación de la altamente ácida naturaleza de los protones fenólicos.¹¹²

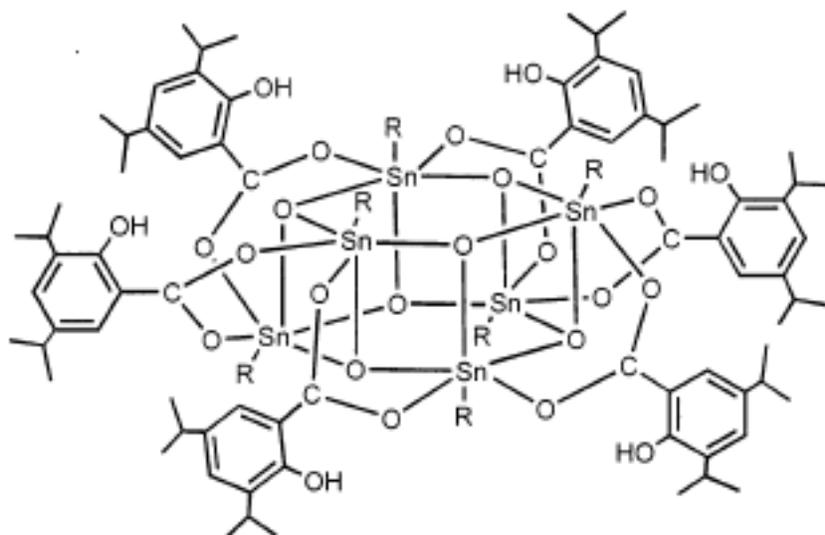


Figura 63. Estructura molecular del organoestanoxano con forma tambor.¹¹²

Mehring logró estudiar por difracción de rayos X dos organodiorganostanoxanos en los cuales las unidades $\text{Sn}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ están unidos a través de 4 puentes tetrametileno, cada átomo de estaño tiene una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Para cada átomo de estaño exocíclico, dos átomos de carbono, un átomo de oxígeno ocupa las posiciones ecuatoriales mientras que los dos átomos de cloro ocupan las posiciones axiales (Figura 64).¹¹³

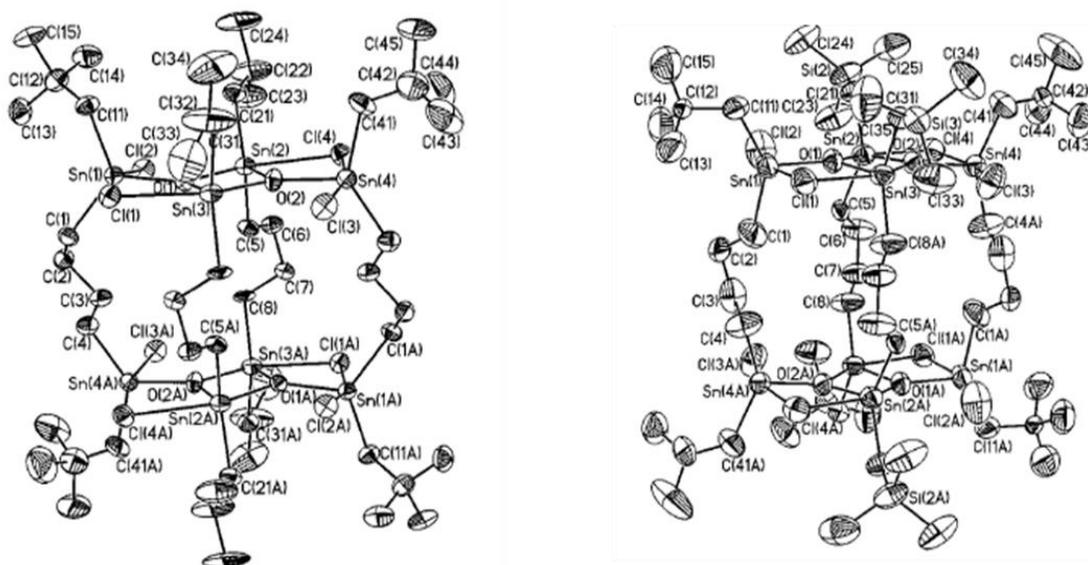


Figura 64. Vista general (SHELXTL-Plus) de estructuras derivadas de tetradioranoestanoxanos.¹¹³

2.11 SISTEMAS DE AUTOENSAMBLE BASADOS EN BLOQUES DINUCLEARES

2.11.1 Bloques dinucleares con espaciadores aromáticos

Con respecto a bloques de construcción dinucleares de organoestaño (IV) se han sintetizado bloques como el α, α^1 -bis(trifenilestanil)-p-xileno y el α, α^1 -bis(difenilclorostanil)-p-xileno en los cuales se observa que el centro es una molécula de xileno por lo que es un buen partida para aumentar el número de anillos aromáticos que separan a los centros metálicos (Figura 65)¹¹⁴

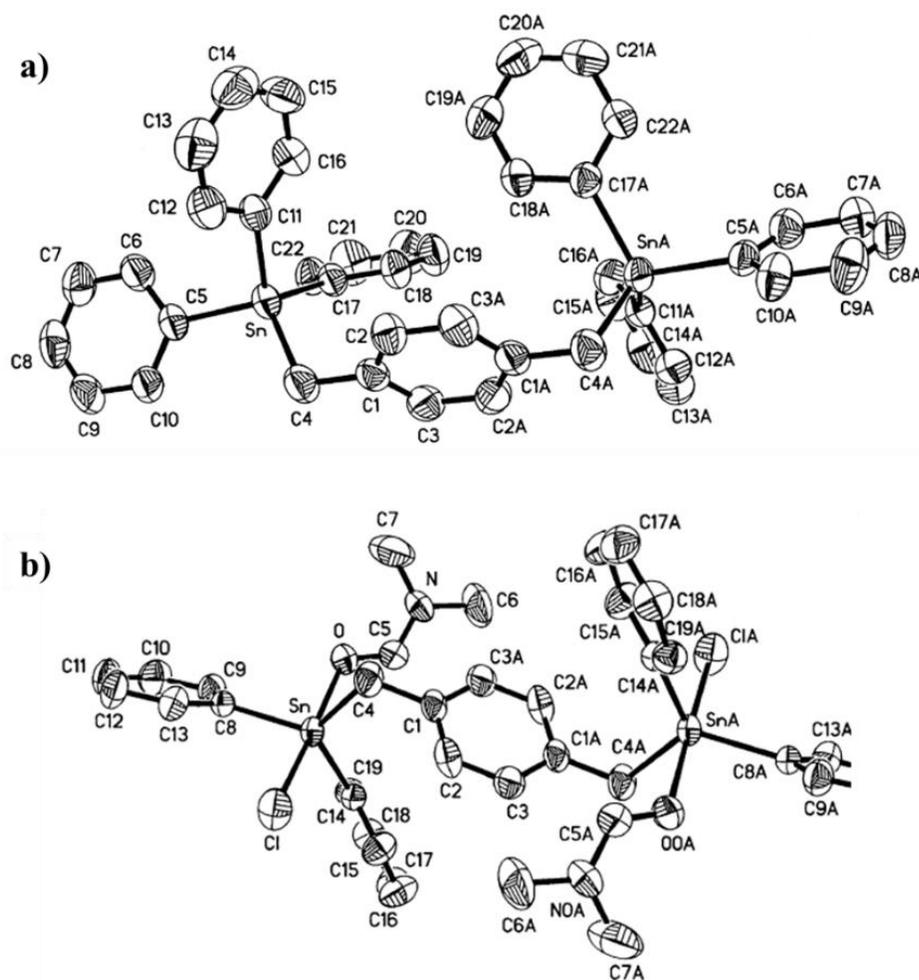


Figura 65. a) Estructura del bloque dinuclear Ph_3SnCH_2 p- C_6H_4 - CH_2SnPh_3 , b) Estructura del bloque dinuclear $\text{Ph}_2\text{ClSnCH}_2$ p- C_6H_4 - $\text{CH}_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$ (DMF)₂.¹¹⁴

También se han sintetizado bloques dinucleares organometálicos, los cuales contienen en su estructura un grupo espaciador orgánico que conecta los dos átomos de estaño. Lo cual los hace buenos candidatos para la síntesis de estructuras tipo macrociclo y caja con aplicación en el almacenamiento de moléculas (Figura 66).¹¹⁵

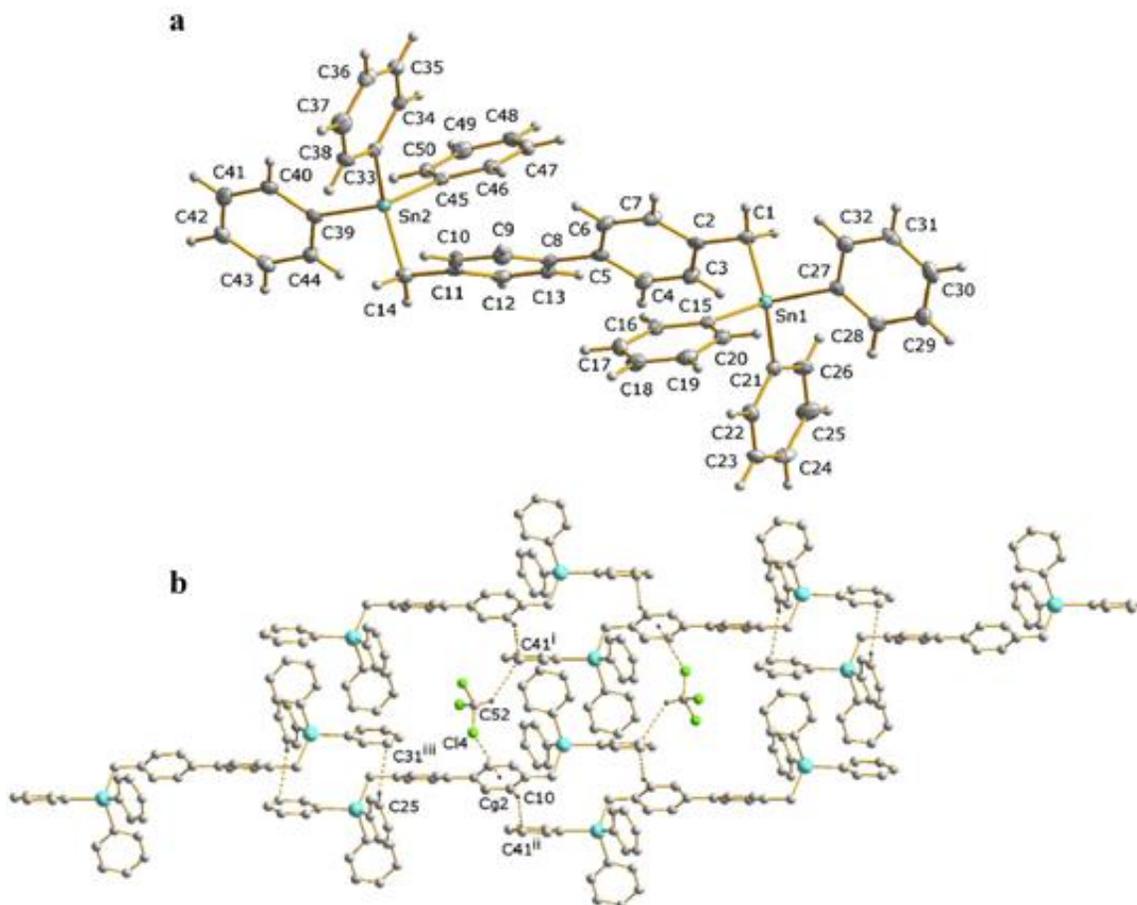


Figura 66. a) Vista en perspectiva del bloque dinuclear de organoestaño compuesto por un grupo bifeníleno y dos grupos Ph_3Sn , b) fragmento de la estructura cristalina del bloque dinuclear mostrando parte de las interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$ y $\text{Cl}\cdots\pi$.¹¹⁵

Utilizando bloques dinucleares de organoestaño se ha logrado la obtención de sistemas macrocíclicos como por ejemplo el obtenido por Gelen Gómez que utilizando $[\text{p-Cl}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCH}_2\text{Me}_2\text{SiC}_6\text{H}_4]_2$ y AgO_2 obtuvo un macrociclo 2+2.¹¹⁶

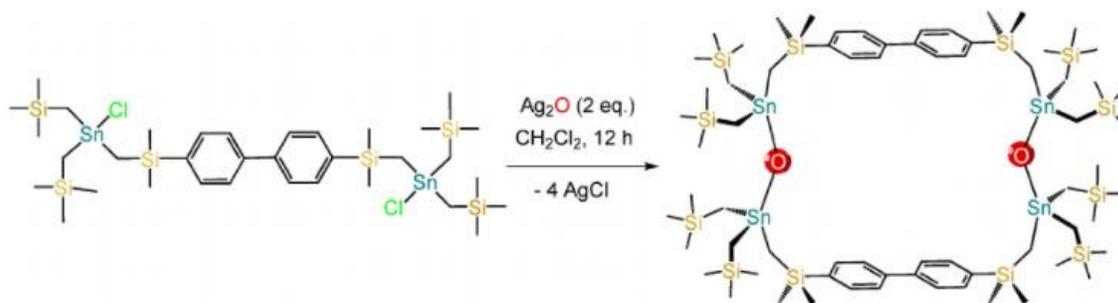


Figura 67. Preparación de un macrociclo [2+2] partiendo de un bloque dinuclear de organoestaño IV y Ag_2O .¹¹⁶

Utilizando un bloque dinuclear similar y 5,5 piridindicarboxilato Iran Rojas obtuvo un macrociclo 1+1.¹¹⁷

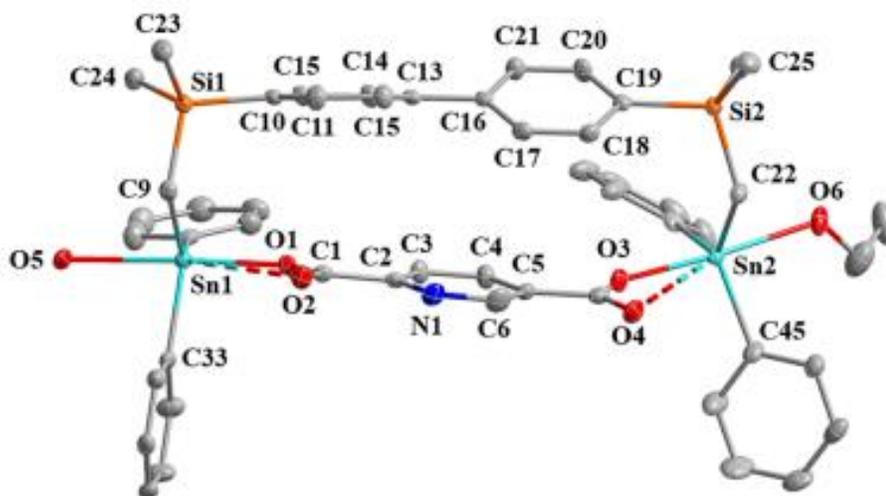


Figura 68. Macrociclo [1+1] formado por el bloque dinuclear y el 5,5 piridindicarboxilato.¹¹⁷

2.12 SISTEMAS DE AUTOENSAMBLE BASADOS EN BLOQUES OLIGONUCLEARES

Así mismo, utilizando estaño se ha sintetizado también un bloque trinuclear el cual puesto en reacción con 2,6-naftalendicarboxilato dio lugar a una estructura supramolecular tipo caja. Se observa que los átomos de estaño están tetracoordinados con una geometría de coordinación de tetraedro distorsionado y el grupo carboxilato se coordina al estaño de manera monodentada (Figura 69).¹⁰⁴

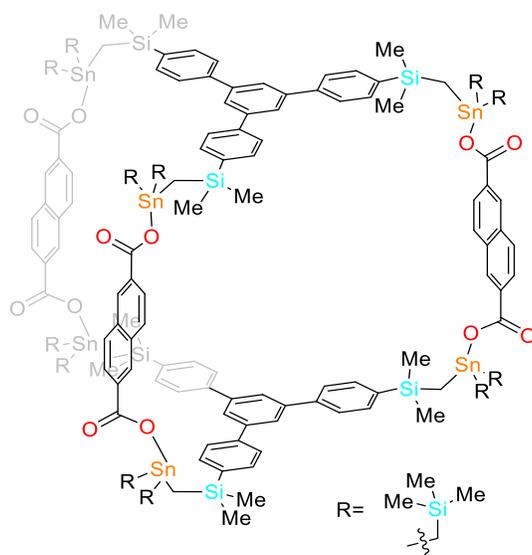
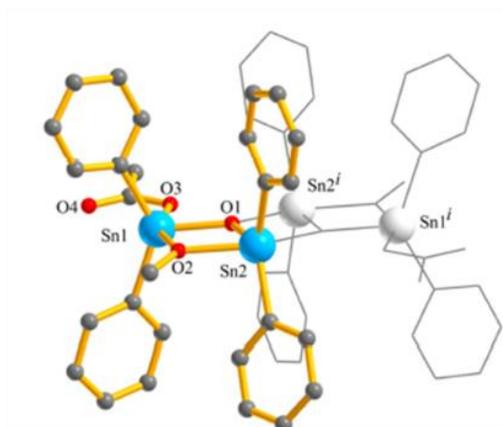


Figura 69. Ensamble molecular tipo caja formado entre un bloque trinuclear de organoestaño y el 2,6-naftalendicarboxilato.¹⁰⁴

Hazra realizó la síntesis de otro potencial bloque constructor tetranuclear de organoestaño, el cual se preparó a partir de una solución de NaOCOMe con metanol caliente en agitación a la cual le agrego gota a gota una solución de SnPh_2Cl_2 disuelto en metanol, después de agitar por dos horas a la suspensión blanca se le agregaron unos ml de acetona y después de dos días observaron la formación de cristales, la estructura cristalina de este compuesto es estabilizada por interacciones $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{D}\cdots\text{A} = 3.157 \text{ \AA}$ and $\angle \text{D-H}\cdots\text{A} = 137^\circ$ (Figura 70).¹¹⁸

a)



b)

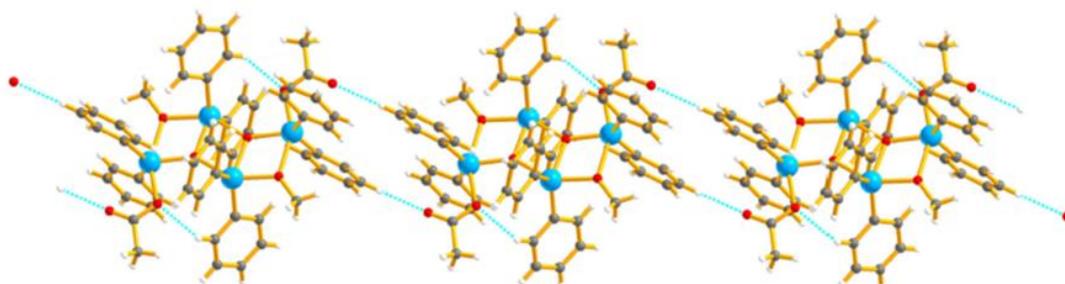


Figura 70. a) Estructura de rayos X del bloque tetranuclear de organoestaño, b) Enlaces de hidrógeno que estabilizan la red cristalina.¹¹⁸

2.13 SISTEMAS SUPRAMOLECULARES OBTENIDOS A TRAVÉS DE INTERACCIONES POR ENLACE DE HIDRÓGENO ENTRE BLOQUES DE ORGANOESTAÑO(IV)

Utilizando hidróxido de trifenil estaño y un derivado de ácido 1,4 benceno dicarboxílico se logró la obtención de macrociclos en los cuales los ligantes se coordinaban de manera monodentada confirmando esto por los valores de las bandas de vibración en el espectro de infrarrojo en los cuales Deacon propone que $\Delta\nu [\Delta_{as}(\text{COO}) - \Delta_s(\text{COO})]$ valores menores a 200 cm^{-1} están asociados con coordinación monodentada. En la estructura cristalina se observan redes 2D formadas a través de interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno O-H...O (Figura 71).¹¹⁹

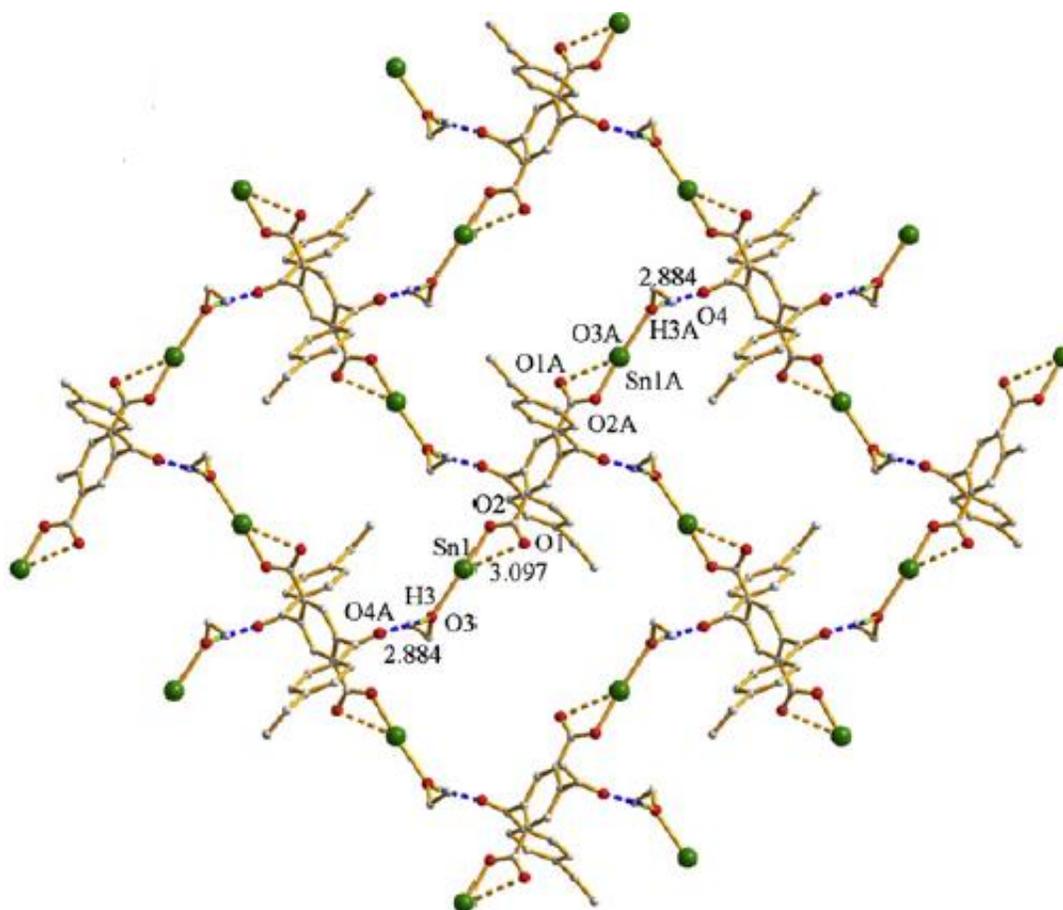


Figura 71. Estructura supramolecular 2D con macrociclos de 38 miembros.¹¹⁹

Utilizando ditiocarbamatos como otro tipo de ligante que se puede coordinar al estaño también se han obtenido macrociclos como los obtenidos por Norma A. Celis quien utilizando derivados de 1,10-diaza-18-corona-6 obtuvo macrociclos los cuales en estado sólido forman una red 2D a través de interacciones por enlace de hidrógeno.¹²⁰

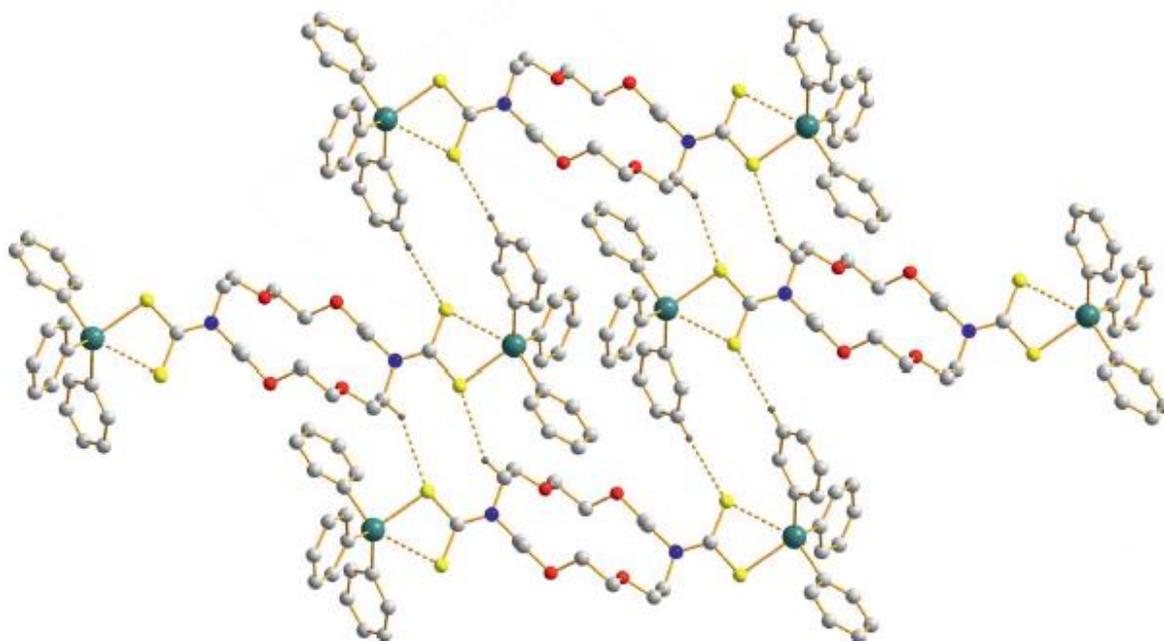


Figura 72. Presencia de contactos C-H...S que dan lugar a la formación de la red 2D.¹²⁰

3. OBJETIVO GENERAL

Contribuir al diseño, la síntesis y caracterización de nuevos bloques tri- y tetranucleares de organoestaño (IV), partiendo de precursores con espaciadores adecuados para una posterior aplicación como receptor en el reconocimiento de moléculas aromáticas y/o la generación de cajas hexa- u octanucleares de organoestaño (IV).

3.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.- Establecer una estrategia de síntesis que lleve a la obtención de nuevos compuestos tri- y tetranucleares de organoestaño (IV) con una estructura que posee una cavidad funcionalizada con grupos que permitan interacciones π .
- 2.- Caracterización espectroscópica y estructural de los compuestos obtenidos con el fin de demostrar la obtención y utilidad de los productos sintetizados.
- 3.- Analizar los alcances de los bloques sintetizados tri- y tetranucleares propuestos para reacciones de autoensamble y la generación de potenciales anfitriones para reconocimiento molecular.
- 4.- Analizar el potencial de algunos de los anfitriones propuestos para el reconocimiento molecular con distintos hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs).

4. HIPÓTESIS

Se pueden sintetizar bloques tri- y tetranucleares de organoestaño, con los cuales posteriormente se pueden obtener estructuras supramoleculares complejas a través de la metodología de autoensamble, donde es posible variar los sustituyentes sobre el átomo de estaño para modular la conformación de la estructura final. Los ensambles supramoleculares de estaño propuestos se podrían usar para diversas aplicaciones, particularmente el reconocimiento de moléculas aromáticas. Partiendo de un centro deficiente en electrones en el conector orgánico entre los átomos de estaño, como lo es el anillo de la triaril-s-triazina, se podría obtener un anfitrión con cavidades y propiedades idóneas que se podría utilizar para este tipo de reconocimiento molecular.

5. METODOLOGÍA

5.1 SÍNTESIS DE LAS MATERIAS PRIMAS 1,1,2,2-TETRAKIS(4-BROMOFENIL)ETENO Y 1,4-BIS(3,6-DIBROMO-9H-CARBAZOL-9-IL)BENCENO

5.1.1 Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)eteno

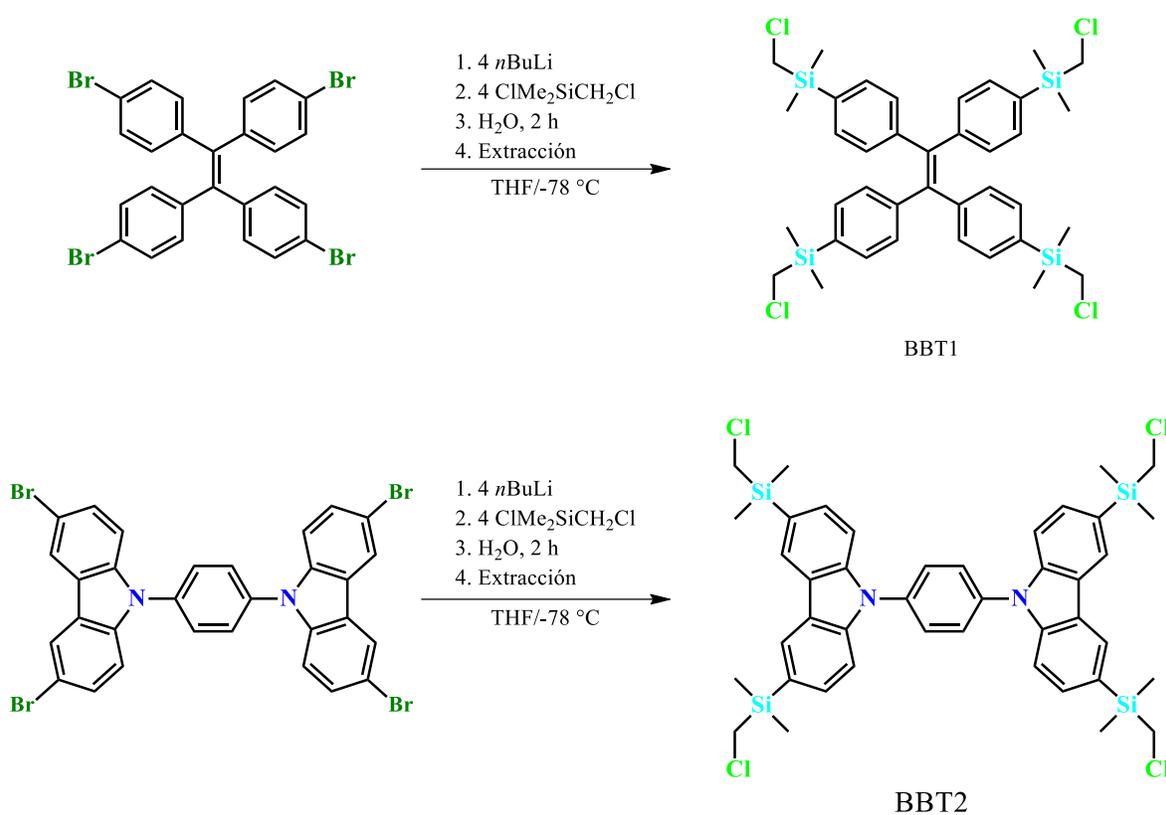
El compuesto es sintetizado de acuerdo con el procedimiento reportado por Zhenglin Zhang, se disuelve tetrafeniletieno en CH_2Cl_2 en un matraz redondo, posteriormente se añade una solución de Br_2 gota a gota bajo agitación. La mezcla se deja bajo agitación durante 12 horas y entonces se desactiva la reacción con una solución de cloruro de hidroxilamonio. La solución acuosa se extrae usando CH_2Cl_2 , la fase orgánica se seca con MgSO_4 se filtra y se evapora. El sólido resultante se lava con etanol y se obtiene un sólido blanco.¹²¹

5.1.2 Síntesis de 1,4-bis(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-il)benceno

También este compuesto se sintetizó siguiendo el procedimiento reportado en la literatura. En un matraz de tres bocas se añade carbazol, 1,4-dibromobenceno, CuI , 18-corona-6 y K_2CO_3 en DMPU (N,N'-dimetilpropilenurea) bajo atmósfera de nitrógeno y se refluxa a una temperatura de 140 °C durante 1.5 horas. El crudo se vierte en una solución de NH_4Cl . El sólido es filtrado y lavado con agua y se recristaliza con una mezcla diclorometano-acetonitrilo para formar un sólido blanco.¹²²

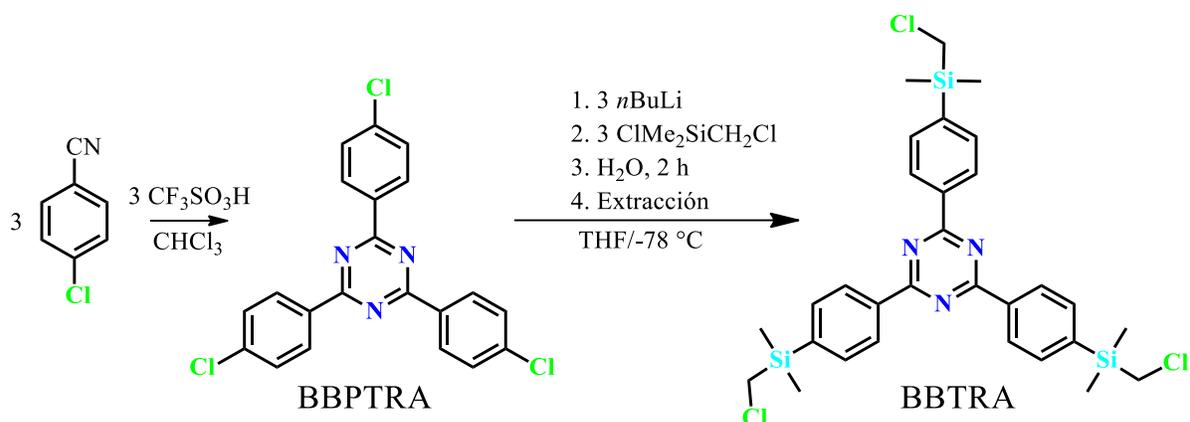
5.2 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES BBT1, BBT2 Y BBTRA

En esta tesis se lograron preparar tres precursores (esq. 14 y 15) que de acuerdo con el diseño establecido en el esquema 16 son intermediarios importantes en la ruta de síntesis hacia bloques organoestaño de utilidad para autoensamble. Los dos precursores para bloques de organoestaño tetranucleares se prepararon de acuerdo con los métodos utilizados anteriormente en el grupo de investigación para compuestos relacionados.¹⁰⁴ Para ambos precursores, BBT1 Y BBT2, se sigue un procedimiento similar solo cambiando el compuesto de partida, siendo 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)eteno para el bloque BBT1 y 1,4-bis(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-il)benceno para el bloque BBT2. El material de partida se disuelve en THF seco, se enfría a -78 °C y posteriormente se agrega una solución 2.5 M de n-butil-litio en hexano bajo agitación. Después se añade cloro(clorometil)dimetilsilano gota a gota, la solución se deja a temperatura ambiente y en agitación, se agrega agua y el producto se extrae con diclorometano. Luego de remover el solvente el residuo se disuelve en hexano y se purifica por columna cromatográfica usando hexano como fase móvil (Esquema 14).



Esquema 14. Ruta de síntesis de los bloques BBT1 y BBT2.

La síntesis del compuesto trinuclear BBTRA inicia a partir del 4-clorobenzonitrilo que se hace reaccionar con ácido trifluorometansulfónico para la trimerización y formación de la triazina correspondiente.¹²³ Una vez obtenido este precursor se hace reaccionar con *n*-butil litio y cloro(clorometil)dimetilsilano usando THF como disolvente a una temperatura de -78 °C en analogía al procedimiento establecido para BBT1 Y BBT2.¹⁰⁴ (Esquema 15).



Esquema 15. Ruta de síntesis del bloque trinuclear BBTRA.

5.3 CÁLCULOS TEÓRICOS

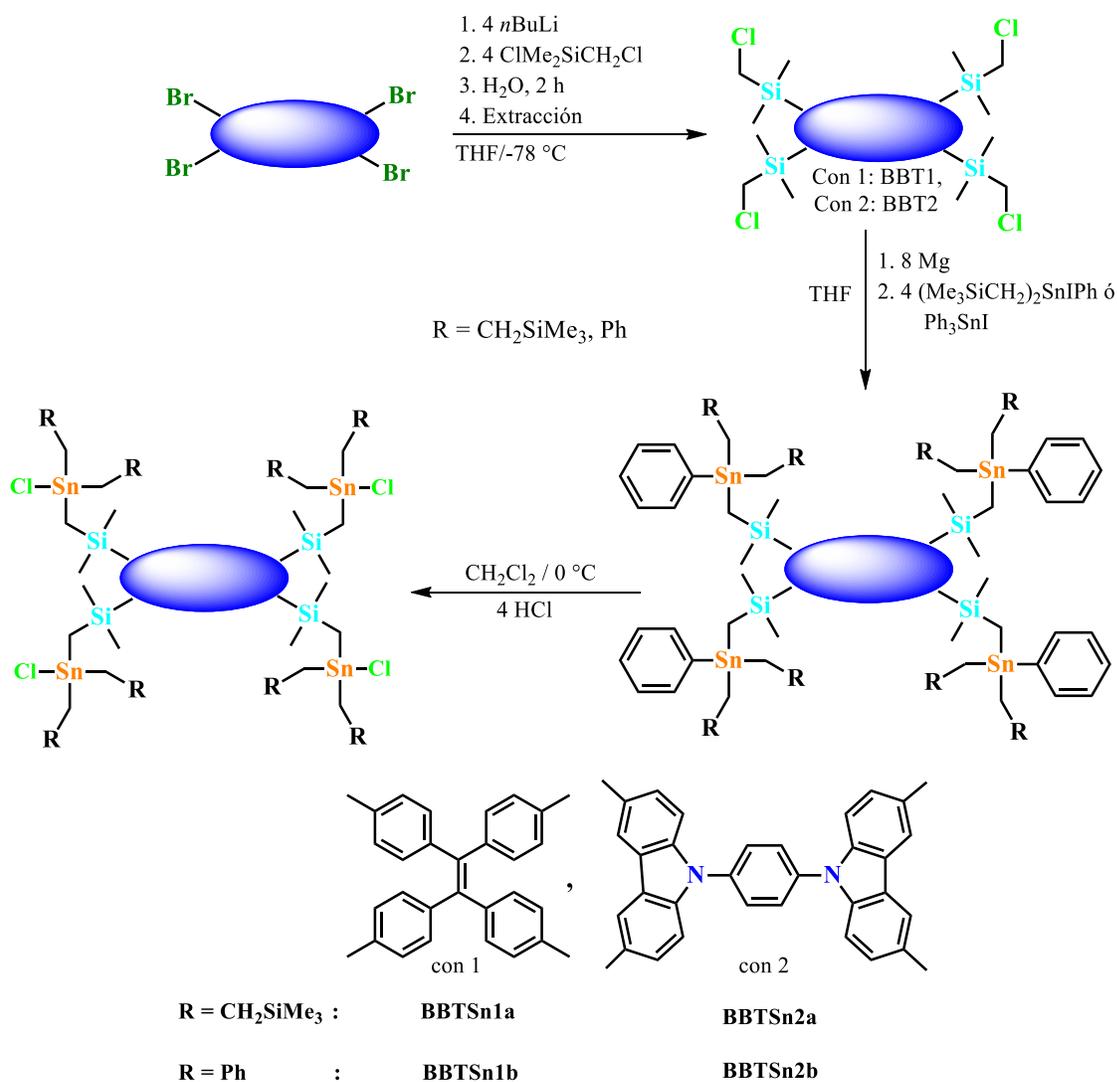
Los cálculos computacionales de las estructuras CTSn1, CTSn2 y CTRA y los complejos anfitrión-huésped entre CTRASn1b y coroneno fueron realizados en colaboración con el Dr. Irán Hernández Ahuctzi de la Universidad Guadalajara con el programa Gaussian 09 usando para la optimización de geometrías el método DFT con la base híbrida B3LYP, en combinación con la base def2-SVP que es la recomendada para considerar efectos relativistas cuando hay presentes en la estructura elementos pesados como en este caso el átomo de estaño. Los modos de frecuencias vibracionales fueron calculados al mismo nivel de teoría para garantizar que todas las estructuras se encuentran en su mínima energía. Fue necesario establecer una restricción de simetría a las estructuras de tipo caja con el propósito de reducir el costo computacional para las optimizaciones de geometría. Todos los resultados se visualizaron utilizando el programa mercury.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 FORMACIÓN DE COMPUESTOS TETRANUCLEARES

6.1.1 Propuesta de síntesis de bloques tetranucleares de organoestaño

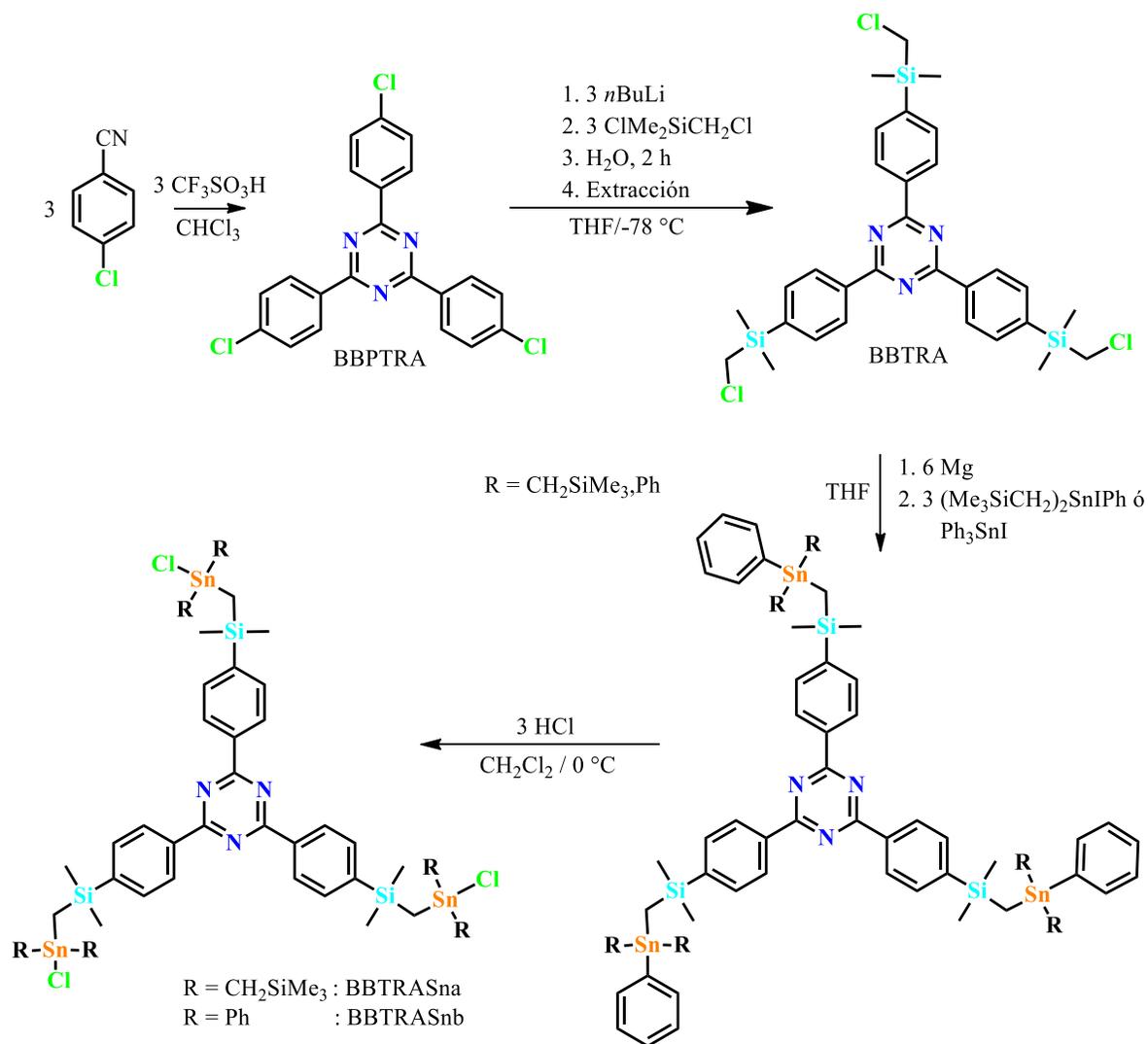
Tomando como referencia los antecedentes se determinó que la mejor ruta de síntesis para los bloques tetranucleares es la mostrada en el esquema 16. Como grupos funcionales unidos a los átomos de estaño se proponen grupos metiltrimetilsilano y fenilo debido a que anteriormente se encontró que estos grupos orgánicos unidos al átomo de estaño mejoran la solubilidad de los bloques constructores.¹⁰⁴



Esquema 16. Ruta de síntesis propuesta para los bloques tetranucleares de organoestaño BBTsn1a, BBTsn1b, BBTsn2a y BBTsn2b.

6.1.2 Propuesta de síntesis de bloques trinucleares de organoestaño

Siguiendo con el análisis para la síntesis de bloques constructores trinucleares para su potencial uso en el autoensamble de cajas se llegó a la ruta establecida que se muestra en el esquema 17. El centro de este bloque es un anillo de triazina que está pensado para aumentar la capacidad del bloque en el reconocimiento anillos aromáticos e incluso de aniones.



Esquema 17. Ruta de síntesis propuesta para los bloques trinucleares de organoestaño con un conector deficiente en electrones BBTRASna y BBTRASnb.

6.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE BBT1, BBT2 y BBPTRA

6.2.1 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA PRECURSOR BBT1

El compuesto BBT1, que es el precursor en la ruta de síntesis propuesta para la formación de los compuestos de organoestaño tetranucleares BBTSn1a y BBTSn1b fue caracterizado por RMN de ^1H y ^{29}Si y espectrometría de masas. En el espectro de RMN de ^1H de BBT1 se puede observar una señal simple en un desplazamiento de 0.07 ppm que integra para 24 hidrógenos correspondientes a los grupos metilo unidos directamente a los átomos de silicio. La señal en 3.3 ppm, la cual integra para 8 hidrógenos, pertenece a los grupos metileno ubicados entre los átomos de silicio y cloro. En comparación con Me_4Si , que frecuentemente se utiliza como referencia en espectros de RMN ^1H ($\delta=0.0$ ppm), los hidrógenos de las posiciones 1 y 2 se encuentran en un desplazamiento a campo más bajo debido a la desprotección que sufren el por efecto inductivo negativo del anillo aromático y del cloro. En la zona aromática se observan dos señales doblete en forma AB, las cuales integran para 8 hidrógenos cada una, correspondiente a los hidrógenos en las posición 2' y 3' del anillo aromático (Figura 73).

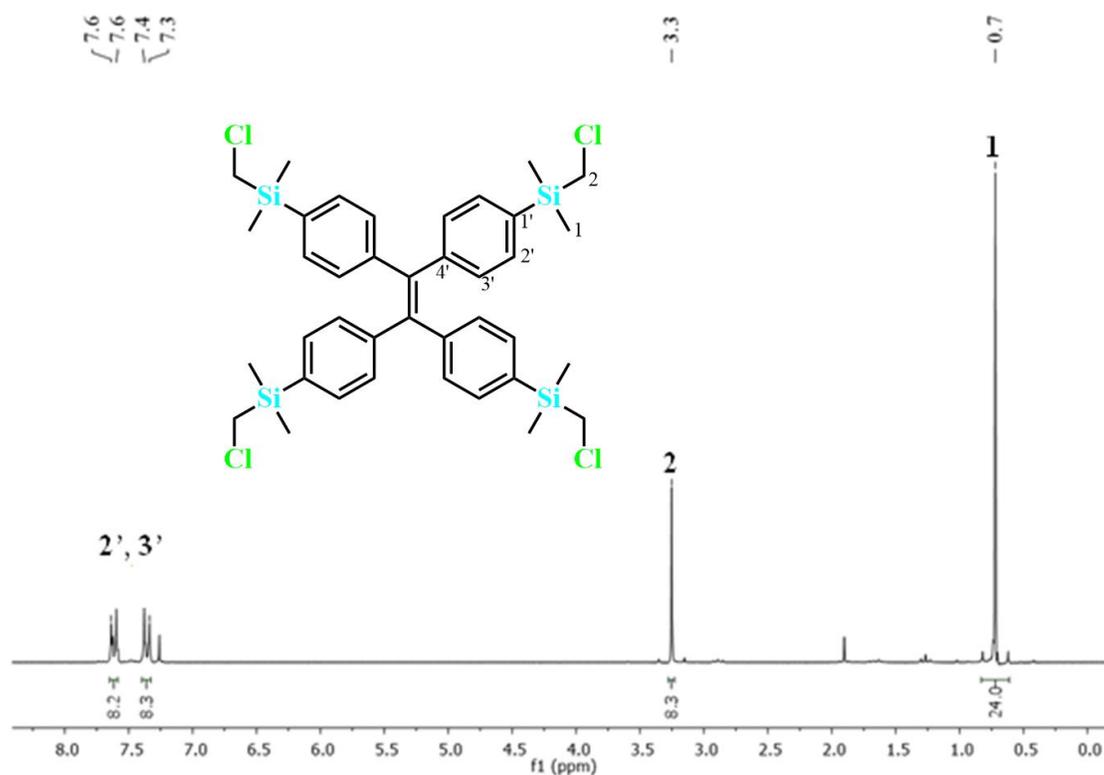


Figura 73. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del precursor BBT1 de los bloques tetranucleares BBTsn1a y BBTsn1b.

En el espectro de RMN ^{13}C se observa a campo alto una señal simple en un desplazamiento de -4.3 ppm que corresponde a los metilos unidos al átomo de silicio, en un desplazamiento de 30.7 ppm se observa la señal simple perteneciente a los carbonos de los grupos metileno. En la zona aromática se observa en un desplazamiento de 141.6 ppm se observa la señal correspondiente a los carbonos cuaternarios del doble enlace del etileno, los carbonos cuaternarios unidos al átomo de silicio muestran un desplazamiento en 134.5 ppm, la asignación completa de la zona aromática se realizó considerando las intensidades de las señales y los desplazamientos reportados previamente para bloques con fragmentos estructurales similares, figura 74.

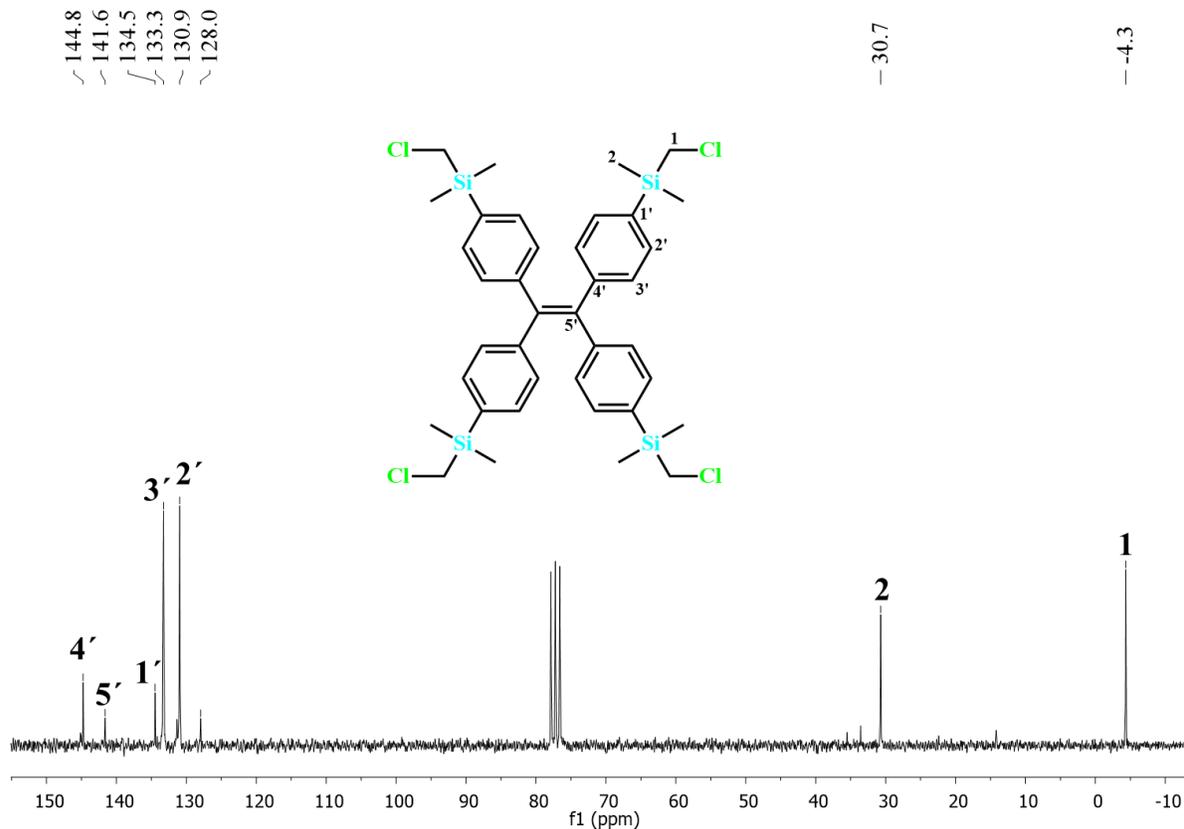


Figura 74. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del precursor BBT1 de los bloques tetranucleares BBTSn1a y BBTSn1b.

En el espectro de RMN ^{29}Si se observa una señal simple en un desplazamiento de -4.6 ppm el cual se ubica en la región esperada cuando es comparado con los desplazamientos químicos de átomos de silicio en ambientes químicos parecidos Tabla 3 (Figura 75).¹⁰⁴

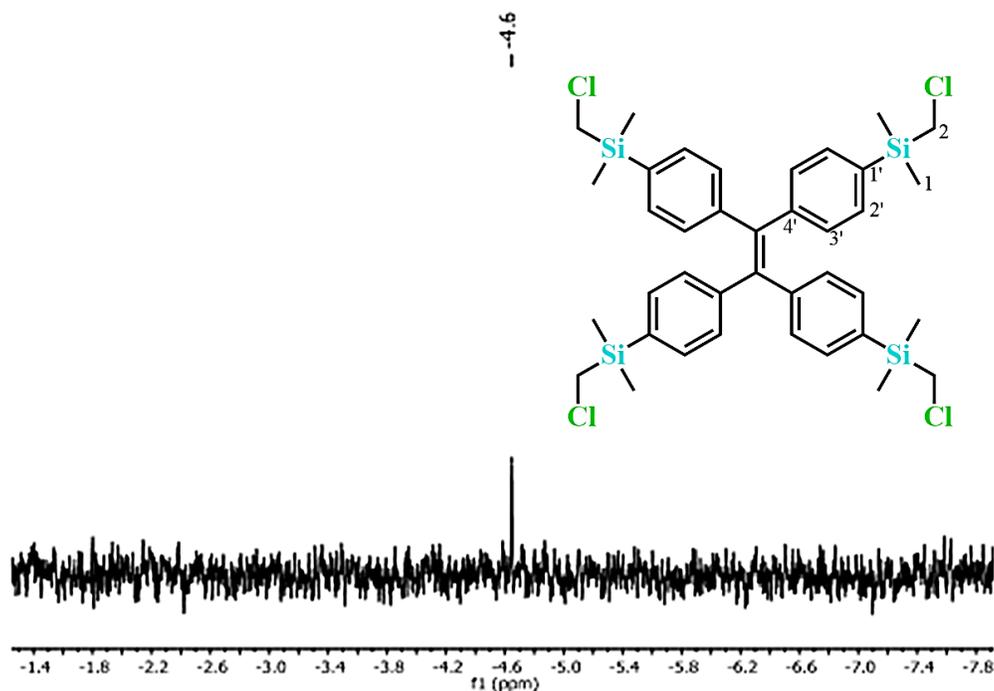


Figura 75. Espectro de RMN de ^{29}Si en (CDCl_3) del compuesto BBT1.

El espectro de masas FAB^+ (Figura 76) para el compuesto tetranuclear de organosilicio BBT1 muestra un pico en 758 m/z , el cual corresponde al ion molecular (M^+). De forma adicional se utilizó el programa Molecular Weight Calculator para la comparación del patrón isotópico del ión molecular con el patrón simulado, observándose buena coincidencia como puede verse en la Figura 77.

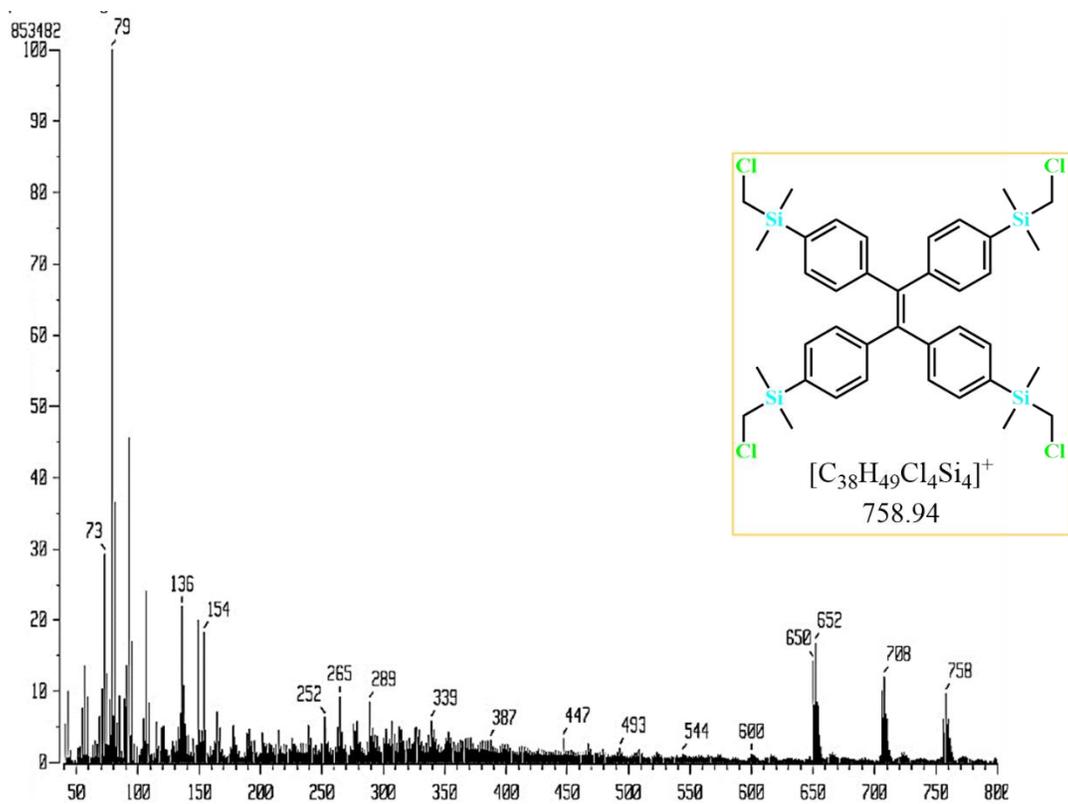


Figura 76. Espectro de masas (FAB⁺) del precursor BBT1.

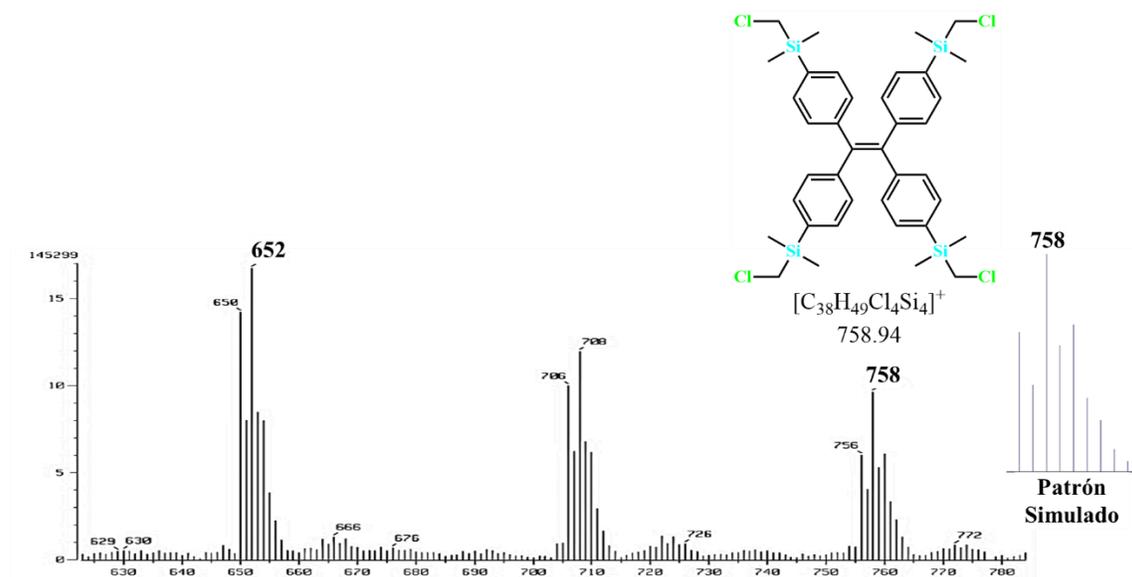
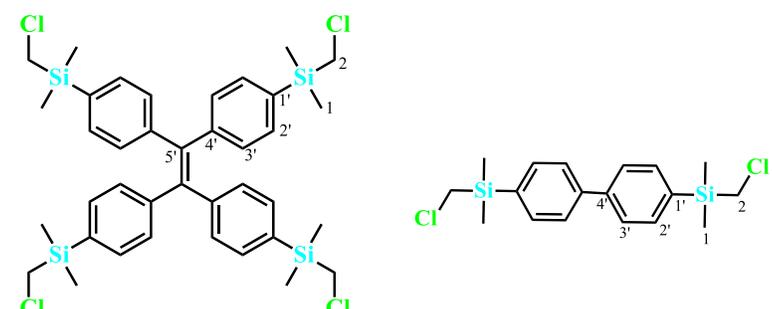


Figura 77. Ampliación del espectro de masas (FAB⁺) del precursor BBT1 y comparación del patrón isotópico para el ión molecular con el patrón simulado.

Tabla 3. Comparación de los desplazamientos químicos en RMN ^1H , ^{13}C , y ^{29}Si entre el bloque tetranuclear BBT1 y un bloque dinuclear reportado previamente.¹⁰⁴



	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{29}\text{Si}$
1	-4.3	0.7		-4.4	0.37	
2	30.7	3.3		30.4	2.9	
1'	134.5	-		135.2		
2'	130.9	7.6		134.3	7.51	
3'	133.3	7.3	-4.6	126.7	7.56	-4.4
4'	144.4	-		142.2		
5'	141.6					

En la tabla 3 se puede observar la comparación de los desplazamientos químicos obtenidos para los átomos de H y C del bloque tetranuclear BBT1 y el bloque dinuclear obtenido previamente en el grupo de investigación, mostrando desplazamientos muy similares para los átomos de carbono que se encuentran en ambientes químicos equivalentes al igual que para los átomos de silicio e hidrógeno.

6.2.2 SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL PRECURSOR BBT2

El precursor BBT2 que contiene un grupo bis-carbazol en lugar del espaciador tetrafenil etileno se preparó de forma similar al precursor BBT1. Este compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , y espectrometría de masas. En el espectro de RMN de ^1H de BBT2 se observa una señal simple en 0.57 ppm que integra para 24 hidrógenos correspondientes a los hidrógenos de los grupos metilo unidos a los átomos de silicio. En un desplazamiento de 3.08 ppm se observa una señal simple que integra para 8 hidrógenos correspondientes a los grupos metileno. En la región aromática se observa una señal tipo AB que integra para 8 hidrógenos y corresponde a las posiciones 5' y 6'. En un desplazamiento de 7.81 ppm hay una señal simple que integra para 4 hidrógenos que corresponden a los hidrógenos del grupo fenileno (H2'') entre los átomos de nitrógeno que generan un efecto de desprotección y, por último, en un desplazamiento de 8.40 ppm se observa otra señal simple que integra para 4 hidrógenos que son los ubicados en la posición 2' de la molécula (Figura 78). Las señales de estos átomos de hidrógenos se asignaron por técnicas de RMN de dos dimensiones, como se describirá más adelante.

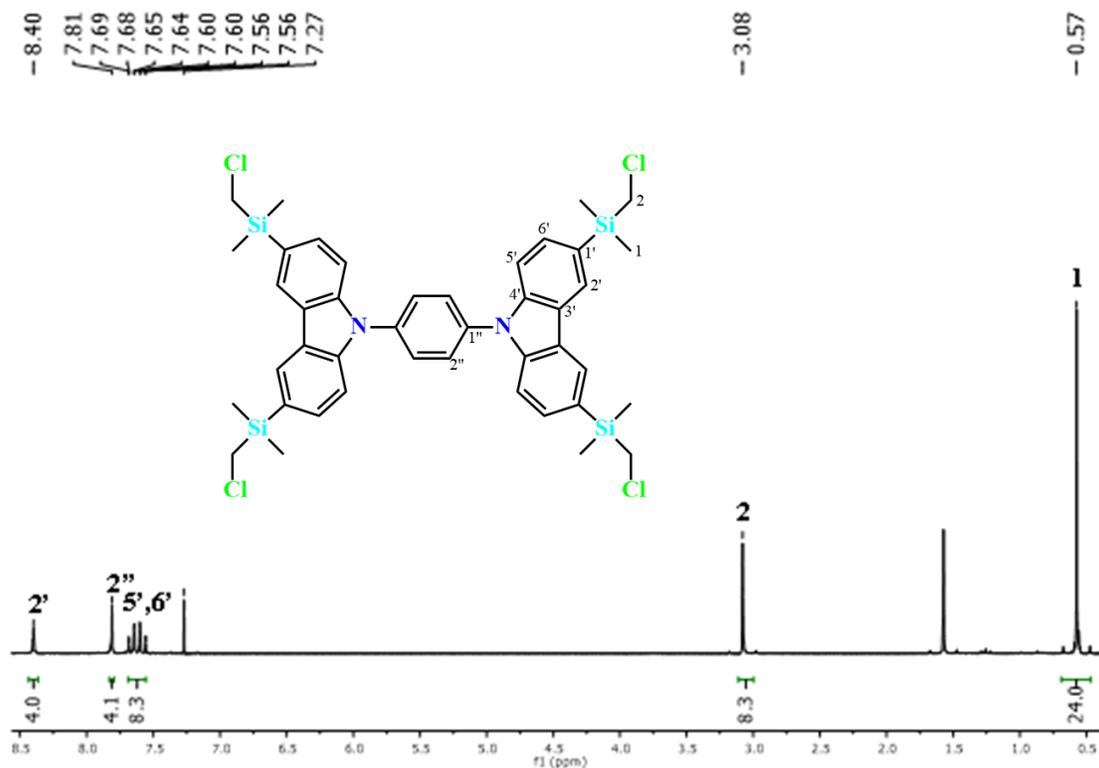


Figura 78. Espectro de RMN de ¹H (en CDCl₃) del precursor de bloque tetranuclear BBT2.

En el espectro de RMN de ¹³C de BBT2 se observa una señal simple a campo alto en -3.7 ppm, la cual corresponde a los carbonos de los grupos SiMe₂, la señal singulete en el desplazamiento de 31.3 ppm pertenece a los carbonos de los grupos metileno. En un desplazamiento de 123.7 y 142.2 ppm se encuentran señales de baja intensidad correspondientes a los carbonos cuaternarios en las posiciones donde los carbonos de los anillos aromáticos se unen al anillo de pirrol (3' y 4' respectivamente). La diferenciación entre las dos señales se hizo en base en la comparación con el espectro del carbazol en donde el carbono contiguo al átomo de nitrógeno es el que sufre un mayor efecto de desprotección y por tanto la señal se observa a campo más bajo, la señal para los carbonos cuaternarios de los grupos carbazol unidos a los átomos de silicio (1') se encuentra en un desplazamiento de 127.3 ppm. La señales en 110.0, 126.6, 128.8 y 131.9 ppm corresponden al resto de los carbonos aromáticos unidos a átomos de hidrógeno (Figura 79).

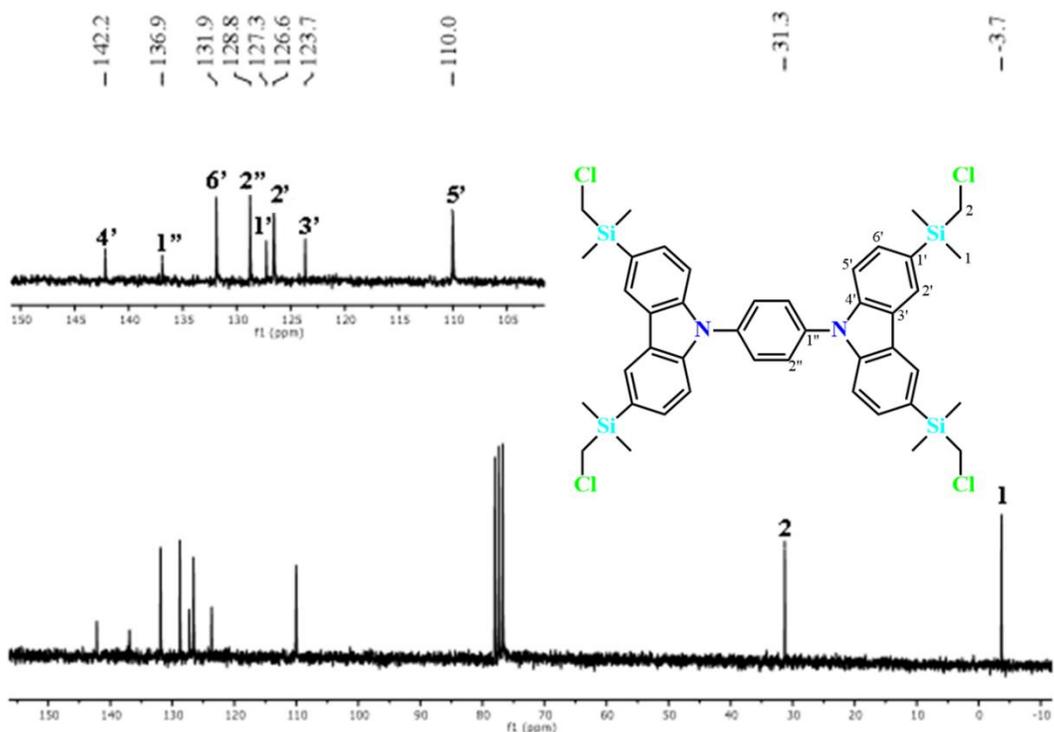


Figura 79. Espectro de RMN de ^{13}C (en CDCl_3) del precursor BBT2.

La asignación completa del espectro de RMN ^{13}C incluyendo a los carbonos $1''$ y $2''$ se logró con experimentos de dos dimensiones (2D) HSQC y HMBC. En el espectro HSQC se observa la correlación de los átomos de carbono con los átomos de hidrógeno enlazados directamente, por lo que esta técnica permitió asignar las señales de los carbonos $2'$ y $2''$ (Fig. 80). La señal remanente en 136.9 ppm corresponde al carbono cuaternario $1''$. Dado que para la asignación de la región aromática quedaba incertidumbre en la asignación de los átomos de las posiciones $5'$ y $6'$, se optó por realizar de forma adicional un experimento con la técnica HMBC, en donde se observa una correlación del carbono en la posición $6'$ a tres enlaces con los hidrógenos de la posición de $2'$ y $4'$. De igual manera se observa la correlación a tres enlaces del carbono en posición $5'$ con los hidrógenos en posición $1'$ y $3'$ (Fig. 81).

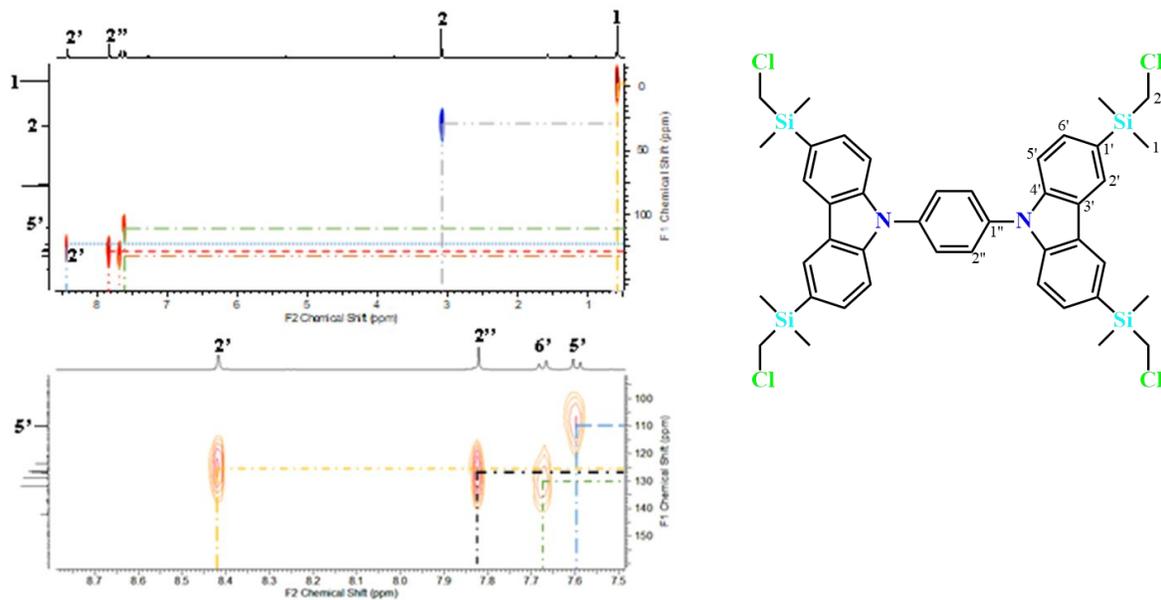


Figura 80. Espectro de RMN de dos dimensiones HSQC en CDCl_3 del precursor BBT2.

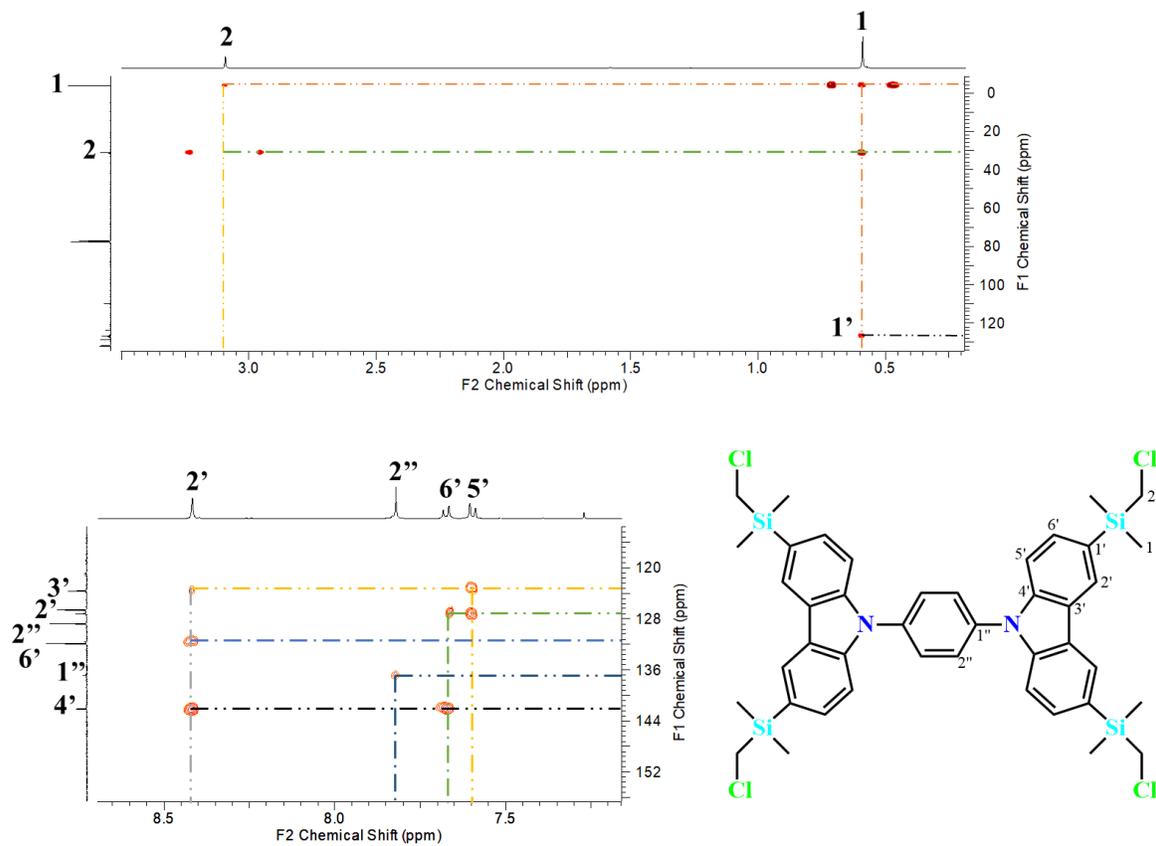


Figura 81. Espectro de RMN de dos dimensiones HMBC (en CDCl_3) del precursor BBT2.

En el espectro de RMN ^{29}Si de BBT2 en CDCl_3 se observa una señal simple en un desplazamiento de -2.8 ppm que de igual manera se encuentra dentro del rango de desplazamiento esperado comparando con compuestos con átomos de silicio en ambientes químicos parecidos (Figura 82) Tabla 3. Se puede observar que el átomo de nitrógeno ejerce un efecto de desprotección sobre el desplazamiento químico del silicio por que el desplazamiento cambia por aproximadamente 2 ppm en comparación con BBT1.¹²⁴

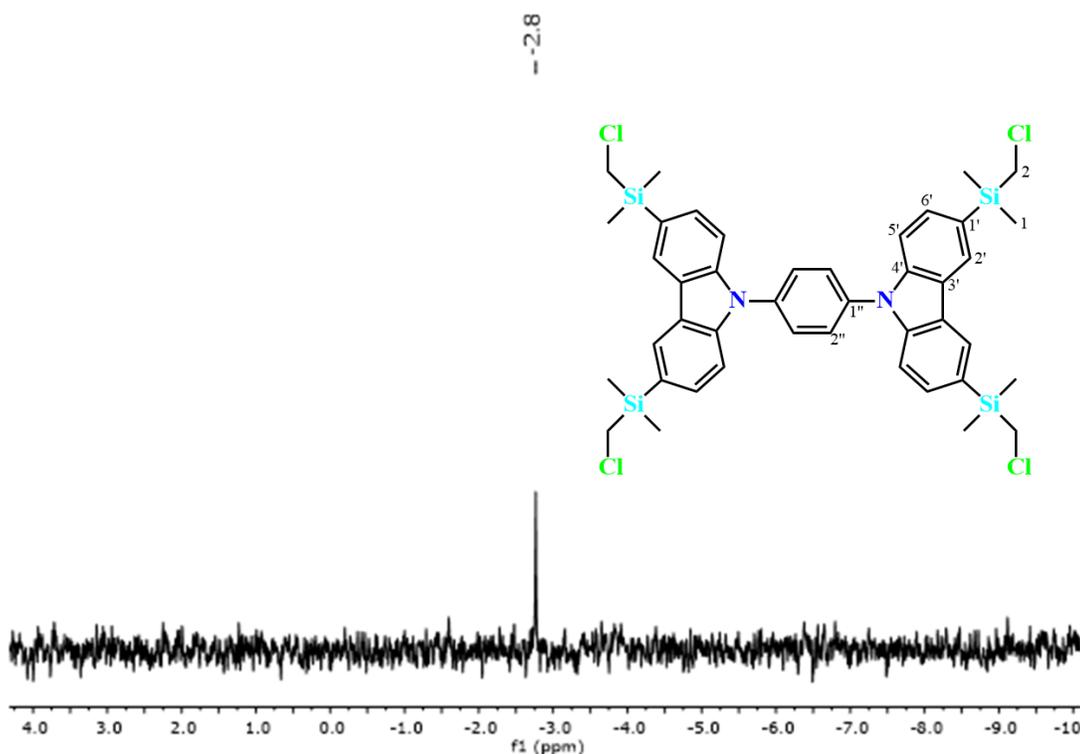


Figura 82. Espectro de RMN de ^{29}Si en CDCl_3 del precursor BBT2.

También se obtuvo un espectro de masas por la técnica FAB^+ , el cual muestra un conjunto de picos en 834 m/z que corresponde al ion molecular y el patrón simulado coincide muy bien con el patrón experimental (Figura 83 y 84).

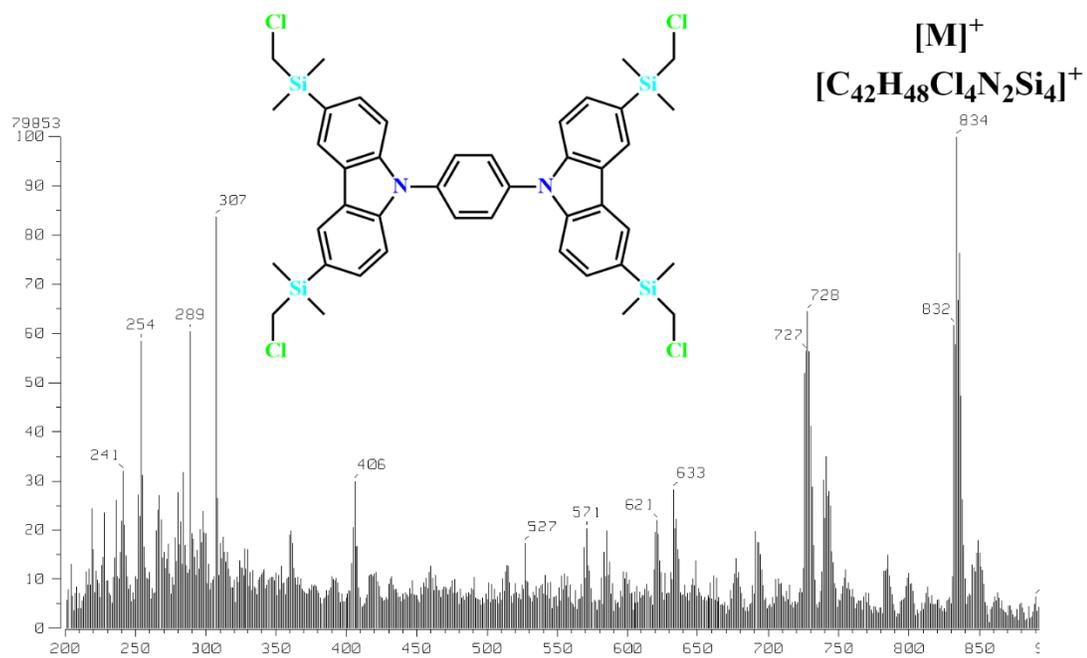


Figura 83. Espectro de masas (FAB⁺) del precursor BBT2.

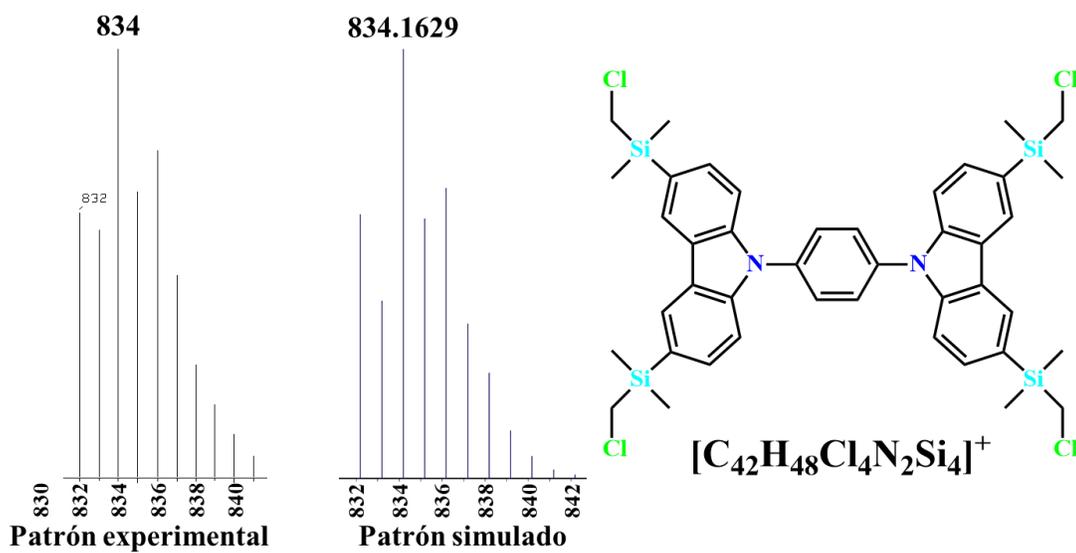


Figura 84. Comparación de los patrones simulado y experimental del ión molecular en el espectro de masas [FAB]⁺ del precursor BBT2.

6.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA PRECURSOR BBPTRA

Para el compuesto trinuclear BBPTRA en el espectro de RMN ^1H en CDCl_3 se observan dos señales doblete con características de un sistema AB en la región aromática (7.57 y 8.70 ppm) las cuales muestran integrales con intensidad relativa 1:1 (7.57 y 8.70 ppm). El desplazamiento en 7.57 ppm corresponde a los hidrógenos en posición orto del carbono unido al cloro, y la señal en 8.70 corresponde a los hidrógenos en posición orto del carbono unido al anillo de triazina. Al ser deficiente en electrones, este anillo ejerce un mayor efecto inductivo sobre los hidrógenos, desprotegiéndolos y moviendo a campo más bajo la señal correspondiente (Figura 85).¹²⁵

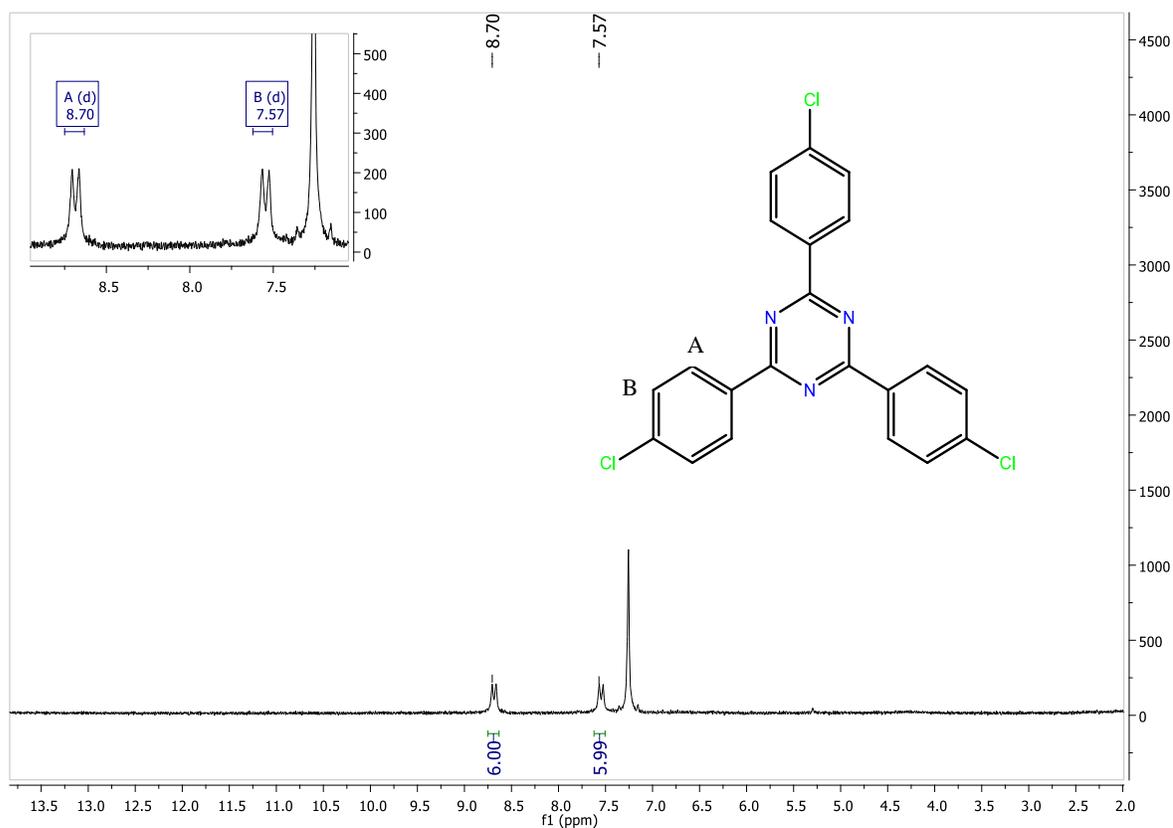


Figura 85. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) del precursor BBPTRA.

6.4 CARACTERIZACIÓN DE BBT1 Y BBT2 POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL (DRXM)

Las reacciones que se han podido realizar en esta tesis entorno a la ruta sintética propuesta a la generación de bloques tetranucleares de organoestaño (IV) han llevado a la obtención de los respectivos precursores que contienen en su estructura grupos $-\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$. Para los precursores organosilicio (BBT1 y BBT2) se lograron obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto BBT1 cristalizó por el método de evaporación lenta en cloroformo como disolvente en un sistema triclinico en el grupo espacial $P-1$ con un volumen de $2123.8(8) \text{ \AA}^3$ para la celda unitaria (Tabla 4). Como se observa en la Tabla 4 el valor obtenido para R es algo elevado debido a que no se pudo obtener un cristal de buena calidad para tener mejores datos. Las distancias de enlace Si-C son $1.925(13)$, $1.879(15)$, $1.926(16)$, $1.862(14) \text{ \AA}$ para C6, C12, C18 y C24, respectivamente, las cuales son similares a las reportadas para bloques dinucleares con átomos de silicio unidos directamente a anillos aromáticos. El compuesto BBT1 no presenta simetría y cada silicio está unido a carbonos con ambientes químicos diferentes. Las distancias de enlace Si-C con el anillo aromático se encuentran entre $1.862(14)$ y $1.926(16)$, entre $1.902(2)$ y $1.939(2)$ para Si-C_{Me} y entre $1.872(2)$ a $1.902(2)$ para Si-C_{CH₂}. La variación relativamente grande de los datos se relaciona con la baja calidad de los datos obtenidos para este cristal. Los valores de distancias y ángulos de enlace se muestran completos se muestra en la Tabla 5. (Figura 86). La geometría alrededor de los átomos de silicio es tetraédrica teniendo valores de ángulos de enlace entre 99° a 129.5° (Tabla 5). La distancia entre Si1 y Si2 es de 10.35 \AA y de 13.11 \AA para Si1...Si4. Los anillos aromáticos no son coplanares encontrándose ángulos de torsión para C14-C9-C1-C2 de $129.99(14)^\circ$, C8-C3-C1-C2 de $-137.06(13)^\circ$, C22-C21-C2-C1 de $127.65(14)^\circ$ y C20-C15-C2-C1 de $128.71(14)^\circ$. Los valores encontrados para los ángulos de torsión son similares a estructuras moleculares con el mismo esqueleto como por ejemplo para la molécula con átomos de bromo en las posiciones de los grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Los ángulos de torsión en este caso son C14-C9-C1-C2 de $128.60(4)^\circ$, C8-C3-C1-C2 de $-135.30(4)^\circ$, C22-C21-C2-C1 de $137.44(4)^\circ$ y C20-C15-C2-C1 de $127.01(5)^\circ$ (Figura 87a).¹²⁶ Para la estructura con átomos de iodo ocupando las posiciones para en los grupos fenileno los valores no varían de manera significativa (Figura 87b). La comparación completa se muestra en la tabla 6.¹²⁷ Otro aspecto que se puede inferir del análisis de la torsión de los

anillos es que los átomos de hidrógeno presentes en los anillos aromáticos generan repulsión entre sí por lo que la geometría óptima consiste en orientaciones donde los anillos aromáticos apuntan en distintas direcciones.

Tabla 4.- Resumen de datos cristalográficos para el precursor BBT1

Formula empírica	C ₃₈ H ₄₈ Cl ₄ Si ₄
Peso molecular (g/mol⁻¹)	758.94
Longitud de onda de Mo (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10.705(2)
<i>b</i> (Å)	12.435(3)
<i>c</i> (Å)	16.873(3)
α (°)	76.892(5)
β (°)	76.619(5)
γ (°)	83.489(5)
<i>V</i> (Å³)	2123.8(8)
<i>Z</i>	2
<i>D</i>_{calc} (g/cm³)	0.943
μ (mm⁻¹)	0.343
F (000)	598
Reflexiones colectadas	10143
Índices finales de <i>R</i>	<i>R</i> _I = 0.3207
[<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	<i>wR</i> ₂ = 0.5880

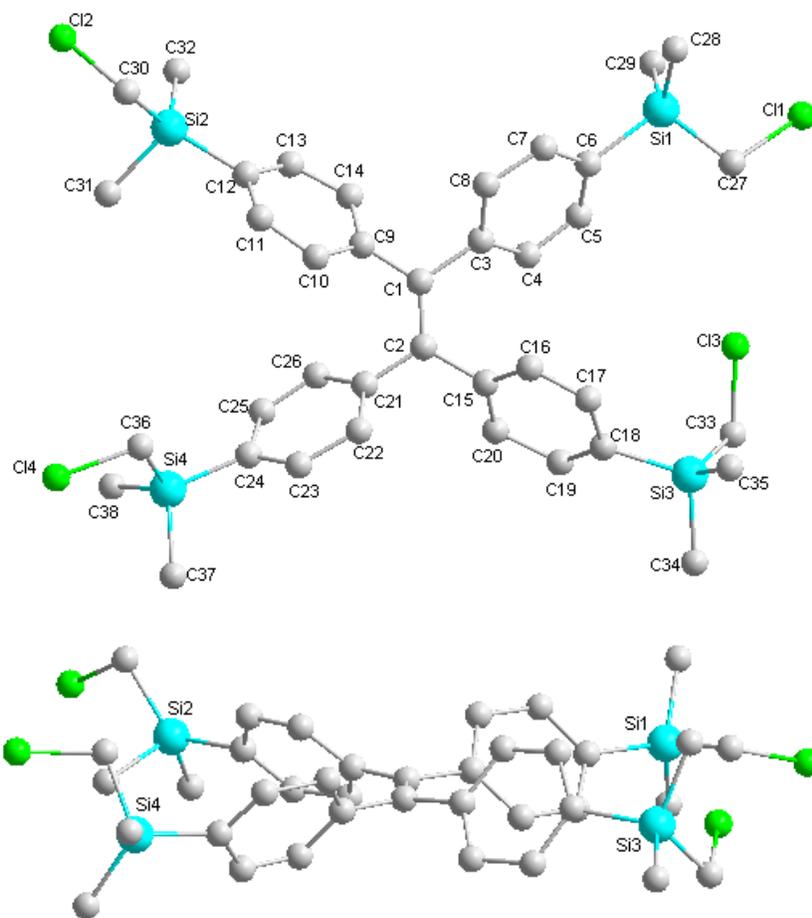
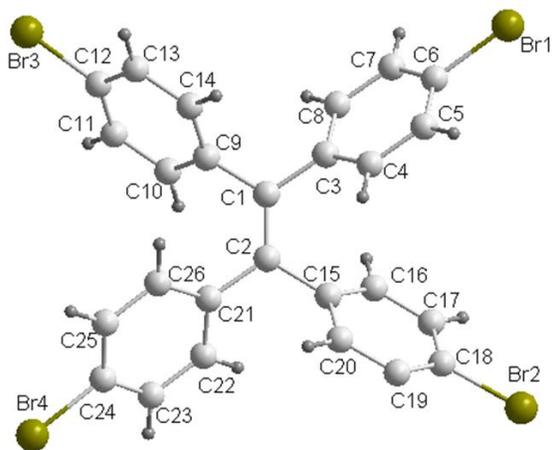


Figura 86. Estructura molecular del bloque tetranuclear BBT1.

a)



b)

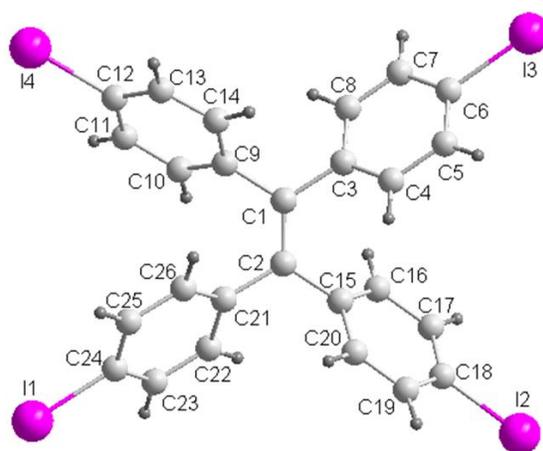


Figura 87. Estructura molecular de bloques con centros aromáticos similares al bloque BBT1.

Tabla 5.- Distancias de enlace y ángulos de enlace para bloque tetranuclear BBT1.					
	Å		[°]		[°]
Si1-C6	1.925(13)	C27-Si1-C29	116.9(9)	C29-Si1-C6	109.1(8)
Si1-C27	1.870(2)	C27-Si1-C28	102.0(8)	C28-Si1-C6	114.6(8)
Si1-C28	1.921(16)	C29-Si1-C28	109.3(8)		
Si1-C29	1.916(18)	C27-Si1-C6	105.1(8)		
Si2-C12	1.879(15)	C12-Si2-C30	129.5(11)	C30-Si2-C31	99.1(9)
Si2-C30	1.900(2)	C12-Si2-C32	103.2(12)	C32-Si2-C31	107.9(9)
Si2-C31	1.942(17)	C30-Si2-C32	114.0(10)		
Si2-C32	1.927(19)	C12-Si2-C31	100.7(14)		
Si3-C18	1.926(16)	C33-Si3-C35	115.8(10)	C35-Si3-C34	108.7(9)
Si3-C33	1.890(2)	C33-Si3-C18	115.0(13)	C18-Si3-C34	112.3(15)
Si3-C34	1.939(17)	C35-Si3-C18	105.1(13)		
Si3-C35	1.915(19)	C33-Si3-C34	99.9(9)		
Si4-C24	1.862(14)	C24-Si4-C36	103.5(9)	C36-Si4-C37	100.9(8)
Si4-C36	1.88(2)	C24-Si4-C38	114.0(10)	C38-Si4-C37	109.3(8)
Si4-C37	1.929(17)	C36-Si4-C38	116.6(10)		
Si4-C38	1.915(19)	C24-Si4-C37	111.8(11)		

Tabla 6. Ángulos de torsión que reflejan la torsión de los grupos fenileno en compuestos derivados del tetrafeniletano.

Angulo de torsión [°]	BBT1	1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)eteno ¹²⁶	1,1,2,2-tetrakis(4-yodofenil)eteno ¹²⁷
C14-C9-C1-C2	129.99(14)	128.60(4)	127.70(14)
C8-C3-C1-C2	-137.06(13)	-135.30(4)	-139.43(14)
C22-C21-C2-C1	127.65(14)	137.44(4)	134.91(13)
C20-C15-C2-C1	128.71(14)	127.01(5)	129.29(13)

6.5 CARACTERIZACIÓN DE BBT2 POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL (DRXM)

Para el segundo bloque de construcción BBT2 también se logró la obtención de cristales, los cuales dieron mejores datos comparados con los del primer bloque. Dicho bloque cristalizó en un sistema triclinico con el grupo espacial P-1 con un volumen de $1159.9(3) \text{ \AA}^3$ para la celda unitaria (Tabla 7) y a diferencia del bloque anteriormente mencionado éste si presenta simetría molecular (Figura 87). Se tienen distancias de enlace Si-C de $1.867(3)$ y $1.861(4) \text{ \AA}$ para C3 y C6, respectivamente, cuyos valores de igual manera que en el bloque BBT1 coinciden bien con distancias de átomos de silicio unidos a anillos aromáticos en compuestos relacionados.¹⁰⁴ Las distancias Si-C con los sustituyentes restantes varían de $1.849(5)$ a $1.885(5) \text{ \AA}$. Los átomos de silicio se encuentran en ambientes tetraédricos con ángulos de enlace entre 102 - 116° . Los valores de las distancias y ángulos de enlace para el bloque BBT2 se muestran en la Tabla 8. El ángulo de torsión N1-C14-C15-C16 es de 178.92° lo que ilustra que el grupo fenileno no se encuentra en el mismo plano que las unidades de carbazol.

En el análisis de la red cristalina no se observaron interacciones intermoleculares diferentes a interacciones van der Waals utilizando el software Mercury teniendo distancias superiores a las preestablecidas para interacciones CH- π y π - π .

Tabla 7.- Resumen de datos cristalográficos para el precursor BBT2

Formula empírica	$C_{42}H_{48}Cl_4N_2Si_4$
Peso molecular (g/mol^{-1})	835.00
Longitud de onda de Mo (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	9.0986(14)
<i>b</i> (Å)	11.544(2)
<i>c</i> (Å)	13.160(2)
α ($^\circ$)	103.413(5)
β ($^\circ$)	105.966(5)
γ ($^\circ$)	110.433(5)
<i>V</i>(Å^3)	1159.9(3)
<i>Z</i>	1
<i>D</i>_{calc} (g/cm^3)	1.195
μ (mm^{-1})	0.388
F (000)	438
Reflexiones colectadas	5982
Índices finales de <i>R</i>	$R_I = 0.0843$
[$I \geq 2\sigma(I)$]	$wR_2 = 0.2825$

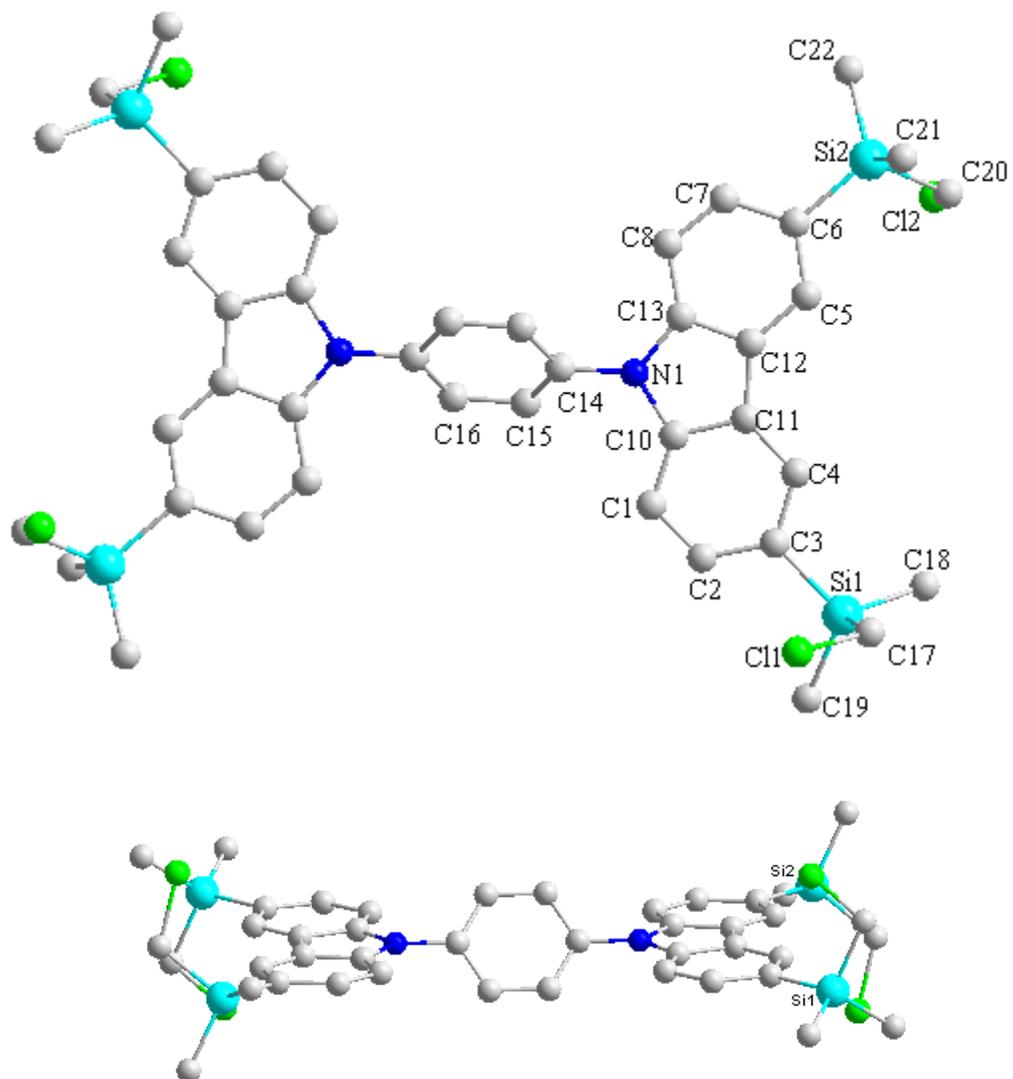


Figura 88. Estructura molecular del bloque tetranuclear BBT2.

Tabla 8.- Distancias de enlace y ángulos de enlace para el bloque tetranuclear BBT2.

	Å		[°]		[°]
Si1-C3	1.867(3)	C17-Si1-C18	116.9(9)	C18-Si1-C3	109.1(8)
Si1-C17	1.857(4)	C17-Si1-C19	102.0(8)	C19-Si1-C3	114.6(8)
Si1-C18	1.860(4)	C18-Si1-C19	109.3(8)		
Si1-C19	1.862(4)	C17-Si1-C3	105.1(8)		
Si2-C6	1.861(4)	C21-Si2-C22	112.5(4)	C22-Si2-C20	107.1(4)
Si2-C20	1.885(5)	C21-Si2-C6	111.5(3)	C6-Si2-C20	109.0(3)
Si2-C21	1.849(5)	C22-Si2-C6	112.9(3)		
Si2-C22	1.852(5)	C21-Si2-C20	103.2(4)		

6.6 CÁLCULOS TEÓRICOS DE ESTRUCTURAS ORGANOESTAÑO TIPO CAJA BASADAS EN ENLACES Sn-O-Sn

En las secciones anteriores se ha presentado una propuesta de síntesis para dos bloques tetranucleares de organoestaño y descrito la preparación de los dos precursores requeridos como materia prima (BBT1 y BBT2), de los cuales se ha realizado su caracterización por técnicas de RMN, espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal. También se avanzó en la preparación de un análogo trinuclear con un conector tipo triazina deficiente en electrones π . Previamente, en el grupo de investigación se generaron otros bloques de organoestaño di- y trinucleares donde los átomos metálicos están separados por conectores aromáticos largos que se han explorado para reacciones de autoensamble por enlaces de coordinación Sn-O usando organodicarboxilatos, como el dianión tereftalato, 2,5-piridincarboxilato, 2,6-naftalendicarboxilato y bifenil-4,4'-dicarboxilato hacia moléculas discretas como macrociclos de 22 miembros, y sistemas tipo caja como se muestra en la tesis del Dr. Iran Rojas León.¹²⁴ También se ha reportado la formación de macrociclos y cajas con bloques di- y trinucleares ensambladas a través de enlaces Sn-O-Sn, dando la formación de estructuras altamente simétricas (Figuras 89-91).¹²⁸

Parte de los ensambles antes mencionados se han estudiado por modelado computacional anteriormente en el grupo de investigación.^{104, 116} La figura 89 muestra como ejemplo la estructura calculada a través de cálculos DFT usando el nivel de cálculo B3LYP y la base def2-SVP de una caja formada por el bloque trinuclear (BBTRPSn) que es similar al bloque BBTRASn pero no contiene átomo de nitrógeno (ver Esquema 17) y el 2,6-naftalendicarboxilato.¹⁰⁴ En dicho compuesto los átomos de estaño están coordinados a los grupos carboxilato de forma anisobidentada con distancias Sn-O de 2.106 Å y Sn...O de 2.892 Å. El volumen molecular calculado para esta estructura es de $V_{\text{cal}} = 2793 \text{ Å}^3$ basándose en el cálculo en los radios de van der Waals de los átomos involucrados. Este valor es cercano al valor determinado de forma experimental a través de un análisis con un experimento $^1\text{H-DOSY}$ ($V_{\text{H}} = 4400 \text{ Å}^3$).¹⁰⁴ Las distancias Sn...Sn son de 17.6-18.6 Å en las caras triangulares y de 13.4 Å en las caras rectangulares. La figura 90 ilustra la estructura de una caja relacionada donde dos unidades del bloque trinuclear BBTRPSn son ensambladas por enlaces Sn-O-Sn en lugar de enlaces Sn-2,6-naftalendicarboxilato-Sn, el volumen calculado

de este ensamble es de 1436 \AA^3 , las distancias Sn...Sn de las caras triangulares se encuentran entre 18.0 y 18.1 \AA y son de 3.75 - 3.76 \AA para los fragmento Sn-O-Sn. La cavidad de la caja puede ser apropiada para la inclusión de moléculas aromáticas dado que la distancia centroide...centroide entre los dos anillos C_6H_3 en los centros de los conectores es de 7.87 \AA (Figura 90).¹²⁸

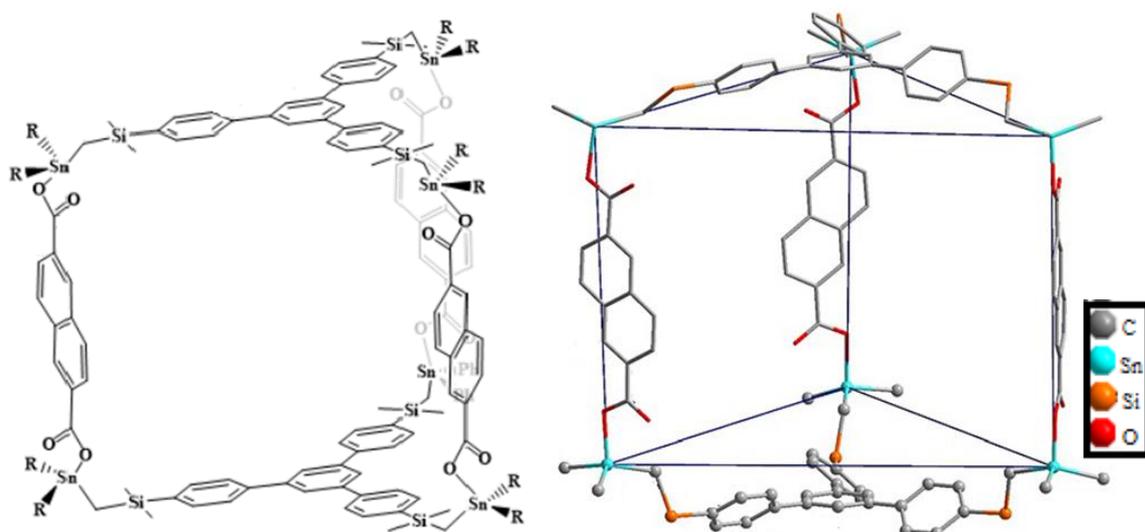
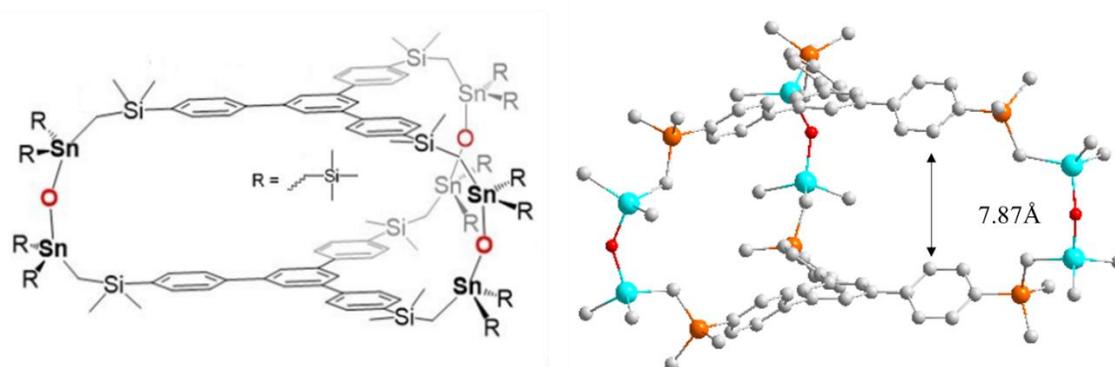


Figura 89. Composición de la estructura molecular y geometría optimizada (B3LYP/def2-SVP) para una caja molecular formada entre el 2,6-naftalendicarboxilato y el bloque trinuclear BBTRPSn.¹⁰⁴



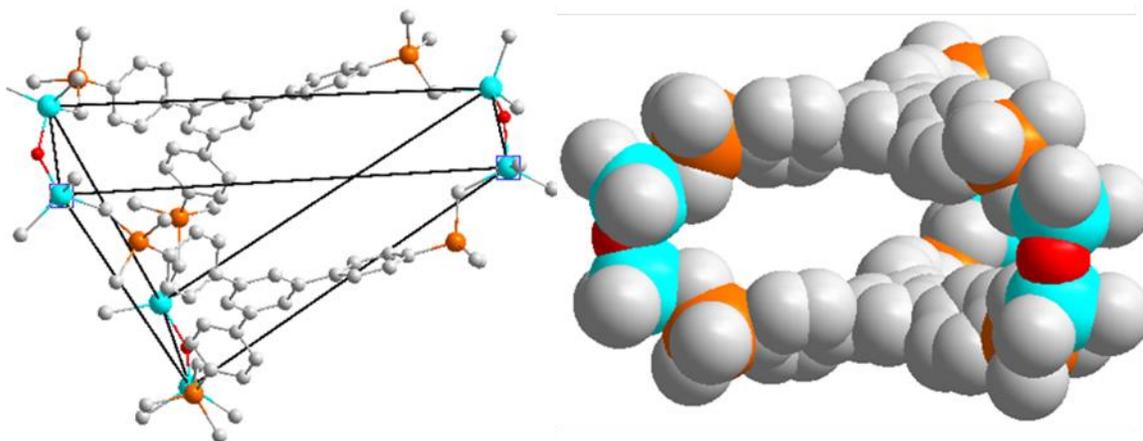


Figura 90. Geometría optimizada (B3LYP/def2-SVP) para una caja hexanuclear CTRPSn basada en conexiones Sn-O-Sn que fue formada entre el óxido de plata y el bloque trinuclear BBTRPSn.¹²⁸

Otro ejemplo de un ensamble estudiado por modelado computacional es el macrociclo [2+2] de 30 miembros que ha sido sintetizado a partir de un bloque dinuclear de organoestaño y óxido de plata (compuesto M1, Fig. 91). Las distancias de enlace Sn-O calculadas en M1 tienen valores de 1.935-1.946 Å, lo cual es cercano al valor reportado para la distancia Sn-O en la estructura cristalina de $(t\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, 1.954(1) Å.¹²⁹ En M1 los valores para los ángulos de enlace C-Sn-C están en un rango de 108.3 y 116°, los ángulos C-Sn-O varían de 104.5 a 112.3° y los valores para los ángulos Sn-O-Sn son de 129.7/139.8° (Figura 91).

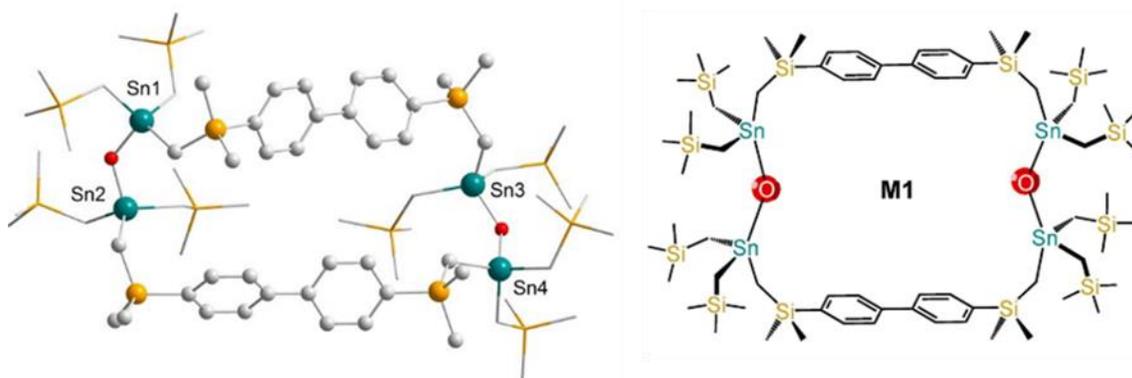


Figura 91. Estructura molecular para el macrociclo M1 calculada con el nivel B3LYP usando la base def2-SVP.¹¹⁶

Tomando como antecedentes los cálculos anteriormente reportados,^{104,116,128} decidimos hacer estudios con el mismo nivel de cálculo para las cajas CTRASn1b, CTSn1 y CTSn2 que resultarán de los bloques tri- y tetranucleares de organoestaño (IV) BBTRASn1b, BBTSn1 y BBTSn2 al conectar dos equivalentes a través de tres y cuatro fragmentos Sn-O-Sn respectivamente. Para reducir los tiempos de cálculo, para las cajas octanucleares se utilizaron grupos SnMe₂ igual como en los cálculos previos del compuesto que se muestra en la Fig 90.¹²⁸ La estructura calculada del compuesto tipo caja octanuclear derivada del bloque precursor BBT1 fue reportado previamente como perspectiva de una publicación del grupo de investigación.¹²⁸ La estructura resultante del bloque BBTSn2 no ha sido publicado con anterioridad y fue calculada en colaboración con el Dr. Iran Fernandez Hernández-Ahuactzi de la Universidad de Guadalajara. El análisis computacional de estos ensamblajes se facilita y complementa con la disponibilidad de los datos obtenidos por DRX para las estructuras moleculares de los precursores BBT1 y BBT2.

El análisis estructural de la caja molecular CTSn1 arroja que los conectores orgánicos que unen a los átomos de estaño no son planos debido a la repulsión H_{orto}•••H_{orto}; lo que se refleja en los ángulos de torsión entre los átomos de carbono del grupo etileno y los carbonos ipso y orto de los grupos fenileno, teniendo valores de -129.99(14)° para C14-C9-C1-C2, de 137.06(13)° para C8-C3-C1-C2, de 127.65(14)° para C22-C21-C1-C2 y de 128.71(14)° para C20-C15-C2-C1 en la estructura de DRX del precursor BBT1 y valores de 130.58° para C14-C9-C1-C2, de 129.83° para C8-C3-C1-C2, de 130.30° para C22-C21-C1-C2 y de 131.93° para C20-C15-C2-C1 en la estructura tipo caja (CTSn1) calculada. Las distancias de enlace Sn-O son de 1.996 Å, las distancias Sn-C_{CH₂} de 2.186 Å y las distancias Sn-C_{Me} de 2.177 Å. En la tabla 9 se muestra una comparación de las distancias Sn-O y Sn-C de la caja CTSn1 y el macrociclo M1 que todos fueron calculados a nivel B3LYB/def2svp. Se comparan también los valores de las distancias de enlace Si-C. En la estructura calculada de CTSn1 los valores de las distancias Si-C son de 1.902 Å para Si-C_{ph}, 1.894 Å para Si-C_{Me} y 1.887 Å para Si-C_{CH₂}. Para comparación, en la estructura analizada por DRX del precursor BBT1 las distancias Si-C_{ph} varían de 1.862(14) a 1.926(16) Å, las distancias de los enlaces Si-C_{Me} de 1.915(19) a 1.942(17) Å, y las distancias Si-C_{CH₂} de 1.872(2) a 1.900(2) Å, observándose que están en este rango. Comparando las distancias C_{tpc}=C_{tpc} de la unidad de etileno central se obtuvo un valor de 1.374(15) Å para la estructura experimental del precursor BBT1 y de

1.368 Å para la calculada (Tabla 9) (Figura 91). En CTSn1, alrededor de los átomos de estaño se observan geometrías tetraédricas con ángulos de enlace C-Sn-O de 103.06° a 108.52° y C-Sn-C entre 110.18° y 115.01°. Los ángulos de enlace Sn-O-Sn son de 139.29°.

En esta sección se pretende explorar también el potencial de los compuestos estudiados en esta tesis para eventuales aplicaciones, empleando estudios y modelos teóricos. Una posible aplicación podría ser en el área de contenedores metal-orgánicos. Dado la falta de datos experimentales, los modelos calculados son una buena opción para complementar y ampliar la información estructural y electrónica de las cajas propuestas en la sección anterior. En vista de los antecedentes, en este proyecto el enfoque principal del estudio va dirigido a la exploración de sistemas anfitrión-huésped, donde el huésped es un sistema poliaromático.

La estructura molecular calculada de CTSn1 muestra el poliedro geométrico esperado con forma de un prisma rectangular. Las distancias Sn•••Sn de 3.74 Å (Figura 92) para los puentes Sn-O-Sn son similares a los valores observados para la caja CTRPSn (Figura 90), lo que resulta en una distancia centroide etileno1•••centroide etileno2 de 7.04 Å. Las distancias Sn•••Sn entre los átomos metálicos que conforman las caras rectangulares se encuentran entre 10.41-10.55 Å y 15.77-15.83 Å como fue reportado previamente por nuestro grupo de investigación.¹²⁸ Sin embargo, en esta publicación no se había evaluado el tamaño de la cavidad. La representación de llenado del espacio en la Figura 93 ilustra que hay una cavidad en el interior de la molécula, cuyo tamaño se estima considerando los radios de Van der Waals de los átomos que rodean esta cavidad. La altura de la apertura al exterior de la cavidad que es demarcada por el área blanca que se aprecia en la ilustración respectiva, tiene valores en un rango de 1.4 Å a 6.8 Å y el ancho del área blanca en la vista frontal tiene un valor de 18.2 Å. La vista lateral de la molécula muestra una apertura más pequeña de 5.0 Å de ancho. Para la determinación de estas distancias se utilizó como referencia una distancia intermolecular conocida como lo es la distancia de uno de los carbonos del doble enlace de la unidad de etileno hacia uno de los átomos de silicio.

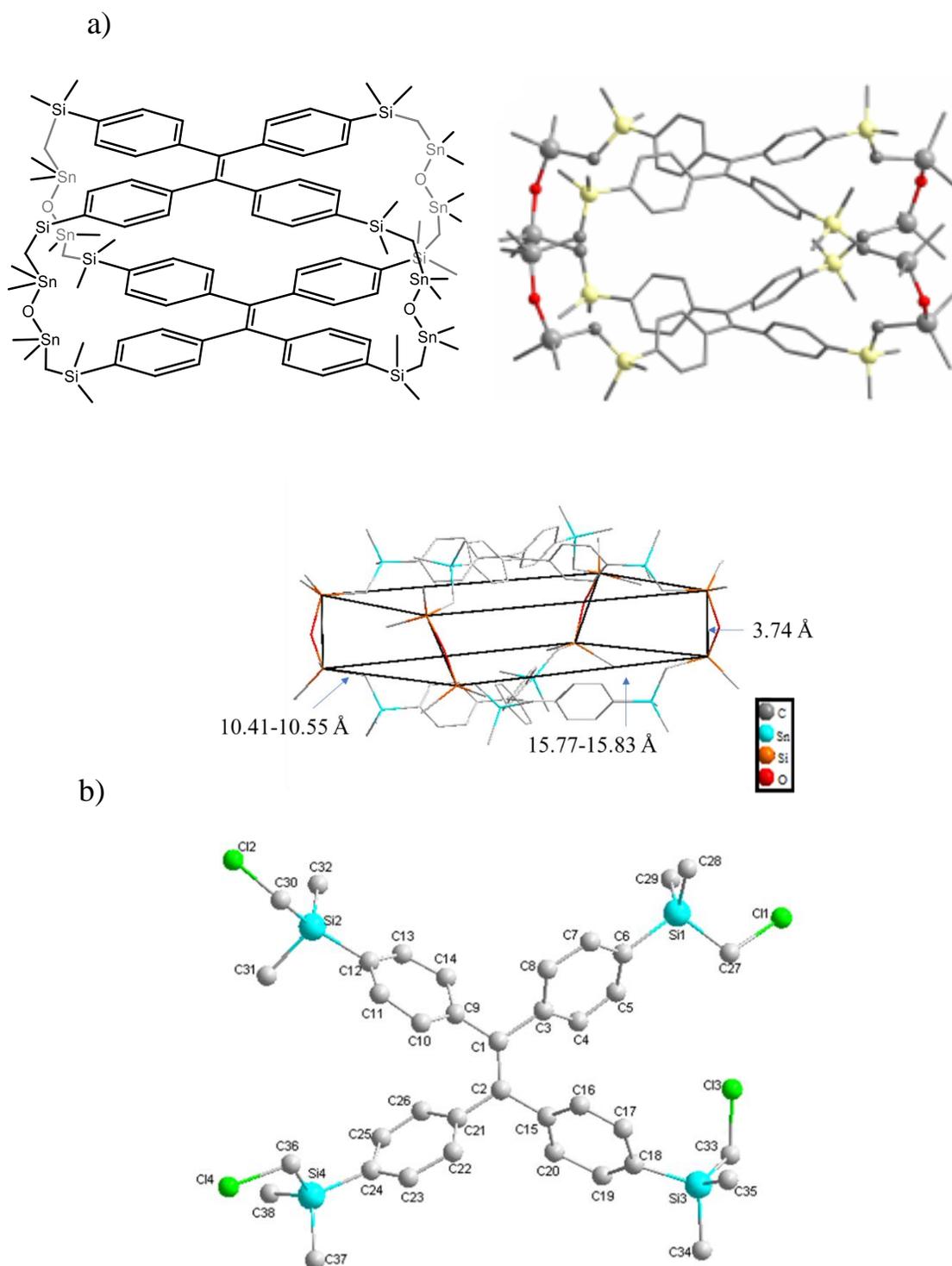


Figura 92. Representación estructural y diferentes modelos de visualización de la geometría optimizada por cálculos DFT (B3LYP/def2-SVP) de la estructura molecular en fase gas de la caja CTsn1 que se deriva de dos equivalentes del bloque tetranuclear BBT1 (b) y contiene cuatro enlaces Sn-O-Sn entre los mismos.¹²⁸ Nota 1: Para reducir los costes de tiempo computacional, se utilizaron

grupos SiMe_2 en los cálculos. Nota 2: Con fines de comparación se muestra la estructura molecular obtenida por DRX de monocristal del precursor BBTSn1 . La numeración de átomos utilizada en el texto es idéntica para las estructuras en a y b.

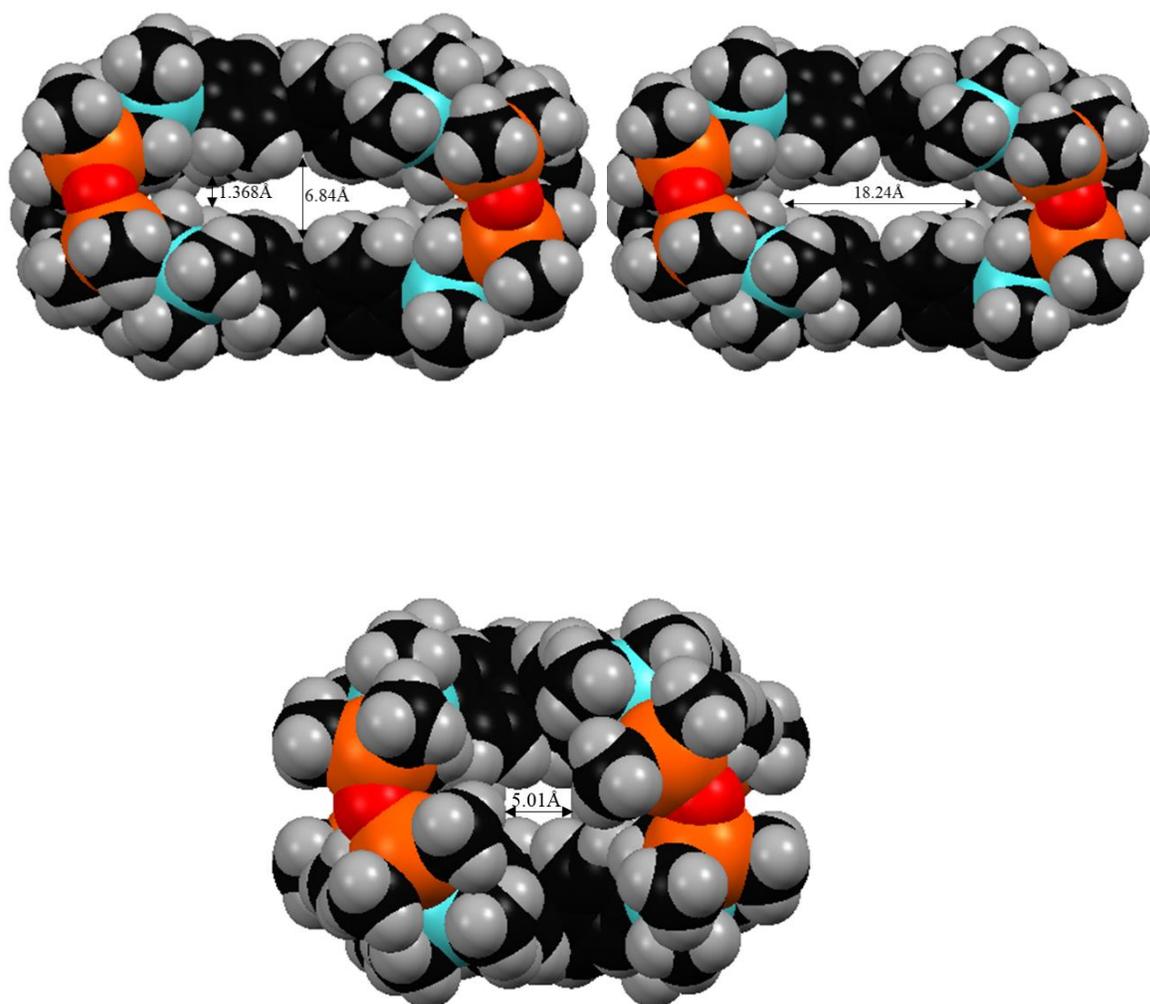


Figura 93. Diferentes perspectivas del modelo de llenado del espacio de la caja CTSn1 mostrando las dimensiones de las aperturas en la estructura molecular que permiten conocer el tamaño de la cavidad.

Para determinar los valores de la cavidad interna se realizaron cortes transversales de la molécula (Figura 94) y se encontró que las dimensiones del espacio disponible para un eventual huésped son muy similares a los datos presentados en la Fig. 93.

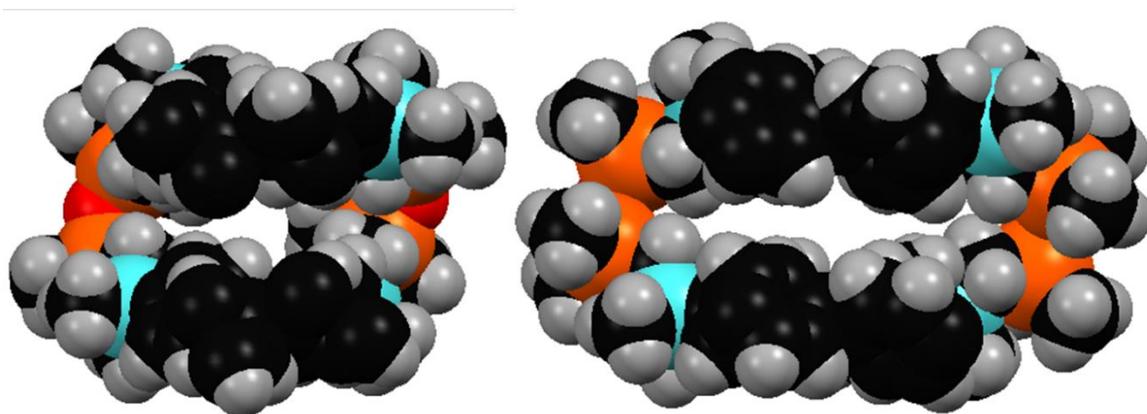


Figura 94. Cortes transversales del modelo de llenado del espacio de la caja CTSn1 (B3LYP/def2-svp), mostrando la cavidad interna.

Tabla 9.- Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] seleccionados para la estructuras calculadas de la cajas CTSn1, CTSn2, CTRPSn y CTRASn1b

	Cajas tetranucleares		Cajas trinucleares	
	CTSn1	CTSn2	CTRPSn	CTRASn1b
Si-C_{ph}	1.902	1.899	1.901	1.888
Si-C_{Me}	1.894	1.895	1.895	1.886
Si-C_{CH2}	1.887	1.890	1.889	1.883
C_{tpe}=C_{tpe}	1.368	-		
C-Sn-O	103.06	103.35	102.75	98.80
	107.61	107.24	108.80	109.42
C_{Si}-Sn-O	108.52	108.36	107.20	106.49
C-Sn-C	110.18	110.88	110.17	109.76
	111.93	112.00	111.96	110.02
C-Sn-C_{Si}	115.01	114.46	115.43	115.12
Sn-O-Sn	139.29	138.27	139.96	143.27
N•••N(N-Ph-N)	-	5.652		
N•••N(transv)		7.708		8.071
Sn•••Sn(cara)	15.772	17.730	18.063	17.595
Sn•••Sn(Sn-O-Sn)	3.740	3.732	3.754	3.767

Utilizando el mismo nivel de cálculo (B3LYP/def2-SVP) que se empleó para CTSn1 se analizó también la caja del bloque tetranuclear de organoestaño basado en el conector tipo bis-carbazol (CTSn2). En la estructura calculada, la distancia entre los átomos de nitrógeno es de 5.652 Å que es similar al valor de 5.621(5) Å para el precursor BBT2 que se analizó de forma experimental por DRXM (Fig. 95). Las distancias Si•••Si que definen la cara rectangular del precursor BBT2 son de 8.632(2) Å y 14.037(3) Å y concuerdan muy bien con los valores de 8.796 Å y 14.166 Å para la cara análoga de la caja calculada (CTSn2). Las distancias de los enlaces Si-C en la estructura de DRXM de BBT2 tienen valores de 1.861(4)-1.867(3) Å para Si-C_{ph}, de 1.849(5)-1.862(4) Å para Si-C_{Me}, y de 1.857(4)-1.885(5) para Si-C_{CH2}. En la caja calculada los valores respectivos son 1.899 Å, 1.895 Å y 1.889 Å,

respectivamente (Tabla 9), observándose que los valores tienen la tendencia a incrementar ligeramente. De igual manera que en la caja anterior, en CTSn2 el átomo de estaño se encuentra tetracoordinado mostrando ángulos de enlace C-Sn-C entre 110.88° y 114.46° y C-Sn-O de 103.35° a 108.36° . Utilizando el mismo procedimiento que se empleó para el análisis de la caja CTSn1, se determinaron las dimensiones de las aperturas de la caja CTSn2, estableciendo para la apertura más grande una anchura de 29.6 \AA con una altura con valores entre 5.5 \AA y 9.1 \AA , lo que tiene coherencia en relación con su análogo tetranuclear CTSn1, dado que existe una mayor separación por el grupo fenileno entre las unidades de carbazol. La inspección de la vista lateral arroja un valor de 15.04 \AA para el ancho de esta apertura y la altura es idéntica a la perspectiva frontal (Figura 96).

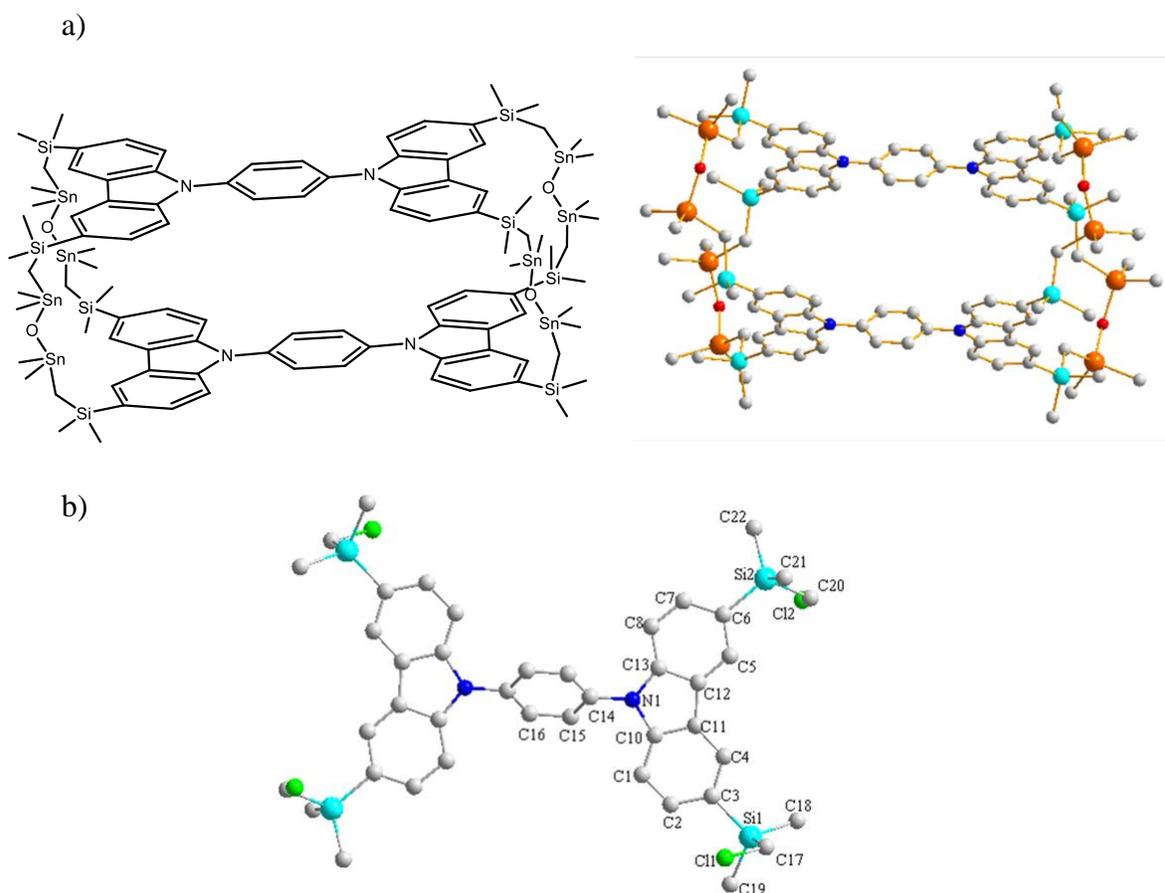


Figura 95. Geometría optimizada (B3LYP/def2-SVP) de la caja CTSn2 (a) que es formada entre dos unidades del bloque tetranuclear BBTSn2 (b) por unión a través de 4 unidades Sn-O-Sn.

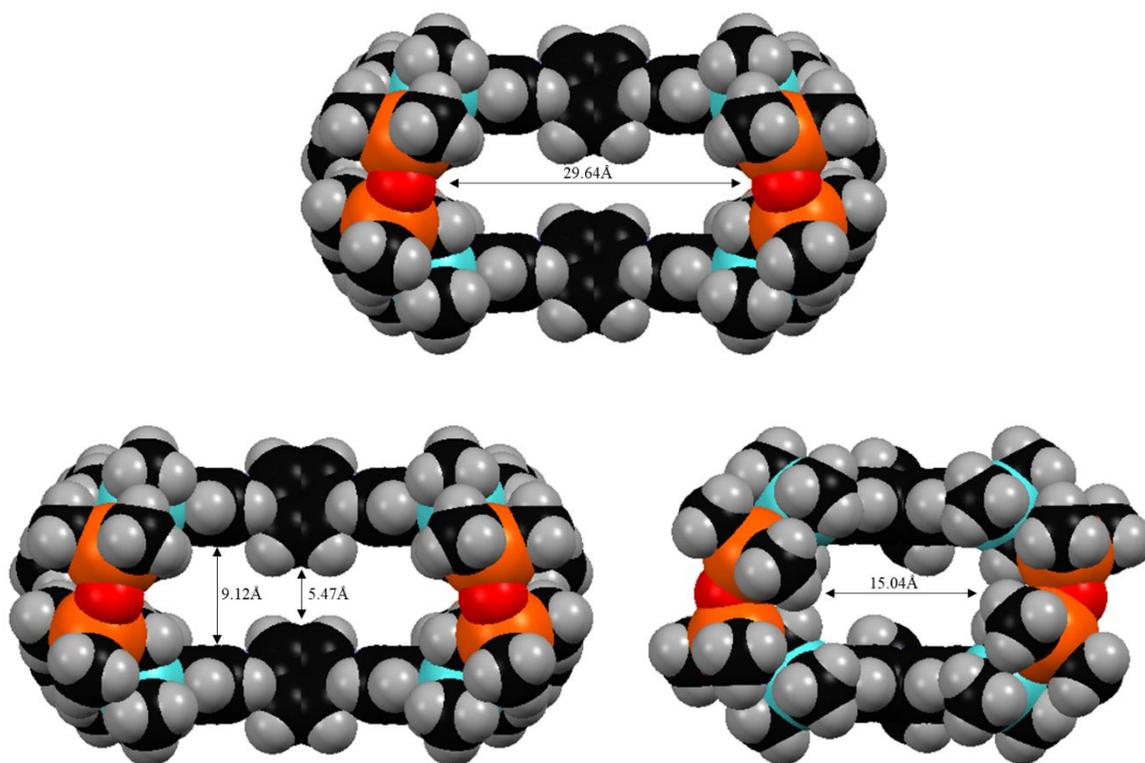


Figura 96. Representación del modelo de llenado del espacio mostrando los tamaños de las aperturas para la caja CBBT2 calculada a nivel B3LYP/def2-svp.

Para determinar las dimensiones de la cavidad interna, se realizaron de igual manera como se hizo para la caja CTSn1 cortes transversales a la molécula, lo que reveló dimensiones similares a las aperturas (Figura 97).

Comparando los tamaños de las cavidades accesibles en las cajas calculadas CTSn1 y CTSn2, se puede concluir que la cavidad disponible en CTSn1 es altamente reducida debido a la torsión mutua de los anillos aromáticos C_6H_4 . A pesar de tener unidades de fenileno torsionadas con respecto a los anillos de carbazol en la caja CTSn2, aún se observa una cavidad en este caso por lo que puede ser un mejor candidato para la inclusión de moléculas aromáticas. Una molécula de benceno tiene las dimensiones $7.40 \text{ \AA} \times 3.88 \text{ \AA}$ que considerando los radios de Van der Waals por lo que podría alojarse en esta cavidad.¹³⁰

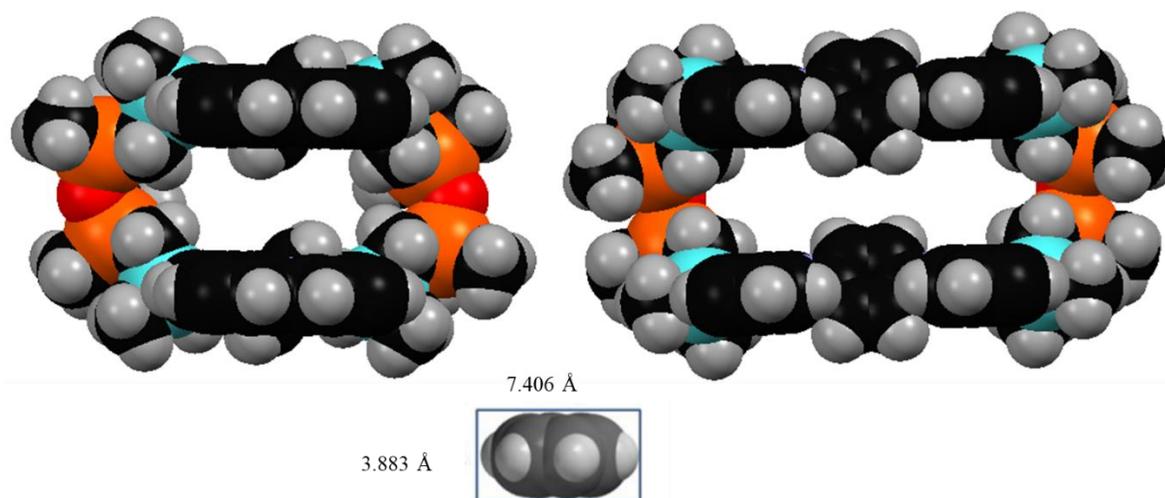


Figura 97. Cortes transversales del modelo de llenado del espacio la caja CTSn2, mostrando la cavidad interna.

También se analizó la caja CTRASn1b derivada del bloque trinuclear basado en el anillo de triazina (BBTRASn1b) y se utilizó el mismo nivel de cálculo (B3LYP/def2-SVP). En la caja calculada, la distancia entre los centros de los anillos de triazina es de 8.061 Å. Las distancias Si•••Si para la cara triangular están entre 13.012 y 13.019 Å y las distancias Si•••Si que se pueden utilizar para definir la altura de la caja son de 7.736 a 7.747 Å. Las distancias Sn•••Sn de las unidades Sn-O-Sn son de 3.733 Å. Las distancias de enlace Si-C tienen valores de 1.888 Å para Si-C_{ph}, de 1.892 Å para Si-C_{Me}, y de 1.883 Å para Si-C_{CH2} (Figura 98). Los átomos de estaño se encuentran tetracoordinados con ángulos C-Sn-C entre 110.02° a 115.12° y ángulos C-Sn-O de 98.80° a 109.42°. La geometría de la caja CTRASn1b es similar a CTRPSn (Tabla 9).

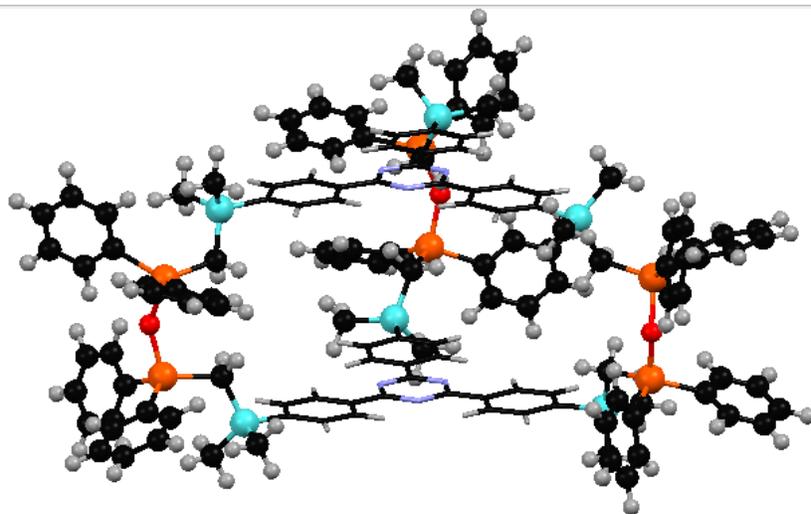
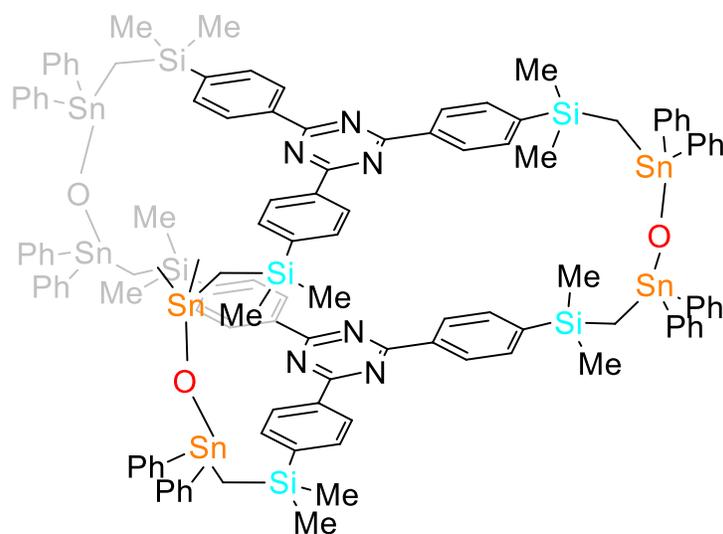
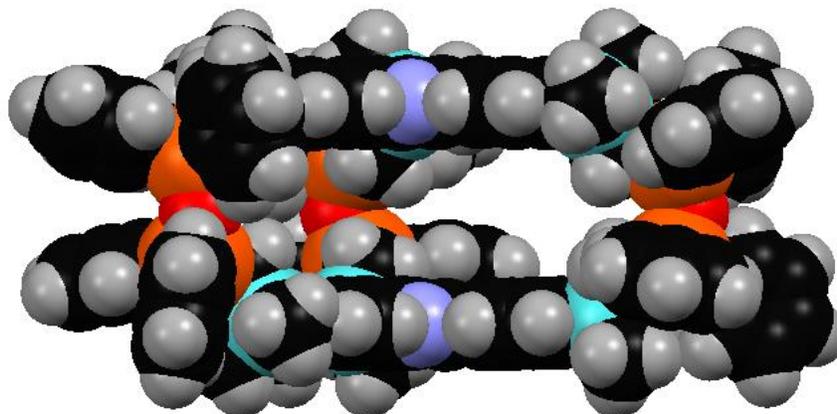


Figura 98. Geometría optimizada (B3LYP/def2-SVP) de la caja CTRASn1b formada entre dos unidades del bloque trinuclear BBTRASn1b por unión a través de tres unidades Sn-O-Sn.

Se determinaron los valores de la cavidad de igual forma que para los casos anteriores, realizando y analizando también cortes transversales de la molécula (Figura 99). La figura 99a muestra una perspectiva de vista lateral de la cada y la figura 99b ilustra el corte transversal que permite medir el valor para la altura de la cavidad accesible que es de

aproximadamente 7.9 Å y para el ancho que es de 17.1 Å. Por ello, la estructura de la caja CTRASn1b tiene el potencial para la inclusión de huéspedes aromáticos como por ejemplo con la molécula de benceno 7.40 x 3.88 Å.

a)



b)

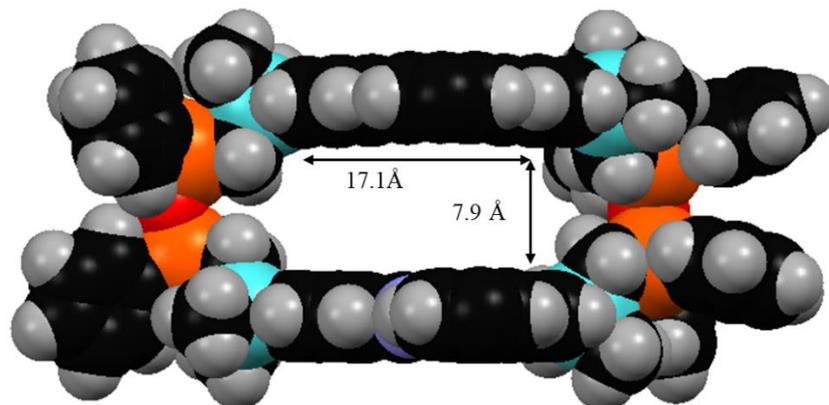
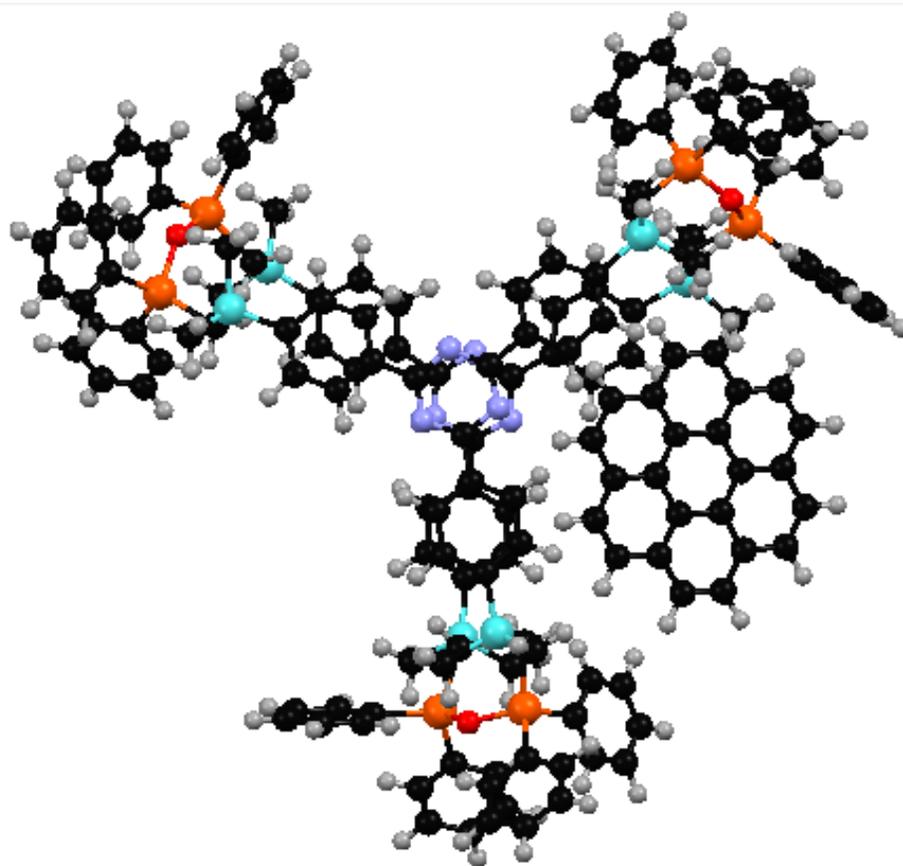


Figura 99. a) Perspectiva de estructura molecular calculada de la caja CTRASn1b (B3LYP/def2-svp) y b) corte transversal mostrando la cavidad interna de la molécula.

Para evaluar el potencial de CTRASn1b como anfitrión se evaluó su posible interacción con coroneno como huésped aromático utilizando el mismo nivel de cálculo (B3LYP/def2-SVP) obteniendo como resultado los complejos que se muestran en la Figura 100. Estos complejos

se generaron al calcular la interacción desde dos puntos de partida. En el primero el huésped se colocó junto a la caja en la parte exterior, lo que culminó en el complejo que se muestra en la Figura 100a. En el segundo, el huésped se colocó dentro de la cavidad (Figura 100b) en la Figura 100a se observa que el huésped no se insertó dentro de la cavidad probablemente porque el tamaño de apertura de la caja no es el necesario para permitir su incorporación. En la figura 100b se observa que la molécula huésped permaneció en la cavidad de la caja pero no se observan interacciones π - π sino interacciones C-H... π con distancias mayores a 3.5 Å entre la molécula de coroneno y las caras de la caja.

a)



b)

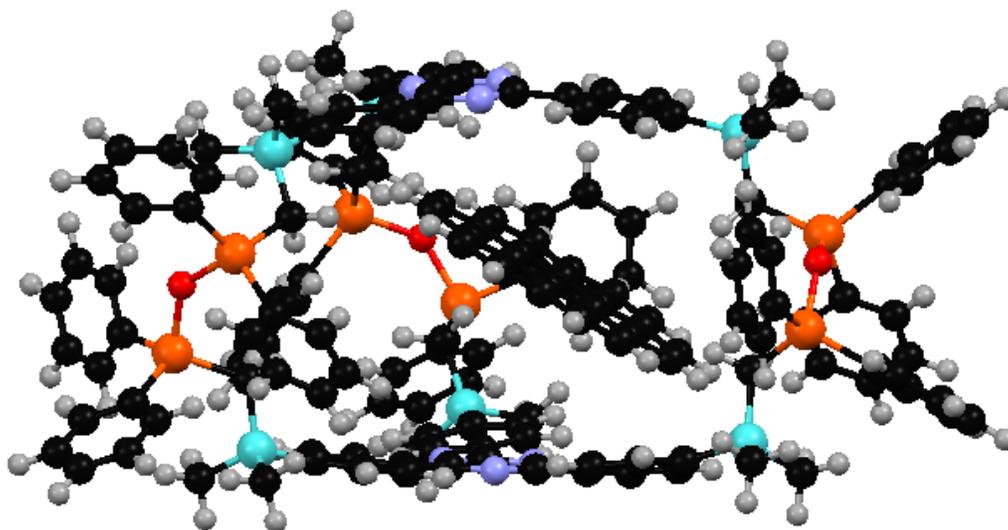


Figura 100. Perspectivas de vista del complejo calculado entre la caja CTRASn1b con la molécula de coroneno como huésped (B3LYP/def2-svp).

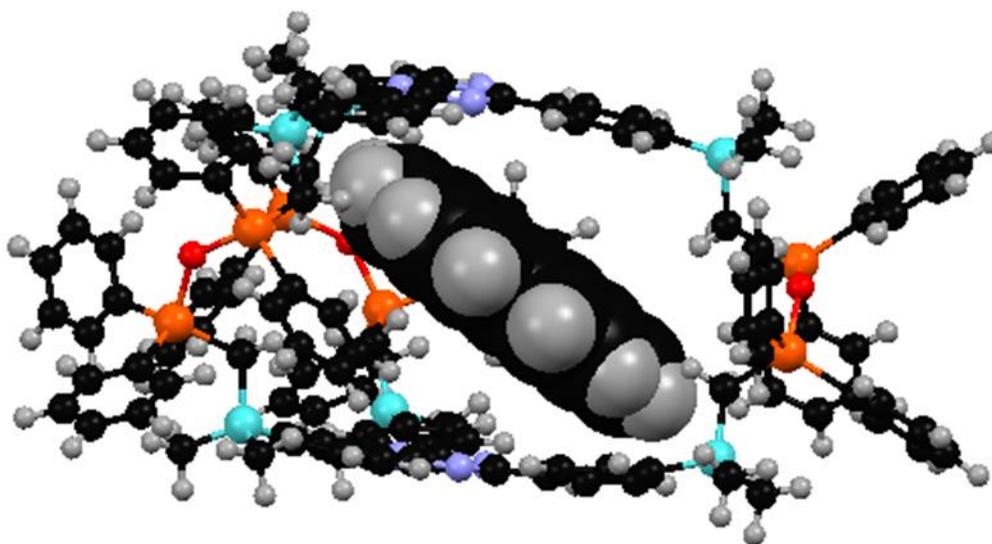


Figura 101. Perspectiva de la estructura calculada del complejo de inclusión CTRASn1b-coroneno(B3LYP/def2-svp).

7. CONCLUSIONES

En esta tesis se presentó una revisión bibliográfica detallada sobre la síntesis y el uso de bloques oligonucleares de organoestaño y se encontró que estos son ampliamente utilizados para la formación de diversas estructuras supramoleculares, como macrociclos y cajas, al igual que se encontraron diferentes aplicaciones para los que se pueden utilizar estos sistemas.

Al mismo tiempo, en continuación a trabajos previos en el grupo de investigación, en este trabajo de tesis se han realizado reacciones químicas en el laboratorio orientadas a la obtención de tres precursores de bloques de construcción tri- y tetranucleares para la formación de compuestos organometálicos con tres y cuatro átomos de estaño. En el caso de los sistemas tetranucleares se prepararon dos precursores que son dos compuestos de organosilicio, de los cuales uno se basa en un esqueleto orgánico tipo 1,1',2,2'-tetrafeniletieno (BBT1) y el otro en un conector tipo 1,4-di(9H-carbazol-9-il)benceno entre los átomos de silicio (BBT2). Ambos precursores fueron obtenidos con buen rendimiento y de forma pura, como lo evidenció la caracterización por las técnicas espectroscópicas de IR y RMN multinuclear, así como espectrometría de masas. Los datos obtenidos por RMN ^{29}Si permitieron comparar el desplazamiento químico de BBT1 y BBT2 con precursores relacionados, con estructura di- y trinuclear, obtenidos en trabajos anteriores, mostrando que los desplazamientos se encontraban en la región esperada para átomos de silicio en ambientes químicos similares. Los espectros de espectrometría de masas mostraron en ambos casos el pico correspondiente al ión molecular.

Además, para ambos compuestos se logró a través de experimentos de cristalización el crecimiento de monocristales que permitieron el análisis por difracción de rayos X, mostrando las estructuras esperadas. El análisis estructural del bloque BBT1 muestra que los anillos aromáticos unidos al grupo etileno no son coplanares, como es de esperarse debido a la interacción de repulsión $\text{H}\cdots\text{H}$ entre los hidrógenos en las posiciones orto de los cuatro anillos fenileno. Los ángulos de torsión $\text{C}=\text{C}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{orto}}$ que ilustran esta torsión varían de 127.65 a 137.06° . El mismo fenómeno se ha observado en otros compuestos reportados en la literatura con este fragmento molecular. Las distancias entre los átomos $\text{Si}\cdots\text{Si}$ son de 10.34 y 7.59 \AA . Para el bloque BBT2 se observa una estructura simétrica que en estado sólido

pertenece al grupo espacial *P*-1, sin embargo, el grupo fenileno que une los dos anillos de carbazol en esta molécula no está coplanar con respecto a estos dos fragmentos, nuevamente provocado por efectos de repulsión H•••H, en este caso entre los hidrógenos en las posiciones orto del carbazol y el fenileno. Las distancias Si•••Si son de 14.03 y 8.63 Å, evidenciando la mayor extensión de este compuesto con relación al análogo BBT1. En ambos precursores, los átomos de silicio se encuentran como es esperado en ambientes tetraédricos.

Para el precursor del bloque BBTRA se obtuvo el espectro de RMN ¹H mostrando señales características para un sistema AB en la región aromática, evidenciando además el efecto que ejerce el anillo de triazina sobre los hidrógenos desprotegiéndolos y moviendo a campo más bajo sus desplazamientos químicos.

En la última sección de este trabajo se analizó por técnicas computacionales utilizando el método DFT a nivel B3LYP/def-SVP la potencial aplicación de los precursores BBT1 y BBT2 para la formación de estructuras tipo caja ensambladas a través de enlaces Sn-O-Sn donde los átomos metálicos están unidos a los grupos Si-CH₂ en la periferia de los precursores. El análisis de las estructuras calculadas indica que es factible la obtención de cajas octanucleares dada la conformación estructural del precursor que no obstante de la libertad rotacional de los grupos Si-CH₂-Sn se unen a átomos de oxígeno formando enlaces Sn-O-Sn para la construcción de las cajas. Además, en ambos ensambles se aprecia una cavidad, que para el caso de la caja con el conector 1,1',2,2'-tetrafeniletieno, donde los anillos aromáticos se encuentran torsionados con relación al grupo etileno, es menor en tamaño. Empero, las extensiones en las 3 dimensiones del espacio de las cavidades en las cajas muestran que ambos compuestos podrán ser buenos candidatos para estudios de inclusión de iones o moléculas aromáticas como benceno.

Tomando como punto de partida la caja derivada del precursor trinuclear (CTRASn1b) se realizaron cálculos teóricos del complejo de inclusión con coroneno al mismo nivel de teoría que para la optimización de la geometría de las cajas octanucleares. El coroneno es un buen candidato para estudios de reconocimiento dado que puede formar interacciones π - π o C-H ••• π con las caras del bloque trinuclear como se evidenció en el estudio.

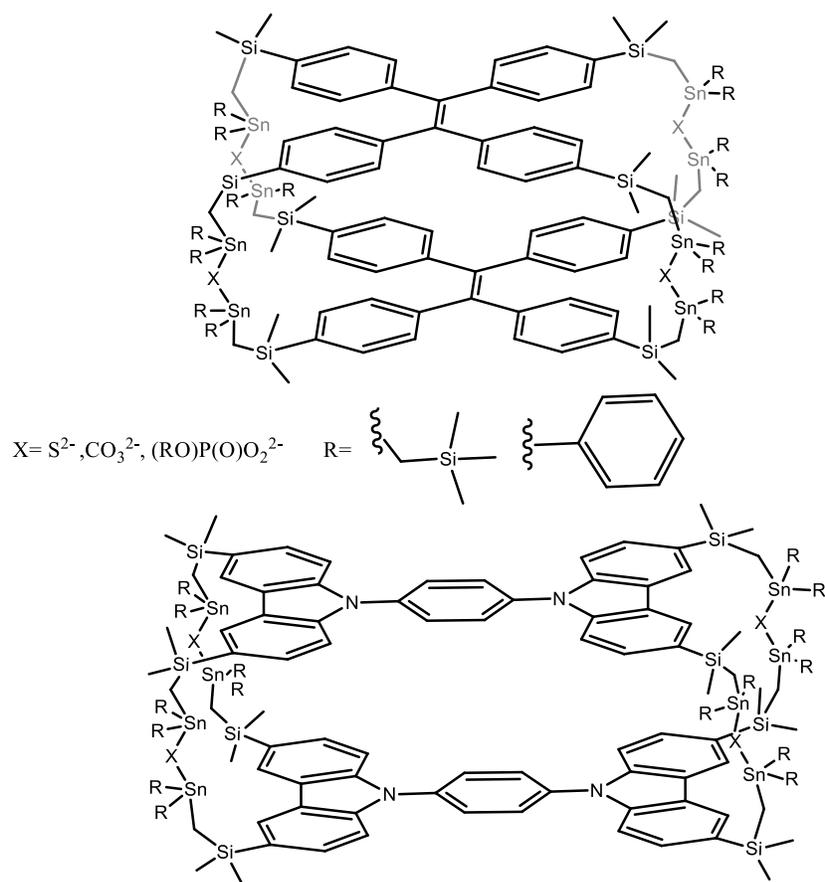
8. PERSPECTIVAS

De este trabajo de tesis se proponen las siguientes perspectivas:

1.- Dado los datos proporcionados por el análisis de los resultados computacionales que han mostrado que las estructuras tipo caja formadas con los precursores poseen una cavidad, se propone conducir la síntesis de una serie de bloques tetranucleares de organoestaño partiendo de los precursores presentados en esta tesis. Publicaciones anteriores han mostrado que los grupos orgánicos unidos a los átomos de estaño son de relevancia para diversas propiedades físicas como el punto de fusión, la solubilidad y cristalinidad. Se propone incluir grupos R tales como $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ y $-\text{C}_6\text{H}_5$. Antes de poder utilizar los bloques organoestaño en reacciones de autoensamble para la síntesis de estructuras tipo caja es necesario introducir un enlace Sn-Hal con Hal = Cl, I en cada átomo de estaño, lo que significa un reto sintético. Trabajos anteriores han mostrado que es sintéticamente más fácil realizar la reacción de halogenación sobre grupos fenilo, de tal forma que el precursor debe contener al menos un enlace Sn-Ph.

2.- Una vez preparados los compuestos organometálicos de estaño adecuados para reacciones posteriores con ligantes orgánicos e inorgánicos se puede proceder a la generación de cajas moleculares como las que se analizaron en la sección de estudios computacionales en esta tesis, combinando los bloques antes mencionados con reactivos tales como óxido de plata. Se pueden diseñar estructuras tipo caja con distancia variable entre los átomos $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$, cambiando el átomo que puentea a los átomos metálicos entre los bloques adyacentes (Esquema 18). Si el oxígeno en los enlaces Sn-O-Sn, que han sido introducidos en macrociclos y una caja trinuclear con anterioridad y utilizado para formar las cajas estudiadas en esta tesis por cálculos computacionales, se reemplaza por ejemplo por grupos carbonato $(\text{CO}_3)^{2-}$ o fosfato $[\text{RO-PO}(\text{O})_2]^{2-}$, se podrían obtener cajas con un mayor volumen de la cavidad, lo que permitiría estudios de inclusión de una mayor variedad de moléculas huésped.

3.- Una vez obtenidos estos compuestos se pueden realizar estudios de inclusión de moléculas aromáticas para contrastar lo experimental con lo obtenido por cálculos computacionales.



Esquema 18. Estructuras propuestas para la síntesis de cajas tetranucleares de organoestaño con mayor volumen de las cavidades.

9. PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de BBT1

Una solución de 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)eteno (2.0 g, 3.08 mmol) en THF seco (250 mL) se enfria a -78 °C, posteriormente se agrega una solución 2.5 M de n-butil-litio (4.93 mL, 12.32 mmol) en hexano bajo agitación. Después se añade cloro(clorometil)dimetilsilano (1.63 mL, 12.32 mmol), la solución se deja calentar a temperatura ambiente y en agitación por 8 horas y transcurrido este tiempo se agregan 100 mL de agua y el producto se extrae con diclorometano. Después de remover el solvente del residuo se extra el producto con hexano y se purifica por columna cromatográfica usando hexano como fase móvil. Se obtuvo 1 g (42%) del precursor BBT1.

Punto de fusion: 274-278 °C.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K) δ : 0.7 (s, 24H, H1), 3.3 (s, 8H, H2), 7.3-7.6 (AB, 16H, H2', H3') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : -4.3 (C1), 30.7 (C2), 135.2 (C1'), 134.3 (C2'), 126.7 (C3'), 142.2 (C4') ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -4.6 ppm

IR ν_{max} : 534 (w), 575 (w), 606 (w), 642 (m), 655 (m), 699 (s), 739 (m), 788 (s), 810 (s), 836 (s), 977 (w), 1019 (w), 1109 (m), 1174 (w), 1249 (m), 1392 (m), 1492 (w), 1594 (w), 2843 (w), 2923 (w), 2958 (w), 3012 (w), 3061 (w) cm^{-1} .

MS(FAB⁺): m/z (exp) = 758 [$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{Si}_4$, M⁺, 9%; m/z (calcd.) = 758.15777]

Preparación de BBT2

Una solución de 1,4-bis(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-il)benceno (2.0 g, 2.7 mmol) en THF seco (300 mL) se enfria a -78 °C, posteriormente se agrega una solución 2.5 M de n-butil-litio (4.32 mL, 10.8 mmol) en hexano bajo agitación. Después se añade cloro(clorometil)dimetilsilano (1.43 mL, 10.8 mmol), la solución se deja llegar a temperatura ambiente y en agitación por 8 horas, una vez transcurrido este tiempo se agregan 100 mL de agua y el producto se extrae con diclorometano. Después de remover el solvente del residuo se extrae el producto con hexano y se purifica por columna cromatográfica usando hexano como fase móvil. Se obtuvo 1.25 g (55%) del precursor BBT2.

Punto de fusion: 270-273 °C.

^1H NMR (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K) δ : 0.57 (s, 24H, H1), 3.08 (s, 8H, H2), 7.56-7.69 (AB, 8H, H5', H6'), 7.81 (s, 4H, H2''), 8.40 (s, 4H, H2') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) δ : -3.7 (C1), 31.3 (C2), 127.3 (C1'), 128.8 (C2''), 123.7 (C3'), 142.2 (C4'), 131.9 (C6'), 110.0 (C5'), 136.9 (C1''), 126.6 (C2') ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) δ : -2.8 ppm.

IR ν_{max} : 541 (w), 576 (m), 599 (m), 637 (m), 667 (m), 706 (m), 743 (m), 801 (s), 831 (s), 1079 (w), 1102 (m), 1144 (m), 1188 (m), 1234 (s), 1269 (m), 1320 (w), 1352 (m), 1392 (w), 1464 (m), 1415 (s), 1588 (w), 1617 (w), 2958 (w) cm^{-1} .

MS(FAB⁺): m/z (exp) = 834 [$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Si}_4$, M⁺, 100%; m/z (calcd.) = 834.16192];

m/z (exp) = 728 [M-C₃H₇ClSi, 65%; m/z (calcd.) = 728.16431]

10. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Rotello, V. M. Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry by Jo Steed J.W. (Durham University, U.K.), Turner D.R (Monash University, Australia), and Wallace K.J. (University of Southern Mississippi). John Wiley & Sons, Ltd: Chichester. 2007
- (2) Soldatov, D.V.; Terekhova, I.S. Supramolecular chemistry and crystal engineering. *J Struct Chem.* **2005**, *46*, S1–S8.
- (3) Steed, J., Atwood, J. Encyclopedia of supramolecular chemistry; Marcel Dekker: New York, 2004; pp. 997.
- (4) Alexov, E.; Honig, B. Structural and Energetic Basis of Molecular Recognition, Second Ed.; Elsevier Inc., 2010; Vol. 1.
- (5) Ariga, K.; Ito, H.; Hill, J. P.; Tsukube, H. Molecular Recognition: From Solution Science to Nano/Materials Technology. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (17), 5800–5835.
- (6) Schneider, H.J. Binding mechanisms in supramolecular complexes. *Angewandte Chemie International Edition.* **2009**, *48*, 3924–3977.
- (7) Schaeffer, L. The Role of Functional Groups in Drug–Receptor Interactions. Georges, I.; Wermuth, C.; Aldous, D.; Raboisson, P; Rognan, D. The Practice of Medicinal Chemistry (Fourth Edition). Massachusetts. Academic Press, 2008. pp. 359–378.
- (8) Priimagi, A.; Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Resnati, G. The Halogen Bond in the Design of Functional Supramolecular Materials. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2686–2695.
- (9) Meyer, E.A.; Castellano, R.K; Diederich, F. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 1210–1250.
- (10) Martínez, C.; Ibersen, B.; Rethinking the Term “Pi-Stacking”. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- (11) Stoddart, J. The Chemistry of the Mechanical Bond. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1806–1820.
- (12) Gokel. G.; De Wall, S.; Meadows, E. Experimental Evidence for Alkali Metal Cation- π Interactions. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *17*, 2967–2978.
- (13) Demeshko, S.; Dechert, S.; Meyer, F. Anion- π Interactions in a Carousel Copper(II)-Triazine Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (14), 4508–4509.
- (14) Schottel, B. L.; Chifotides, H. T.; Dunbar, K. R. Anion- π Interactions. *Chem. Soc. Rev.*

2008, 37 (1), 68–83.

- (15) Wang, D. X.; Wang, M. X. Anion- π Interactions: Generality, Binding Strength, and Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (2), 892–897.
- (16) Barnes, J. C.; Juríček, M.; Strutt, N. L.; Frasconi, M.; Sampath, S.; Giesener, M. A.; McGrier, P. L.; Bruns, C. J.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; et al. ExBox: A Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Scavenger. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (1), 183–192.
- (17) Hunter, C.; Sanders. J. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525-5534.
- (18) W. Saenger; Principles of Nucleic Acid Structure; Springer-Verlag: New York, 1984. pp. 132–140.
- (19) Hunter. C. The Role of Aromatic Interactions in Molecular Recognition. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 101-109.
- (20) Patil, N. S.; Dhake, R. B.; Ahamed, M. I.; Fegade, U. A Mini Review on Organic Chemosensors for Cation Recognition (2013-19). **2020**.
- (21) Ludwig, R.; Thi, N.; Dzung, K.; Berlin, F. U. Calixarene-Based Molecules for Cation Recognition. **2002**, 2, 397–416.
- (22) Busschaert, N.; Caltagirone, C.; Rossom, W. Van; Gale, P. A. Applications of Supramolecular Anion Recognition. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 8038–8155.
- (23) Chmielewski, M. J.; Jurczak, J. Anion Recognition by Neutral Macrocyclic Amides. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6080–6094.
- (24) Tesis Borissov, A. New Anion Receptors for Molecular Recognition and Organocatalysis; Oxford, 2018.
- (25) Zhang, Y.; Cremer, P. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology.* **2006**, 10, 658-663.
- (26) Naseer, M. M.; Jurkschat, K. Organotin-Based Receptors for Anions and Ion Pairs. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (58), 8122–8135.
- (27) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853-908.
- (28) Diederich, F.; Stang, P. J. *Modern Supramolecular Chemistry*; Wiley-VCH: Mörlenbach, 2008.
- (29) Philp, D.; Fraser Stoddart, J. Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, 35 (11), 1154–1196.
- (30) Riley, K. E.; Hobza, P. Noncovalent Interactions in Biochemistry. *Wiley Interdiscip.*

Rev. Comput. Mol. Sci. **2011**, *1* (1), 3–17.

- (31) Williamson, A. J. *Methods, Rules and Limits of Successful self-assembly*. Oxford, 2011.
- (32) García-Zarracino, R.; Höpfl, H.; Güizado-Rodríguez, M. Bis(Tetraorganodistannoxanes) as Secondary Building Block Units (SBUs) for the Generation of Porous Materials - A Three-Dimensional Honeycomb Architecture Containing Adamantane-Type Water Clusters. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (4), 1651–1654.
- (33) Deng, J.; Luo, J.; Mao, Y.; Lai, S.; Gong, Y. π - π Stacking Interactions: Non-Negligible Forces for Stabilizing Porous Supramolecular Frameworks. *Sci. Adv.* **2020**, *1*, 1–9.
- (34) Hao, M.; Chen, G.; Sheng, C. Synthesis, Structure, Luminescence and Thermal Stable Properties of Zn(II) Coordination Polymer Constructed from 2-Hydroxyphenylacetic Acid and 4,4'-Trimethylenedipyridine. *Asian Journal of Chemistry* **2014**, *26*, 5735–5738
- (35) Wu, S.; Lin, G.; Ge, Y.; Yang, Z.; Yang, Q.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S.; Gao, S.; Lu, J. Y. A New Cu (II) -Based Energetic Complex Constructed Using Mixed Building Blocks: Synthesis, Structure and Standard Molar Enthalpy of Formation. *Polyhedron* **2019**, *157*, 18–24.
- (36) Mohapatra, S.; Roy, S.; Ghoshal, D. Two 3D Supramolecular Frameworks Assembled from the Dinuclear Building Block: A Crystallographic Evidence of Carboxylate (O) . . . π interaction. *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 1153–1161.
- (37) Biswas, R.; Mukherjee, S.; Ghosh, S.; Diaz, C.; Ghosh, A. A Predesigned 1D Chain of Alternating Di- μ 1, 1 -Azido Bridged Dinuclear Ni (II) and Pyrazine: Synthesis, Structure and Magnetic Properties. *INOCHE.* **2015**, *56*, 108–111.
- (38) Xiong, K.; Jiang, F.; Gai, Y.; Yuan, D.; Chen, L.; Wu, M.; Su, K.; Hong, M. Truncated octahedral coordination cage incorporating six tetranuclear-metal building blocks and twelve linear edges. *Chem. Sci* **2012**, *3*, 2321
- (39) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (40) Thuery P.; Nierlich M.; Saadioui M.; Asfari Z.; Vicens J. A. 2,2'-azobenzene-substituted calix [4] arene-crown-6. *Acta Cryst* **1999**, *C55*, 443.

- (41) Moulton. B.; Zaworotko. M.J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. *Chem. Rev.* **2002**, *101*, 1629.
- (42) Parsons. S.; Pikrameno, Z. Crown ether lanthanide complexes as building blocks for luminescent ternary complexes. *Polyhedron.* **2003**, *22*, 745.
- (43) Dozol. J.F.; Dozol. M.; Macias. R. M. Extraction of Strontium and Cesium by Dicarbolides, Crown Ethers and Functionalized Calixarenes. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* **2000**, *38*, 1–22.
- (44) Loftsson. T.; Brewster. M. Pharmaceutical applications of cyclodextrins: basic science and product development. *Journal of Pharmacy and Pharmacology.* **2010**, *62*, 1607–1621.
- (45) Hee, S.; Woo, J. Polymeric supramolecular systems for drug deliver. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 211.
- (46) Resnati, G. Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 5, 386–395.
- (47) Almarsson, Ö.; Zaworotko, M. J. Crystal Engineering of the Composition of Pharmaceutical Phases . Do Pharmaceutical Co-Crystals Represent a New Path to Improved Medicines. *Chem. Commun.* **2004**, 1889–1896.
- (48) Vittal, J. J. *Frontiers in Crystal Engineering.* John Wiley & Sons Ltd. 2006.
- (49) Saha, S.; Mishra, M. K.; Reddy, C. M.; Desiraju, G. R. From Molecules to Interactions to Crystal Engineering: Mechanical Properties of Organic Solids. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *11*, 2957–2967.
- (50) Tesis de doctorado, Hutchins, K. M. *Advanced Applications of Crystal Engineering : Semiconductors , Photochromism , Thiophene Photoreactivity , and Thermal Expansion.* **2015.** University of Iowa.
- (51) Hoekstra, M. S.; Sobieray, D. M.; Schwindt, M. A.; Mulhern, T. A.; Grote, T. M.; Huckabee, B. K.; Hendrickson, V. S.; Franklin, L. C.; Granger, E. J.; Karrick, G. L.; et al. Chemical Development of CI-1008 , an Enantiomerically Pure Anticonvulsant Organic Process Research & Development **1997**, *1* (1).
- (52) Bahadur, K.; Jhy-Der C. Crystal engineering of coordination polymers containing flexible bis-pyridyl-bis-amide ligands. *CrystEngComm.* **2015.**
- (53) Pasa, J. Crystal Engineering of 3-D Coordination Polymers by Pillaring Ferromagnetic Copper (II) -Methylmalonate Layers. *CrystEngComm*, **2007**, *9*, 478–487.

- (54) Adhikari, B.; Lin, X.; Yamauchi, M.; Ouchi, H.; Aratsu, K.; Yagai, S. Hydrogen-Bonded Rosettes Comprising π -Conjugated Systems as Building Blocks for Functional One-Dimensional Assemblies. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (70), 9663–9683.
- (55) Li, J.; Wang, J.; Li, H.; Song, N.; Wang, D.; Tang, B. Z. Supramolecular Materials Based on AIE Luminogens (AIEgens): Construction and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49 (4), 1144–1172.
- (56) Wang, D. X.; Wang, M. X. Exploring Anion- π Interactions and Their Applications in Supramolecular Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53 (7), 1364–1380.
- (57) Karmakar, A.; Samanta, P.; Desai, A. V.; Ghosh, S. K. Guest-Responsive Metal-Organic Frameworks as Scaffolds for Separation and Sensing Applications. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50 (10), 2457–2469.
- (58) Clever, G. H.; Punt, P. Cation – Anion Arrangement Patterns in Self-Assembled Pd₂L₄ and Pd₄L₈ Coordination Cages. *Acc. Chem. Res.* **2017**.
- (59) Hassan, Z.; Matt, Y.; Begum, S.; Tsotsalas, M.; Bräse, S. Assembly of Molecular Building Blocks into Integrated Complex Functional Molecular Systems: Structuring Matter Made to Order. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30 (26).
- (60) Lifshits, L. M.; Zeller, M.; Campana, C. F.; Klosterman, J. K. Metal–organic Frameworks as Supramolecular Templates for Directing Aromatic Packing Motifs. *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17 (10), 5449–5457.
- (61) Campillo-Alvarado, G.; Vargas-Olvera, E. C.; Höpfl, H.; Herrera-España, A. D.; Sánchez-Guadarrama, O.; Morales-Rojas, H.; Macgillivray, L. R.; Rodríguez-Molina, B.; Farfán, N. Self-Assembly of Fluorinated Boronic Esters and 4,4'-Bipyridine into 2:1 N→B Adducts and Inclusion of Aromatic Guest Molecules in the Solid State: Application for the Separation of o, m, p -Xylene. *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18 (5), 2726–2743.
- (62) Yoshizawa, M.; Catti, L. Bent Anthracene Dimers as Versatile Building Blocks for Supramolecular Capsules. *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52 (8), 2392–2404.
- (63) Ibáñez, S.; Poyatos, M.; Peris, E. N-Heterocyclic Carbenes: A Door Open to Supramolecular Organometallic Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53 (7), 1401–1413.
- (64) Katritzky, A.; Rees, C.W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Elsevier Science Ltd. 1997.
- (65) Gu, Y. F.; Liu, X. T.; Zhang, Y.; Zhang, S. M.; Chang, Z.; Bu, X. H. Supramolecular Recognition of Benzene Homologues in a 2D Coordination Polymer through Variable Inter-Layer π - π Interaction. *CrystEngComm* **2018**, 20 (24), 3313–3317.
- (66) Samanta, D.; Galaktionova, D.; Gemen, J.; Shimon, L. J. W.; Diskin-Posner, Y.;

- Avram, L.; Král, P.; Klajn, R. Reversible Chromism of Spiropyran in the Cavity of a Flexible Coordination Cage. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 2–10.
- (67) Riley, K.; Hobza, P. On the Importance and Origin of Aromatic Interactions in Chemistry and Biodisciplines. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 927–936.
- (68) Tewari, A.; Dubey, R. Emerging trends in molecular recognition: Utility of weak aromatic interaction. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 126–143.
- (69) Sapotta, M.; Hofmann, A.; Bialas, D.; Würthner, F. A Water-Soluble Perylene Bisimide Cyclophane as a Molecular Probe for the Recognition of Aromatic Alkaloids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (11), 3516–3520.
- (70) Rabiee, N.; Safarkhani, M.; Amini, M. M. Investigating the Structural Chemistry of Organotin(IV) Compounds: Recent Advances. *Rev. Inorg. Chem.* **2019**, *39* (1), 13–45.
- (71) Gajda, T.; Jancsó, A. Organotins. Formation, Use, Speciation, and Toxicology; *Met. Ions Life Sci.* **2010**, *7*, 111–1512;
- (72) Ingham, R. K.; Rosenberg, S. D.; Gilman, H. Organotin Compounds. *Chem. Rev.* **1960**, *60* (5), 459–539.
- (73) Ghazi, D.; Rasheed, Z.; Yousif, A Review of Organotin Compounds : Chemistry and Applications. *Arc Org Inorg Chem. Sci.* **2018**, *3* (3), 344–352.
- (74) Krause, E.; Becker, R. *Chem. Ber.* **1920**, *53*, 173.
- (75) Kraus, C. A.; Greer, W. N. The Dimethyltin Group and Some of Its Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47* (10), 2568–2575.
- (76) Hoch, M. Organotin Compounds in the Environment – an overview. *Applied Geochemistry*, **2003**, *16*, 719–743.
- (77) Blunden, S.J., Evans, C. J. *The Handbook of Environmental Chemistry*; Springer: Berlin, 1990; pp 1–44.
- (78) Caseri, W. Initial Organotin Chemistry. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 20–24.
- (79) Gielen, M. Davies, A.; Pannell, K.; Tiekink, E. Tin Chemistry Fundamentals, Frontiers, and Applications, John Wiley & Sons, Ltd: United Kingdom, 2008, pp. 119.
- (80) Claudio, G.; Lima, G. M. De. Tin and Organotin Coordination Polymers and Covalently Bonded Supramolecular Materials – The Last 15 Years of Research. *Coordination Chemistry Reviews.* **2020**, *410*.
- (81) Reedijk, J. Improved Understanding in Platinum Antitumour Chemistry. *Chem. Commun.* **1996**, *7*, 801–806.

- (82) Gómez-Ruiz, S.; Prashar, S.; Walther, T.; Fajardo, M.; Steinborn, D.; Paschke, R.; Kaluderović, G. N. Cyclopentadienyltin(IV) Derivatives: Synthesis, Characterization and Study of Their Cytotoxic Activities. *Polyhedron* **2010**, *29* (1), 16–23.
- (83) Amir, M. K.; Khan, S.; Zia-Ur-Rehman; Shah, A.; Butler, I. S. Anticancer Activity of Organotin(IV) Carboxylates. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *423*, 14–25.
- (84) Debnath, P.; Singh, K. S.; Devi, T. S.; Singh, S. S.; Butcher, R. J.; Sieroń, L.; Maniukiewicz, W. Synthesis, Characterization, Crystal Structures and Anti-Diabetic Activity of Organotin (IV) Complexes with 2-(4-Hydroxynaphthylazo)-Benzoic Acid. *Inorganica Chim. Acta* **2020**, *510*, 119736.
- (85) Gielen, M. Organotin Compounds and Their Therapeutic Potential: A Report from the Organometallic Chemistry Department of the Free University of Brussels. *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, *16* (9), 481–494.
- (86) Hussain, S.; Ali, S.; Shahzadi, S.; Sharma, S. K.; Qanungo, K.; Shahid, M. Synthesis, Characterization, Semiempirical and Biological Activities of Organotin(IV) Carboxylates with 4-Piperidinecarboxylic Acid. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2014**.
- (87) Adeyemi, J. O.; Onwudiwe, D. C.; Ekennia, A. C.; Uwaoma, R. C.; Hosten, E. C. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Organotin(IV) Complexes of N-Methyl-N-Phenyldithiocarbamate. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *477*, 148–159.
- (88) Zubair, M.; Sirajuddin, M.; Haider, A.; Hussain, I.; Tahir, M. N.; Ali, S. Organotin (IV) Complexes as Catalyst for Biodiesel Formation: Synthesis, Structural Elucidation and Computational Studies. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34* (1), 1–16.
- (89) Larciprete, R.; Borsella, E.; De Padova, P.; Perfetti, P.; Faglia, G.; Sberveglieri, G. Organotin Films Deposited by Laser-Induced CVD as Active Layers in Chemical Gas Sensors. *Thin Solid Films* **1998**, *323* (1–2), 291–295.
- (90) Adeyemi, J. O.; Onwudiwe, D. C. Organotin(IV) Dithiocarbamate Complexes: Chemistry and Biological Activity. *Molecules* **2018**, *23* (10), 1–27.
- (91) Denmark, S. E.; Fu, J. Catalytic, Enantioselective Addition of Substituted Allylic Trichlorosilanes Using a Rationally-Designed 2,2'-Bispyrrolidine-Based Bisphosphoramidate. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9488–9489.
- (92) Tlahuext-Aca, A.; Höpfl, H.; Medrano-Valenzuela, F.; Guerrero-Alvarez, J.; Tlahuext, H.; Lara, O.; Reyes-, V.; Tlahuextl, M. Synthesis, Spectroscopic Characterization, DFT Calculations, and Dynamic Behavior of Mononuclear Macrocyclic Diorganotin (IV) Bis-Dithiocarbamate Complexes. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1–9.
- (93) 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* (23), 12451–12469.
- (94) García-Zarracino, R.; Ramos-Quñones, 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* (12), 3835–3845.
- (95) Gajewska, M.; Luzyanin, K. V.; Guedes Da Silva, M. F. C.; Li, Q.; Cui, J.; Pombeiro, A. J. L. Cyclic Trinuclear Diorganotin(IV) Complexes - The First Tin Compounds Bearing Oximehydroxamate Ligands: Synthesis, Structural Characterization and High in Vitro Cytotoxicity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *25*, 3765–3769.
- (96) Wang, F.; Zhang, R.; Cheng, S.; Li, Q.; Ma, C. Self-Assembly of Organotin(IV) 4-Fluorobenzeneseleninato Complexes: 1D Polymeric Chain, Helical Double-Chain Polymer and Tetranuclear Cage. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *789–790*, 46–52.
- (97) Mishra, A.; Betal, A.; Pal, N.; Kumar, R.; Lama, P.; Sahu, S.; Metre, R. K. Molecular Memory Switching Device Based on a Tetranuclear Organotin Sulfide Cage $[(R\text{SnIV})_4(\mu\text{-S})_6]\cdot 2\text{CHCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (R = 2-(Phenylazo)Phenyl): Synthesis, Structure, DFT Studies, and Memristive Behavior. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2020**, *2* (1), 220–229.
- (98) Xie, Y. P.; Ma, J. F.; Yang, J.; Su, M. Z. Monoorganooxotin Cage, Diorganotin Ladders, Diorganotin Double Chain and Triorganotin Single Chain Formed with Phosphonate and Arsonate Ligands. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (6), 1568–1575.
- (99) Ma, C.; Zhang, Q.; Zhang, R.; Wang, D. Self-Assembly of Dialkyltin Moieties and Mercaptobenzoic Acid into Macrocyclic Complexes with Hydrophobic “Pseudo-Cage” or Double-Cavity Structures: Supramolecular Infrastructures Involving Intermodular C-H \cdots S Weak Hydrogen Bonds and π - π Interactions. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *12* (2), 420–428.
- (100) Wang, S.; Li, Q. L.; Zhang, R. F.; Du, J. Y.; Li, Y. X.; Ma, C. L. Novel Organotin(IV) Complexes Derived from 4-Carboxybenzenesulfonamide: Synthesis, Structure and in Vitro Cytostatic Activity Evaluation. *Polyhedron* **2019**, *158* (Iv), 15–24.
- (101) Sougoule, A. S.; Mei, Z.; Xiao, X.; Balde, C. A.; Samoura, S.; Dolo, A.; Zhu, D. A Novel Macrocyclic Organotin Carboxylate Containing a Penta-Nuclear Long Ladder. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *758*, 19–24.

- (102) Zhang, J. H.; Zhang, R. F.; Ma, C. L.; Wang, D. Q.; Wang, H. Z. New Organotin Carboxylates Derived from 6-Chloro-3-Pyridineacetic Acid Exhibiting Discrete Molecular, Drum-like, Linear Polymeric and Ladder Structures Constructed from Dimeric Tetraorganodistannoxane Units. *Polyhedron* **2011**, *30* (4), 624–631.
- (103) Xiao, X.; Shao, K.; Yan, L.; Mei, Z.; Zhu, D.; Xu, L. A Novel Macrocyclic Organotin Carboxylate Containing a Nona-Nuclear Long Ladder. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (43), 15387–15390.
- (104) 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. - A Eur. J.* **2018**, *24* (18), 4547–4551.
- (105) Amini, M. M.; Najafi, E.; Saeidian, H.; Mohammadi, E.; Shahabi, S. M.; Ng, S. W. Effect of Pseudohalogen Groups on the Optical Properties and the Structures of Diorganotin Coordination Compounds Based on the Flexible Ligand 1,2,3,4-Tetra-(4-Pyridyl)-Butane. *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, *31* (12), 1–9.
- (106) Țopîrlan, A. V.; Patrascu, A. A.; Sava, A.; Popescu, D. L.; Silvestru, C.; Haiduc, I.; Andruh, M. Coordination Polymers Constructed from Triorganotin(IV) Nodes and Fumarato Spacers. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *882*, 58–63.
- (107) Zhang, R.; Ren, Y.; Wang, Q.; Ma, C. Syntheses and Characterization of 2D and 3D Organotin Polymers with Phenylsuccinic Acid and Trimethyltin Chloride under Different Conditions. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2010**, *20* (2), 399–404.
- (108) Wang, R. H.; Hong, M. C.; Luo, J. H.; Cao, R.; Weng, J. B. Synthesis and Crystal Structures of the First Two Novel Dicarboxylate Organotin Polymers Constructed from Dimeric Tetraorganodistannoxane Units. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, No. 8, 2082–2085.
- (109) Shankar, R.; Dubey, A. Hydrothermal Approach for Reticular Synthesis of Coordination Assemblies with Dicarboxylatotetramethyldistannoxanes as the Secondary Building Units. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *40*, 3877–3883.
- (110) Chandrasekhar, V.; Thilagar, P.; Bickley, J. F.; Steiner, A. Alternating Hydrophilic and Hydrophobic Pockets in the Channel Structures of Organostannoxane Prismanes: Preferential Confinement of Guest Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (33), 11556–11557.
- (111) Narayanan, R. S.; Thilagar, P.; Acharya, J.; Kumar, P.; Rao, D. K.; Chandrasekhar, V.; Jana, A. Reactions of 4-Diphenylphosphino Benzoic Acid with Organotin Oxides and -Oxy-Hydroxide. *J. Chem. Sci.* **2018**, *130* (7).
- (112) Prabusankar, G.; Murugavel, R. Hexameric Organotinocarboxylates with Cyclic and Drum Structures. *Organometallics* **2004**, *23* (23), 5644–5647.

- (113) Mehring, M.; Paulus, I.; Zobel, B.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Duthie, A.; Dakternieks, D. The First Spacer-Bridged Tetraorganodistannoxanes with a Mixed Double Ladder Structure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 153-160.
- (114) Thodupunoori, S.; Alamudun, I.; Cervantes, F.; Gomez, F.; Carrasco, Y.; Pannell, K. Synthesis, structures and preliminary biological screening of bis(diphenyl)chlorotin complexes and adducts: $\text{Ph}_2\text{ClSn-CH}_2\text{-R-CH}_2\text{-SnClPh}_2$, R = p-C₆H₄, CH₂CH₂. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2006**, 691, 1790–1796.
- (115) Rojas-León, I.; Hernández-Cruz, M.; Vargas-Olvera, E.; Höpfl, H.; Alnasr, H.; Jurkschat, K. Dinuclear organotin compounds carrying naphthylene- and biphenylene-spacer groups. *J. Org. Chem.* **2020**, 920, 121344.
- (116) Gómez-Jaimes, G.; Rojas León, I.; Martínez Romero, R.; Beltrán, H. I.; Rodríguez-Molina, B.; Hiller, W.; Jurkschat, K.; Hernández, I. F.; Höpfl, H. Dinuclear Organotin Building Blocks and Their Conversion into a Tetranuclear Macrocyclic Containing Sn–O–Sn Linkages. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 1–16.
- (117) Rojas-León, I.; Alnasr, H.; Jurkschat, K.; Vasquez-Ríos, M. G.; Gómez-Jaimes, G.; Höpfl, H.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Santillan, R. Formation of Metal-Based 21- and 22-Membered Macrocyclics from Dinuclear Organotin Tectons and Ditopic Organic Ligands Carrying Carboxylate or Dithiocarbamate Groups. *Organometallics* **2019**, 38 (12), 2443–2460.
- (118) Silva, G.; Pombeiro, A. J. L. A Tetranuclear Diphenyltin(IV) Complex and Its Catalytic Activity in the Aerobic Baeyer-Villiger Oxidation of Cyclohexanone. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2018**, 867, 193-200.
- (119) 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. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696 (13), 2549–2558.
- (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. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 16, 2912–2922.
- (121) Zhang, Z.; Lieu, T.; Wu, C. H.; Wang, X.; Wu, J. I.; Daugulis, O.; Miljanić, O. S. Solvation-Dependent Switching of Solid-State Luminescence of a Fluorinated Aromatic Tetrapyrrole. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (63), 9387–9390.
- (122) Colin-Molina, A.; Pérez-Estrada, S.; Roa, A. E.; Villagrana-Garcia, A.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez, M.; Brown, S. E.; Rodríguez-Molina, B. Isotropic Rotation in Amphidynamic Crystals of Stacked Carbazole-Based Rotors Featuring Halogen-

Bonded Stators. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (87), 12833–12836.

- (123) Tanaka, H.; Shizu, K.; Nakanotani, H.; Adachi, C. Twisted Intramolecular Charge Transfer State for Long-Wavelength Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (18), 3766–3771.
- (124) Rojas-León, I. (2018). Sistemas de auto-ensamble derivados de compuestos de organoestaño (IV) di- y tri-nucleares como bloques de construcción. Tesis de doctorado. Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos.
- (125) Llobera, A.; Saa, J.M. Synthesis of s-Triazines from Aromatic Aldehydes, communications Departamento de química orgánica Universidad de Palma Mallorca, **1985**, 95-98
- (126) Noa, F.M.A. Bourne S.A.; Hong S.; Nassimbeni, L.R. *Cryst.Growth Des.* **2016**, 16, 1636.
- (127) Noa, F.M.A. Bourne S.A.; Hong S.; Nassimbeni, L.R. *Cryst.Growth Des.* **2015**, 15, 3271.
- (128) Rojas-León, I.; Gómez-Jaimes, G.; Montes-Tolentino, P.; Hiller, W.; Alnasr, H.; Rodríguez-Molina, B.; Hernández-Ahuactzi, I. F.; Beltrán, H.; Jurkschat, K.; Höpfl, H. Molecular Cage Assembly by Sn–O–Sn Bridging of Di-, Tri- and Tetranuclear Organotin Tectons: Extending the Spacing in Double Ladder Structures. *Chem. - A Eur. J.* **2021**, 27 (48), 12276–12283.
- (129) Kersch, S.; Wrackmeyer, B. Distannylchalkogenide: ¹¹⁹Sn-NMR-Untersuchungen und die Kristall- und Molekülstrukturen von Bis(tri-tert-buty(stannyl)oxid und Bis(tribenzylstannyl)sulfid, **1986**.
- (130) Herrera España A.D.(2015) Formación de aductos nitrógeno-boro y su estudio como anfitriones para huéspedes aromáticos. (Tesis de doctorado). Centro de investigaciones químicas, Cuernavaca, Morelos.